

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5704097号
(P5704097)

(45) 発行日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)

(51) Int. Cl.	F 1		
C O 4 B 35/50 (2006. 01)	C O 4 B	35/50	
C O 4 B 35/64 (2006. 01)	C O 4 B	35/64	C
G O 2 B 27/28 (2006. 01)	G O 2 B	27/28	A

請求項の数 12 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-58150 (P2012-58150)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成24年3月15日 (2012. 3. 15)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-206935 (P2012-206935A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成24年10月25日 (2012. 10. 25)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成26年2月25日 (2014. 2. 25)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2011-57766 (P2011-57766)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成23年3月16日 (2011. 3. 16)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	牧川 新二
			群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明セラミックス及びその製造方法並びに磁気光学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明セラミックスを製造する方法において、

(1) (a) 酸化テルビウム、

(b) イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物、

(c) 酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を (a) の酸化テルビウム (化学式: Tb_2O_3) と (b) の選ばれた少なくとも1種の酸化物とのモル比として (a) の酸化テルビウムが 40 ~ 60 モル%、(b) の酸化物が残部となるように含有し、かつ平均一次粒子径を 30 ~ 2,000 nm の範囲で揃えた (a) 及び (b) の原料粉末と (c) の原料粉末とを粉碎・混合処理した後、成形することにより、成形体を得る第1工程、

(2) 前記成形体を 400 ~ 1,000 で酸化性雰囲気下に仮焼することにより仮焼体を得る第2工程、

(3) 前記仮焼体を 1,400 ~ 1,700 で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第3工程、

(4) 前記焼成体を 1,400 ~ 1,800 の前記焼成温度以上の温度で 19 ~ 196 MPa の圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第4工程を含むことを特徴とする透明セラミックスの製造方法。

【請求項 2】

透明セラミックスを製造する方法において、

(1) (a) 酸化テルビウム、

(b) イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物、

(c) 酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を (a) の酸化テルビウム (化学式: Tb_2O_3) と (b) の選ばれた少なくとも1種の酸化物とのモル比として (a) の酸化テルビウムが 40 ~ 60 モル%、(b) の酸化物が残部となるように含有し、かつ平均一次粒子径を 30 ~ 2,000 nm の範囲で揃えた (a) 及び (b) の原料粉末と (c) の原料粉末とを粉碎・混合処理した後、400 ~ 1,000 で酸化性雰囲気下に仮焼した粉末を成形することにより成形体を得る第1工程、

(2) 前記成形体を 1,400 ~ 1,700 で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第2工程、

(3) 前記焼成体を 1,400 ~ 1,800 の前記焼成温度以上の温度で 19 ~ 196 MPa の圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第3工程

を含むことを特徴とする透明セラミックスの製造方法。

【請求項 3】

加圧焼成体を得た後、これを酸素を含まない雰囲気下に 1,500 ~ 2,000 でアニールする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

(c) 焼結助剤が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムから選ばれる元素の酸化物、フッ化物又は窒化物である請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載の透明セラミックスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか1項に記載の透明セラミックスの製造方法で製造され、酸化テルビウム (化学式: Tb_2O_3) をモル比で 40 ~ 60 モル%、イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物をその残部としたこれらを主成分とし、

(1) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造が、立方晶以外の異相を含まず、

(2) 平均結晶粒子径が、0.5 ~ 100 μm の範囲にあり、

(3) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤を含有する

ことを特徴とする透明セラミックス。

【請求項 6】

厚さ 10 mm の試料の厚み方向において、

(1) 波長 1,000 nm での直線透過率が 70 % 以上であり、

(2) 波長 600 nm での直線透過率が 55 % 以上である

請求項 5 に記載の透明セラミックス。

【請求項 7】

波長 1,065 nm において、測定面の 90 % 以上の面内における端面の反射損失を含む挿入損失が 1.2 dB 以下である請求項 5 又は 6 に記載の透明セラミックス。

【請求項 8】

波長 1,065 nm において、測定面の 90 % 以上の面内における消光比が 30 dB 以上である請求項 5 ~ 7 のいずれか1項に記載の透明セラミックス。

【請求項 9】

厚さ 10 mm における測定面の 90 % 以上の領域における透過波面測定時の屈折率分布が、波長 633 nm において 5×10^{-5} 以内である請求項 5 ~ 8 のいずれか1項に記載の透明セラミックス。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

請求項5～9のいずれか1項に記載の透明セラミックスを用いて構成されている磁気光学デバイス。

【請求項11】

請求項5～9のいずれか1項に記載の透明セラミックスがファラデー回転素子として用いられる磁気光学デバイス。

【請求項12】

請求項11に記載の磁気光学デバイスにおいて、ファラデー回転素子の前後に偏光材料を備えている、波長0.9～1.1μmの波長域で使用される光アイソレータ用の磁気光学デバイス。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、光アイソレータなどの磁気光学デバイスを構成するのに用いられる、磁気光学デバイス用として有効な透明セラミックス及びその製造方法に関するものである。

また、本発明は、ファラデー回転子、及び光アイソレータなどの磁気光学デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、レーザ加工機の進展に伴い、光と磁気との相互作用を利用した磁気光学デバイスが注目されている。その1つに、アイソレータがあるが、これは、レーザ光源から発振した光が、途中の光学系で反射されて光源に戻ると、レーザ光源から発振した光を擾乱させて、不安定な発振状態になる現象を抑制するものである。そのため、この作用を利用して、光アイソレータは、レーザ光源と光学部品との間に配置して利用されている。

20

【0003】

光アイソレータは、ファラデー回転子と、ファラデー回転子の光入射側に配置された偏光子と、ファラデー回転子の光出射側に配置された検光子との3つの部品を有する。光アイソレータは、ファラデー回転子に光の進行方向に平行に磁界を加えた状態で、光がファラデー回転子に入射すると、ファラデー回転子の中で偏光面が回転するという性質、いわゆるファラデー効果を利用する。即ち、入射光のなかで、偏光子と同じ偏光面を有する光が偏光子を通過して、ファラデー回転子に入射される。この光は、ファラデー回転子の中で、光の進行方向に対して、プラス45度回転されて、出射する。

30

【0004】

これに対して、入射方向と逆方向からファラデー回転子に入射する戻り光は、最初に検光子を通過する際に、検光子と同じ偏光面を有する成分の光のみが検光子を透過し、ファラデー回転子に入射される。次にファラデー回転子の中で、戻り光の偏光面が、最初のプラス45度から更にプラス45度回転されるため、偏光子とプラス90度の直角の偏光面となり、戻り光は、偏光子を透過できなくなる。

【0005】

ファラデー回転角 θ は、下記式(A)で表される。

$$\theta = V \times H \times L \quad (A)$$

40

式(A)中、Vはベルデ定数でファラデー回転子の材料で決まる定数であり、Hは磁束密度、Lはファラデー回転子の長さである。光アイソレータとして用いる場合は、 $\theta = 45$ 度になるように、Lを決定する。

【0006】

上記のような光アイソレータのファラデー回転子として用いられる材料では、ファラデー効果が大きく、かつその使用する波長において、透過率が高いことが重要である。

【0007】

更に、入射した光と異なる偏光成分が出射光内に生じると、この異なる偏光成分は、偏光子を透過するので、戻り光の遮断が不十分になる。

【0008】

50

この異なる偏光成分の発生状態の評価としては、ファラデー回転子として用いられる材料に対して、0度～90度の偏光を入射し、出射光は偏光子を通して受光器に入射して、受光器で光の強度を測定し、最大値 (I_{max}) と最小値 (I_{min}) より、消光比 (S) を次式で計算して評価する。

$$S = -10 \log(I_{min} / I_{max}) \quad [\text{単位 dB}]$$

消光比は、大きいことが重要であり、一般的には、30 dB 以上が求められている。

【0009】

近年、その材料として、特開2010-285299号公報(特許文献1)においては、ベルデ定数の大きな素材として、 $(Tb_xRe_{1-x})_2O_3: 0.4x1.0$ の酸化物単結晶及び透明酸化物セラミックスが開示されている。

10

【0010】

また、特許第4033451号公報(特許文献2)において、一般式 R_2O_3 (R :希土類元素)で表される希土類酸化物は、その結晶構造が立方晶であり複屈折がない。そのため気孔や不純物の偏析を完全に除去することにより透明性に優れた焼結体を得ることが可能である、と記載されている。

【0011】

また、特開平5-330913号公報(特許文献3)で示されているように、気孔を除去するためには、焼結助剤の添加が有効である。特許第2638669号公報(特許文献4)にあるように、熱間等方加圧成形工程の後に再焼結を行い、気孔を除去する方法も開示されている。焼結助剤として、特開平5-330913号公報(特許文献5)等で開示されている焼結助剤を一又は複数加え、混合し成形し、仮焼した後に、真空下で焼結し、更にHIP処理し、製造する。

20

【0012】

しかし、特開2010-285299号公報(特許文献6)において、 $(Tb_xRe_{1-x})_2O_3: 0.4x1.0$ の透明酸化物セラミックスは、基本的に、結晶構造が立方晶ではあるが、焼結助剤を入れることで、焼結助剤と主成分とが反応して、立方晶とは異なる相が、結晶粒内又は粒界に析出することにより、わずかに複屈折を示すことがあった。そのため、消光比が低下することがあった。

【0013】

また、その析出物は、1 μ m以下の微小な大きさであるため、レーザ光を照射すると、そこでレーザ光が散乱し、散乱によって、挿入損失が低下することがあった。

30

【0014】

また、セラミックスを焼結するときに、主成分である $(Tb_xRe_{1-x})_2O_3$ の組成や焼結助剤の濃度がセラミックスの内部と外周部において偏析が生じて、セラミックス面内に消光比や挿入損失のばらつきが生じていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開2010-285299号公報

【特許文献2】特許第4033451号公報

40

【特許文献3】特開平5-330913号公報

【特許文献4】特許第2638669号公報

【特許文献5】特開平5-330913号公報

【特許文献6】特開2010-285299号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、波長1.06 μ m域(0.9~1.1 μ m)でのベルデ定数が大きい酸化テルビウムを含む希土類酸化物の、磁気光学材料に有効な透明セラミックスであって、面内において、均一で透明性が高く、散乱が少なく、そのために挿入損失を小さくでき

50

、かつ消光比を大きくできることにより、磁気光学材料の特性を向上させることを可能とする透明セラミックス及びその製造方法を提供する。かつ、本発明の更なる目的は、加工機用ファイバーレーザに好適に使用される高品質の磁気光学デバイスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

テルビウム酸化物と希土類（スカンジウム、イットリウム、ランタン、ユロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム及びルテチウム）酸化物を主成分とするセラミックスは、散乱が生じやすく、挿入損失が大きくなり、逆に消光比が小さくなるため、光学特性に厳しい要求がある光アイソレータなどの光学材料に応用することが極めて困難である。

10

【0018】

これに対し、本発明では、（１）焼結性に優れた特定の粒度分布を有する出発原料を使用し、（２）焼結性が優れ、かつセラミックスの結晶構造を立方晶に維持できる焼結助剤を使用し、（３）最適温度で真空焼結又は酸素を含まない非酸化性雰囲気中で焼結させて、HIP（Hot Isostatic Press：熱間等方圧加工）を行い、（４）前記（３）で得られた焼結体を加圧焼成することにより、散乱の原因となる異相析出物又は気孔を低減することで、組成変動が少ない光学的に均一な、希土類酸化物を主成分とする光学セラミックスを提供することができたものである。

【0019】

20

即ち、本発明は、下記の透明セラミックス及びその製造方法並びにその透明セラミックスを用いた磁気光学素子を提供する。

〔１〕

透明セラミックスを製造する方法において、

（１）（ａ）酸化テルビウム、

（ｂ）イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも１種の酸化物、

（ｃ）酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を（ａ）の酸化テルビウム（化学式： Tb_2O_3 ）と（ｂ）の選ばれた少なくとも１種の酸化物とのモル比として（ａ）の酸化テルビウムが４０～６０モル％、（ｂ）の酸化物が残部となるように含有し、かつ平均一次粒子径を３０～２，０００nmの範囲で揃えた（ａ）及び（ｂ）の原料粉末と（ｃ）の原料粉末とを粉碎・混合処理した後、成形することにより、成形体を得る第１工程、

30

（２）前記成形体を４００～１，０００ で酸化性雰囲気下に仮焼することにより仮焼体を得る第２工程、

（３）前記仮焼体を１，４００～１，７００ で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第３工程、

（４）前記焼成体を１，４００～１，８００ の前記焼成温度以上の温度で１９～１９６MPaの圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第４工程

40

を含むことを特徴とする透明セラミックスの製造方法。

〔２〕

透明セラミックスを製造する方法において、

（１）（ａ）酸化テルビウム、

（ｂ）イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも１種の酸化物、

（ｃ）酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を（ａ）の酸化テルビウム（化学式： Tb_2O_3 ）と（ｂ）の選ばれた少なくとも１種の酸化物とのモル比として（ａ）の酸化テルビウムが４０～６０モル％、（ｂ）の酸化物が残

50

部となるように含有し、かつ平均一次粒子径を $30 \sim 2,000 \text{ nm}$ の範囲で揃えた (a) 及び (b) の原料粉末と (c) の原料粉末とを粉碎・混合処理した後、 $400 \sim 1,000$ で酸化性雰囲気下に仮焼した粉末を成形することにより成形体を得る第1工程、(2) 前記成形体を $1,400 \sim 1,700$ で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第2工程、

(3) 前記焼成体を $1,400 \sim 1,800$ の前記焼成温度以上の温度で $19 \sim 196 \text{ MPa}$ の圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第3工程を含むことを特徴とする透明セラミックスの製造方法。

[3]

加圧焼成体を得た後、これを酸素を含まない雰囲気下に $1,500 \sim 2,000$ でアニールする [1] 又は [2] に記載の製造方法。

[4]

(c) 焼結助剤が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムから選ばれる元素の酸化物、フッ化物又は窒化物である [1] ~ [3] のいずれかに記載の透明セラミックスの製造方法。

[5]

[1] ~ [4] のいずれかに記載の透明セラミックスの製造方法で製造され、酸化テルビウム (化学式: Tb_2O_3) をモル比で $40 \sim 60 \text{ mol\%}$ 、イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物をその残部としたこれらを主成分とし、

(1) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造が、立方晶以外の異相を含まず、(2) 平均結晶粒子径が、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、(3) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤を含有することを特徴とする透明セラミックス。

[6]

厚さ 10 mm の試料の厚み方向において、

(1) 波長 $1,000 \text{ nm}$ での直線透過率が 70% 以上であり、(2) 波長 600 nm での直線透過率が 55% 以上である

[5] に記載の透明セラミックス。

[7]

波長 $1,065 \text{ nm}$ において、測定面の 90% 以上の面内における端面の反射損失を含む挿入損失が 1.2 dB 以下である [5] 又は [6] に記載の透明セラミックス。

[8]

波長 $1,065 \text{ nm}$ において、測定面の 90% 以上の面内における消光比が 30 dB 以上である [5] ~ [7] のいずれかに記載の透明セラミックス。

[9]

厚さ 10 mm における測定面の 90% 以上の領域における透過波面測定時の屈折率分布が、波長 633 nm において 5×10^{-5} 以内である [5] ~ [8] のいずれかに記載の透明セラミックス。

[10]

[5] ~ [9] のいずれかに記載の透明セラミックスを用いて構成されている磁気光学デバイス。

[11]

[5] ~ [9] のいずれかに記載の透明セラミックスがファラデー回転素子として用いられる磁気光学デバイス。

[12]

[11] に記載の磁気光学デバイスにおいて、ファラデー回転素子の前後に偏光材料を備えている、波長 $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の波長域で使用される光アイソレータ用の磁気光学デバイス。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0020】

本発明に係る透明セラミックスは、特開2010-285299号公報で報告されている同組成セラミックスでは得られなかった、可視～赤外線領域で優れた光学特性が得られるようになり、既存のテルビウムガリウムガーネットなどのような単結晶材料と同等又はそれ以上の性能をもつ磁気光学素子を提供できる。

また、光学ロス、光学的均一性においても、従来のセラミックス材料よりも優れているので、複屈折成分が非常に少なく、散乱も非常に少なく、約500nm以上1.5μm以下の赤外線領域での光アイソレータでの機能素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】多結晶透明希土類酸化物セラミックスの製造方法の一例を示すフローシートである。

【図2】透明セラミックスの透過率測定プロファイルである。

【図3】アイソレータの概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

透明セラミックス

本発明の透明セラミックスは、酸化テルビウム（化学式： Tb_2O_3 ）をモル比で40%以上と、波長1.065μmにおいて吸収が1%以下のイットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物とを主成分とするセラミックスであって、

(1) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造が、立方晶以外の異相を含まず、
 (2) 平均結晶粒子径が、0.5～100μmの範囲にあり、
 (3) 前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造における立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤を含有することを特徴とする。

【0023】

この場合、(a)酸化テルビウムと(b)酸化物とは、その総和をモル比で1(100モル%)とした場合、(a)酸化テルビウムは40モル%以上、好ましくは40～60モル%であり、残部が(b)成分の酸化物である。実質的には、本発明のセラミックスは、上記(a)、(b)成分と焼結助剤とからなるものである。

【0024】

酸化テルビウム単体では、1,400～1,600 付近で立方晶から単斜晶に相転移するといわれている。従って、酸化テルビウムを含む希土類酸化物のセラミックスを焼結するときに、1,400～1,600 で行うため、どうしても、焼結時もしくは冷却時に、単斜晶から立方晶に相転移を生じてしまう。従って、この相転移をせずに、単斜晶が一部残ってしまうと、その部分が異相として析出物となり、散乱の原因となる。また、単斜晶は、異方性があるので、複屈折を示すことになる。そこで、単斜晶から立方晶にスムーズに相転移できる焼結助剤を添加することがよい。その焼結助剤として、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの4A族元素、カルシウム、そして、スカンジウム、イットリウム、波長1.06μm付近に吸収が見られないランタニド元素などを用いてもよい。

【0025】

まず、これらは、波長1.06μm付近に吸収がない。また、4A元素は、イットリアを焼結するときの安定化材として用いられていることから、本発明の酸化テルビウムを含む希土類酸化物での安定化材としても有効である。カルシウムは、イオン性が強いので、反応活性度が高く、希土類酸化物に固溶しやすい。これら以外の元素は、波長1.06μm付近に吸収が見られること、又は希土類酸化物と固溶しにくいので、焼結助剤として反応せず、単独で析出してしまふこと、又は活性度が高すぎて、結晶粒の大きさが最適範囲にできないこと、又は長期間において、徐々に水分と反応して、該セラミックスが吸湿性

10

20

30

40

50

を示して失透することなどの問題が挙げられる。

【0026】

焼結助剤としては、これらの中でチタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムから選ばれる元素が好ましい。なお、これらの元素を焼結助剤として入れる場合は、酸化物が最も望ましいが、フッ化物、窒化物、炭化物であっても構わない。

【0027】

更に、これらの元素を焼結助剤として入れる量は、透明セラミックス全体の0.001~1質量%、好ましくは0.01~1質量%が望ましい。この範囲未満の場合は、焼結助剤として安定した効果が得られず、逆にこの範囲より大きい場合は、固溶できずに、単独で析出してしまい、散乱の原因となる。

【0028】

本発明のセラミックスは、多結晶である。その平均結晶粒子径は、通常0.5~100 μm の範囲にあり、好ましくは1~50 μm の範囲が望ましい。平均結晶粒子径が100 μm を超える場合は、粒界部に不純物が析出しやすく、粒子内部や粒界部に気泡が残留しやすく、光散乱の原因となるばかりでなく、熱機械特性に劣る欠点がある。なお、本発明では、平均結晶粒子径は、走査型電子顕微鏡又は光学顕微鏡による観察により任意の視野における100個の結晶粒子の長径の平均値である。

【0029】

本発明のセラミックスは、厚さ10mmの試料の厚み方向において、(1)波長1,000nmでの光透過のベースラインにおける直線透過率が70%以上(好ましくは72%以上)であり、(2)波長600nmでの光透過のベースラインにおける直線透過率が55%以上、好ましくは60%以上(更に好ましくは65%以上)であることが望ましい。

【0030】

前記(1)の直線透過率が70%未満の場合、又は前記(2)の直線透過率が55%未満の場合は、結晶粒又は粒界での光散乱が非常に大きく、又は結晶粒での光吸収が非常に大きく、本発明の用途等に用いることは困難である。なお、本発明において、「ベースライン」とは、波長-透過率の透過スペクトルにおいて、焼結助剤又は酸化テルビウムなどの希土類酸化物の吸収が発現する場合は、その吸収がないものとして、外挿した透過スペクトルを示す。本発明では、上記の直線透過率は、分光分析装置「スペクトロメーター、商品名U3500」(日立製作所(株)製)を用い、表面粗さRmsを1nm以下に研磨した直径6mmで厚さ10mmの試料を用い、ビーム径を1~3mmでの大きさで、測定している。

【0031】

本発明のセラミックスは、厚さ10mmの試料の厚み方向において、(1)波長1,065nmにおいて、測定面の90%以上の面内において、挿入損失が1.2dB以下、特に1dB以下であり、(2)波長1,065nmにおいて、測定面の90%以上の面内において、消光比が30dB以上であることが好ましい。

【0032】

前記(1)の挿入損失が1.2dBを超える場合、結晶粒又は粒界での光散乱が非常に大きく、又は結晶粒での光吸収が非常に大きく、本発明の用途等に用いることは困難な場合がある。前記(2)の消光比が30dB未満の場合は、結晶粒又は粒界での複屈折が非常に大きく、本発明の用途等に用いることは困難な場合がある。

【0033】

本発明では、上記の挿入損失は、該セラミックスをVブロックに載置し、波長1.065 μm の数mWのコヒーレント光をセラミックスに対して垂直に入射して、半導体受光器で光強度を測定する。このとき、該セラミックスを挿入しない場合の光強度をベースとして、それに対する光強度の低下をdB単位で表現したものである。なお、表面粗さRmsを1nm以下、表面の平面度を $\lambda/4$ 以下、両端面の平行度を0.5°以下に研磨した直径6mmで厚さ10mmの試料を用いている。また、測定値は、両端面の表面反射を含んだものである。

10

20

30

40

50

【0034】

また、セラミックスを載置しているVブロックは、入射光に対して垂直方向に移動することができ、これにより、セラミックスの面内分布を測定することが可能である。従って測定面の90%以上の面内分布は、V字ブロックを直径の95%まで移動しながら、各測定ポイントにおいて、測定した結果である。

【0035】

本発明では、上記の消光比は、該セラミックスをVブロックに載置し、材料に対して、波長 $1.065\ \mu\text{m}$ の数mWの0度及び90度の偏光コヒーレント光を入射し、出射光を、偏光子を通して半導体受光器で光の強度を測定し、最大値(I_{max})と最小値(I_{min})より、dB単位で表現したものである。なお、表面粗さRmsを1nm以下、表面の平面度を $\lambda/4$ 以下、両端面の平行度を 0.5° 以下に研磨した直径6mmで厚さ10mmの試料を用いている。また、セラミックスを載置しているVブロックは、入射光に対して、垂直方向に移動することができ、これにより、セラミックスの面内分布を測定することが可能である。従って測定面の90%以上の面内分布は、V字ブロックを、直径の95%まで移動しながら、各測定ポイントにおいて、測定した結果である。

【0036】

また、厚さ10mmにおける測定面の90%以上の領域における透過波面測定時の屈折率分布が、波長 $633\ \text{nm}$ において 5×10^{-5} 以内、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ である。なお、屈折率分布は、富士写真フィルム製光干渉計G102を用いて波長 $633\ \text{nm}$ におけるサンプル透過波面を測定することにより求めることができる。

【0037】

透明セラミックスの製造方法

本発明の透明セラミックスは、下記の第一～第三のいずれかの方法によることが好ましい。

<第一の方法> 固相反応

透明セラミックスを製造する方法において、

(1) (a) 酸化テルビウム、

(b) イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物、

(c) 酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を含有し、かつ平均一次粒子径が $30 \sim 2,000\ \text{nm}$ である各原料粉末を粉碎・混合処理した後、成形することにより、成形体を得る第1工程、

(2) 前記成形体を $200 \sim 1,000$ で非酸化性又は酸化性雰囲気下に仮焼することにより仮焼体を得る第2工程、

(3) 前記仮焼体を $1,400 \sim 1,700$ で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第3工程、

(4) 前記焼成体を $1,400 \sim 1,800$ で $19 \sim 196\ \text{MPa}$ の圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第4工程

を含む方法。

【0038】

<第二の方法> 固相反応

透明セラミックスを製造する方法において、

(1) (a) 酸化テルビウム、

(b) イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物、

(c) 酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤

を含有し、かつ平均一次粒子径が $30 \sim 2,000\ \text{nm}$ である各原料粉末を粉碎・混合処理した後、 $200 \sim 1,000$ で非酸化性又は酸化性雰囲気下に仮焼した粉末を成形す

10

20

30

40

50

ることにより成形体を得る第1工程、

(2) 前記成形体を1,400~1,700 で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第2工程、

(3) 前記焼成体を1,400~1,800 で19~196 MPaの圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第3工程を含む方法。

【0039】

<第三の方法>

透明セラミックスを製造する方法において、

(1) (d)テルビウムイオン、

(e)イットリウムイオン、スカンジウムイオン及びランタニド希土類イオンから選ばれる少なくとも1種の希土類イオン

を含む水溶液を共沈、濾過、仮焼させることで、予め平均一次粒子径が30~2,000 nmの混合粉末を作製する第1工程であって、上記混合粉末は酸化テルビウムをモル比で40%以上含むと共に、イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる酸化物を含む第1工程、

(2) 上記混合粉末と、焼結助剤としてチタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムから選ばれる元素の酸化物、フッ化物又は窒化物を粉碎・混合処理した後、成形することにより、成形体を得る第2工程、

(3) 前記成形体を1,400~1,700 で非酸化性雰囲気下に焼成することにより焼成体を得る第3工程、

(4) 前記焼成体を1,400~1,800 で19~196 MPaの圧力で加圧焼成することにより加圧焼成体を得る第4工程を含む方法。

【0040】

上記第一及び第二の方法の第1工程では、(a)酸化テルビウム、(b)波長1.065 μmにおいて吸収がほとんどない(1%以下の)イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の酸化物、(c)前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造において立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤を使用し、この場合かつ平均一次粒子径が30~2,000 nm、好ましくは100~2,000 nmである原料粉末を用い、これらを粉碎・混合処理する。

上記(a)の酸化テルビウムと(b)の酸化物とのモル比は、(a)の酸化テルビウムが40モル%以上、好ましくは40~60モル%であり、(b)の酸化物は残部である。

【0041】

酸化テルビウムは、公知の製造方法で調製されたもの、又は市販品を使用することができるが、一般的には、化学式 Tb_2O_3 ではなく、 Tb_4O_7 が多い。従って、 Tb_4O_7 として原料を用いることになるが、1,000以上の水素を含む高温ガス雰囲気中で還元処理するか、1,000以上の高温大気雰囲気に保存してから急冷して、 Tb_2O_3 にしてから原料に用いてもよい。酸化テルビウムの純度は、99質量%以上が望ましいが、光学用途として用いるためには、99.9質量%以上が好ましい。

【0042】

原料として用いる、波長1.065 μmにおいて吸収がほとんどないイットリウム酸化物、スカンジウム酸化物又はランタニド希土類酸化物の純度も、99質量%以上が望ましいが、光学用途として用いるためには、99.9質量%以上が好ましい。

【0043】

前記酸化テルビウム系のセラミックスの結晶構造の立方晶以外の異相を析出させない焼結助剤としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの4A族元素、カルシウム、そして、スカンジウム、イットリウム、波長1.06 μm付近に吸収が見られないランタニド元素が挙げられ、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムが好ましい。これらの高純度のものを用いるには、酸化物の形態が好ましく、かつ、純度も99質量%以

10

20

30

40

50

上が望ましいが、光学用途として用いるためには、99.9質量%以上が好ましい。更に、これらの元素を焼結助剤として入れる量は、0.001~1質量%、好ましくは0.01~1質量%が望ましい。

【0044】

第1工程で使用する原料粉末の一次粒子径は、30~2,000nm、好ましくは100~2,000nmとし、特に200~1,000nmとすることが望ましい。上記一次粒子径が30nm未満の場合は、ハンドリングが困難であり、例えば、成形が難しい、圧粉体の密度が低く、焼結時の収縮率が大きく、クラックが入りやすいという問題がある。また、上記一次粒子径が2,000nmを超える場合は、原料の焼結性が乏しく、高密度かつ透明な焼結体を得るのが難しい。なお、この一次粒子径の測定は、前記平均結晶粒子径の測定と同様の方法によって行うことができる。

10

【0045】

これらの各成分を混合する場合は、ポットミル等の一般的な混合・粉碎媒体を使用することにより実施することができる。粉碎媒体は、部分安定化ジルコニアボールが望ましい。これは、ジルコニアは、焼結助剤としても用いられることができるので、ジルコニアボールからのジルコニアの混入を気にする必要がないからである。

【0046】

このポットミルに、原料粉末及び焼結助剤のほか、必要に応じて、分散剤、バインダー等の少なくともいずれかを加え、更に、溶媒として純水又はエチルアルコールなどの有機溶剤を使って、数~十数時間、混合を行えばよい。なお、分散剤、バインダーとしては、この種のセラミックスの製造に用いられるものをいずれも使用でき、例えばポリアクリル酸アンモニウム、ポリカルボン酸アンモニウムなどの分散剤、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールなどのバインダーを常用量使用することができる。

20

【0047】

得られたスラリーは、スプレードライ装置により、溶媒除去と造粒を行うことで、数十 μm の顆粒を成形した後、作製した顆粒を、所定の金型で一次成形、CIP(Cold Isostatic Press:冷間等方圧加工)法による二次成形を行うことにより、好適に成形体を作製することができる。

【0048】

ここで、第一の方法では、上記粉碎・混合処理した後、成形することにより成形体を得、この成形体を200~1,000で非酸化性又は酸化性雰囲気において仮焼した後、1,400~1,700で非酸化性雰囲気下に焼成して焼成体を得る。一方、第二の方法では、上記粉碎・混合処理した後、200~1,000で非酸化性又は酸化性雰囲気下に仮焼し、この仮焼粉末を成形することにより成形体を得、この成形体を1,400~1,700で非酸化性雰囲気下に焼成して焼成体を得る。

30

この場合、第一の方法によれば、仮焼することで成形時に使用したバインダーを酸化し除去できるという利点があり、第二の方法によれば、非酸化性雰囲気下にて焼成することで、酸化テルビウムの価数変化を抑えることができる利点がある。

【0049】

上記第一の方法において、成形体を得る方法としては、金型を用いてプレス成形し、その後CIP(冷間等方圧加圧)法を行うことで成形する方法が採用し得る。

40

【0050】

第一及び第二の方法において、上記仮焼は、200~1,000、より好ましくは400~1,000、更に好ましくは600~1,000で行う。仮焼雰囲気は、酸化性雰囲気又は非酸化性雰囲気とすることができ、酸化性雰囲気は大気中でよく、非酸化性雰囲気は、真空(例えば $10^2\text{Pa} \sim 10^{-5}\text{Pa}$)、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気とすることができる。仮焼時間は、仮焼温度にもよるが、一般的には60~180分程度とすればよい。

【0051】

得られた仮焼粉末の成形は、上記第一の方法で説明したと同様の方法で行うことができ

50

る。また、成形体を焼成する場合、前記成形体を、 $1,400 \sim 1,800$ 、好ましくは $1,400 \sim 1,600$ で焼成することにより焼成体を得る。焼成雰囲気は、酸化テルビウムの Tb_4O_7 が、 Tb_2O_3 に変化する雰囲気であれば特に限定されず、例えば真空中、還元雰囲気中、不活性ガス雰囲気中等のいずれであってもよい。なお真空中で実施する場合は、 $10^2 Pa \sim 10^{-5} Pa$ の条件下とすることができる。焼成時間は、焼成温度にもよるが、一般的には、 $30 \sim 480$ 分程度すればよい。この工程では、焼成体の相対密度を 90% 以上、より好ましくは 95% 以上にすることが望ましい。

【0052】

次いで、上記第一及び第二の方法においては、得られた焼成体を、 $1,400 \sim 1,800$ で非酸化性雰囲気下において加圧焼成することにより加圧焼成体を得る。加圧焼成する方法は、特に限定されず、例えばHP(Hot Press)法、HIP(Hot Isostatic Press)法などのいずれであってもよい。特に、本発明では、圧力が均一に掛かることで、歪が入りにくいHIP法を好適に用いることができる。例えば、圧力媒体としてアルゴンガスを用い、圧力は $19 \sim 196 MPa$ の範囲内で、 $1 \sim 10$ 時間、特に $1 \sim 5$ 時間、 $1,400 \sim 1,800$ にて加圧焼成することにより、透明なセラミックスを得ることができる。

【0053】

第三の方法は、テルビウムイオンと、イットリウムイオン、スカンジウムイオン及びランタニド希土類イオンから選ばれる希土類イオンを炭酸水素塩の水溶液をアンモニアによって沈殿させる方法で共沈させ、これを濾過した後、得られた共沈物を上記第二の方法で説明したと同様の方法で仮焼させ、酸化テルビウムと、イットリウム酸化物、スカンジウム酸化物及びランタニド希土類酸化物から選ばれる酸化物を含む仮焼混合粉末を得る。この場合、混合粉末は、酸化テルビウムをモル比で 40% 以上含むことが必要であることから、上記水溶液中のテルビウムイオンはかかるモル比が得られるように調整、含有させる。また、上記混合粉末の平均一次粒子径は $30 \sim 2,000 nm$ 、好ましくは $30 \sim 1,000 nm$ 、特に $30 \sim 800 nm$ であることが好ましい。

【0054】

次いで、得られた混合粉末を、焼結助剤としてチタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウムから選ばれる元素の酸化物、フッ化物又は窒化物を粉碎・混合処理した後、 $1,400 \sim 1,700$ 、より好ましくは $1,400 \sim 1,600$ で非酸化性雰囲気下に第一及び第二の方法と同様に焼成し、焼成体を得、更に第一及び第二の方法と同様にして加圧焼成体を得るものである。

【0055】

本発明では、必要に応じて下記の工程を更に実施することが望ましい。即ち、前記で得られた加圧焼成体を、酸素を含まない雰囲気下 $1,500 \sim 2,000$ でアニールする。以下アニール工程という。

【0056】

加圧焼成体を得る工程を経た段階において、酸化テルビウムを含むセラミックスでは、1つは、テルビウムの価数が全て3価になっておらず、かつそれに伴った結晶欠陥が生じている可能性があり、それらが原因となり光吸収を生じてしまうことが考えられる。もう1つは、酸化テルビウム単体では、 $1,400 \sim 1,600$ 付近で立方晶から単斜晶に相転移するといわれている。このため、焼結時、もしくは冷却時に、単斜晶から立方晶に相転移を生ずるが、この相転移をせずに、単斜晶が一部残ってしまうと、その部分が異相として析出物となり、散乱の原因となる。

【0057】

従って、これらの課題を解決するために、加圧焼成体を、酸素を含まない雰囲気下、 $1,500 \sim 2,000$ でアニールすることで、テルビウムの価数を全て3価とし、アニール工程にて、単斜晶から立方晶に全て相転移させる。アニール工程の条件として、アニール雰囲気は、酸素を含まない雰囲気下であれば何でもよく、例えば真空中、還元雰囲気中、不活性ガス雰囲気中等のいずれであってもよい。なお真空中で実施する場合は、 10

10

20

30

40

50

$2 \text{ Pa} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ の条件下とすることができる。アニール温度は、 $1,500 \sim 2,000$ であるが、好ましくは、 $1,500 \sim 1,800$ が望ましい。またアニール時間は、アニール温度にもよるが、一般的には、 $2 \sim 100$ 時間、好ましくは、 $10 \sim 80$ 時間が望ましい。アニール後の冷却時間は、クラックが入らない時間であればよく、一般的には、 $2 \sim 100$ 時間、好ましくは $2 \sim 50$ 時間が望ましい。

【0058】

このようにして得られた透明セラミックスは、セラミックス外周部に、仮焼工程、焼成工程、加圧焼成工程、アニール工程において、加熱したヒータから、ヒータ材料であるカーボン、タングステンや、断熱材料であるアルミニウム、珪素、カルシウムなどが付着して、不純物として作用し、透明セラミックスを失透させることから、厚み方向の両端面を化学的エッチング、機械研削又は研磨することにより、除去する必要がある。

10

【0059】

化学エッチングは、酸性水溶液であれば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸でも、リンゴ酸、クエン酸などの有機酸でもよい。例えば、塩酸の場合は、 60 以上加熱して、外周面を数百 μm エッチング除去できる。

機械研削の場合、外周面であれば、センタレス研削装置でも、円筒研削装置でもよく、両端面であれば、平面研削装置を用いて、数百 $\mu\text{m} \sim$ 数 mm を削ってもよい。

研磨であれば、ダイヤモンドスラリー、SiCスラリーなどを用いて粗研磨してから、コロイダルシリカなどの精密研磨を行って、数百 $\mu\text{m} \sim$ 数 mm を研磨してもよい。

これらの化学エッチング、機械研削又は研磨することで、光学特性に優れた、光学素子を形成することができる。

20

【0060】

磁気光学材料

本発明の酸化物、酸化物単結晶及びセラミックスは、磁気光学材料用途に好適である。特に、本発明の酸化物、酸化物単結晶及びセラミックスは、波長 $0.9 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、特に波長 $1,065 \text{ nm}$ の光アイソレータのファラデー回転子として好適に使用される。

【0061】

図3は、ファラデー回転子を光学素子として有する光デバイスである、光アイソレータの一例を示す断面模式図である。

図3において、光アイソレータ300は、ファラデー回転子310を備え、該ファラデー回転子310の前後には、偏光材料である偏光子320及び検光子330が備えられている。また、光アイソレータ300は、偏光子320 - ファラデー回転子310 - 検光子330が光軸312上にこの順で配置され、それらの側面のうちの少なくとも1面に磁石340が載置され、磁石340は筐体350の内部に収納されていることが好ましい。

30

【0062】

また、前記アイソレータは加工機用ファイバーレーザに好適に使用される。即ち、レーザ素子から発したレーザ光の反射光が素子に戻り、発振が不安定になるのを防止するのに好適である。

【実施例】

【0063】

以下、実施例、参考例及び比較例を示して本発明を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0064】

[実施例1 ~ 55、参考例1 ~ 8及び比較例1 ~ 15]

図1に示された方法に沿って、表1~7(実施例、参考例)及び表8~9(比較例)に示した原料及び条件にて、酸化テルビウムを含む希土類酸化物透明セラミックスをそれぞれ製造した。なお、参考例1~8及び実施例1はアニールを実施しなかった。

【0065】

各原料粉末に対して、焼結助剤を所定量添加し、更に分散剤及びバインダーとしてエチルセルロースとポリビニルアルコールを有効量添加した後、これらをポットミルで混合す

50

ることにより混合物を得た。次いで、上記混合物をスプレードライすることによって、粒径数十 μm の顆粒を得た。前記顆粒を用い、一次成形として、金型成形を行った後、二次成形として、CIPを行うことにより成形体を得た。得られた成形体を大気中200~1,000で仮焼した後、所定の雰囲気中1,600~1,800で焼成(本焼成)した。更に、得られた焼成体を更にHIP処理を行い、必要に応じアニール処理することにより、本発明のセラミックス(サイズ:直径6mm、長さ10mm)を得た。得られたセラミックスの物性を各表にそれぞれ示す。

【0066】

表1~表9中に示した“焼結後の結晶構造”とは、光学顕微鏡で観察した析出物を、EBSD又はTEM-XRDで分析して、立方晶のみであるか、それ以外の相が検出できたかを示している。

10

【0067】

表1~9に示した透過率測定では、サンプル厚みを10mmとし、両面を光学研磨して測定を行った。挿入損失については、同じくサンプル厚みを10mmとし、両面を光学研磨して測定を行った。このとき無反射コートを行っていないため、反射損失を含む。消光比については、同じくサンプル厚みを10mmとし、両面を光学研磨して、偏光状態の有無で、測定を行った。

【0068】

加圧焼結及びアニール後のサンプル寸法は、直径6mm、長さ12mmとし、外周加工、端面加工については、外周を2mm加工して、また両端面を1mmずつ加工して、仕上がり寸法を、直径4mm、長さ10mmになるように、研削、研磨、エッチングなどで加工した。

20

【0069】

本発明によれば、平均粒子径、特定波長の透過率、挿入損失、消光比を規定した酸化テルビウムを含む酸化物を作製することで、加工機用ファイバーレーザに使用する光アイソレータの高品質化を提供することが可能になった。

【0070】

なお、図2は、使用波長である633nmと1,065nmを含んだ測定波長と透過率の関係について、「透明セラミックスの透過率測定プロファイル」を示したものである。各々の曲線は参考例1及び実施例3の透過率を波長との関係においてプロットしたもので、いずれも使用波長である633nmと1,065nmを含んだ測定波長500~1,500nmの間では50%以上の透過率を示しており、本発明で指定した波長600nm及び1,000nmでは透過率がそれぞれ55%以上及び70%以上に達していることが確認できる。

30

【0071】

【表1】

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 7	参考例 8	実施例 1
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	40	40	40	60	60	60	40	40	40
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	60	60	60	40	40	40	60	60	60
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	200	200	200	200	300	300	300	300	400
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	49	49	49	49
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	0.5	2	10	0.5	2	10	0.5	2	10
透過率									
@600nm	62	64	65	61	62	64	61	64	64
@1,000nm	70	72	72	70	71	71	70	72	71
挿入損失									
(dB)	1.0	0.98	0.98	1.0	0.98	0.98	1.0	0.98	0.98
消光比									
(dB)	32	35	40	33	36	42	32	36	41
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	2	1	3	2	4	1	3	2	1
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

【0072】

【表 2】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
希土類酸化物									
種類	Lu ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	HfO ₂	HfO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	400	400	400	500	500	500	500	500	500
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	49	49	49	49
アニール									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	0.6	1.5	8	1	3	20	2	5	50
透過率									
@600nm	61	63	66	61	62	64	61	64	64
@1,000nm	71	72	72	70	72	71	71	72	71
挿入損失									
(dB)	1.0	0.98	1.0	1.0	0.98	0.98	1.0	1.0	0.98
消光比									
(dB)	33	35	36	32	37	40	33	35	40
屈折率変化									
$\Delta n \times 10^{-5}$	2	2	1	2	3	2	2	2	4
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

【 0 0 7 3 】

【表 3】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	MgO	MgO	MgO
添加量(質量%)	0.1	0.1	0.1	0.8	0.8	0.8	0.002	0.002	0.002
仮焼									
温度(°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	49	49	49	49
アニール									
温度(°C)	1,600	1,700	1,800	1,600	1,700	1,800	1,600	1,700	1,800
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	2	12	60	3	20	75	10	25	80
透過率									
@600nm	60	62	62	61	61	62	61	62	63
@1,000nm	70	71	72	71	71	71	70	72	71
挿入損失									
(dB)	1.0	0.99	0.98	1.0	0.98	0.98	1.0	1.0	1.0
消光比									
(dB)	35	36	36	31	32	33	35	34	38
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	3	2	2	4	3	2	2	1	3
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

【表4】

	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	CaO	CaO	CaO	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	GeO ₂	GeO ₂	GeO ₂
添加量(質量%)	0.01	0.01	0.01	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0
仮焼									
温度(°C)	600	600	600	800	800	800	1,000	1,000	1,000
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	49	49	49	49
アニール									
温度(°C)	1,600	1,700	1,800	1,600	1,700	1,800	1,600	1,700	1,800
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	10	50	100	1	3	5	0.5	1	1
透過率									
@600nm	62	63	64	63	62	63	60	60	60
@1,000nm	71	71	72	71	71	71	70	71	70
挿入損失									
(dB)	1.0	0.99	0.98	1.0	0.98	0.98	1.0	1.0	1.0
消光比									
(dB)	38	40	42	40	35	35	31	30	32
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	1	2	3	2	4	3	2	5	2
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

40

【0075】

【表5】

	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	2,000	100	500	2,000	100	500	2,000
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,400	1,600	1,800	1,400	1,600	1,800	1,400	1,600	1,800
時間(hr)	2	2	2	4	4	4	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	49	98	98	98
アニール									
温度(°C)	1,800	1,900	2,000	1,800	1,900	2,000	1,800	1,900	2,000
時間(hr)	12	12	12	24	24	24	48	48	48
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	20	60	100	30	70	100	30	80	100
透過率									
@600nm	63	63	64	63	62	62	62	62	63
@1,000nm	72	72	72	72	72	72	72	72	72
挿入損失									
(dB)	1.0	1.0	0.98	1.0	0.99	0.99	1.0	1.0	1.0
消光比									
(dB)	39	42	42	42	42	43	41	41	42
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	1	2	2	3	2	1	2	2	1
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

40

【0076】

【表 6】

	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600	1,400	1,500	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,400	1,600	1,800	1,400	1,600	1,800	1,400	1,600	1,800
時間(hr)	2	2	2	4	4	4	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	196	196	196	19	19	19	98	98	98
アニール									
温度(°C)	1,800	1,900	2,000	1,800	1,900	2,000	無し	無し	無し
時間(hr)	72	96	96	72	96	96	無し	無し	無し
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	無し	無し	無し
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	20	60	100	10	20	20	30	80	100
透過率									
@600nm	63	63	64	60	61	61	60	61	61
@1,000nm	72	72	72	70	70	71	70	70	71
挿入損失									
(dB)	1.0	1.0	0.98	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
消光比									
(dB)	39	42	42	30	31	31	31	32	31
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	2	2	1	4	2	3	2	3	5
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

【表 7】

	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	400	400	400	400	500	600	400	400	400
雰囲気	空気	空気	空気	スチーム 10%窒素	スチーム 10%窒素	スチーム 10%窒素	空気	空気	空気
本焼成									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	アルゴン	水素 + アルゴン	水素のみ	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	196	196	196	196	196	196	196	196	196
アニール									
温度(°C)	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800
時間(hr)	72	72	72	72	72	72	72	72	72
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	エッチング	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	研磨
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	10	5	3	3	10	20	30	80	100
透過率									
@600nm	63	61	60	60	61	61	60	61	61
@1,000nm	72	71	70	70	70	70	70	70	71
挿入損失									
(dB)	1.0	1.0	0.98	0.99	0.98	0.98	1.0	0.99	0.98
消光比									
(dB)	39	35	31	31	32	32	33	35	36
屈折率変化									
Δn×10 ⁻⁵	4	5	3	2	3	1	1	3	2
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

40

【 0 0 7 8 】

【表 8】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
酸化テルビウム原料									
一次粒子サイズ(nm)	2,500	80	500	500	500	500	500	500	500
モル比(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物									
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	100	500	3,000	50	500	500	500	500	500
モル比(%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
焼結助剤									
種類	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	無し	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	無し	0.2	0.5	0.5	0.5
仮焼									
温度(°C)	400	400	400	400	400	400	400	300	1,100
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気	窒素	大気	大気
本焼成									
温度(°C)	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400	1,400
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
HIP									
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	98	98	98	98	98	98	98	98	98
アニール									
温度(°C)	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800
時間(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工									
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体									
一次粒子サイズ(μm)	50	2	40	1	2	10	0.5	2	10
透過率									
@600nm	58	56	59	58	60	61	55	58	57
@1,000nm	68	66	68	67	70	70	65	66	68
挿入損失									
(dB)	2.0	2.2	2.1	2.1	1.0	1.0	2.5	2.1	2.1
消光比									
(dB)	32	31	30	30	28	29	32	36	32
屈折率変化									
$\Delta n \times 10^{-5}$	4	4	6	6	7	3	6	6	7
焼結後の結晶構造									
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶 + 一部 単斜晶	立方晶 + 一部 単斜晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

40

【 0 0 7 9 】

【表 9】

	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
酸化テルビウム原料						
一次粒子サイズ(nm)	500	500	500	500	500	500
モル比(%)	60	60	60	60	60	60
希土類酸化物						
種類	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
一次粒子サイズ(nm)	500	500	500	500	500	500
モル比(%)	40	40	40	40	40	40
焼結助剤						
種類	HfO ₂	HfO ₂	HfO ₂	HfO ₂	HfO ₂	HfO ₂
添加量(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
仮焼						
温度(°C)	400	400	400	400	400	400
雰囲気	空気	空気	空気	空気	空気	空気
本焼成						
温度(°C)	1300	1,700	1,600	1,600	1,600	1,600
時間(hr)	4	4	4	4	4	4
雰囲気	真空	真空	酸素 1% + アルゴン	真空	真空	真空
HIP						
温度(°C)	1,600	1,600	1,600	1,300	1,900	1,800
時間(hr)	2	2	2	2	2	2
圧力媒体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
圧力(Mpa)	49	49	49	49	49	12
アニール						
温度(°C)	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800
時間(hr)	48	48	48	48	48	48
雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空	真空
加工						
外周加工	研削	研削	研削	研削	研削	研削
端面加工	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング	エッチング
焼結体						
一次粒子サイズ(μm)	0.4	120	8	0.5	200	10
透過率						
@600nm	58	62	56	57	62	58
@1,000nm	68	69	68	68	72	67
挿入損失						
(dB)	1.0	1.1	2.0	2.0	0.98	2
消光比						
(dB)	33	35	30	32	28	32
屈折率変化						
Δn×10 ⁻⁵	4	6	7	7	3	7
焼結後の結晶構造						
	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶

10

20

30

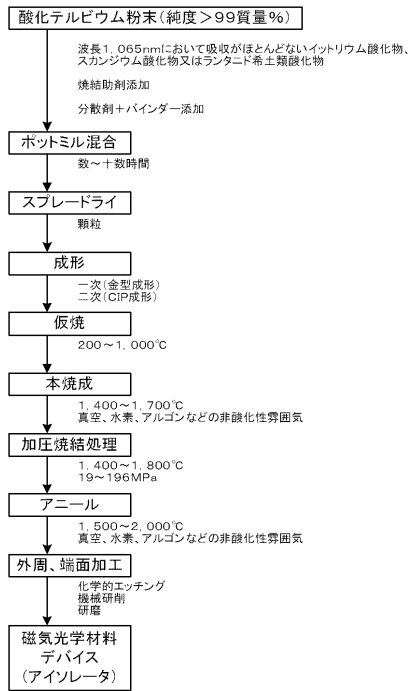
40

【符号の説明】

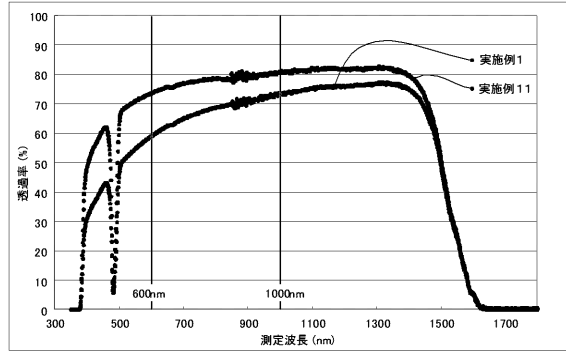
【 0 0 8 0 】

- 3 0 0 光アイソレータ
- 3 1 0 ファラデー回転子
- 3 1 2 光軸
- 3 2 0 偏光子
- 3 3 0 検光子
- 3 4 0 磁石
- 3 5 0 筐体

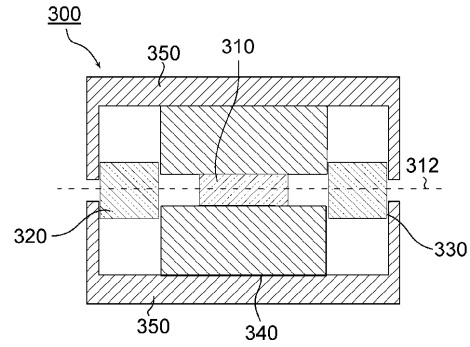
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 矢作 晃

群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

(72)発明者 池末 明生

愛知県名古屋市熱田区六野一丁目2番19号

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開2010-285299(JP,A)

特開平03-150270(JP,A)

特開2008-143726(JP,A)

特開2010-235388(JP,A)

特開2011-121837(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/50 - 35/505

C04B 35/64 - 35/65

G02B 27/28