



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G02B 5/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/07516 (43) 国際公開日 1993年4月15日(15.04.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01268 (22) 国際出願日 1992年10月1日(01. 10. 92) (30) 優先権データ 特願平3/255101 1991年10月2日(02. 10. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本セメント株式会社(NIHON CEMENT CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 日本セラテック (NIHON CERATEC CO., LTD.)(JP/JP) 〒981-31 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番 Miyagi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 岸 幸男(KISHI, Yukio)(JP/JP) 〒273 千葉県船橋市栄町1-4-6 コクト船橋ハイッ302号 Ohiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 奥山尚男, 外(OKUYAMA, Hisao et al.) 〒107 東京都港区赤坂3丁目2番3号 ニュー赤坂ビル7階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : CERAMIC MIRROR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (54) 発明の名称 セラミックミラー及びその製造方法 (57) Abstract A ceramic mirror having a surface flatness of less than 1 μm and/or a centerline average roughness of less than 1 nm measured by a laser interference method. A method of manufacturing ceramic mirrors, comprising the steps of forming titanium oxide powder having an average grain size of less than 1 μm and a purity of more than 99 %, and thereafter sintering the powder in the atmospheric air, an inert atmosphere, a vacuum atmosphere or a reducing atmosphere at a temperature of 1000-1300 °C.		

(57) 要約

表面平坦度 $1\ \mu\text{m}$ 以下および／または、レーザー干渉法による中心線平均粗さが $1\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とするセラミックスミラー、および平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下で純度 99% 以上の酸化チタン粉末を成形後、 $1000\sim1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の大気雰囲気、不活性雰囲気、真空雰囲気または還元雰囲気で焼結することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックスミラーの製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	NL	オランダ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NO	ノルウェー
BB	バルバドス	GB	イギリス	NZ	ニュージーランド
BE	ベルギー	GN	ギニア	PL	ポーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PT	ポルトガル
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RU	ロシア連邦
BR	ブラジル	IT	イタリア	SD	スーダン
CA	カナダ	JP	日本	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SK	スロヴァキア共和国
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SN	セネガル
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CI	コート・ジボアール	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CS	チェコスロヴァキア	MC	モナコ	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	MG	マダガスカル	US	米国
DE	ドイツ	ML	マリ	VN	ヴェトナム
DK	デンマーク	MN	モンゴル		
FI	フィンランド	MR	モーリタニア		
ES	スペイン	MW	マラウイ		

明 細 書

発 明 の 名 称

セラミックスミラー及びその製造方法

技 術 分 野

5 本発明は、レーザー装置用、X線装置用、カメラ用等精密光学機器等に使用されるセラミックスミラー及びその製造方法に関するものである。

背 景 技 術

10 精密光学機器等に使用されるミラーは、主としてガラスやルビー、サファイア等、単結晶セラミックスが使用されており、近年多結晶セラミックスとして、アルミナやS i Cが一部使用されてきている。

発 明 の 開 示

15 ガラスを用いたミラーは、強度が弱く割れやすいため、比較的厚く形成されており、そのためミラー全体が重くかつ大きくなるという問題点があった。また、多結晶アルミナやS i C等のセラミックス材料は、焼結体を研磨・ラップしたのちに使用されるが、そのセラミックス材料自体が有するポアがラップ面に残り、
20 表面平滑性や光学的特性等、十分満足するものが得られていなかった。

 本発明者は、これらの問題点を解決するため、高純度で微細な酸化チタン粉末を、比較的低温で焼結する

ことにより、ポアが少なくなり、表面平滑性に優れ、かつ、光の乱反射が少なく、光学的特性に優れているミラーが得られることを発見し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は表面平坦度 $1\ \mu\text{m}$ 以下および／または、レーザー干渉法による中心線平均粗さが $1\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とするセラミックスミラー、および、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下で純度 99% 以上の酸化チタン粉末を成形後、 $1000\sim1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の大気雰囲気、不活性雰囲気、真空雰囲気または還元雰囲気で焼結することを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックスミラーの製造方法にある。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、微細で高純度な酸化チタン粉末を原料として用い、通常焼結温度より低温で焼結することにより、十分な焼結密度に到達させながら、かつ粒成長を抑制してポアの粗大化を避けることにより、表面平滑性に優れた焼結体を得たものである。

上記手段によって優れた特性をもつセラミックスミラーが得られる理由については、理論的に解明されていないが、高純度、微細な酸化チタン粉末を低温焼結することにより、ポアを結晶粒内にとどめ（ゴースト化という）、粒界相への集積・成長を抑制したためと考えられる。

本発明でいう、通常焼成温度より低温とは、 $1000\sim1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では焼結自

体が進行しない。また、1300℃より高温では、粒成長が著しく、機械的強度の低下やポアの粒界相への移動・成長により、表面平滑性の低下や光の乱反射が多く、ミラーとしての光学的特性を満足するものが得られない。

酸化チタンとして99%以上でない場合ない場合、または平均粒径が1μmより粗い場合は、低温易焼結の性質が失われてしまい、1000～1300℃の温度域では、十分な焼結密度が得られない。

したがって、酸化チタン粉末の純度は99%以上、望ましくは99.8%以上また、平均粒径は1μm以下望ましくは0.5μm以下がよい。

この酸化チタン粉末を、製品形状によりCIP（冷間静水圧プレス処理）、メカプレス、ドクターブレード、押出し成形法等の方法で成形する。いずれの成形法の場合もそれぞれの成形法に適した有機バインダー類を成形助剤として用いる。こうして得られた成形体を前述した最適焼成温度の1000～1300℃で、大気中、真空中、N₂、Ar、H₂等の雰囲気中で焼結する。また、より表面平滑性が要求される場合は、50kg/cm²以上の圧力でホットプレス焼結する。そして、さらに、これら焼結体を500kg/cm²以上の圧力でHIP処理する。

こうして得られたTiO₂焼結体を、平面研削、ラップ加工等の機械加工を施してレーザー装置、X線装

置カメラ等の精密光学機器等に使されるミラーにする。また、必要に応じて、高反射率の金属をコーティングし、精密光学機器用ミラーとする。

5 これらのセラミックスミラーは、その表面が表面平坦度 $1\ \mu\text{m}$ 以下および／または中心線平均粗さ $1\ \text{nm}$ 以下、さらに色彩計による入射光に対する乱反射量が 5% 以下である。特性値が上記数値以上であると、光の乱反射が多くミラーとして光学的特性が不十分である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例 1 ～ 4 および比較例 5 ～ 8 を示す。

(実施例 1)

15 平均粒径 $0.25\ \mu\text{m}$ 、純度 99.8% の酸化チタン粉末（石原産業、CR-E L（商品名））に成形助剤としてポリビニルアルコール（PVA） 2% を添加し、乳鉢で混合し、乾燥後フルイで整粒した。

20 圧力 $1000\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で CIP 成形後、大気中 1200°C で常圧焼結した。得られた焼結体をラップ研磨後、表面平坦度、乱反射量を測定し、結果を表 1 に示した。

	試料 No.	TiO ₂ 粉末		焼 結 条 件	表 面 平 坦 度 (μ m)	中 心 線 平 粗 均 さ (nm)	乱 反 射 量 (%)
		純 度 (%)	平 均 粒 径 (μ m)				
実 施 例	①	99.8	0.25	1200℃、大気 中で常圧焼結	0.9	0.8	4
	②	"	"	1100℃、Ar 中で常圧焼結	0.8	0.7	3
	③	"	"	1000℃、N ₂ 中 でホットプレス焼結	0.4	0.5	2
	④	"	"	1200℃、大気 中焼結後、Ar 中1000℃、1800 kg/cm ² HIP	0.2	0.3	1
比 較 例	⑤	96.0	0.25	1200℃、大気 中で常圧焼結	1.8	3.2	10
	⑥	"	"	試料 5 を、 大気中1000℃ で焼結、1800 kg/cm ² HIP	1.4	2.7	8
	⑦	99.5	1.5	1200℃、大気 中で常圧焼結	2.4	6.5	15
	⑧	"	"	試料 7 を、 1000℃で焼結、 1800kg/cm ² HIP	2.0	4.1	13

(実施例 2)

実施例 1 の酸化チタン粉末を使用し、成形後、Ar 雰囲気中 1100℃で焼結した。ラップ研磨後の焼結体特性を表 1 の②に示した。

5 (実施例 3)

実施例 1 の酸化チタン粉末を使用し、N₂ 雰囲気中 1000℃で、200 kg/cm² の圧力でホットプレス焼結した。ラップ研磨後の焼結体特性を表 - 1 に示した。

10 (実施例 4)

実施例 1 で得られた焼結体を Ar 雰囲気中、1000℃で、1800 kg/cm² の圧力でHIP処理を行った。得られた焼結体のラップ研磨後の焼結体特性を表 - 1 に示した。

15 (比較例 5)

平均粒径 0.25 μm、純度 96.0% の酸化チタン粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして試料 No. 5 を得た。研磨後の焼結体特性を表 - 1 に示す。

(比較例 6)

20 試料 No. 5 を成形後大気中 1000℃で常圧焼結し、実施例 4 の条件下でHIP処理して試料 No. 6 を得た。研磨後の焼結体特性を表 - 1 に示す。

(比較例 7)

25 平均粒径 1.5 μm、純度 99.5% の酸化チタン粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして試料 No.

7を得た。研磨後の焼結体特性を表-1に示す。

(比較例8)

試料No. 7を大気中1000℃で常圧焼結し、実施例4の条件下でHIP処理して試料No. 8を得た。

5 研磨後の焼結体特性を表-1に示す。

産業上の利用可能性

以上述べたように、高純度、微細な酸化チタン粉末を、通常の焼結温度より低温で焼結することにより、ポアをゴースト化することができ、レーザー装置、X線装置、カメラ等精密光学機器用ミラーに使用可能な、
10 表面平滑性、光学的特性に優れた酸化チタン焼結体を得ることができた。

請求の範囲

1. 表面平坦度 $1\ \mu\text{m}$ 以下および／または、レーザー干渉法による中心線平均粗さが $1\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とするセラミックスミラー。
- 5 2. 色彩計で投光角度 $0\sim 90^\circ$ のとき、入射光に対する乱反射量が 5% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックスミラー。
3. 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下で純度 99% 以上の酸化チタン粉末を成形後、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ の大気雰囲気、
10 不活性雰囲気、真空雰囲気または還元雰囲気で焼結することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックスミラーの製造方法。
4. 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下で純度 99% 以上の酸化チタン粉末を、 $50\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力下、 1000
15 $\sim 1300^\circ\text{C}$ でホットプレス焼結することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックスミラーの製造方法。
5. 請求項 3 又は 4 に記載の方法で得られた焼結体を、
800 $\sim 1500^\circ\text{C}$ 、 $500\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力
20 下で HIP 処理することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックスミラーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01268

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ G02B5/08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G02B5/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho - 1992 Kokai Jitsuyo Shinan Koho - 1992		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, B2, 58-33099 (Nippon Hatsujo K.K.), July 18, 1983 (18. 07. 83), (Family: none)	1-5
A	JP, B2, 58-33101 (Yokohama Kiko K.K.), July 18, 1983 (18. 07. 83), (Family: none)	1-5
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
December 2, 1992 (02. 12. 92)	December 22, 1992 (22. 12. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

國際出願番号PCT/JP9 2 / 0 1 2 6 8

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)		Int. Cl. ⁵ G 0 2 B 5 / 0 8	
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
I P C	G 0 2 B 5 / 0 8		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		- 1 9 9 2 年	
日本国公開実用新案公報		- 1 9 9 2 年	
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	JP, B2, 58-33099 (日本発条株式会社), 18. 7月. 1983 (18. 07. 83), (ファミリーなし)		1 - 5
A	JP, B2, 58-33101 (横浜機工株式会社), 18. 7月. 1983 (18. 07. 83), (ファミリーなし)		1 - 5
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 0 2 . 1 2 . 9 2		国際調査報告の発送日 22.12.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 小 沢 和 英 ㊞	