

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-206934

(P2012-206934A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C O 4 B 35/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B 35/50	2 H 1 9 9
<b>G O 2 B 27/28</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 2 B 27/28	A

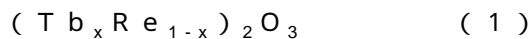
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2012-58146 (P2012-58146)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成24年3月15日 (2012.3.15)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2011-57783 (P2011-57783)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(32) 優先日	平成23年3月16日 (2011.3.16)	(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	島田 忠克 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 Fターム(参考) 2H199 AA72 AA90

(54) 【発明の名称】 セラミックス磁気光学材料及びその選定方法

(57) 【要約】

【解決手段】 下記式(1)



(式中、Reはスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも1つの元素を示し、 $0.4 \leq x \leq 1.0$ である。)

で示される酸化物を主成分とする酸化物セラミックスからなり、25℃における上記酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と主相の屈折率との差が0.004以下であることを特徴とするセラミックス磁気光学材料。

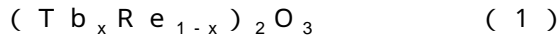
【効果】本発明によれば、偏光状態が良好で、消光比の大きい、光アイソレータファラデー回転子用等のセラミックス磁気光学材料を確実に提供することができ、加工機用ファイバーレーザに使用する光アイソレータの小型化を提供することができる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 ( 1 )



(式中、Re はスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも 1 つの元素を示し、 $0.4 \leq x \leq 1.0$  である。)

で示される酸化物を主成分とする酸化物セラミックスより、25 における上記酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と主相の屈折率との差が 0.004 以下である酸化物セラミックスを選定することを特徴とする消光比の大きいセラミックス磁気光学材料の選定方法。

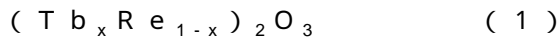
10

## 【請求項 2】

セラミックス磁気光学材料が光アイソレータファラデー回転子用である請求項 1 記載の選定方法。

## 【請求項 3】

下記式 ( 1 )



(式中、Re はスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも 1 つの元素を示し、 $0.4 \leq x \leq 1.0$  である。)

で示される酸化物を主成分とする酸化物セラミックスからなり、25 における上記酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と主相の屈折率との差が 0.004 以下であることを特徴とするセラミックス磁気光学材料。

20

## 【請求項 4】

光アイソレータファラデー回転子用である請求項 3 記載のセラミックス磁気光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光アイソレータ等の磁気光学デバイス（例えば、ファラデー回転子）を構成するのに用いられるセラミックス磁気光学材料及びその選定方法に関するものである。

30

## 【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。

## 【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。

40

## 【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

50

となり、戻り光は、偏光子を透過できなくなる。

【0005】

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必要である。

【0006】

また、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。

【0007】

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、出射光を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、大きいことが望ましいが、一般的には、30 dB以上が求められている。

【0008】

特開2010-285299号公報(特許文献1)においては、ベルデー定数の大きな素材として、 $(Tb_xRe_{1-x})_2O_3 : 0.4 \times 1.0$ 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。

【0009】

透明酸化物セラミックスは、酸化物単結晶に比較し、反応温度が低く抑えられるため、単純な設備で大量生産を行うことができ、安価になるため、工業的に有望である。

【0010】

例えば、特許第4033451号公報(特許文献2)において、一般式  $R_2O_3$  ( $R$ は希土類元素) 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旨記載されている。

【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。更に、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。

【0012】

一方、焼結助剤を加えて熱処理を長時間行うと粒界に焼結助剤等の偏析が生じて、ある場合には、結晶粒子の主相の屈折率と粒界の屈折率に差が生じていた。

【0013】

このように、主相と粒界の屈折率に差が生じている場合は、透過した光の偏光状態が変化し、具体的には消光比が小さくなり、これを用いて製造した光アイソレータの光分離度が劣化するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2010-285299号公報

【特許文献2】特許第4033451号公報

【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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、偏光状態が良好で、消光比の大きいセラミックス磁気光学材料及びその選定方法を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ベルデー定数が大きく常磁性元素である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、ユウロピウム、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）酸化物を主成分とし、これに焼結助剤を一又は複数加えて混合し、成形し、仮焼した後に、真空下で焼結し、更にHIP処理後アニール処理してセラミックスを製造する際の各工程の時間、温度、雰囲気等の条件を様々変え、得られたセラミックスの粒子主相と粒界の屈折率差と消光比の関係を調べた結果、屈折率差が0.004より小さければ、粒界への焼結助剤等の偏析も少なく、非常に均質であり、消光比が優れた材料を得られる点を見出し、本発明をなすに至った。

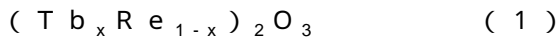
10

## 【0017】

従って、本発明は、下記に示すセラミックス磁気光学材料及びその選定方法を提供する。

## 〔1〕

下記式(1)



(式中、Reはスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも1つの元素を示し、0.4 ≤ x ≤ 1.0である。)

20

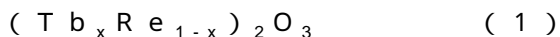
で示される酸化物を主成分とする酸化物セラミックスより、25℃における上記酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と主相の屈折率との差が0.004以下である酸化物セラミックスを選定することを特徴とする消光比の大きいセラミックス磁気光学材料の選定方法。

## 〔2〕

セラミックス磁気光学材料が光アイソレータファラデー回転子用である〔1〕記載の選定方法。

## 〔3〕

下記式(1)



(式中、Reはスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも1つの元素を示し、0.4 ≤ x ≤ 1.0である。)

30

で示される酸化物を主成分とする酸化物セラミックスからなり、25℃における上記酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と主相の屈折率との差が0.004以下であることを特徴とするセラミックス磁気光学材料。

## 〔4〕

光アイソレータファラデー回転子用である〔3〕記載のセラミックス磁気光学材料。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によれば、偏光状態が良好で、消光比の大きい、光アイソレータファラデー回転子用等のセラミックス磁気光学材料を確実に提供することができ、加工機用ファイバレーザに使用する光アイソレータの小型化を提供することが可能になったものである。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0019】

【図1】粒界及び主相の屈折率測定装置の説明図である。

【図2】位置情報と反射光強度との関係の一例を示す説明図である。

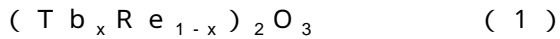
【図3】屈折率差と消光比との関係を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0020】

50

本発明に係る光アイソレータファラデー回転子用セラミックス磁気光学素子は、  
下記式(1)



(式中、Reはスカンジウム、イットリウム、ランタン、ユウロピウム、ガドリニウム、  
イッテルビウム、ホルミウム、ルテチウムより選ばれる少なくとも1つの元素を示し、  
0.4 ≤ x ≤ 1.0である。)

で示される酸化物を主成分とし、好ましくは波長1.065 μmでのベルデー定数が0.18 min/Oe・cm以上である酸化物セラミックスからなり、25 °Cにおける該酸化物セラミックス結晶の粒界の屈折率と結晶主相の屈折率との差が0.004以下であり、  
好ましくは消光比25 dB以上、より好ましくは30 dB以上、特に35 dB以上である  
10

ことを特徴とする。  
上記式(1)において、xは0.4以上であればよいが、好ましくは0.5~0.9、  
更に好ましくは0.5~0.7である。Reは上記元素であるが、特にY、Gdが好ましい。

#### 【0021】

この場合、酸化物セラミックスは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウム等の  
酸化物、フッ化物又は窒化物等の焼結助剤を含み、また必要により式(1)の酸化物1  
00質量部に対し酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等のアルカリ土  
類金属の酸化物を0.0001~0.01質量部含有することができる。

#### 【0022】

上記酸化物セラミックスは、基本的には特開2010-285299号公報に記載の方法  
を採用することができる。従来用いられている一般的な方法で、ベルデー定数が大きく常  
磁性元素である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  
ウロピウム、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  
分として、焼結助剤として、例えば特開平5-330913号公報等で開示されている焼  
結助剤、特にチタン、ジルコニウム、ハフニウム、カルシウム等の酸化物、フッ化物又は  
窒化物等の焼結助剤を一又は複数加えて混合し、成形し、仮焼した後に、真空下で焼結し  
、更にHIP処理し、製造することができる。

#### 【0023】

この場合、本発明においては、得られた酸化物セラミックスのうちで該酸化物セラミッ  
クスの結晶粒界の屈折率と結晶主相の屈折率との差が0.004以下のものを均質性が高く、  
消光比が大きいものとして選定採取する。  
30

#### 【0024】

主相と粒界の屈折率差の測定は、反射光強度が屈折率により変化することから、図1に  
示す次の方法で求められる。

測定するセラミックス(被測定物)1の端面を鏡面研磨し、これを移動するステージ2  
に設置する。この移動ステージ2は、モータ3に取り付けられたボールねじ4に取り付け  
られ、移動可能になっている。なお、5は基台である。

そして、上記被測定物1には、光源6からの測定光を斜め上方から照射する。測定光は  
ビームエキスパンダ7で拡大した後、ミラー8で反射させ、対物レンズ9で被測定物1に  
照射することにより微小領域の測定が可能になる。また、測定波長は短いほどより微小領  
域の測定が可能になる。そして、反射した光を受光器(パワーメータ)10で受けて強度  
を検知する。  
40

#### 【0025】

被測定物を移動しながら、検知器で得られる信号を観察すると、粒界において屈折率が  
変化した場合、受光器の信号が変化する。被測定物と空気の界面での反射率Rは、被測定  
物の屈折率をnとすると、 $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ で表される。

よって、受光器の信号の変化量から屈折率を求めることができる。

なお、図2は、モータからの位置情報とパワーメータからの反射光強度との関係の一例  
を示す。  
50

## 【 0 0 2 6 】

測定光学系により、屈折率の変化量と受光器の信号の変化量の関係は変わるので、既知の屈折率の材料を貼り合せて、その貼り合せ面と垂直に鏡面研磨し、このサンプルを測定することにより、両者の関係を校正することができる。

## 【 0 0 2 7 】

また、屈折率差は、被測定物を薄片にして顕微鏡観察することにより目視でも定性的に評価できる。

## 【 0 0 2 8 】

別途、上記の反射光により屈折率差を測定した標準サンプルと被想定物を目視で比較することによって、おおよそ評価が可能になる。

10

## 【実施例】

## 【 0 0 2 9 】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

種々粒子サイズの酸化テルビウム粉末と $Y_2O_3$ 又は $Gd_2O_3$ 粉末とを所用のモル比(40~70% : 60~30%)の割合で使用し、これに焼結助剤として $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 又は $TiO_2$ を0.5質量%で添加し、更に分散剤及びバインダーとしての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 $\mu m$ 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400~1,000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、必要によりアニール処理することにより、15種類のセラミックス(サイズ:直径6mm、長さ10mm)を得た。得られたセラミックスに対し、その粒界の屈折率と主相の屈折率との屈折率差及び消光比を測定した。結果を図3に示す。

20

なお、屈折率は、上述した方法に従い、屈折率計として「エリプソメータ」を用いて、25における、プリユスター角を測定し、屈折率を求めた。また、消光比の評価は、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、出射光を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。

30

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

結果を図3に示す。

## 【 0 0 3 0 】

屈折率差0.004以下にすることによって、消光比30dB以上となり、屈折率差が小さくなるほど、消光比は向上することが認められる。

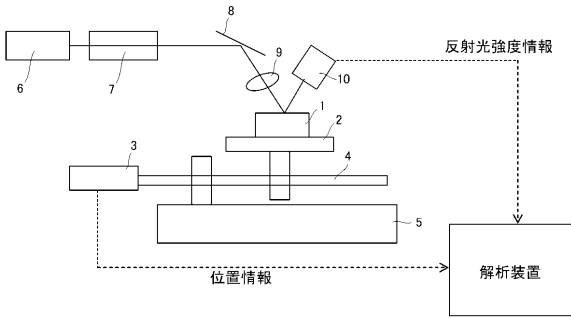
## 【符号の説明】

## 【 0 0 3 1 】

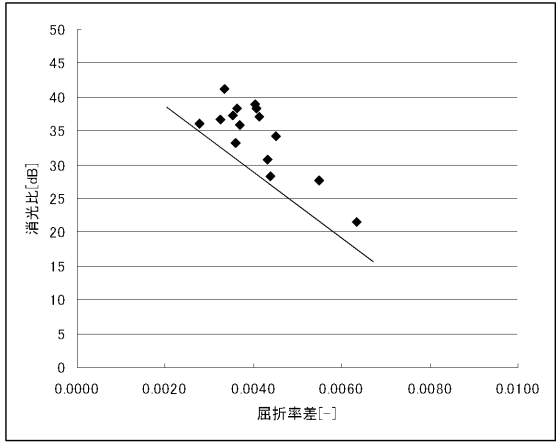
- 1 セラミックス(被測定物)
- 2 移動ステージ
- 3 モータ
- 4 ボールねじ
- 5 基台
- 6 光源
- 7 ビームエキスパンダ
- 8 ミラー
- 9 対物レンズ
- 10 受光器

40

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

