

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/073712

発行日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(43) 国際公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/00 (2006.01)	C04B 35/00 H	4G030
C04B 35/447 (2006.01)	C04B 35/00 S	4G052
C04B 35/50 (2006.01)	C04B 35/50	5F172
H01S 3/16 (2006.01)	H01S 3/16	
B28B 1/26 (2006.01)	B28B 1/26 102	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2010-543918 (P2010-543918)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2009/007279
 (22) 国際出願日 平成21年12月25日(2009.12.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-329934 (P2008-329934)
 (32) 優先日 平成20年12月25日(2008.12.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 504261077
 大学共同利用機関法人自然科学研究機構
 東京都三鷹市大沢二丁目2番1号
 (71) 出願人 598014814
 株式会社コンボン研究所
 愛知県名古屋市西区則武新町四丁目1番3
 5号
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 平等 拓範
 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38 大学
 共同利用機関法人自然科学研究機構 分子
 科学研究所内

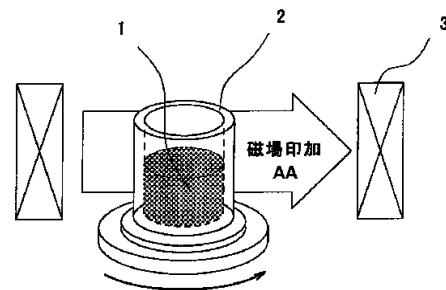
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透光性多結晶材料及びその製造方法

(57) 【要約】

透光性多結晶材料を製造するにあたっては、希土類元素が添加された光学的に異方性の単結晶粒子を含む原料粉末を、溶液中に懸濁してなる懸濁液(スラリー1)を準備する。磁場空間でスリップキャストを行うことにより、懸濁液から成形体を得る。このとき、単結晶粒子が所定の磁気異方性を発揮するように温度制御しつつ、単結晶粒子における磁化容易軸の方向に応じて静磁場及び回転磁場のうちの一方を選択して印加する。成形体を焼成して、結晶方位が制御された多結晶構造を有する透光性多結晶材料を得る。この焼成工程では、成形体を1600~1900Kの温度で一次焼結を施してから、一次焼結体を1600~1900Kの温度で熱間等方加圧焼結(HIP処理)する。

【図4】



AA - Magnetic field application

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類元素を含む複数の光学的に異方性の単結晶粒子を成形、焼成して得られた透光性の多結晶体よりなり、各該単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った多結晶構造を有することを特徴とする透光性多結晶材料。

【請求項 2】

前記単結晶粒子がアパタイト系化合物又はバナデート系化合物よりなる請求項 1 に記載の透光性多結晶材料。

【請求項 3】

前記アパタイト系化合物が $A_5(O_4)_3X_2$ (: Ca 又は Sr、 : P 又は V、 : OH 又は F) の化学式で示されるフッ素アパタイト、水酸アパタイト又はバナジウムアパタイトである請求項 2 に記載の透光性多結晶材料。

10

【請求項 4】

前記バナデート系化合物が YVO_4 の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、 $GdVO_4$ の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデート及び $LuVO_4$ の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートよりなる群から選ばれる一種である請求項 2 に記載の透光性多結晶材料。

【請求項 5】

前記希土類元素が、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホロミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) よりなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の透光性多結晶材料。

20

【請求項 6】

光学材料に用いられる請求項 1 に記載の透光性多結晶材料。

【請求項 7】

希土類元素が添加された光学的に異方性の単結晶粒子を含む原料粉末を溶液中に分散させて、懸濁液を準備する準備工程と、

磁場空間でスリップキャストを行うことにより、前記懸濁液から成形体を得る成形工程と、

30

前記成形体を焼成して、結晶方位が制御された多結晶構造を有する透光性の多結晶体よりなる透光性多結晶材料を得る焼成工程と、を備え、

前記成形工程で、前記単結晶粒子が所定の磁気異方性を発揮するように温度制御しつつ、該単結晶粒子における磁化容易軸の方向に応じて静磁場及び回転磁場のうちの一方を選択して印加し、

前記焼成工程で、前記成形体を 1600 ~ 1900 K の温度で一次焼結して一次焼結体を得る一次焼結工程と、該一次焼結体を 1600 ~ 1900 K の温度で熱間等方加圧焼結する二次焼結工程とを順に実施することを特徴とする透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項 8】

前記単結晶粒子がアパタイト系化合物又はバナデート系化合物よりなる請求項 7 に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

40

【請求項 9】

前記成形工程で、前記単結晶粒子における磁化容易軸が c 軸である場合は静磁場を印加する請求項 7 に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項 10】

前記成形工程で、前記単結晶粒子における磁化容易軸が a 軸である場合は鉛直方向を回転軸とする回転磁場を印加する請求項 7 に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項 11】

前記単結晶粒子がアパタイト系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がセリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム

50

(Dy)及びホロミウム(Ho)よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合、又は

前記単結晶粒子がバナデート系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がプロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)及びイッテルビウム(Yb)よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合であって、

前記成形工程で静磁場を印加する請求項9に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項12】

前記単結晶粒子がアパタイト系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がプロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)及びイッテルビウム(Yb)よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合、又は

前記単結晶粒子がバナデート系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がセリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)及びホロミウム(Ho)よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合であって、

前記成形工程で回転磁場を印加する請求項10に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項13】

前記アパタイト系化合物が $A_5(O_4)_3X_2$ (A:Ca又はSr、X:P又はV、X:OH又はF)の化学式で示されるフッ素アパタイト、水酸アパタイト又はバナジウムアパタイトである請求項8に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項14】

前記バナデート系化合物が YVO_4 の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、 $GdVO_4$ の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデート及び $LuVO_4$ の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートよりなる群から選ばれる一種である請求項8に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【請求項15】

前記成形工程で印加する磁場の強度が1T(テスラ)以上であり、該成形工程で前記単結晶粒子の結晶温度が300K以下となるように温度制御する請求項7に記載の透光性多結晶材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は透光性多結晶材料及びその製造方法に関する。本発明に係る透光性多結晶材料は、例えば、レーザー装置、光計測や光通信素子等に用いられる光学材料に好適に利用することができる。

【背景技術】

【0002】

近年、レーザー媒質として多結晶材料を用いたセラミックスレーザーが注目されている。セラミックスレーザーにおけるレーザー媒質は、例えば、原料粉末を所定形状にプレス成形してから真空中で焼成することにより製造される(例えば、特許文献1、非特許文献1参照)。

【0003】

このセラミックスレーザーにおけるレーザー媒質には、光学的に等方性の材料が用いられている。そして、光学的等方性材料としては、結晶構造が立方晶系のYAG多結晶が主に用いられている。この光学的等方性材料である立方晶系のYAG多結晶は、全ての方向に対して同じ屈折率を示す。このため、YAG単結晶と同様、レーザー媒質として有効に機能する。

【0004】

また、YAGの他に、 Y_2O_3 や Sc_2O_3 等の立方晶系の多結晶がレーザー媒質に用いられている。

【0005】

10

20

30

40

50

このように従来のセラミックスレーザーにおけるレーザー媒質としては、専ら立方晶系の多結晶体が研究開発され実用化に至っている。これは、多結晶体は多数の微小な単結晶粒子により構成されているところ、屈折率に結晶方位依存性を有する光学的に異方性の単結晶粒子を普通に成形、焼結しても、レーザー媒質として不適な光散乱の大きい多結晶体しかできないためである。

【0006】

一方、アパタイト系結晶（FAP、SFAP、SVAP等）やバナデート系結晶（YVO₄等）等は、固体レーザーにおける発振効率を高めることができるので、利得媒体として有用である。しかし、アパタイト系結晶は六方晶系に属し、またバナデート系結晶は正方晶系に属する。すなわち、アパタイト系結晶やバナデート系結晶（YVO₄等）等は光学的に異方性の材料である。このため、これらの光学的異方性材料は利得媒体として極めて有用であるにもかかわらず、レーザー媒質として用いる場合、必然的に単結晶材料を選択することになる。

10

【0007】

しかし、単結晶材料は一般にチョコラルスキー（CZ）法等の単結晶育成により製造されているが、この単結晶育成においては作製可能な試料の大きさや形状に厳しい制約がある上、育成に時間を要するためプロセスに課題がある。

【0008】

これに対し、多結晶材料の作製手法である焼結により異方性媒体の作製が可能となれば、高強度レーザーの実現のために必要とされながらも単結晶では作製不能である大型バナデート媒質又は大型アパタイト媒質の作製が比較的容易になるなど、レーザー技術のさらなる発展に大きく貢献することができる。

20

【特許文献1】特開平5-235462号公報

【非特許文献1】Annu.Rev. Mater. Res. 2006.36:397-429, "Progress in Ceramic Lasers", Akio Ikesue, Yan Lin Aung, Takunori Taira, Tomosumi Kamimura, Kunio Yoshida and Gary L. Messing

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、光学的に異方性の単結晶粒子を成形、焼成して得られる透光性を有する多結晶材料よりなる透光性多結晶材料を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

(1) 本発明の透光性多結晶材料は、希土類元素を含む複数の光学的に異方性の単結晶粒子を成形、焼成して得られた透光性の多結晶材料よりなり、各該単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った多結晶構造を有することを特徴とする。

【0011】

(2) 本発明の透光性多結晶材料において、好ましくは、前記単結晶粒子がアパタイト系化合物又はバナデート系化合物よりなる。

40

【0012】

(3) 本発明の透光性多結晶材料において、好ましくは、前記アパタイト系化合物が $A_5(O_4)_3$ (A: Ca又はSr、P又はV、OH又はF) の化学式で示されるフッ素アパタイト、水酸アパタイト又はバナジウムアパタイトである。

【0013】

(4) 本発明の透光性多結晶材料において、好ましくは、前記バナデート系化合物が YVO₄ の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、GdVO₄ の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデート及び LuVO₄ の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートよりなる群から選ばれる一種である。

【0014】

50

(5) 本発明の透光性多結晶材料において、好ましくは、前記希土類元素が、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホロミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【0015】

(6) 本発明の透光性多結晶材料は、好ましくは、光学材料に用いられる。

【0016】

(7) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法は、希土類元素が添加された光学的に異方性の単結晶粒子を含む原料粉末を溶液中に分散させて、懸濁液を準備する準備工程と、磁場空間でスリップキャストを行うことにより、前記懸濁液から成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼成して、結晶方位が制御された多結晶構造を有する透光性の多結晶体よりなる透光性多結晶材料を得る焼成工程と、を備え、前記成形工程で、前記単結晶粒子が所定の磁気異方性を発揮するように温度制御しつつ、該単結晶粒子における磁化容易軸の方向に応じて静磁場及び回転磁場のうちの一方を選択して印加し、前記焼成工程で、前記成形体を 1600 ~ 1900 K の温度で一次焼結して一次焼結体を得る一次焼結工程と、該一次焼結体を 1600 ~ 1900 K の温度で熱間等方加圧焼結する二次焼結工程とを順に実施することを特徴とする。

10

【0017】

一次焼結工程での加熱温度は 1700 ~ 1900 K であり、二次焼結工程での加熱温度は 1700 ~ 1900 K であることがさらに好ましい。

20

【0018】

(8) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記単結晶粒子がアパタイト系化合物又はバナデート系化合物よりなる。

【0019】

本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記希土類元素が、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホロミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。

30

【0020】

(9) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記成形工程で、前記単結晶粒子における磁化容易軸が c 軸である場合は静磁場を印加する。

【0021】

(10) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記成形工程で、前記単結晶粒子における磁化容易軸が a 軸である場合は回転軸と垂直方向の回転磁場を印加する。

【0022】

(11) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記単結晶粒子がアパタイト系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がセリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy) 及びホロミウム (Ho) よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合、又は前記単結晶粒子がバナデート系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がプロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) よりなる群から選ばれる少なくとも一種である場合であって、前記成形工程で静磁場を印加する。

40

【0023】

(12) 本発明の透光性多結晶材料の製造方法において、好ましくは、前記単結晶粒子がアパタイト系化合物よりなり、かつ前記希土類元素がプロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) 及びイッテルビウム (Yb) よりな

50

【0032】

準備工程では、希土類元素が添加された光学的に異方性の単結晶粒子を含む原料粉末を溶液中に分散させて、懸濁液を準備する。

【0033】

ここに、光学的に異方性の単結晶粒子とは、屈折率が結晶方位によって変化する単結晶粒子、すなわち屈折率に結晶方位依存性を有する単結晶粒子のことである。光学的に異方性の単結晶粒子としては、六方晶、三方晶及び正方晶のうちのいずれか一つの結晶構造を有するものを挙げるができる。

【0034】

六方晶の結晶構造を有する単結晶粒子として、好ましくは、アパタイト系化合物よりなる単結晶粒子、アルミナ系化合物よりなる単結晶粒子等を挙げるができる。また、正方晶の結晶構造を有する単結晶粒子として、好ましくは、バナデート系化合物よりなる単結晶粒子、イットリウムリチウムフロライド系化合物よりなる単結晶粒子等を挙げるができる。

10

【0035】

六方晶系のアパタイト系化合物よりなる単結晶粒子としては、例えば、 $\text{A}_3\text{B}_2(\text{C}_3\text{O}_4)_2$ (: Ca又はSr、 : P又はV、 : OH又はF) の化学式で示されるフッ素アパタイト、水酸アパタイト又はバナジウムアパタイトを挙げるができる。

【0036】

正方晶系のバナデート系化合物よりなる単結晶粒子としては、例えば、 YVO_4 の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、 GdVO_4 の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデートや LuVO_4 の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートを挙げるができる。

20

【0037】

希土類元素は、外殻電子により遮蔽された4f電子の寄与により固有の磁性特性を発現する。このため、光学的に異方性の単結晶粒子に希土類元素を添加することにより、結晶中の希土類イオンにより誘起される磁気異方性を駆動力とした結晶配向制御が可能になる。

【0038】

光学的に異方性の単結晶粒子に添加される希土類元素としては、例えば、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホロミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)やイッテルビウム(Yb)を挙げるができる。これらの希土類元素のうちの一つが単独で各単結晶粒子に含まれていてもよいし、あるいは複数種類の希土類元素が各単結晶粒子に含まれていてもよい。またこれらの希土類元素の中でも、特に固体レーザーにドーブする代表的な元素であるNd及びYbのうちの少なくとも一方が単結晶粒子に含まれていることが好ましい。なお、ガドリニウム(Gd)およびルテチウム(Lu)は基底状態の軌道角運動量の値が0でありスピン角運動量しか有さないため、結晶軸と磁化の方向が対応しない。ゆえにGdおよびLuの単独での添加は磁気異方性誘起増強効果を生じない。

30

40

【0039】

希土類元素が添加された単結晶粒子の準備方法は特に限定されず、例えば、予備混合や仮焼きによる固相反応、あるいは湿式合成法により、所定の酸化物粉末に希土類元素を均一分散させればよい。

【0040】

そして、例えば、希土類元素が添加された単結晶粒子としての酸化物粉末と、他の所定の酸化物粉末との混合粉末よりなる原料粉末を、水(溶媒)及び高分子系分散剤に添加することで、懸濁液を準備することができる。なお、溶媒及び分散剤の種類、並びに分散剤の添加濃度については、特に限定されず、原料粉末の状態に応じて適宜選択することができる。また、この懸濁液を準備する際、希土類元素が添加された単結晶粒子としての酸化

50

物粉末を複数種類用いてもよい。

【0041】

成形工程では、磁場空間でスリップキャストを行うことにより、前記懸濁液から成形体を得る。

【0042】

このときのスリップキャストの方法は特に限定されず、例えば、石膏製等の多孔性容器に前記懸濁液を注ぎ込み、重力方向に脱水して乾燥、成形すればよい。

【0043】

本実施形態の製造方法における成形工程では、このスリップキャストを磁場空間で行う。このとき印加する磁場の強度は、希土類元素が添加された単結晶粒子の磁気異方性の大きさに応じて適宜設定可能であるが、1 T（テスラ）以上であることが望ましく、1.4 T程度であることが特に望ましい。1.4 T程度の磁場強度であれば、汎用の電磁石装置により直径180 mm、ギャップ70 mm程度の範囲において均質な磁場を容易に発生させることができるため、大口径の透光性多結晶材料を容易に製造することが可能になるからである。また、本実施形態において印加磁場強度の上限は磁場発生装置の制約により15 Tであることがよい。希土類イオンの異方性により、1.4 Tという低磁場の印加によっても単結晶粒子を高度に配向させることが可能である。

10

【0044】

成形工程で印加する磁場の発生手段は、印加しようとする磁場強度に応じて適宜選定可能である。超伝導磁石や永久磁石を用いてもよいが、均質かつ広大な磁場空間を容易に得られることから電磁石を用いることが望ましい。

20

【0045】

磁場印加の具体的方法は、希土類元素が添加された単結晶粒子の磁化容易軸の方向により決められる。すなわち、希土類元素が添加された単結晶粒子における磁化容易軸がc軸である場合は静磁場を印加し、希土類元素が添加された単結晶粒子における磁化容易軸がa軸である場合は鉛直方向を軸とする回転磁場を印加する。

【0046】

回転磁場を印加する場合、磁場の回転速度は0.1 rpm ~ 100 rpmであることが好ましい。磁場の回転速度が0.1 rpm未満の場合には単結晶粒子の配向性が低下するおそれがあり、100 rpmを越える場合には、遠心力に起因する分散性の低下に伴い配向性が低下するおそれがある。

30

【0047】

具体的には、希土類元素としてセリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジム（Nd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）又はホロミウム（Ho）が添加されたアパタイト系化合物よりなる単結晶粒子（例えば、Nd : FAP (Ca₅(PO₄)₃F) においては、磁化容易軸がc軸になる。すなわち、磁化率の異方性が、 $a < c$ となる。このため、Ce、Pr、Nd、Tb、Dy又はHoが添加されたアパタイト系化合物よりなる単結晶粒子の場合、図1(a)に示されるように、c軸と印加磁場方向が平行となる方向に磁気トルクが生じるため、任意方向の静磁場を印加することで一軸的配向性が得られる。これにより、各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った成形体を得ることができる。

40

【0048】

同様に、希土類元素としてプロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）又はイッテルビウム（Yb）が添加されたバナデート系化合物よりなる単結晶粒子においては、磁化容易軸がc軸になり、磁化率の異方性が、 $a < c$ となる。このため、Pm、Sm、Er、Tm又はYbが添加されたバナデート系化合物よりなる単結晶粒子の場合、c軸と印加磁場方向が平行となる方向に磁気トルクが生じるため、任意方向の静磁場を印加することで一軸的配向性が得られる。これにより、各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った成形体を得ることができる。

【0049】

50

一方、希土類元素として P m、S m、E r、T m 又は Y b が添加されたアパタイト系化合物よりなる単結晶粒子（例えば、Y b : F A P (C a ₅ (P O ₄) ₃ F) においては、磁化容易軸が a 軸になる。すなわち、磁化率の異方性が、 $c < a$ となる。このため、P m、S m、E r、T m 又は Y b が添加されたアパタイト系化合物よりなる単結晶粒子の場合、a 軸が磁場印加方向と平行に配向する。このとき、図 1 (b) に示されるように、c 軸は磁場と垂直な面内でトルクを受けず、任意の方向と成り得る。このため、磁場印加方向と垂直な方向を回転軸方向とする回転磁場を印加することにより、c 軸が一軸的に配向した成形体を得ることができる。すなわち、各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った成形体を得ることができる。

【 0 0 5 0 】

同様に、希土類元素として C e、P r、N d、T b、D y 又は H o が添加されたバナデート系化合物よりなる単結晶粒子においては、磁化容易軸が a 軸になり、磁化率の異方性が、 $c < a$ となる。このため、C e、P r、N d、T b、D y 又は H o が添加されたバナデート系化合物よりなる単結晶粒子の場合、a 軸が磁場印加方向と平行に配向し、c 軸は任意の方向と成り得るため、磁場印加方向と垂直な方向を回転軸方向とする回転磁場を印加することにより、c 軸が一軸的に配向した成形体を得ることができる。

【 0 0 5 1 】

なお、このような磁気特性と磁場印加方法との関係は、六方晶、三方晶又は正方晶のいずれの場合においても同じである。すなわち、単結晶粒子の結晶構造が六方晶、三方晶又は正方晶のいずれの場合であっても、希土類元素が添加された単結晶粒子の磁化容易軸方向に応じて所定の磁場印加方法を採用することにより、各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った成形体を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

ここに、単結晶粒子における磁化容易軸は、結晶構造、添加されている希土類元素のイオン種及び結晶温度に依存する。例えば、Y b が 1 . 8 a t . % 添加された Y V O ₄ 単結晶の磁気異方性の温度依存性を図 2 に示す。なお、図 2 において、印は 1 . 8 a t . % Y b : Y V O ₄ 単結晶における c 軸方向の磁化率を示し、印は 1 . 8 a t . % Y b : Y V O ₄ 単結晶における a 軸方向の磁化率を示す。

【 0 0 5 3 】

図 2 より明らかなように、結晶温度が低いほど希土類イオンによる磁気異方性誘起効果が大きいことがわかる。1 . 8 a t . % Y b : Y V O ₄ の場合、例えば結晶温度を 3 0 0 K から 2 0 0 K に低下させることにより磁気異方性の大きさは 1 . 8 5 倍となる。このように成形工程において懸濁液を冷却して結晶温度を低くすることは印加磁場強度を増加させることと等価の効果を有する。一方、成形工程における単結晶粒子の結晶温度が高すぎると、希土類イオンによる磁気異方性誘起効果が小さくなって、単結晶粒子における磁気異方性が小さくなり、結晶の配向制御に必要な印加磁場強度が高くなったり、あるいは結晶の配向制御自体が困難又は不可能になったりする。したがって、成形工程においては、希土類元素が添加された単結晶粒子が所定の磁気異方性を発揮するように温度制御する必要がある。かかる観点より、成形工程では、単結晶粒子の結晶温度が 3 0 0 K 以下となるように温度制御することが好ましく、単結晶粒子の結晶温度が 2 7 3 K 以下となるように温度制御することがより好ましい。

【 0 0 5 4 】

成形工程において、希土類元素が添加されたアパタイト系化合物又はバナデート系化合物よりなる単結晶粒子が磁場配向可能となるように懸濁液を温度制御すれば、1 T ~ 1 . 4 T の印加磁場強度で結晶方向を高度に一軸配向させることができる。なお、成形工程における単結晶粒子の結晶温度が低ければ低いほど、希土類イオンによる磁気異方性誘起効果が大きくなるため、結晶の配向制御に必要な印加磁場強度を低くできて好ましいが、低温環境下における粒子の分散性と成形性の観点より成形工程における単結晶粒子の結晶温度の下限は 1 8 0 K とすることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

焼成工程では、前記成形体を焼成して、結晶方位が制御された多結晶構造を有する透光性の多結晶体よりなる透光性多結晶材料を得る。すなわち、こうして得られた透光性多結晶材料では、多結晶構造を構成する各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃ったものとなる。焼成工程においては磁場を印加しなくても高い配向性を有する透明多結晶材料を得ることができる。

【0056】

この焼成工程では、一次焼結工程と、二次焼結工程とを順に実施する。

【0057】

一次焼結工程では、前記成形体を1600～1900Kの温度で一次焼結して一次焼結体を得る。一次焼結温度は1700～1900Kであることがよい。図3にフッ素アパタイト焼結体(Ca₅(PO₄)₃F₂)の相対密度を示す。相対密度とは、試料中の気孔がゼロであるときの密度(理論密度)に対する、実際の試料密度の比率(百分率)をいう。

10

【0058】

この焼結体の相対密度は1600K以上、好ましくは1700K以上の処理で飽和する。ゆえに一次焼結工程における処理温度が1600Kよりも低いと、一次焼結段階の緻密化が不十分となるため、二次焼結工程で得られる多結晶材料の透光性が低下する。一方、一次焼結温度が1900Kよりも高いと、異常粒成長により結晶粒が粗大化するため、二次焼結工程で得られる多結晶材料の機械的強度が低下する。この一次焼結工程における雰囲気、時間及び圧力は特に限定されないが、例えば雰囲気：大気、一次焼結時間：0.5～3時間程度の常圧焼結とすることができる。

20

【0059】

二次焼結工程では、一次焼結体を1600～1900Kの温度で熱間等方加圧焼結する。二次焼結での焼結温度は1700～1900Kであることがよい。二次焼結工程における二次焼結温度が一次焼結温度の下限である1700K未満、更には1600K未満の場合には、熱間等方加圧による緻密化が最適とならないため、得られる多結晶材料の透光性が低下する。一方、二次焼結温度が1900Kよりも高いと、結晶粒が粗大化するため、得られる多結晶材料の機械的強度が低下する。この二次焼結工程における雰囲気、時間及び圧力は特に限定されないが、例えば雰囲気：アルゴン、二次焼結時間：0.5～1時間程度、二次焼結圧力：100～200MPa程度とすることができる。

30

【0060】

こうして製造された本実施形態に係る透光性多結晶材料は、希土類元素を含む複数の光学的に異方性の単結晶粒子を成形、焼成して得られた透光性の多結晶体よりなり、各単結晶粒子の結晶方向が一方向に揃った多結晶構造を有する。

【0061】

ここに、透光性多結晶材料における透光性とは、吸収や散乱なしに光が多結晶体中を進むこと、すなわち光学的に透明であることを意味する。より具体的には、多結晶体の厚さ：0.8mm、光の波長：1000nmの透過率測定条件における直線透過率が50%以上である(好ましくは70%以上である)ことを意味する。直線透過率とは、透光性多結晶材料の厚み方向の光の透過率を示す。

40

【0062】

(実施例)

【0063】

以下の実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0064】

(実施例1)

【0065】

実施例1では、希土類元素としてNdを、異方性の単結晶粒子としてCa₅(PO₄)₃Fの化学式で示されるフルオロアパタイト(FAP)をそれぞれ用いて、透光性多結晶

50

材料としてのNd : FAPセラミックスを製造した。

【0066】

<準備工程>

【0067】

湿式法により作製した4 at. % Nd : FAP単結晶体を乳鉢にて粉碎し、平均粒子径約0.2 μmの4 at. % Nd : FAP単結晶粒子とした。この4 at. % Nd : FAP単結晶粒子3 gに、水3 mL及び分散剤(アクアリック、日本触媒製)1 mLを添加することにより4 at. % Nd : FAP懸濁液よりなるスラリー1を作製した。

【0068】

<成形工程>

【0069】

図4に示すように、スラリー1を石膏モールド2に注ぎ、296 Kの温度にて、電磁石3を用いて1.4 Tの水平方向の磁場を印加しつつ、スラリー1を重力方向に脱水、成形した。

【0070】

ここに、4 at. % Nd : FAP単結晶体における磁化容易軸はc軸であるため、4 at. % Nd : FAP単結晶体にはc軸と印加磁場方向とが平行となる方向に磁気トルクが発生する。このため、実施例1における成形工程では、石膏モールド2を回転させることなく、水平方向の静磁場をスラリー1に印加することにより、4 at. % Nd : FAP単結晶体のc軸を印加磁場方向と平行な方向に一軸的に配向させた。

【0071】

その後、室温で72時間、自然乾燥させて、直径7 mm、厚さ10 mmの円柱状の成形体を得た。

【0072】

<焼成工程>

【0073】

得られた成形体を大気雰囲気下、加熱温度：1873 K、加熱時間：1時間の条件で焼成することにより一次焼結を行なった。得られた一次焼結体の相対密度は90%以上であった。

【0074】

さらに、得られた一次焼結体に対して、アルゴン雰囲気下、加熱温度：1873 K、加熱時間：1時間、圧力：196 MPaの条件で、カプセルフリーのHIP(Hot Isostatic Pressing：熱間等方加圧成形)処理を施して二次焼結を行い、実施例1のNd : FAPセラミックスを製造した。

【0075】

実施例1で得られたNd : FAPセラミックスを直径7 mm、厚さ0.8 mmに成形し、波長1000 nmの光における直線透過率を測定したところ77%となり、透光性を示した。

【0076】

(実施例2)

【0077】

本実施例では、希土類元素としてYbを、異方性の単結晶粒子として、実施例1と同様、Ca₅(PO₄)₃Fの化学式で示されるFAPをそれぞれ用いて、透光性多結晶材料としてのYb : FAPセラミックスを製造した。

【0078】

<準備工程>

【0079】

湿式法により作製した4 at. % Yb : FAP単結晶体を乳鉢にて粉碎し、平均粒子径約0.2 μmの4 at. % Yb : FAP単結晶粒子とした。この4 at. % Yb : FAP単結晶粒子3 gに、水3 mL及び分散剤(アクアリック：日本触媒製)1 mLを添加するこ

10

20

30

40

50

とにより 4 a t . % Y b : F A P 懸濁液 (スラリー) よりなるスラリー 1 を作製した。

【 0 0 8 0 】

< 成形工程 >

【 0 0 8 1 】

図 4 に示すように、スラリー 1 を石膏モールド 2 に注ぎ、296 K の温度にて、電磁石 3 を用いて 1 . 4 T の水平方向の磁場を印加しつつ、スラリー 1 を重力方向に脱水、成形した。

【 0 0 8 2 】

ここに、4 a t . % Y b : F A P 単結晶における磁化容易軸は a 軸であるため、4 a t . % Y b : F A P 単結晶には a 軸と印加磁場方向とが平行となる方向に磁気トルクが発生する。このとき、4 a t . % Y b : F A P 単結晶の c 軸は磁場と垂直な面内で磁気トルクを受けないため、4 a t . % Y b : F A P 単結晶の c 軸は任意の方向を向き得る。このため、実施例 2 における成形工程では、印加磁場方向の垂直方向である鉛直方向を回転軸として、石膏モールド 2 を 17 r p m で回転させて、水平方向の回転磁場をスラリー 1 に印加することにより、4 a t . % Y b : F A P 単結晶の c 軸を回転軸方向と平行な方向に一軸的に配向させた。

10

【 0 0 8 3 】

その後、室温で 72 時間、自然乾燥させて、直径 7 m m 、厚さ 10 m m の円柱状の成形体を得た。

【 0 0 8 4 】

< 焼成工程 >

【 0 0 8 5 】

得られた成形体を実施例 1 と同様に一次焼結するとともに H I P 処理を施して、実施例 2 の Y b : F A P セラミックスを得た。

【 0 0 8 6 】

この実施例 2 で得られた Y b : F A P セラミックスは光学的に透明であり、実施例 1 と同等の透光性を示した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 3)

【 0 0 8 8 】

実施例 1 の焼成工程において、一次焼結での加熱温度を 1773 K に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の N d : F A P セラミックスを製造した。なお、実施例 3 の焼成工程における一次焼結で得られた一次焼結体の相対密度は 90 % 以上であった。

30

【 0 0 8 9 】

この実施例 3 で得られた N d : F A P セラミックスは光学的に透明であり、実施例 1 と同等の透光性を示した。

【 0 0 9 0 】

(実施例 4)

【 0 0 9 1 】

実施例 2 の焼成工程において、一次焼結での加熱温度を 1773 K に変更すること以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 4 の Y b : F A P セラミックスを製造した。なお、実施例 4 の焼成工程における一次焼結で得られた一次焼結体の相対密度は 90 % 以上であった。

40

【 0 0 9 2 】

この実施例 4 で得られた Y b : F A P セラミックスは光学的に透明であり、実施例 1 と同等の透光性を示した。

【 0 0 9 3 】

(実施例 5)

【 0 0 9 4 】

50

実施例 1 の焼成工程において、一次焼結時の圧力を 1×10^{-4} Pa、加熱温度を 1643 K に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の Nd : FAP セラミックスを製造した。なお、実施例 5 の焼成工程における一次焼結で得られた一次焼結体の相対密度は 90 % 以上であった。

【0095】

この実施例 5 で得られた Nd : FAP セラミックスは光学的に透明であり、実施例 1 と同等の透光性を示した。

【0096】

(比較例 1)

【0097】

実施例 1 の焼成工程において、一次焼結での加熱温度を 1573 K に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の Nd : FAP セラミックスを製造した。なお、比較例 1 の焼成工程における一次焼結で得られた一次焼結体の相対密度は 90 % 以下であった。

【0098】

この比較例 1 で得られた Nd : FAP セラミックスは光学的に透明ではなく、透光性を示さなかった。

【0099】

(比較例 2)

【0100】

実施例 2 の焼成工程において、一次焼結での加熱温度を 1573 K に変更すること以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の Yb : FAP セラミックスを製造した。なお、比較例 2 の焼成工程における一次焼結で得られた一次焼結体の相対密度は 90 % 以下であった。

【0101】

この比較例 2 で得られた Yb : FAP セラミックスは光学的に透明ではなく、透光性を示さなかった。

【0102】

(比較例 3)

【0103】

実施例 1 の焼成工程において、二次焼結 (HIP 処理) での加熱温度を 1273 K に変更すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の Nd : FAP セラミックスを製造した。

【0104】

この比較例 3 で得られた Nd : FAP セラミックスは光学的に透明ではなく、透光性を示さなかった。

【0105】

(比較例 4)

【0106】

実施例 2 の焼成工程において、二次焼結 (HIP 処理) での加熱温度を 1273 K に変更すること以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 4 の Yb : FAP セラミックスを製造した。

【0107】

この比較例 4 で得られた Yb : FAP セラミックスは光学的に透明ではなく、透光性を示さなかった。

【0108】

(結晶方位の評価)

【0109】

実施例 1 で得られた Nd : FAP セラミックス及び実施例 2 で得られた Yb : FAP セラミックス試料について、X 線回折装置 (「RINT2035」、株式会社リガク製) を

10

20

30

40

50

用いて結晶方位の評価を行った。

【0110】

その結果を図5に示す。なお、図5中、(A)は実施例1で得られたNd:FAPセラミックスについての評価結果、(B)は実施例2で得られたYb:FAPセラミックスについての評価結果、(C)は希土類元素が添加されていないFAP単結晶粉末についての評価結果、(D)は希土類元素が添加されていないFAP単結晶粉末のJCPDSカードデータをそれぞれ示す。

【0111】

図5に示される結果より、(A)の実施例1で得られたNd:FAPセラミックスについては、(001)面の相対強度が上昇しており、c軸配向していることが確認された。また、(B)の実施例2で得られたYb:FAPセラミックスについては、(hk0)面の相対強度が上昇しており、a軸を磁化容易軸とした結晶配向が観察された。

10

【0112】

したがって、1.4Tの磁場印加により、レーザー媒質として必要な高度で一軸的な配向性の付与が可能であることが確認できた。

【0113】

よって、異方性結晶を用いたレーザーセラミック媒体の作製が可能であることが実証された。

【0114】

(その他の実施例)

20

【0115】

なお、前記実施例1、3、5では、希土類元素としてNdを、異方性の単結晶粒子として $Ca_5(PO_4)_3F$ の化学式で示されるフルオロアパタイト(FAP)をそれぞれ用い、成形工程で静磁場を印加して、透光性多結晶材料としてのNd:FAPセラミックスを製造する例について説明した。しかし、実施例1、3、5において、希土類元素として、Ndの代わりに、Ce、Pr、Tb、Dy又はHoを用いてもよい。また、異方性の単結晶粒子として、 $Ca_5(PO_4)_3F$ の化学式で示されるフッ素アパタイト(FAP)の代わりに、 $Sr_5(PO_4)_3F$ 、 $Sr_5(VO_4)_3F$ 、 $Ca_5(VO_4)_3F$ 、 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、 $Sr_5(PO_4)_3OH$ 、 $Sr_5(VO_4)_3OH$ 又は $Ca_5(VO_4)_3OH$ を用いたりしてもよい。これらの場合にも、実施例1、3、5と同様、成形工程で静磁場を印加することで、透光性多結晶材料を製造することができる。

30

【0116】

同様に、前記実施例1、3、5において、希土類元素として、Ndの代わりに、Pm、Sm、Er、Tm又はYbを用いるとともに、異方性の単結晶粒子として、 $Ca_5(PO_4)_3F$ の化学式で示されるフッ素アパタイト(FAP)の代わりに、 YVO_4 の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、 $GdVO_4$ の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデート又は $LuVO_4$ の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートを用いてもよい。これらの場合にも、実施例1、3、5と同様、成形工程で静磁場を印加することで、透光性多結晶材料を製造することができる。

40

【0117】

また、前記実施例2、4では、希土類元素としてYbを、異方性の単結晶粒子として $Ca_5(PO_4)_3F$ の化学式で示されるフルオロアパタイト(FAP)をそれぞれ用い、成形工程で回転磁場を印加して、透光性多結晶材料としてのYb:FAPセラミックスを製造する例について説明した。しかし、実施例2、4において、希土類元素として、Ybの代わりに、Pm、Sm、Er又はTmを用いるとともに、異方性の単結晶粒子として、 $Ca_5(PO_4)_3F$ の化学式で示されるフッ素アパタイト(FAP)の代わりに、 $Sr_5(PO_4)_3F$ 、 $Sr_5(VO_4)_3F$ 、 $Ca_5(VO_4)_3F$ 、 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、 $Sr_5(PO_4)_3OH$ 、 $Sr_5(VO_4)_3OH$ 又は $Ca_5(VO_4)_3OH$ を用いてもよい。これらの場合にも、実施例2、4と同様、成形工程で回転磁場を印加することで、透光性多結晶材料を製造することができる。

50

【 0 1 1 8 】

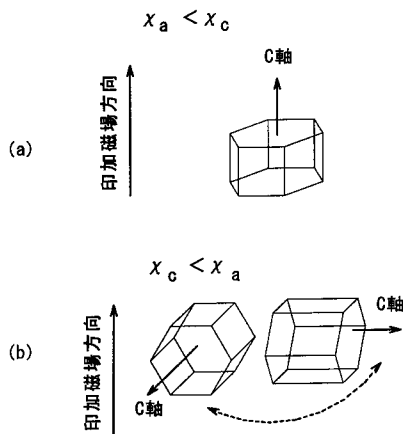
同様に、前記実施例 2、4 において、希土類元素として、Y b の代わりに、C e、P r、N d、T b、D y 又は H o を用いるとともに、異方性の単結晶粒子として、 $Ca_5(P O_4)_3 F$ の化学式で示されるフッ素アパタイト (F A P) の代わりに、 $Y V O_4$ の化学式で示されるイットリウムオルソバナデート、 $G d V O_4$ の化学式で示されるガドリニウムオルソバナデート又は $L u V O_4$ の化学式で示されるルテチウムオルソバナデートを用いてもよい。これらの場合にも、実施例 2、4 と同様、成形工程で回転磁場を印加することで、透光性多結晶材料を製造することができる。

【 産業上の利用可能性 】

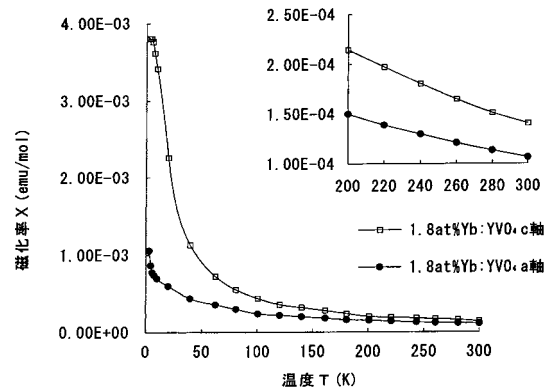
【 0 1 1 9 】

本実施形態に係る透光性多結晶材料は、好ましくは光学材料に用いられる。この光学材料としては、例えば、レーザー媒質、光学基板、窓、レンズ、プリズム、ビームスプリッタ、ファイバやスラブなどの導波路を挙げることができる。これらの光学材料のうちではレーザー媒質が特に好ましい。

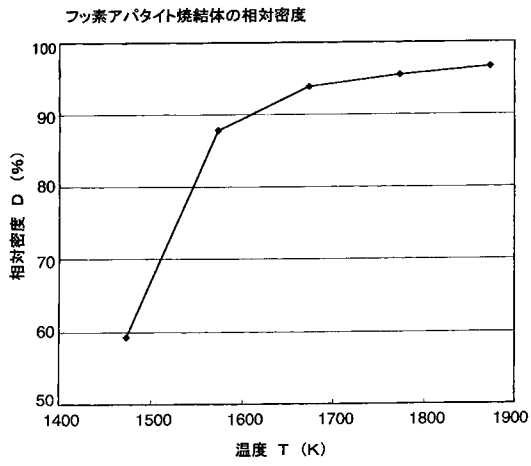
【 図 1 】



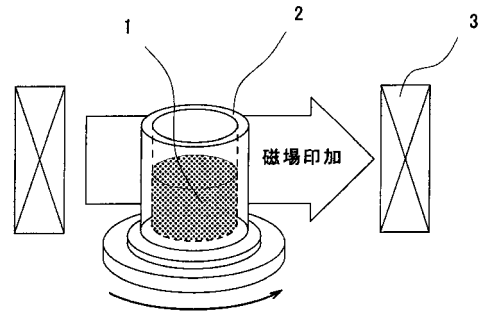
【 図 2 】



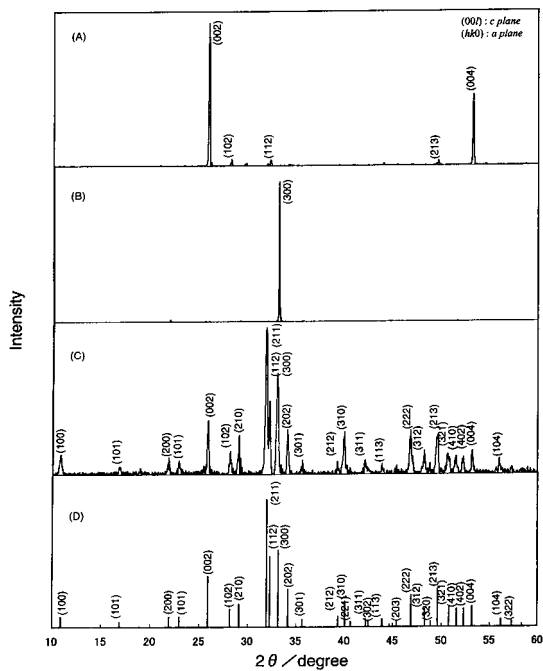
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



X線回折による配向度評価
 (A) 4%Yb:FAPセラミックス (B) 4%Nd:FAPセラミックス (C) FAP粉末
 (D) PDF 00-015-0876

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/00(2006.01)i, B28B1/00(2006.01)i, C04B35/447(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, C04B35/645(2006.01)i, C30B1/02(2006.01)i, C30B29/22(2006.01)i, H01S3/16(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B35/00, B28B1/00, C04B35/447, C04B35/50, C04B35/645, C30B1/02, C30B29/22, H01S3/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-336023 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 08 December 2005 (08.12.2005), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2002-193672 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 10 July 2002 (10.07.2002), entire text & US 2002/0045531 A1	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 08 April, 2010 (08.04.10)	Date of mailing of the international search report 20 April, 2010 (20.04.10)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/007279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jun AKIYAMA et al., "Kyojibachu Shiryo Kaiten Slip Casting ni yoru c-jiku Haiko HAp Bulk-tai no Sakusei", Journal of the Japan Institute of Metals, 2006, vol.70, no.5, pages 412 to 414	1-15
A	Koji INOUE et al., "Kyojiba Inka ni yoru Hydroxyapatite no Kessho Haiko", Current advances in materials and processes, 01 March 2002 (01.03.2002), vol.15, no.1, page 226	1-15
A	Topp, N.E. et al., Kidorui Genso no Kagaku, 3rd print, Kagaku-Dojin Publishing Co., Inc., 20 May 1980 (20.05.1980), pages 8 to 10	1-15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 0 7 2 7 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/00(2006.01)i, B28B1/00(2006.01)i, C04B35/447(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, C04B35/645(2006.01)i, C30B1/02(2006.01)i, C30B29/22(2006.01)i, H01S3/16(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/00, B28B1/00, C04B35/447, C04B35/50, C04B35/645, C30B1/02, C30B29/22, H01S3/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) JSTPlus/JST7580(JDreamII)			
C. 関連すると認められる文献			
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	関連する 請求項の番号	
A	JP 2005-336023 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-15	
A	JP 2002-193672 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2002. 07. 10, 全文 & US 2002/0045531 A1	1-15	
A	秋山順 他, 強磁場中試料回転スリップキャストニングによる c 軸 配向 H A p パルク体の作製, 日本金属学会誌, 2006, Vol. 70, No. 5, pp. 412-414	1-15	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「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		「T」国際出願日又は優先日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	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 08. 04. 2010		国際調査報告の発送日 20. 04. 2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 武石 卓	4 T 3767
		電話番号 03-3581-1101 内線	3465

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/007279
C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
A	井上幸治 他, 強磁場印加によるハイドロキシアパタイトの結晶配向, 材料とプロセス, 2002.03.01, Vol.15, No.1, pp.226	1-15
A	Topp, N.E. et al, 希土類元素の化学, 第3刷, (株)化学同人, 1980.05.20, 第8-10頁	1-15

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/645 (2006.01) C 0 4 B 35/64 3 0 2 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 秋山 順
 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 3 8 大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所内

(72)発明者 浅井 滋生
 愛知県名古屋市南区阿原町 2 3 - 1 独立行政法人科学技術振興機構 J S T イノベーションプラザ東海内

(72)発明者 原 邦彦
 愛知県名古屋市西区則武新町 4 丁目 1 番 3 5 号 株式会社コンボン研究所内

F ターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA11 AA12 AA14 AA19 AA41 AA58 BA15 CA02
 GA19 GA20 GA27 GA29
 4G052 CA03 CB12 CC02
 5F172 AE01 AE09 AE28 AF01 AF02 AF03 AF04 AF05 AF06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。