

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/071202 A1

(43) 国際公開日

2010年6月24日(24.06.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/062 (2006.01) C03B 25/00 (2006.01)
C03B 5/235 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071168
- (22) 国際出願日: 2009年12月18日(18.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-322885 2008年12月18日(18.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (Nippon Sheet Glass Company, Limited) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米澤茂樹 (YONEZAWA Shigeki) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 橋高重雄 (KITAKA Shigeo) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 坂口浩一 (SAGAGUCHI Koichi) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三

田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 余野建定 (YONO Kentei) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP). 依田真一 (YODA Shinichi) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: GLASS, AND GLASS PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: ガラス及びガラスの処理方法

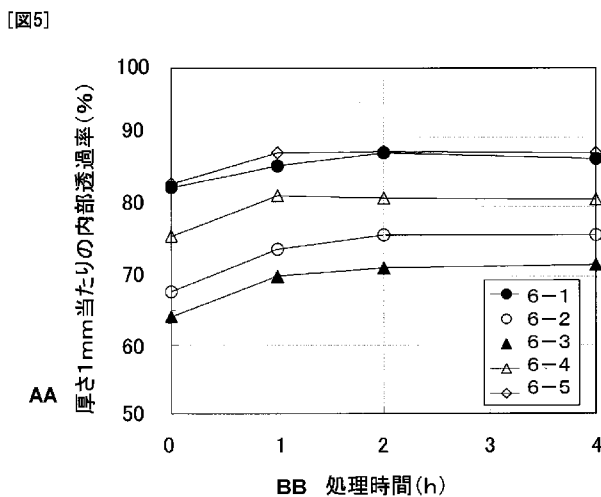


FIG. 5

AA INTERNAL TRANSMITTANCE PER 1 MM-THICKNESS (%)
BB TIME OF TREATMENT (h)

(57) Abstract: Disclosed is a glass comprising three components La_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 or four components La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and ZrO_2 , wherein the contents (mol%) of these components meet the requirements represented by the following formulae: $13.5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$, $57.5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$, $4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$, and $0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$. Also disclosed is a method for processing the glass, which comprises retaining the glass at a temperature ranging from ($T_g - 50^\circ\text{C}$) to T_g inclusive for 10 to 120 minutes inclusive, wherein T_g represents a glass transition temperature of the glass. As an alternative embodiment of the method, the method may comprise thermally melting the glass at a temperature equal to or higher than the melting point of the glass by irradiating the glass that is retained in a fluidized gas with a laser, retaining the thermally molten glass for 20 to 300 seconds inclusive while keeping the glass in the thermally molten state, and cooling the glass.

(57) 要約: 本発明のガラスは、 La_2O_3 、 TiO_2 及び SiO_2 の3成分、又は、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZrO_2 の4成分からなり、モル%で示す組成が、 $13.5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$ 、 $57.5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$ 、 $4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$ 、 $0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$ 、を満たす。本発明のガラスを処理する方法として、本発明のガラスのガラス転移点を T_g と表す場合、前記ガラスを($T_g - 50^\circ\text{C}$)以上 T_g 以下の温度領域に10分以上120分以下の時間保持する方法が利用できる。本発明のガラス処理する別の方法として、流動する気体中に保持された状態の本発明のガラスにレーザを照射して、前記ガラスを当該ガラスの融点以上の温度で加熱熔融した状態で20秒以上300秒以下の時間保持した後、前記ガラスを冷却する方法を利用することもできる。

$\text{SiO}_2 \leq 9.5\%$ 、 $0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$ 、を満たす。本発明のガラスを処理する方法として、本発明のガラスのガラス転移点を T_g と表す場合、前記ガラスを($T_g - 50^\circ\text{C}$)以上 T_g 以下の温度領域に10分以上120分以下の時間保持する方法が利用できる。本発明のガラス処理する別の方法として、流動する気体中に保持された状態の本発明のガラスにレーザを照射して、前記ガラスを当該ガラスの融点以上の温度で加熱熔融した状態で20秒以上300秒以下の時間保持した後、前記ガラスを冷却する方法を利用することもできる。



WO 2010/071202 A1

NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ガラス及びガラスの処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスと、当該ガラスの処理方法とに関する。

背景技術

[0002] ある程度の大きさのガラス材料は、ルツボで熔融した原料を急冷することによって作られる。しかし、結晶ができやすい組成の場合は、冷却中に結晶が析出するため、透明で均一なガラス塊とすることができない。このような現象は「結晶化」あるいは「失透」と呼ばれ、結晶化しやすい組成は実用的なガラス材料とすることができない。したがって、新規な特性（例えば高屈折率、低分散といった光学特性）を有するガラス組成を開発するにあたっては、結晶化をいかに防ぐか、ということが大きな制約条件となっている。

[0003] 結晶化は、ガラス中に生じた微小な結晶を起点として、これが成長することによって起こることもあるが、ガラスが固体（例えばルツボ材料としての粘土や白金）と接触していると、その界面を核生成点として結晶化が起こることが知られている。

[0004] ガラスの結晶化が進行するのは、ガラス転移点とガラス融点との間の温度領域である。この温度領域でのガラスの状態は、結晶よりも不安定な準安定状態であり、もし結晶の核が存在し、また、結晶化速度が速い場合には、ガラスは結晶化してしまう。したがって、急冷により結晶化の起こる温度領域を短時間で通過してしまえば、結晶化を防ぐことができるといえる。急冷の具体的な方法としては、熔融状態の原料を、「金属ローラーの間に挟む」、「水中に投入する」、といった方法が用いられている。しかしながら、このような急冷法によって得られるガラスは、微細な粉状あるいはフレーク状といった形態となるので、例えばレンズのような光学素子として用いることが難しい、という問題点があった。研磨等の加工を行なって光学素子とするためには、ある程度の大きさ（少なくとも最小径（最小部分の長さ）が0.5

mm程度以上である大きさ)が必要である。

[0005] 結晶化しやすい組成でありながら、ある程度の大きさのガラスを製造する方法として、原料を上向きガスノズルにより空中に浮遊させ、その状態でレーザを照射してガラス化する、無容器凝固法によるガラス製造方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。この方法によれば、ガラスをルツボ等の容器と接触させずに熔融及び凝固させることができるため、界面を核生成点とする結晶化を防ぐことができる。その結果、非常に結晶化しやすい強誘電体であるチタン酸バリウムを組成とする重量20mgのガラス球が得られている。

[0006] また、特許文献2には、上記無容器凝固法により作製されたガラスの組成が多数列挙されている。例えば、無容器凝固法を用いて作製された La_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 系組成(ZrO_2 を含まない場合もある)を有するガラスの例が、複数例示されている。

[0007] La_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 系組成(以下、便宜上、 ZrO_2 が含まれない場合も含めて3成分系と記載する。)に含まれる成分はいずれも高屈折率成分である。そのため、この3成分系ガラスの屈折率は、2.2以上と非常に高いものとなる。また、 La_2O_3 は波長分散を小さくする成分であるため、屈折率が2を超えるガラスの中でも低分散のガラスとなる。したがって、この3成分系ガラスは、レンズ等の光学材料として非常に有用である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1: 特開2006-248801号公報

特許文献2: 国際公開第2008/032789号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、無容器凝固法によっては、直径1~2mmの球状ガラスが得られるものの、それ以上大きいサイズにしようとすると冷却中に結晶化が

起こるため、得られるガラスの用途が制限されてしまうという問題があった。たとえば、一般的なカメラレンズでは、レンズ直径は最小でも5mm程度は必要であるが、無容器凝固法によって作製されたガラスではその大きさが確保できなかった。さらに、無容器凝固法によって工業的にガラスを製造するためには、高出力のレーザ装置、レーザ制御のための光学装置及びガス浮遊装置等が必要なため、設備コストが高くなってしまいう問題があった。さらに、無容器凝固法を用いる場合、微小な球状ガラスを1個ずつ逐次作製しなければならず、生産性及びコストの点でも不利であった。

[0010] また、本発明者らの研究によると、無容器凝固法よりも簡便に実施することができ、且つ、コストダウンが可能な急冷法によって、従来の3成分系ガラスをガラス化しようとしても、ガラスの結晶化が起こるため、光学素子の材料として使用できるほどの大きさのガラス塊を作ることは非常に困難であった。

[0011] 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、無容器凝固法以外の方法でもガラス化が可能な程度に結晶化が起こりにくいガラスを提供することを目的とする。

[0012] また、上記3成分系ガラスのようにTiO₂を多く含むガラスは、短波長域（紫色光以下）での透過率が低下したり、目視でも確認できる程度の着色が発生したりしやすい、という問題点もあった。そこで、本発明では、このような問題点を解決すべく、透過率の低下や着色の発生を抑制するためのガラスの処理方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、従来の上記3成分系ガラスの優れた光学特性と同程度の光学特性を維持しつつ、無容器凝固法以外の方法でもガラス化が可能な、ガラス化しやすい組成を見出した。

[0014] 本発明のガラスは、La₂O₃、TiO₂及びSiO₂の3成分、又は、La₂O₃、TiO₂SiO₂及びZrO₂の4成分からなり、モル%で示す組成が、

$$13.5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$$

$$57.5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$$

$$4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$$

$$0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$$

を満たす。また、本発明のガラスにおける好ましい組成範囲は、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZrO_2 の4成分からなり、モル%で示して、

$$16\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 18\%$$

$$63.9\% \leq \text{TiO}_2 \leq 65.9\%$$

$$5.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.5\%$$

$$10.6\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 12.6\%$$

である。

[0015] さらに、本発明は、上記本発明のガラスを処理する第1の方法として、前記ガラスのガラス転移点を T_g と表す場合、前記ガラスを($T_g - 50^\circ\text{C}$)以上 T_g 以下の温度領域に10分以上120分以下の時間保持する、ガラスの処理方法を提供する。

[0016] さらに、本発明は、上記本発明のガラスを処理する第2の方法として、流動する気体中に保持された状態の前記ガラスにレーザ照射して、前記ガラスを当該ガラスの融点以上の温度で加熱熔融した状態で20秒以上300秒以下の時間保持した後、前記ガラスを冷却する、ガラスの処理方法を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明のガラスは、従来の3成分系ガラスよりも結晶化しにくい組成を有する。したがって、本発明によれば、無容器凝固法以外の方法を用いてもガラス化が可能となる。

[0018] また、本発明のガラスの処理方法によれば、 TiO_2 を比較的多く含む本発明のガラスであっても、短波長域での透過率の低下や、着色の発生を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例において、球状ガラスの屈折率を測定する様子を示す図である。

[図2]実施例において、球状ガラスの屈折率を測定する際の、パターンと球状ガラスとの光学的間隔と、球状ガラスの上側表面からパターンの実像までの距離とを説明する図である。

[図3]無容器凝固法によってガラス原料を熔融する際に用いた装置を示す模式図である。

[図4]図4 A及び図4 Bは、実施例において、球状ガラスの内部透過率の測定方法を説明する図である。

[図5]実施例3のガラスについて、内部透過率と加熱処理時間との関係を示すグラフである。

[図6]実施例4のガラスについて、内部透過率と加熱処理時間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] 本発明のガラスは、 La_2O_3 、 TiO_2 及び SiO_2 の3成分、又は、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZrO_2 の4成分からなり、モル%で示す組成が、
- 13. $5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$
 - 57. $5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$
 - 4. $5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$
 - 0% $\leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$

を満たす。

- [0021] 従来の3成分系ガラスには、中間酸化物である TiO_2 が含まれているものの、 TiO_2 によるガラス網目形成能は典型的なガラス網目形成成分(SiO_2 、 S 、 B_2O_3 等)よりも劣るため網目構造が形成されにくく、ガラス化しにくい。また、従来の3成分系ガラスは融点が高いために冷却に要する時間が長くなり、冷却中に結晶の核が発生し結晶成長が起こることも失透しやすい原因である。このため、通常の熔融方法ではすぐに失透してしまい、実用的なガラス材料を得ることが困難である。
- [0022] そこで、本発明者らは、従来の3成分系をベースとして組成改良を行い、ガラス化が容易になる組成として、従来の3成分系に SiO_2 を上記の組成範

围で添加した4成分からなる組成、及び、従来の3成分系からZrO₂を除いてSiO₂を必須成分とする3成分系を見出した。

[0023] また、本発明のガラスの好ましい組成範囲は、La₂O₃、TiO₂、SiO₂及びZrO₂の4成分からなり、モル%で示して、

$$16\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 18\%$$

$$63.9\% \leq \text{TiO}_2 \leq 65.9\%$$

$$5.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.5\%$$

$$10.6\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 12.6\%$$

である。本発明のガラスのうち、この好ましい組成範囲を満たすガラスは、ガラス化が容易であることに加えて、従来の3成分系ガラスと同程度の良好な光学特性も実現できる。

[0024] なお、本発明のガラスは上記4成分からなる、又は、上記3成分からなるガラスであるが、不純物として不可避に混入する成分が、例えば5mol%程度を上限として（好ましくは2mol%程度を上限として）含まれていてもよい。不純物としては、例えば、SnO₂、B₂O₃、Na₂O、MgO、P₂O₅、K₂O、ZnO、Nb₃O₅、MoO₃、AgO、Ta₂O₅、WO₃、Nd₂O₅、PbO、Al₂O₃等がある。

[0025] 以下に、本発明について、具体的に説明する。

[0026] （本発明のガラス）

本発明のガラスの融点は、従来の3成分系ガラスよりも低くなる。これにより、本発明のガラスは、熔融が容易となり、急冷に要する時間も短くなるので、従来の3成分系ガラスよりもガラス化が非常に容易となる。さらに、本発明のガラスは、ガラス転移点と結晶化温度との温度差も大きくなるため、歪を除去するためにガラス転移点付近の温度で徐冷したときに結晶化が起こりにくくなる。

[0027] また、本発明のガラスのうち、上記の好ましい組成範囲を満たすガラスは、従来の3成分系ガラスと比較して、屈折率はわずかに低下するが、アッペ数はより大きくなって分散性が向上し、良好な光学特性を実現できる。

- [0028] 次に、本発明のガラスの製造方法、特に冷却方法について説明する。
- [0029] 本発明のガラスの組成は、一般の光学ガラスよりも高屈折率及び低分散となる反面、一般の光学ガラスよりも結晶化しやすいので、通常のルツボによる熔融及び冷却（凝固）ではガラス化が困難な場合がある。その場合、熔融状態の原料を空气中で落下させることにより急冷してガラス化する方法を用いるとよい。また、他の例として、後述する実施例に示すように、熔融状態の原料を、「金属板上に落とす」、「沸騰水中に投下する」といった急冷方法を利用することにより、透明で均質なガラスを得ることもできる。
- [0030] 「金属板上に落とす」方法では、熔融状態の原料が金属面と衝突する際に急冷されるとともに、衝突により原料が細かく分かれて飛び散るため、その一部は表面張力によって球形となり、空气中で冷却されてガラス化する。
- [0031] 「沸騰水中に投下する」方法では、熔融体を沸騰水に投入することにより、熔融体近傍の水が直ちに気化し、気化熱による熔融体の冷却と、水蒸気による熔融体の水からの断熱が同時に行われる。したがって、迅速な冷却による熔融体のガラス化と、過度な冷却によるクラック発生の抑制との両方を実現できる。熔融体を水中に投入した直後は、水蒸気による断熱作用により短時間は高温が保たれるので粘性が低い状態である。このとき水蒸気発生により熔融体の一部は分断され、表面張力により球状となる。その後、水蒸気により熔融体は冷却され、結晶化温度域を速やかに通過してガラス化する。このようにして、熔融体から球状ガラスが得られる。なお、この方法では、沸騰水の代わりに、沸点ないし沸点付近の温度に保持した他の液体を使うことも、もちろん可能である。
- [0032] 後述する実施例 1 でも示すように、 SiO_2 を組成成分として含む本発明のガラスは、急冷法によってある程度の大きさを有するガラスやフレーク状のガラスとしても得られるため、様々な光学素子に利用できる。
- [0033] （本発明のガラスの処理方法）
- 本発明者らの実験によると、 TiO_2 を多く含む従来の 3 成分系は短波長域（紫色光、紫外線）の透過が悪くなりやすい組成であるが、これに SiO_2 を

添加するとさらに透過率が悪化する傾向が見られた。すなわち、本発明のガラスは、短波長域の透過率が悪くなりやすく、着色が生じやすい組成を有している。例えば着色したガラスをカメラレンズに用いた場合、像の色彩が悪くなるという問題が生じる。また、光ディスクのようなレーザを使用する機器に着色したガラスを利用すると、信号強度が低下するという問題が生じる。このような理由から、着色したガラスは、用途が限定されてしまう。

[0034] 着色の原因は、ガラスの内部に Ti^{3+} が生成し、この Ti^{3+} が短波長の光を吸収するためであると考えられる。 Ti^{3+} が生成する理由としては、高温での熔融によりガラス中の Ti^{4+} が還元されることや、熔融前の段階で TiO_2 の酸素欠損が発生していること、等が考えられる。よって、ガラスの着色を抑制するためには、ガラス中に生成した Ti^{3+} を何らかの方法で酸化させて Ti^{4+} とすればよいと考えられる。本発明者らの研究により、本発明のガラスを、大気中で、ガラス転移点近傍の温度で一定時間加熱保持することにより、このようなガラスの着色を効果的に低減できることが確認された。この方法によれば、ガラスの着色を抑えて、短波長域の透過率を向上させることができる。

[0035] ガラス中の Ti^{3+} の酸化に関しては、チタノリン酸ガラスにおいて、ガラス転移点近傍温度でガラスを加熱保持することにより、ガラス中に存在する水が Ti^{3+} を酸化することが知られている（「D. S. Carson and R. D. Maurer, J. Non-Cryst. Solids, 11, 368 (1973)」参照）。本発明のガラスも成分として Ti を含んでいることから、同様の反応が起こると考えられる。この反応に対する周辺雰囲気の影響は小さいので、空気中に限らず、 N_2 、 O_2 、 Ar 、 CO_2 等の気体中で処理しても差し支えない。

[0036] また、金属では、高温より低温の方が、高価数が安定となる。ガラスの熔融温度と比較して、ガラス転移点は低い。よって、熔融時に生成した Ti^{3+} が、ガラス転移点近傍で加熱されることにより高価数が安定化して Ti^{4+} となると考えられる。

[0037] この加熱処理方法では、電気炉等の加熱手段を処理温度で保持し、そこへ

着色したガラスを入れる。所定時間経過後にガラスを取り出し、大気中で室温まで冷却する。処理中の変型を防ぐために、処理温度はガラス転移点 T_g 以下でなければならない。また、処理温度は高いほど着色を低減する反応が進みやすくなるため、ガラス転移点 T_g よりも 50°C 低い温度以上とする。処理温度がこれより低いと、反応に時間がかかるため好ましくない。すなわち、加熱処理温度は、 $(T_g - 50^\circ\text{C})$ 以上 T_g 以下の温度領域である。また、処理時間は、10分以上120分以下である。10分未満であると上記反応が十分に進まない。また、120分を超える処理を行っても、透過率はそれ以上ほとんど向上しない。

[0038] 上記の処理方法によれば、波長 407 nm における厚さ 1 mm あたりの内部透過率が 70% 以上のガラスを得ることができる。波長 407 nm は可視光域の下限に近いので、この波長での内部透過率が 70% 以上確保できれば、通常のカメラや顕微鏡のレンズとして問題なく用いることができる。

[0039] また、無容器凝固法の装置及び方法を利用して、ガラスの融点よりも高い温度で加熱保持する処理方法によっても、着色を減らすことができる。すなわち、流動する気体中に保持された状態のガラスにレーザを照射して、前記ガラスを当該ガラスの融点以上の温度で加熱熔融し、前記ガラスをその状態で 20 秒以上 300 秒以下の時間保持した後、前記ガラスを冷却することによって、着色を減らすことができる。例えば、無容器凝固法を行うための後述の装置（図3参照）を利用する場合は、処理対象のガラスを噴出ノズルに入れ、上からレーザを照射することによって加熱を行う。このときガラスの温度は、 5 秒程度で室温から融点以上の高温となる。所定時間保持した後、レーザ照射を止め、ガラスを急冷する。ガラスを融点以上の温度で保持することによって、大気中からガラス中に溶け込んだ酸素による Ti^{3+} の酸化と、先述したガラス中の水による Ti^{3+} の酸化が、着色減少のメカニズムとして考えられる。融点以上で保持する時間は、 $20\sim 300$ 秒である。保持時間が 20 秒未満であると透過率向上の効果がほとんどなくなってしまう。また、保持時間が 300 秒を超える場合は、それ以前に透過率の向上が飽和に近い

状態になっているため、生産効率を考えると好ましくない。この処理方法によれば、波長407nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率が95%以上のガラスを得ることができる。波長407nmでの内部透過率が95%以上確保できれば、Blue-rayディスク対応の記録再生装置等の、紫色レーザーを使う光学機器にも用いることができる。

実施例

[0040] 以下、本発明について実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は、本発明の要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

酸化物 (La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2) の粉末 (試薬特級品) を、表1に示す組成1となるように混合した原料100gを、白金ルツボに入れて、電気炉中にて1400°Cで熔融した。次に、電気炉からルツボを取り出し、ルツボ内の熔融体を、高さ約1mのところからステンレス板の上に落下させて急冷した。冷却の遅い部分は失透したが、その他の部分はガラス化し、最大のものが概略50×20×1mmの大きさのガラスが得られた。またこのガラス以外に、熔融状態の原料がステンレス板と衝突した際に原料が細かく分かれて飛び散ったことにより形成されたフレーク状のガラスや球状のガラスも、同時に得られた。この実験により、本発明のガラスの組成によれば、無容器凝固法を用いることなく、ある程度の大きさのガラスが容易に得られることが確認された。

[0042] 得られた球状ガラス (直径約1mm) について、屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d 、融点 T_m 、結晶化温度 T_c 及びガラス転移点 T_g を下記の方法により測定した。

[0043] <屈折率の測定方法>

屈折率は、球状ガラスの焦点位置を測定し、そこから算出した。図1に示すように、顕微鏡1のステージ2上に、片面にパターン3aが形成されたガラス板3を設置し、その上に測定対象の球状ガラス4を置く。ガラス板3のパターン3aが形成された面に、照明光8を狭帯域干渉フィルター9により

ほぼ単色とした光 5 を下から照射する。波長は F 線 (486 nm)、d 線 (588 nm)、C 線 (656 nm) に相当する 3 種類とした。球状ガラス 4 のレンズ作用により、球状ガラス 4 の上側表面の近くにパターンの実像 6 ができるので、その位置 (上側表面から実像 6 までの距離 z' (図 2 参照)) を、顕微鏡 1 とリニアーステージ 7 とを用いて測定した。パターン 3 a としては、40 本/mm のラインアンドスペース格子のものを使用した。また、パターン 3 a と球状ガラス 4 との光学的間隔 ($-z$ (z はマイナスの数値をとる)) は、上記 3 波長について顕微鏡 1 によるピント位置の差を測定することによって別途求めた。球状ガラス 4 の直径 ($2r$)、球状ガラス 4 の上側表面から実像 6 までの距離 (z')、パターン 3 a と球状ガラス 4 との光学的間隔 ($-z$) の値から、球状ガラス 4 の屈折率 n を以下の式 (1) によって波長ごとに計算して、 n_C 、 n_d 、 n_F の値を求めた。なお、この式 (1) は、近軸光線の結像関係式から導き出したものである。

$$(rz' - rz - 2zz') n = 2r^2 + 2rz' - 2rz - 2zz' \quad \dots (1)$$

[0044] <アッベ数の測定方法>

アッベ数 ν_d は、以下の式 (2) によって計算した。

$$\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \quad \dots (2)$$

[0045] <融点、結晶化温度及びガラス転移点の測定方法>

融点 T_m 、結晶化温度 T_c 及びガラス転移点 T_g は、DTA (示差熱分析) 測定によって求めた。

[0046] 以上の方法で求めた実施例 1 のガラスの屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d 、融点 T_m 、結晶化温度 T_c 及びガラス転移点 T_g は、以下のとおりであった。

屈折率 $n_d = 2.258$

アッベ数 $\nu_d = 26$

融点 $T_m = 1364^\circ\text{C}$

結晶化温度 $T_c = 964^\circ\text{C}$

ガラス転移点 $T_g = 823^\circ\text{C}$

[0047] (比較例 1)

SiO_2 を含まない、 La_2O_3 、 TiO_2 及び ZrO_2 からなる従来の3成分系組成について、急冷法によるガラス化を試みた。組成は表1における比較組成1とし、実験方法は実施例1と同じとした。ただし、この3成分系組成は融点が高いので、熔融温度は 1550°C とした。

[0048] 急冷されたガラスはほぼ全体が失透し、透明なガラス化部分はわずかに存在したが、その大きさは最大でも 0.1mm 以下であり、実用的なものではなかった。このことから、従来の3成分系ガラスを急冷法で作製することは不適當であることが確認された。

[0049] そこで、表1に示す比較組成1の球状ガラス(直径約 1.2mm)を、無容器凝固法によって作製した。以下に、まず、本比較例で用いた無容器凝固法について説明する。

[0050] 図3は、無容器凝固法によってガラス原料を熔融するために本比較例で用いた装置の全体を示す模式図である。この装置は、ガラス原料(熔融物)を浮遊させるために気体を流出させる噴出ノズル41を備えている。噴出ノズル41は支柱42に固定されており、気体を供給するためのチューブ43と接続されている。チューブ43は、流量を調整するためのレギュレータ44及び流量計45を介して、高圧ガスポンベ(図示せず)に接続されている。この装置は、さらに、ガラス原料にレーザ光を照射するためのレーザ発振器46を備えている。レーザ発振器46は、噴出ノズル41が固定されている支柱42の横枝47に固定されている。レーザ発振器46から出射したレーザ光48は、横枝47に固定されたミラー49によって進行方向が変えられて、凸レンズ50によって浮遊体51(ガラス原料)に焦点を結ぶ。また、横枝47において、レーザ発振器46固定側と反対側には、浮遊体51の状態を観察するためのCCDカメラ52が設置されている。

[0051] 以下、図3に示す装置による本比較例のガラス製造の手順を説明する。最初に、別途原料ペレットを作製した。原料ペレットは、ガラスの材料(金属酸化物等)の粉体(試薬特級品)を、得られるガラスの組成が表1に示す比

較組成 1 となるように、所定のモル比率で調合してガラス原料としたものである。調合したガラス原料を乳鉢ですりつぶし、エタノールを加えて十分に混合してからセラミックス製ルツボに入れて、電気炉中で 1000°C、12 時間の焼成（第 1 回）を行なった。焼成後のガラス原料を再び乳鉢ですりつぶし、エタノールを加えて粘度を調整してから、プレス加工用ダイスを用いて、約 $1.6 \times 10^8 \text{ Pa}$ の圧力をかけて直径 2 mm、厚さ約 1 mm の円盤状に成型した。円盤状に成型したものを、電気炉中にて 1100°C、12 時間の焼成（第 2 回）を行ない、充分冷めたものを原料ペレットとした。

[0052] このように作製したペレットを、図 3 の噴出ノズル 41 に置き、レギュレータ 44 と流量計 45 とにより気体の流量を適量として浮遊させてから、レーザー発振器 46 を起動してペレットにレーザー光を照射して、ペレットを加熱した。ペレットは数秒で熔融し、自らの表面張力により球状となった状態でノズル 41 内に浮遊した。均一な熔融体となったところでレーザー光照射を止めると、熔融体は急冷されて球状ガラスとなった。球状ガラスの温度は数秒で室温まで低下したので、ピンセットで噴出ノズル 41 から取り出すことができた。

[0053] レーザー発振器 46 には、米国 Universal Laser Systems Inc. 社の製造した炭酸ガスレーザー装置「ULC-100-OEM」型を用いた。発振波長は $10.6 \mu\text{m}$ 、最大出力は公称 100W であった。

[0054] 本比較例では、原料ペレットを図 3 の装置の噴出ノズル 41 内に置き、乾燥空気を 0.3~0.6 L/分の流量で流して、原料ペレットを浮遊させた。この状態でレーザー光を照射して原料ペレットを熔融した後、レーザー光照射を止めることによって冷却した。その結果、直径約 1.2 mm の無色透明な球状ガラスが得られた。

[0055] 得られた球状ガラスについて、実施例 1 と同様の方法で屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d 、融点 T_m 、結晶化温度 T_c 及びガラス転移点 T_g を測定したところ、以下のような結果が得られた。

屈折率 $n_d = 2.3205$

アッベ数 $\nu_d = 23.0$

融点 $T_m = 1421^\circ\text{C}$

結晶化温度 $T_c = 919^\circ\text{C}$

ガラス転移点 $T_g = 842^\circ\text{C}$

[0056] 屈折率 n_d は 2.3205 と極めて高い値であり、またアッベ数 ν_d は 23.0 であった。

[0057] 実施例 1 と、 SiO_2 を添加しない比較例 1 とを比べると、実施例 1 のガラスは比較例 1 のガラスよりも屈折率がわずかに小さくなっているが、アッベ数はより大きくなっている。また、融点とガラス転移点が大幅に低く、結晶化温度が大幅に高くなっている。よって、 SiO_2 の添加によりガラス化が非常に容易となったことがわかる。 SiO_2 を添加することにより、無容器凝固法により球状のガラスが得られるのはもちろんのこと、実施例 1 に示したように急冷法でもある程度の大きさを持つガラスやフレーク状のガラスが得られる。このため、本発明のガラスは、 SiO_2 を添加していない 3 成分系よりも産業的に利用価値が高いといえる。

[0058] (実施例 2)

表 1 に示す組成 2 ~ 5 について、実施例 1 の組成 1 とは別の急冷法によるガラス化を試みた。

[0059] 酸化物 (La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2) の粉末 (試薬特級品) を表 1 に示す組成 2 となるように混合した原料 300g を、白金ルツボに入れて、電気炉にて 1550°C で 30 分間熔融した。別途、純水をステンレス製容器に約 1 リットル入れ、ガスバーナーにて沸騰させておいた。電気炉から白金ルツボを取り出し、熔融したガラスをステンレス容器中の沸騰している純水中に順次流し込んだ。流し込み終了後、ガスバーナーを止め、純水中のガラス体を回収し、乾燥させた。組成 2 の組成の場合、直径約 $0.5 \sim 3.0\text{mm}$ の球状ガラスが合計 1.2g 得られた。ただし、得られたガラスは、ほぼ黒色に見えるほど短波長の吸収が大きいいため、屈折率や透過率は測定でき

なかった。

[0060] 同様に、組成3～5についてもガラスを作製したところ、以下のような球状ガラスが得られた。

組成3：合計0.6gの、直径約0.5～3.0mmの球状ガラス

組成4：合計0.4gの直径約0.7～2.2mmの球状ガラス

組成5：合計0.6gの直径約0.4～2.2mmの球状ガラス

しかしながら、いずれもほぼ黒色に見えるほど短波長の吸収が大きいため、屈折率や透過率は測定できなかった。

[0061] 実施例1の組成1及び実施例2の組成2～5については、何れも、モル%で示して、

$$13.5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$$

$$57.5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$$

$$4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$$

$$0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$$

を満たしており、急冷法でもガラス化が可能であった。さらに、この組成範囲の中でも、可視光に対して透明なガラスが得られた組成1の近傍組成(±1%幅)である、

$$16\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 18\%$$

$$63.9\% \leq \text{TiO}_2 \leq 65.9\%$$

$$5.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.5\%$$

$$10.6\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 12.6\%$$

は、本発明のガラスの好ましい組成範囲であると判断される。

[0062] なお、着色が強いガラスは可視光域の光に対しては不適當であるが、吸収が小さくなる赤外域(たとえば波長1～3μm)については、屈折率が大きいので、たとえば球面収差の小さいボールレンズとして使うことができる。

[0063]

[表1]

	La_2O_3	TiO_2	ZrO_2	SiO_2
組成1	17.0	64.9	11.6	6.5
比較組成1	18.2	69.5	12.3	—
組成2	14.0	72.0	5.0	9.0
組成3	18.5	63.0	13.5	5.0
組成4	17.0	58.0	17.0	8.0
組成5	16.5	77.0	0.0	6.5

[0064] (参考例)

参考のために、無容器凝固法を用いて、従来の3成分系に SiO_2 を添加した組成の熔融を行なった。組成は、表2に示す参考組成1～18である。ここでの無容器凝固法によるガラスの製造方法は、比較例1の場合と同様である。

[0065] 無容器凝固法により、表2に示す参考組成1～14については透明な球状ガラス（直径約1.2mm）が得られた。また、参考組成15～18については結晶化が起り、透明なガラス球とすることができなかった。なお、参考組成7は本発明の実施例1の組成（表1における組成1）と同じである。

[0066] 表2の結果より、従来の3成分系に SiO_2 を添加した組成において、無容器凝固法により透明な球状ガラスが得られる組成範囲は、

$$13 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20$$

$$55 \leq \text{TiO}_2 \leq 80$$

$$0.2 \leq \text{SiO}_2 \leq 20$$

$$0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 22$$

であると判断される。

[0067]

[表2]

	(mol%)				
	La ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	ガラス化
参考組成 1	18.1	69.3	12.3	0.2	○
参考組成 2	18.1	69.1	12.3	0.5	○
参考組成 3	18.0	68.8	12.2	0.9	○
参考組成 4	17.7	67.5	12.0	2.8	○
参考組成 5	17.5	66.9	11.9	3.7	○
参考組成 6	17.3	66.2	11.8	4.6	○
参考組成 7 (組成 1)	17.0	64.9	11.6	6.5	○
参考組成 8	16.5	63.0	11.2	9.3	○
参考組成 9	15.6	59.7	10.6	14.0	○
参考組成 10	14.8	56.4	10.0	18.8	○
参考組成 11	18.5	74.1	0	7.3	○
参考組成 12	13.2	79.0	0	7.8	○
参考組成 13	18.9	56.6	18.9	5.6	○
参考組成 14	13.4	60.4	20.1	6.0	○
参考組成 15	13.9	53.1	9.5	23.5	×
参考組成 16	13.0	49.8	8.9	28.3	×
参考組成 17	11.8	44.9	8.0	35.3	×
参考組成 18	8.7	33.2	5.9	52.2	×

[0068] (実施例 3)

実施例 3 では、上記の参考例で無容器凝固法によって作製した球状ガラス（参考組成 7（組成 1）、ガラス転移点 $T_g = 823^\circ\text{C}$ ）に対して、短波長域での透過率の低下や着色の発生を抑制するための処理を行い、処理前後での内部透過率の変化を確認した。上記の参考例で得た直径約 1.2 mm の球状ガラス 5 個（サンプル 6-1 ~ 6-5）の処理前の内部透過率（厚さ 1 mm あたり）は、波長 407 nm において 64 ~ 83% の範囲内であった。

[0069] まず、 780°C で保持した電気炉中に球状ガラスを入れて、1 時間もしく

は2時間保持した後、約1時間かけて室温まで冷却した。この加熱処理を、同じサンプルに対して数回繰り返し、累積した加熱処理時間が1、2、3、4時間となった時点での内部透過率の変化を調べた。その結果を図5に示す。加熱処理時間が2時間までは内部透過率が上昇し、それより長い加熱処理時間では内部透過率がほとんど変化しなかった。また、この加熱処理によって、すべてのサンプルで内部透過率が向上し、最も内部透過率が低いサンプル6-3でも70%以上とすることができた。なお、内部透過率の測定方法は以下のとおりである。

[0070] <内部透過率の測定方法>

球状ガラスの内部透過率を測定するための装置の概略を図4A及び図4Bに示す。図4Aに示すように、波長407nmの半導体レーザ31からの出射光をコリメーター32と絞り33で直径約3mmの平行光束とし、さらに焦点距離7mmの凸レンズ34で集光し、さらに同じ凸レンズ35により平行光束に戻してから、その強度を光パワーメーター36で測定する。この強度を光強度Aとする。次に、図4Bに示すように、2枚の凸レンズ34、35の中間にある焦点上に、測定対象の球状ガラス（直径D、波長407nmでの屈折率n）37を配置し、光強度を測定する。この強度を光強度Bとする。球状ガラス表面と空気との界面における透過率tは、よく知られたフレネル反射の式より、以下の式(3)及び(4)を用いて算出できる。

$$r = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \quad \dots (3)$$

$$t = 1 - r \quad \dots (4)$$

なお、rは反射率である。球状ガラスの内部における光の損失がゼロであれば、透過率は t^2 である。さらに、球状ガラスの内部で反射により何回か往復する光の強度を加えると、最終的な透過率は、以下のとおりとなる。

$$t^2 + t^2 r^2 + t^2 r^4 + \dots = t^2 / (1 - r^2)$$

[0071] このことから、球状ガラスの内部透過率 τ （厚さDあたり）は、以下の式(5)で求められる。

$$\tau = B / \{ A t^2 / (1 - r^2) \} \quad \dots (5)$$

また、特定の厚さ D_0 における内部透過率 τ_0 は、以下の式 (6) で計算できる。

$$\tau_0 = \tau^{(D_0/D)} \quad \dots \quad (6)$$

なお、ここでは、内部透過率を百分率 ($\tau_0 \times 100$ (%)) で表す。

[0072] (実施例 4)

実施例 4 では、上記の参考例で無容器凝固法によって作製した球状ガラス (参考組成 7 (組成 1)) 5 個について、熔融保持による透過率向上の処理を行なった。処理前の球状ガラスの内部透過率 (厚さ 1 mm あたり) は、波長 407 nm において 62 ~ 83% の範囲内であった。

[0073] 比較例 1 で説明した無容器凝固法の装置及び方法を用いて、球状ガラスの温度が融点 (融点は 1364°C) 以上となり、球状ガラスが完全に熔融するまで加熱した。この加熱処理を、同じサンプルに対して数回繰り返し、累積した加熱処理時間が 0、30、60、90、120、150 及び 180 秒となった時点での内部透過率の変化を調べた。内部透過率は、実施例 3 と同じ方法により測定した。その結果を図 6 に示す。この結果から、120 秒の処理によりすべてのサンプルで内部透過率は 95% 以上まで向上した。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によって得られるガラスは、低コストで、且つ、光学特性に優れており、さらにある程度大きなサイズであっても実現可能である。したがって、レンズ等の光学素子等に好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] La_2O_3 、 TiO_2 及び SiO_2 の3成分、又は、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZrO_2 の4成分からなり、モル%で示す組成が、
- $$13.5\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 19\%$$
- $$57.5\% \leq \text{TiO}_2 \leq 77.5\%$$
- $$4.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 9.5\%$$
- $$0\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 17.5\%$$
- を満たす、ガラス。
- [請求項2] La_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZrO_2 の4成分からなり、モル%で示す組成が、
- $$16\% \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 18\%$$
- $$63.9\% \leq \text{TiO}_2 \leq 65.9\%$$
- $$5.5\% \leq \text{SiO}_2 \leq 7.5\%$$
- $$10.6\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 12.6\%$$
- を満たす、請求項1に記載のガラス。
- [請求項3] 波長407nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率が70%以上である、請求項1に記載のガラス。
- [請求項4] 波長407nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率が95%以上である、請求項3に記載のガラス。
- [請求項5] 最小部分の長さが0.5mm以上である、請求項1に記載のガラス。
- [請求項6] 請求項1に記載のガラスを処理する方法であって、
前記ガラスのガラス転移点を T_g と表す場合、前記ガラスを($T_g - 50^\circ\text{C}$)以上 T_g 以下の温度領域に10分以上120分以下の時間保持する、ガラスの処理方法。
- [請求項7] 請求項1に記載のガラスを処理する方法であって、
流動する気体中に保持された状態の前記ガラスにレーザを照射して、前記ガラスを当該ガラスの融点以上の温度で加熱熔融した状態で2

0秒以上300秒以下の時間保持した後、前記ガラスを冷却する、ガラスの処理方法。

[図1]

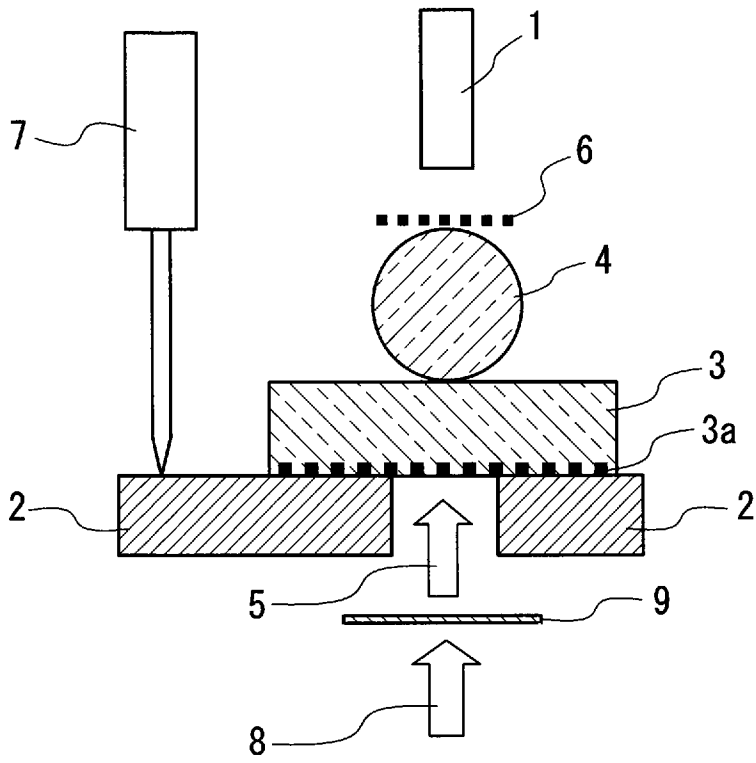


FIG. 1

[図2]

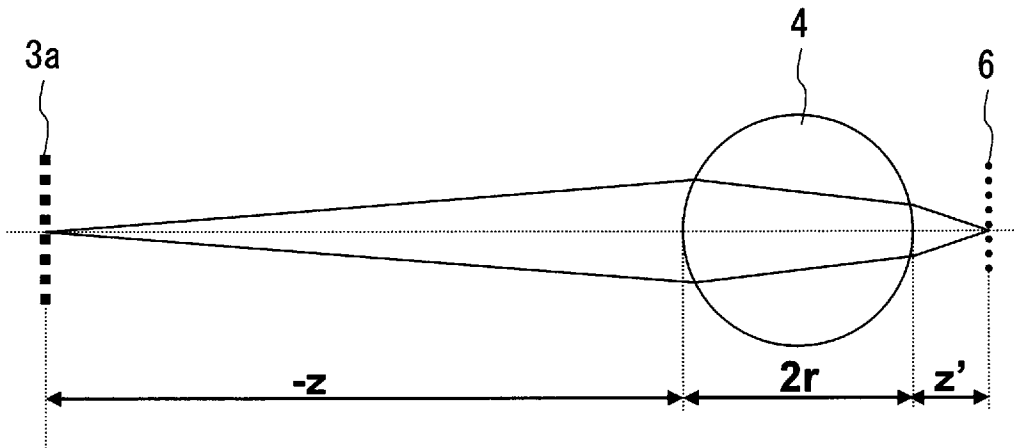


FIG. 2

[図3]

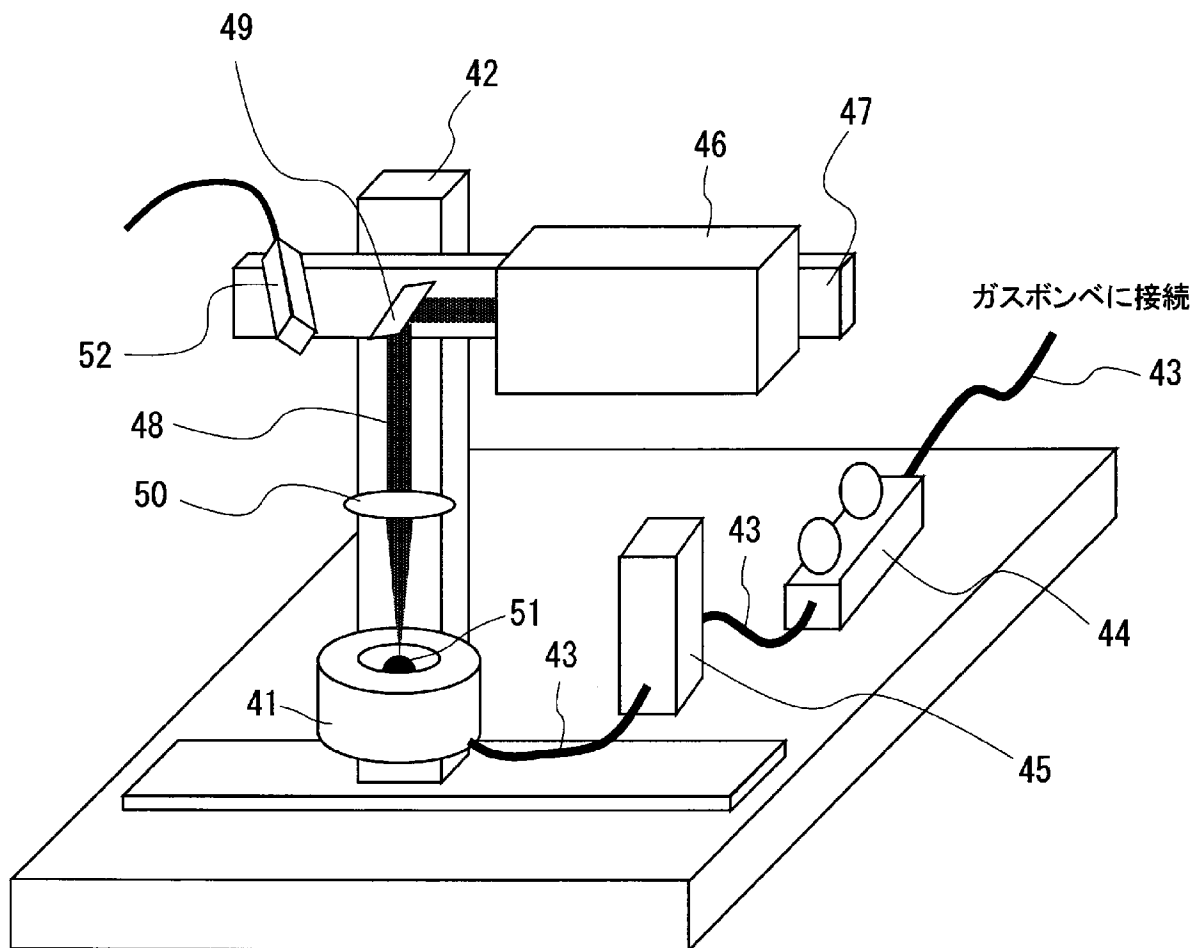


FIG. 3

[図4]

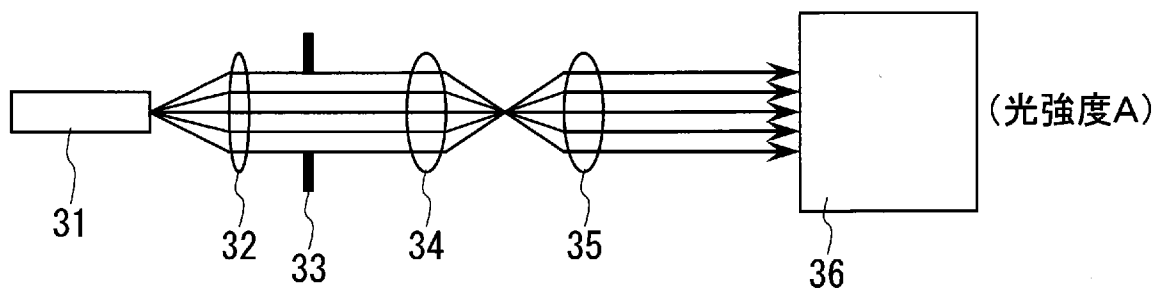


FIG. 4A

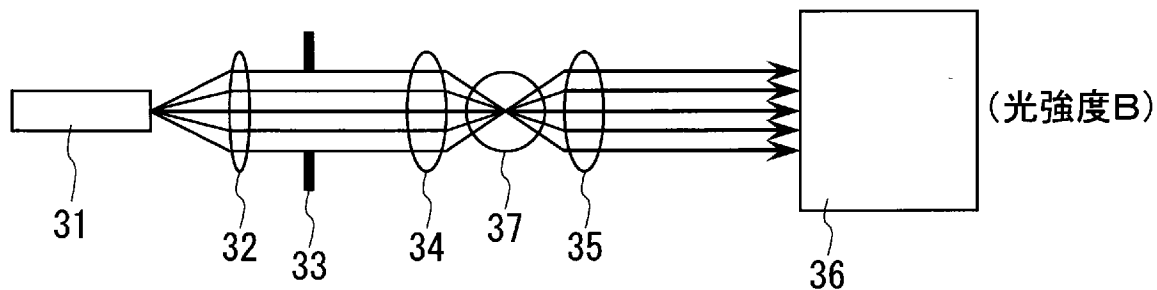


FIG. 4B

[図5]

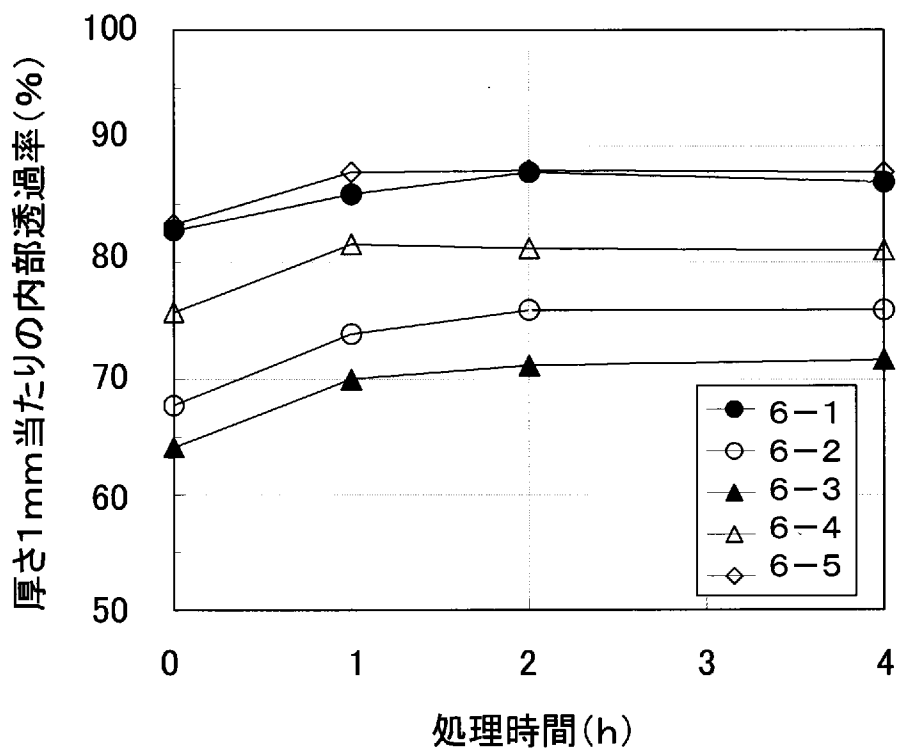


FIG. 5

[図6]

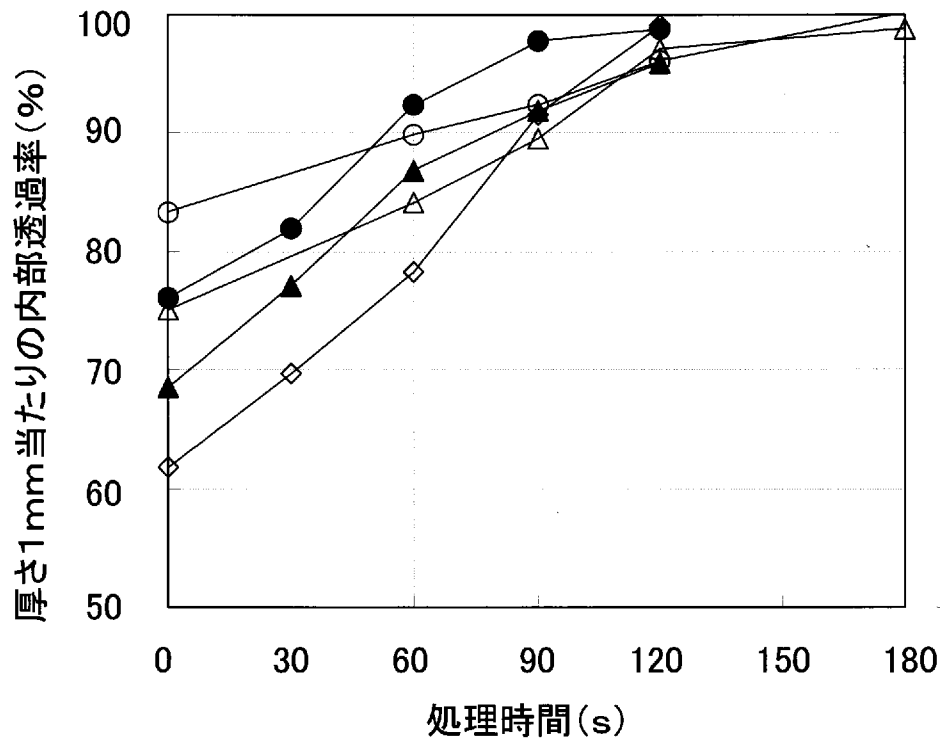


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/062(2006.01)i, C03B5/235(2006.01)i, C03B25/00(2006.01)i, G02B1/00(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)

C03C1/00-14/00, C03B5/235, C03B25/00, G02B1/00

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)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/032789 A1 (Japan Aerospace Exploration Agency), 20 March 2008 (20.03.2008), claims; paragraphs [0067] to [0085]	1-7
A	JP 2004-536762 A (3M Innovative Properties Co.), 09 December 2004 (09.12.2004), claims; table 1	1-7
A	JP 60-33229 A (Minolta Camera Co., Ltd.), 20 February 1985 (20.02.1985), claims; table 1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

“E” earlier application or patent 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 when the document is taken alone

“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

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2010 (08.03.10)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-248801 A (Japan Aerospace Exploration Agency), 21 September 2006 (21.09.2006), claims	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2009/071168

WO 2008/032789 A1	2008.03.20	US 2010/0003514 A
		EP 2062860 A1
		CA 2663641 A
		KR 2009-0051114 A
		CN 101516795 A
JP 2004-536762 A	2004.12.09	JP 2004-536767 A
		JP 2004-536768 A
		JP 2004-536769 A
		JP 2004-536770 A
		JP 2004-536771 A
		JP 2009-13062 A
		JP 2009-179558 A
		JP 2009-179559 A
		JP 2009-190967 A
		JP 2009-221099 A
		US 2003/0110707 A1
		US 2003/0110709 A1
		US 2003/0115805 A1
		US 2003/0126802 A1
		US 2003/0126804 A1
		US 2003/0145525 A1
		US 2007/0135290 A1
		US 2009/0025424 A1
		US 2009/0075803 A1
		US 2009/0075804 A1
		US 2009/0075807 A1
		US 2009/0158776 A
		EP 1412295 A
		EP 1430002 A
		EP 1432659 A
		EP 1440043 A
		EP 1414765 A
		EP 1414767 A
		WO 2003/011776 A1
		WO 2003/011782 A2
		WO 2003/011783 A2
		WO 2003/011784 A2
		WO 2003/011785 A2
		WO 2003/011786 A1
		WO 2003/011999 A2
		DE 60223550 D
		DE 60223550 T
		CA 2454076 A
		CA 2454079 A
		CA 2454646 A
		CA 2455952 A
		BR 211558 A
		BR 211576 A
		BR 211579 A
		BR 211580 A
		BR 211633 A
		CA 2455953 A
		CN 1537082 A
		CN 1537084 A
		CN 1558876 A
		CN 1582262 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2009/071168

CN 1649802 A
CN 1714052 A
RU 2303621 C
AT 378293 T
ES 2295396 T
KR 2008-0086542 A
CN 101417860 A
RU 2297397 C
RU 2358924 C
CN 101538114 A
CN 101538119 A
CN 101538120 A
CN 101538121 A

JP 60-33229 A	1985.02.20	(Family: none)
JP 2006-248801 A	2006.09.21	US 2006/0205095 A1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C03C3/062(2006.01)i, C03B5/235(2006.01)i, C03B25/00(2006.01)i, G02B1/00(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. C03C1/00-14/00, C03B5/235, C03B25/00, G02B1/00

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 INTERGLAD

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	WO 2008/032789 A1 (独立行政法人宇宙航空研究開発機構) 2008.03.20, 特許請求の範囲, 段落[0067]-[0085]	1-7
A	JP 2004-536762 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2004.12.09, 特許請求の範囲, 表 1	1-7
A	JP 60-33229 A (ミノルタカメラ株式会社) 1985.02.20, 特許請求の 範囲, 第 1 表	1-7

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 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
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「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
 「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日の後に公表された文献
 「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
 「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文献

国際調査を完了した日 08.03.2010	国際調査報告の発送日 23.03.2010
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) 相田 悟 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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	JP 2006-248801 A (独立行政法人 宇宙航空研究開発機構) 2006.09.21, 特許請求の範囲	1-7

WO 2008/032789 A1	2008. 03. 20	US 2010/0003514 A EP 2062860 A1 CA 2663641 A KR 2009-0051114 A CN 101516795 A
JP 2004-536762 A	2004. 12. 09	JP 2004-536767 A JP 2004-536768 A JP 2004-536769 A JP 2004-536770 A JP 2004-536771 A JP 2009-13062 A JP 2009-179558 A JP 2009-179559 A JP 2009-190967 A JP 2009-221099 A US 2003/0110707 A1 US 2003/0110709 A1 US 2003/0115805 A1 US 2003/0126802 A1 US 2003/0126804 A1 US 2003/0145525 A1 US 2007/0135290 A1 US 2009/0025424 A1 US 2009/0075803 A1 US 2009/0075804 A1 US 2009/0075807 A1 US 2009/0158776 A EP 1412295 A EP 1430002 A EP 1432659 A EP 1440043 A EP 1414765 A EP 1414767 A WO 2003/011776 A1 WO 2003/011782 A2 WO 2003/011783 A2 WO 2003/011784 A2 WO 2003/011785 A2 WO 2003/011786 A1 WO 2003/011999 A2 DE 60223550 D DE 60223550 T

CA 2454076 A
CA 2454079 A
CA 2454646 A
CA 2455952 A
BR 211558 A
BR 211576 A
BR 211579 A
BR 211580 A
BR 211633 A
CA 2455953 A
CN 1537082 A
CN 1537084 A
CN 1558876 A
CN 1582262 A
CN 1649802 A
CN 1714052 A
RU 2303621 C
AT 378293 T
ES 2295396 T
KR 2008-0086542 A
CN 101417860 A
RU 2297397 C
RU 2358924 C
CN 101538114 A
CN 101538119 A
CN 101538120 A
CN 101538121 A

JP 60-33229 A 1985. 02. 20 ファミリーなし

JP 2006-248801 A 2006. 09. 21 US 2006/0205095 A1