

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6049141号
(P6049141)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 C 10/02 (2006.01) C O 3 C 10/02

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-537777 (P2013-537777)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成23年11月2日 (2011.11.2)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2014-500844 (P2014-500844A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/058903		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02012/061464	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012.5.10)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成26年10月23日 (2014.10.23)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	10306207.1		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010.11.4)	(72) 発明者	アルモリック, エティエン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		フランス国 F-77300 フォンテー
			ヌブロー ルウ デュ シャトー 63

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視透過率の高い無ヒ素スピネルガラスセラミック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主結晶相としてスピネル固溶体を含有する透明ガラスセラミック材料であって、
 避けられない微量を除いて、 B_2O_3 、 As_2O_3 および Sb_2O_3 を含まず、酸化物の質量パーセントで表して、 $45 \sim 65\%$ の SiO_2 、 $14 \sim 28\%$ の Al_2O_3 、 $4 \sim 13\%$ の ZnO 、 $2.50 \sim 8\%$ の MgO 、 $2.12 \sim 8\%$ の BaO 、 $0.1 \sim 2\%$ の SnO_2 、 $2 \sim 4\%$ の TiO_2 、 $3 \sim 4.5\%$ の ZrO_2 、および $100 ppm$ 未満の Fe_2O_3 から実質的になり、 $ZnO + MgO$ 8%である組成を有するガラスセラミック材料。

【請求項 2】

前記組成中、酸化物の質量パーセントで表して、 SnO_2 の含有量が $0.15 \sim 0.8\%$ 、または TiO_2 の含有量が $2 \sim 3\%$ 、またはその両方である、請求項1記載のガラスセラミック材料。

【請求項 3】

前記組成が $80 ppm$ 未満の Fe_2O_3 を含む、請求項1記載のガラスセラミック材料。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全て引用される、2010年11月4日に出願された欧州特許出願第10306207.1号の米国法典第35編第119条の下での優先権の恩恵を主張するものである。

10

20

【 0 0 0 2 】

(委 託 研 究 に 関 す る 供 述)

本発明は、「太陽光発電(Solaire Photovoltaïque)」というプログラムの下でPOLY S I V E R R E プロジェクトに関する助成ANR - 0 7 - P S P V - 0 0 4 - 0 5の下での「フランス国立研究機構」からの助成金により一部が資金供給された。

【 技 術 分 野 】

【 0 0 0 3 】

本開示は、主結晶相としてスピネル固溶体を含有する透明ガラスセラミック材料、対応する前駆体アルミノケイ酸塩ガラス、この透明ガラスセラミック材料から製造された物品、並びにそのような物品を製造する方法、およびそのようなガラスセラミック材料から製造された板を含む構造、およびそのような構造を含む電子装置または光電装置に関する。

10

【 背 景 技 術 】

【 0 0 0 4 】

透明なスピネルガラスセラミックは、400 ~ 1000 nmの範囲で高い透過率を示し、環境に優しい(ヒ素およびアンチモンを含まない)。それらのガラスセラミックは、その前駆体のアルミノケイ酸塩ガラスが適切な液相線(低い液相線温度およびこの温度での高い粘度)を示す限りでは、工業的に容易に得られる。

【 0 0 0 5 】

いくつかの透明なスピネルガラスセラミックは、興味深い歪み点および熱膨張係数も示す。それらのガラスセラミックは、例えば、高品質の単結晶または多結晶シリコン薄膜の高温成長のための適切な基板である。そのような薄膜を上に着けたそのような基板を含む構造は、光起電装置、フラットパネル装置および液晶装置に使用できる。

20

【 0 0 0 6 】

スピネルガラスセラミックは、数多くの従来技術文献に開示されてきた。

【 0 0 0 7 】

特許文献1には、亜鉛スピネルを含む透明ガラスセラミック物品が開示されている。前駆体ガラスの組成は核形成剤としてZrO₂を含み、従来、As₂O₃などの清澄剤がバッチ材料中に含まれるであろう。

【 0 0 0 8 】

特許文献2は、亜鉛尖晶石を含有する透明ガラスセラミックに関する。前駆体ガラスの組成は、核形成剤としてTiO₂を含有する。微量のZrO₂が、結晶化製品の性質に悪影響を与えずに、組成中に含まれるであろう。それにもかかわらず、TiO₂がはるかに効率的な核形成剤であるので、ZrO₂は核形成剤として不必要であると説明されている。さらに、ZrO₂は、ガラス中にTiO₂よりもはるかに溶けにくいので、その存在は、ガラス中の未溶融粒子および/または失透の虞をもたらし、より高い溶融温度を必要とする。ガラスの品質を改善するために、As₂O₃および/またはSb₂O₃などの清澄剤がバッチに加えられるであろう。

30

【 0 0 0 9 】

特許文献3には、微細粒スピネル型結晶を含有する高弾性率ガラスセラミックが記載されている。核形成効率は、TiO₂、ZrO₂およびNiOなどの成分の存在、および高レベルのAl₂O₃の存在により向上する。

40

【 0 0 1 0 】

特許文献4には、主結晶相としてスピネルを含有する透明ガラスセラミックが記載されている。前駆体ガラスの組成は、核形成剤としてTiO₂および/またはZrO₂を含有する。As₂O₃またはSb₂O₃などの清澄剤が、前駆体ガラス組成に加えてもよい。

【 0 0 1 1 】

特許文献4の発明者であるL.R.Pinckneyは、非特許文献1にも、高い歪み点を示すそのような透明なスピネルガラスセラミックを開示した。記載されたガラスセラミックは、変形せずに、1000 °での熱処理に耐えることができる。L.R.Pinckneyは、TiO₂と共に(ヒ素は含まず)溶融された前駆体ガラスにより、灰色を示し、それゆえ全ての可視範

50

囲での透過率が低いガラスセラミックが得られることを観察した。そのような低い透過率は、光起電用途などにおけるこれらのガラスセラミックの使用に対する障害である。何故ならば、その透過率により、シリコンに到達できる光の量が低減するからである。L.R.Pinnckneyは、 Ti^{3+} におけるチタンの部分的還元が、可視における非常に強力な吸収の原因であることを示唆している。実際に、その成長作用に加え、ヒ素は漂白剤の役割も果たすようである。

【0012】

特許文献5には、主結晶相としてスピネル、サファイアまたはコージエライトを含有するガラスセラミックが記載されている。そのガラスセラミックは、フロート法により前駆体ガラスを形成し、次いで、形成されたガラスをセラミック化することによって得ることができる。 B_2O_3 は、前駆体ガラスの組成の必須成分である。 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 および Ta_2O_5 が核形成剤として提案されている。 SnO_2 も清澄剤として提案されている。

【0013】

特許文献6にも、主結晶相としてスピネルを含有するガラスセラミックが記載されている。 TiO_2 が好ましい核形成剤として開示されている。これは多量に使用してもよい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第3681102号明細書

【特許文献2】米国特許第4687750号明細書

【特許文献3】米国特許第5476821号明細書

【特許文献4】米国特許第5968857号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2005/0096208号明細書

【特許文献6】国際公開第2007/144875号パンフレット

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】the Journal of Non-Crystalline Solids, 255 (1999), pp. 171-177

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

そのような文脈において、本出願の発明者等は、(i)どのような毒性の清澄剤も含まず(As_2O_3 および Sb_2O_3 を含まない)、(ii)可視および近IRにおける高い透過率を示す(そのような高い透過率は、光起電用途または同等の用途の場合、非常に重要である：そのように上層として使用されるガラスセラミックは、最大の太陽エネルギーをシリコン層に到達させられる)、すなわち、(1mmの厚さで)400~450nmの範囲の波長について少なくとも50%(400~450nmの範囲の波長について好ましくは70%超)、450~520nmの範囲の波長について80%超、および520~1000nmの範囲の波長について85%超の透過率を示す、および(iii)その前駆体ガラスが、1500 未満の液相線および700 dPa・s超の液相線での粘度を示す、スピネルガラスセラミックを提供する技術的課題を検討した。

【課題を解決するための手段】

【0017】

ここに開示された透明スピネルガラスセラミックは、高い歪み点(850 超、より好ましくは875 超、最も好ましくは900 超)、並びに30~40×10⁻⁷/K範囲のCTE(25~300)も示すことが有利である。その有利な特徴は、それらのガラスセラミックが、半導体から製造された層、特に結晶性シリコン層の基板として使用されることが目的とされている場合、特に有利である。したがって、そのCTEは、シリコンに対して比較的近い熱的一致を提供し、その高い歪み点のために、高温(>850)での成長により高品質の結晶性シリコンを製造するための基板としてそれらのガラスセラミ

10

20

30

40

50

ックを使用できる。

【0018】

なお、ここに開示されたガラスセラミックは、上述した5つの条項（半導体から製造された層、特に結晶性シリコン層の基体として特に適しているように）に関してより特別に開発されてきたことを留意されたいが、本開示は、最初の3つの条項のみに適合し、他の状況で使用できるガラスセラミックも包含することにも留意されたい。そのような透明なスピネルガラスセラミックは、容易に得られ、毒性の清澄剤を含まず、それ自体で興味深い。

【0019】

酸化スズは、アルミノケイ酸塩ガラスにおける清澄のための、見込みのあるヒ素代用物である。しかしながら、適切な液相線を有するガラスから得られ、高い透過率を有するガラスセラミックの組成に酸化スズを含むことは、全く明白ではなかった。先に説明したように、ヒ素を除去すると、可視範囲の強い吸収がもたらされ、酸化チタンを除去し、それを酸化ジルコニウムで置換すると、透明であるが、許容できない液相線（ > 1500 ）を有する材料がもたらされる。さらに、チタンを含有するガラスセラミックは、おそらく、原料により不純物としてもたらされる鉄とチタンとの間の電荷移動の存在のために、 $400 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲に強い吸収を有する傾向にある。この吸収は、酸化スズが加えられると強調される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】比較例AとBおよび実施例1と3の完全な透過率曲線（波長の関数としての）を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0021】

実際に、発明者等は、意外なことに、低レベルの鉄と共に、核形成剤としての TiO_2 および ZrO_2 の共存により、適切な透明スピネルガラスセラミックを得る際の As_2O_3 の代用物として SnO_2 を使用できることを発見した。

【0022】

したがって、AsとSbを含まず、主結晶相としてスピネル固溶体を含有する透明ガラスセラミック材料がここに開示される。特徴として、この材料の組成（質量パーセントで表して）は、避けられない微量を除いて、 As_2O_3 および Sb_2O_3 を含まず、 SnO_2 、 TiO_2 および ZrO_2 、並びに 100 ppm 未満の Fe_2O_3 を含む。

【0023】

透明材料は、ここでは、 $400 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲の波長について少なくとも50%（ $400 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲の波長について好ましくは70%超）、 $450 \sim 520 \text{ nm}$ の範囲の波長について80%超、および $520 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の波長について85%超の透過率を示す材料を意味し、そのような透過率は、1mmの厚さの材料を通して測定される。

【0024】

この材料中に観察される主結晶相は、式 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ のスピネル固溶体である（この固溶体中にチタンや鉄などの他の元素が入ることは不可能ではない）。これは、結晶物質の少なくとも75%（質量%で）を占める。本発明の材料内に存在する他の結晶相は、例えば、スリランカイトや石英であって差し支えない。スピネル晶子の平均径は一般に 10 nm 未満である。

【0025】

特徴として、この材料の組成は、透過率の高いスピネルガラスセラミックを生成するように、清澄剤として SnO_2 を、核形成剤として TiO_2 と ZrO_2 の両方を、および 100 ppm 未満の Fe_2O_3 を含む。

【0026】

4種類の先に特定した成分は、以下の表示範囲内で質量組成中に存在することが有利で

10

20

30

40

50

ある：

0.1 ~ 2 (好ましくは、0.15 ~ 0.8) % の SnO_2 、
2 ~ 4 (好ましくは 2 ~ 3) % の TiO_2 、
3 ~ 4.5 % の ZrO_2 、および
100 ppm 未満の Fe_2O_3 。

【0027】

SnO_2 は清澄剤として効率的である。この成分は、核形成剤としての役割を果たし、酸化チタンのレベルを制限するのに役立つようである。この成分は、0.1 ~ 2 質量% の表示レベルで存在することが有利であり、0.15 ~ 0.8 質量% の表示レベルで存在することが非常に有利である。清澄効率と吸収の両方が、酸化スズのレベルと共に増加する。

10

【0028】

TiO_2 は、表示範囲内で有利に (非常に有利に) 存在する。この成分は、核形成剤として十分に効率的であり (そうでなければ、前記材料は透明ではない)、強い吸収の原因ではないべきである。

【0029】

ZrO_2 は表示範囲内で有利に存在する。この成分は、核形成剤として十分に効率的であり、失透の原因とならない。開示されたガラスは、1500 未満の液相線温度、および 700 dPa · s 超の液相線での粘度を示す。

【0030】

TiO_2 と ZrO_2 の表示範囲の組合せが特に適している。 SnO_2 と TiO_2 の表示の好ましい範囲 (非常に有利な変形) は互いに関係ないことに留意すべきである。

20

【0031】

鉄は、原料により導入されるかもしれない不純物である。鉄は、吸収を制限するために 100 ppm 未満の濃度で存在し得る。そのレベルは、80 ppm 未満が有利であり、60 ppm 未満が非常に有利である。

【0032】

好ましい変形例によれば、ガラスセラミック材料は、酸化物の質量パーセントで表して、45 ~ 65 % の SiO_2 、14 ~ 28 % の Al_2O_3 、4 ~ 13 % の ZnO 、0 ~ 8 % の MgO 、0 ~ 8 % の BaO 、0.1 ~ 2 % の SnO_2 、2 ~ 4 % の TiO_2 、3 ~ 4.5 % の ZrO_2 、および 100 ppm 未満の Fe_2O_3 から実質的になり、 $\text{ZnO} + \text{MgO}$ 8 % である。

30

【0033】

組成が、化合物 (酸化物) の所定のリスト「から実質的になる」と表示されている。これは、ガラスセラミック材料中、列挙された化合物 (酸化物) の合計が少なくとも 95 質量%、一般に、少なくとも 98 質量%であることを意味する。そのガラスセラミック材料中に他の化合物 (明らかに、要求される性質、より詳しくは透明性に強く有害に作用しない他の化合物) が少量見つかるかもしれないことは排除できない。それゆえ、 CeO_2 の存在は、(いわば) 排除され (ガラスセラミックの組成は一般に CeO_2 を含まない)、また B_2O_3 の際立った存在も排除される (ガラスセラミックの組成は一般に B_2O_3 を含まない)。

40

【0034】

ガラスセラミックの歪み点に関して、その組成は、有利には、55 質量% 超の SiO_2 を含み、その組成内で、モル比 $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ は 0.5 から 1.5 であり、式中、 R_2O は、アルカリ酸化物のモル数の合計であり、 RO は、アルカリ土類酸化物に ZnO を加えたモル数の合計である。そのような組成を有するガラスセラミックは、一般に、少なくとも 875 (少なくとも 900) の高い歪み点を有する。

【0035】

Al_2O_3 は、結晶の主成分の 1 つである。この成分は、十分な結晶化を確実にする最小量かつ、許容できないムライトの失透を生じるほど多くはない量で、それゆえ、先に示さ

50

れた好ましい範囲で存在し得る。

【0036】

ZnOおよびMgOも結晶の構成成分である。したがって、最小量を含ませることができる。多すぎるレベルでは、MgOは透明性にとって有害である。先に示された好ましい値は、それを考慮している。

【0037】

BaOは残留ガラス中に残る。良好な透明性を有するのに役立つが、その量は、十分な結晶化度および高い歪み点を維持するように制限されるべきであり、それゆえ、先に表示された好ましい範囲であることが観察された。

【0038】

当業者は、ここに開示されたガラスセラミックが非常に興味深いことを気付いたであろう。

【0039】

ここに開示される前駆体ガラスおよびガラスセラミックは環境にやさしい（ヒ素とアンチモンを含まない）。それら前駆体ガラスは容易に形成される。

【0040】

ここに開示されるガラスセラミックは、透明であり、400nm超で高い透過率を示し、このことは、高い歪み点と相まって、それらガラスセラミックを光電池の上層として適したものとする。

【0041】

このガラスセラミックのいくつかは、単結晶または多結晶半導体層の高温成長を支援するのに特に適している。そのような成長は、ガラスセラミック材料上に形成された種層のエピタキシャル厚膜化にあるであろう。この種層は、アルミニウム誘起結晶化またはアルミニウム誘起層交換によって形成される大きい粒子の多結晶シリコン層であるか（O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier, A.B. Sproul, S.R. Wenham, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3214）、または単結晶シリコン層であろう（国際公開第2008/121262号パンフレット）。そのような層のエピタキシャル厚膜化は、800 超の温度で行われることが有利であり、1000 超の温度で行われることが有利である（I. Gordon et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 381-385）。高品質の多結晶シリコン層を達成する別の手段は、先に成長させた多結晶シリコン層の高温での急速焼き鈍しを行うことである（B. Rau et al., Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 329-332）。

【0042】

光電池は通常、上層と少なくとも1つの半導体吸収層との間に位置する少なくとも1つの透明導電層を備えている。そのような透明導電層により、半導体吸収層中で生成した電荷担体の収集が可能になる一方で、光子のほとんどが半導体吸収層に到達することができる。透明導電層は、透明導体酸化物層であってよく、またはより有利には、種層のエピタキシャル厚膜化の場合に、高ドーブ層であれば、それ自体が種層であってよい。透明導電層は通常、400nm未満の波長で著しい吸収を有し、これにより、収集可能な電荷担体が生成されない。したがって、上層は、400nm超の波長で高い透過率を有することが好ましいであろう。種層が導電層としても働く、エピタキシャル厚膜化の好ましい場合、この半透明の導電層は通常、約450nmまでの波長で著しい吸収を有する。この場合、上層は、450nm超の波長で高い透過率を有することが好ましいであろう。このようにして、本発明のガラスセラミックは、光電池の上層として特に適している。

【0043】

第2の主題によれば、本開示は、上述したガラスセラミック材料の前駆体であるアルミノケイ酸塩ガラス材料に関する。そのようなガラス材料は、先に示した組成（ガラスセラミックについて）を有することが有利である。その組成内で、酸化ジルコニウムのレベルは、失透を制限するために十分に低いレベルに維持することができる。TiO₂およびZrO₂の存在により、その要件を満たすことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

本発明は、上述したガラスセラミック材料から製造された物品にも関する。そのようなガラスセラミック物品は、どのような形状を示しても、どのような使用を目的としてもよい。それらの物品が板であることが有利である。そのような板は一般に 0.5 から 4 mm の範囲の厚さを有する。そのような板は、半導体薄膜の支持体（基板）として使用されることが有利である。

【 0 0 4 5 】

さらに別の実施の形態によれば、本開示は、上述したガラスセラミック材料から製造された物品を製造する方法に関する。そのような方法は、ガラス化できる原料のバッチ混合物であって、清澄剤として SnO_2 を含有するバッチ混合物を溶融する工程、その後、得られた溶融ガラスを清澄する工程、得られた清澄済み溶融ガラスを冷却すると同時に、そのガラスを目的とする物品の所望の形状に成形する工程、および形成されたガラスをセラミック化する工程を連続的に有してなり、前記バッチ混合物は、上述したガラスセラミック材料の前駆体である。

10

【 0 0 4 6 】

この方法は、適切な鉱物バッチ混合物（有利には、より正確に上述した量で、清澄剤として SnO_2 を、核形成剤として TiO_2 および ZrO_2 を、100 ppm 未満の Fe_2O_3 を含む）に、スピネルガラスセラミックを提供する適切な熱処理で特徴的に行われる。

【 0 0 4 7 】

セラミック化処理は一般に、2つの工程：核形成工程（700～850 の範囲）および結晶成長工程（850～1050 の範囲）を含む。これらの工程の各々について、少なくとも1時間を要する。

20

【 0 0 4 8 】

この方法の形成工程は、板を製造するために行われることが有利である。それゆえ、この工程は、圧延（ローラの間を通す）またはフロート法にあることが非常に有利である。製造された板は一般に、0.5 から 4 mm の厚さを有する。

【 0 0 4 9 】

上述した方法により製造されたどの板も、より一般には、ガラスセラミックのどの板も、その板に加え、半導体から製造された少なくとも1つの層（その上に配置された）を含む構造の一部であることが適している。そのような構造はさらに別の主題を構成する。

30

【 0 0 5 0 】

最後に、本開示は、そのような構造（ガラスセラミック板＋半導体から製造された少なくとも1つの層）を備えた電子装置および光電装置に関する。そのような装置は、光起電装置、フラットパネルディスプレイ装置、液晶ディスプレイ装置であってよい。そのリストは決して網羅的ではない。

【 0 0 5 1 】

当業者には、スピネルガラスセラミック材料の大きな利点が理解される。それらの材料は、 As_2O_3 および Sb_2O_3 を含まず、容易に得られ、高温に耐えることもできる。それゆえ、それらの材料は、結晶性シリコン薄膜の完璧な支持体を構成することができる。

【 0 0 5 2 】

40

本発明を、ここで、非限定的様式で、以下の実施例（1から6）により説明する。その実施例は、所定の比較例（AからD）と比べられる。

【 0 0 5 3 】

本開示を、これらの比較例（AおよびB）と実施例（1および3）のいくつかの完全な透過率曲線（波長の関数として）を示す添付図面により説明する。

【実施例】

【 0 0 5 4 】

1 kg の前駆体ガラスのバッチを製造するために、下記の表1の第一部に示された比率（酸化物として表された質量比）の原料を注意深く混合した。その原料は、不純物（微量で）、より詳しくは微量の Fe_2O_3 を含むことに留意されたい。

50

【 0 0 5 5 】

これらの混合物を白金坩堝内に入れ（溶融および清澄のため）、1 6 5 0 で4時間に亘り溶融した。

【 0 0 5 6 】

溶融後、そのガラスを6 mmの厚さに圧延し、7 2 0 で1時間に亘り焼き鈍した。

【 0 0 5 7 】

次いで、以下のサイクルにしたがって、セラミック化を行った：

- 1 5 0 分間で8 0 0 に加熱；
- 1 2 0 分間に亘り8 0 0 を維持；
- 4 0 分間で1 0 0 0 に加熱；
- 2 4 0 分間に亘り1 0 0 0 を維持。

10

【 0 0 5 8 】

積分球を備えた分光偏光計（これにより、全透過率、すなわち、直接+拡散の透過率を測定することができる）により、1 mm厚の研磨サンプルに透過率測定を行った。「T 8 0 %」、「T 8 5 %」および「T 9 0 %」の列（以下の表1の第二部の）は、8 0 %、8 5 %および9 0 %の透過率値にそれぞれ到達した波長（nm）を与えている。値がより低いほうが良い。

【 0 0 5 9 】

0 . 5 c m³の容積を有する前駆体ガラス片について、液相線温度を測定した。これらのガラス片に以下の処理を施した：

20

- 1 5 5 0 に予熱した炉に導入；
- 3 0 分間に亘り1 5 5 0 を維持；
- 温度を、1 0 /分で試験温度まで低下させる；
- 1 7 時間に亘り試験温度を維持；
- サンプルの空気焼き入れ。

【 0 0 6 0 】

結晶の存在を光学顕微鏡により観察した。以下の表1において、温度範囲（および関連する粘度範囲）が液相線として与えられている。最高温度は、結晶が観察されなかった試験の最低温度に相当する；最低温度は、結晶が観察された試験の最高温度に相当する。液相線温度で失透する結晶相の性質も示されている。

30

【 0 0 6 1 】

歪み点は、ビーム曲げ (beam bending) 粘度測定法により測定した。

【 0 0 6 2 】

温度範囲 2 5 ~ 3 0 0 に亘り線熱膨張係数 (C T E) を膨張計測によって測定した。

【表 1】

表 1

例	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6
組成(質量%)										
SiO ₂	59.00	59.30	60.28	60.04	60.25	59.47	59.72	59.22	58.97	59.31
Al ₂ O ₃	19.00	19.10	19.41	19.33	19.40	19.13	19.23	19.23	18.97	19.10
ZnO	8.95	9.00	9.15	9.11	9.15	9.08	9.06	9.06	9.00	9.07
MgO	2.49	2.50	2.54	2.53	2.54	2.52	2.52	2.52	2.50	2.51
BaO	2.09	2.11	2.14	2.13	2.14	3.39	2.12	2.12	3.36	3.39
TiO ₂	4.97	5.00	3.43	3.42	2.35	2.30	2.33	2.33	2.28	3.40
ZrO ₂	2.98	2.99	3.05	3.04	3.95	3.87	3.92	3.92	3.84	3.02
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.22	1.10	1.60	1.08	0.20
As ₂ O ₃	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃				0.4						
Fe ₂ O ₃ (ppm)	80	80	80	44	44	44	44	44	44	44
(RO*/Al ₂ O ₃)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.05	0.99	0.99	1.05	0.93
性質										
透過率										
400nm での T %	82.8	72.8	76.7	82.7	81.6	83	65.8	57.8	70.9	78.6
T 80% (nm)	395	739	500	373	395	387	432	445	426	407
T 85% (nm)	410	961	655	535	426	419	469	495	477	508
T 90% (nm)	744	1350	1116	1099	726	697	756	837	801	960
失透 液相線	1421- 1435°C (940- 1130 dPa.s) ムライト				1442- 1460°C (1000- 1250 dPa.s) ジルコン	1430- 1447°C ジルコン	1449- 1469°C (1270- 1620 dPa.s) ジルコン		1445- 1461°C ジルコン	1430- 1449°C (970- 1240 dPa.s) ムライト
歪み点	925°C			955°C	935°C	894°C			890°C	
CTE (10 ⁻⁷ K ⁻¹)					36					

*RO = MgO + BaO + ZnO (モル %)

【 0 0 6 3 】

例 A、B、C および D は本発明に属さない。それらは比較例である。

【 0 0 6 4 】

比較例 A のガラスは As₂O₃ を含有する。このガラスは、特許文献 4 によるガラスである。

【 0 0 6 5 】

比較例 B のガラスは、比較例 A のガラスの組成とほぼ同じ組成を有する。しかしながら、その組成には As₂O₃ は含まれない。先に説明したように、このガラスは低い透過率を示す。

【 0 0 6 6 】

比較例 C のガラスは、ヒ素を含有しないが、比較例 B のガラスよりも低いレベルのチタンを含有する。その透過率は、高くなったが、それでも低い。

【 0 0 6 7 】

比較例 D のガラスは、比較例 C よりも低いレベルで鉄を含む。このガラスは、高い透過率を示すが、比較例 A (As₂O₃) の透過率よりもまだはるかに低い。

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

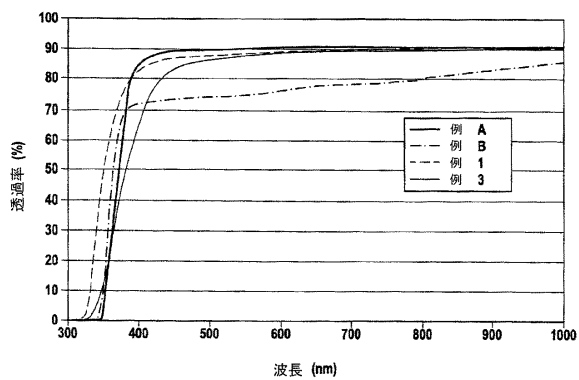
50

例 1 ～ 6 は本発明の実施例である。例 1 が好ましい。

【 0 0 6 9 】

添付図面は、例 B の透過率が低く、例 A、1 および 3 の透過率が、450 nm 超の任意の波長で 80 % より高く、520 nm 超の任意の波長で 85 % より高いことを明示している。この図面は、例 1 の透過率が、400 nm 超の任意の波長で 80 % より高いので、特に興味深いことも示している。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 コント, マリー ジャッケリン モニーク
フランス国 F - 9 2 2 6 0 フォンテネイ オー ローゼ ルウ ポリ ヴィルド 4 4

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開2005 - 145813 (JP, A)
特開2007 - 254279 (JP, A)
特開2007 - 254278 (JP, A)
特表2007 - 517753 (JP, A)
特開平05 - 213629 (JP, A)
特開平03 - 164445 (JP, A)
特開平01 - 208343 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 10/00 - 10/16
C03C 3/076 - 3/085
C03B 32/00 - 32/02
INTERGLAD
GAZ