(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

(43) 国際公開日
2007 年8 月16 日 (16.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/091483 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/355 (2006.01) *C03C 23/00* (2006.01)
C03B 27/012 (2006.01) *G02B 6/12* (2006.01)
C03C 10/02 (2006.01) *G02B 6/13* (2006.01)
C03C 10/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051731

(22) 国際出願日: 2007 年2 月1 日 (01.02.2007)

(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2006-032470 2006 年2 月9 日 (09.02.2006) JP
特願2006-061479 2006 年3 月7 日 (07.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人長岡技術科学大学 (NAGAOKA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町１６０３－１ Niigata (JP). 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１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): 小松 高行 (KOMATSU, Takayuki). 本間 剛 (HONMA, Tsuyoshi). 藤原 巧 (FUJIWARA, Takumi). 紅野 安彦 (BENINO, Yasuhiko).

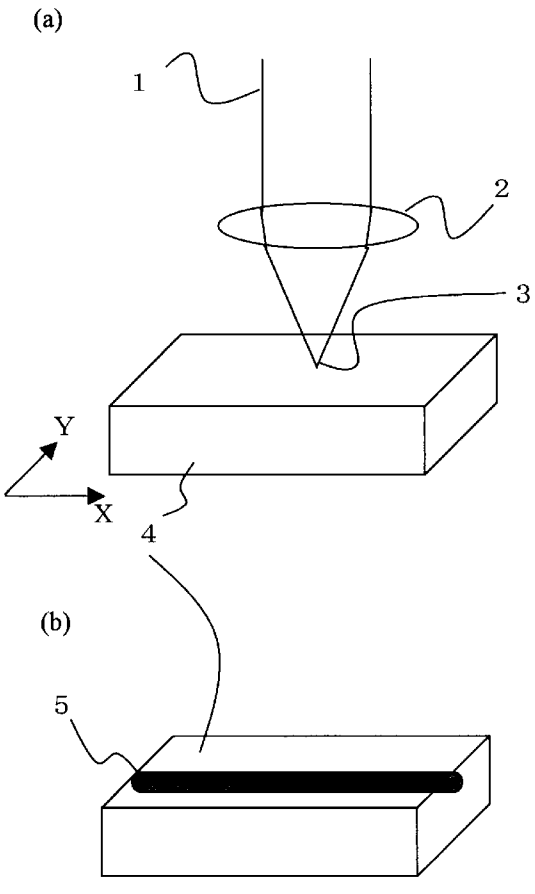
(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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,

[続葉有]

(54) **Title:** OPTICAL COMPONENT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) **発明の名称:** 光部品及びその製造方法



(57) **Abstract:** Glass comprising at least one material, as a heat source material for absorbing and converting a laser beam to heat, selected from Ni, Fe, V, Cu, Cr, and Mn and added to a glass matrix comprising at least one glass forming oxide selected from SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, TeO_2, Ga_2O_3, V_2O_5, MoO_3, and WO_3 and at least one material selected from alkali metals, alkaline earth metals, rare earth elements, and transition elements is provided. A laser beam with a wavelength capable of absorbing the heat source material is applied to the surface and/or inside of the glass to convert the exposed part to a single crystal or a group of crystal grains free from the heat source material and comprising components contained in the glass matrix and thus to form a pattern. Thus, an optical component having excellent secondary optical nonlinear properties is obtained.

(57) 要約: SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも一種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも１種とを含有するガラス母体に、レーザ光を吸収して熱に変化させる熱源物質としてＮｉ、Ｆｅ、Ｖ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｍｎから選ばれる少なくとも１種を添加してなるガラスの表面および／または内部に、前記熱源物質が吸収する波長のレーザ光を照射し、照射部分を、前記熱源物質を含有せず、前記ガラス母材に含まれる成分からなる単結晶または結晶粒子群に転化してパターンを形成することにより、２次光非線形性に優れる光部品を得る。

WO 2007/091483 A1

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光部品及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスの表面および／または内部にレーザ光を照射し、照射部分を結晶化して該ガラスの表面および／または内部にパターンを形成する技術に関する。

背景技術

[0002] 結晶化ガラスは、ガラスでありながら結晶が本来有する2次光非線形性を有するため、広い透過波長域を有し、ガラス光ファイバとの接続が容易であり、新しいフォトニクス材料として、光波制御のための光スイッチや光集積回路などとして期待される。

[0003] 一方で、$LiNbO_3$などの非線形光学単結晶を用いて、本来その結晶が有する2次光非線形性を利用した集積型光スイッチなどの光部品がこれまで提案されているが、ガラス光ファイバとの接続は困難であり、しかも結晶材料は作製が困難であり、賦形性もガラス材料に比べて劣るため、所望の形状に加工することは大変困難である。

[0004] これに対してガラス材料は、ファイバへの線引きや薄膜化など、その形態が簡便・容易かつ安価に制御できる特性を持つが、結晶材料のように特定方向に電気分極が揃った(配向)構造を本質的には持たないために、原理的にガラスが2次光非線形性を示すことはない。従って、ガラスを光スイッチなどの、結晶が想定されている能動的な光波制御機能材料として用いることは、その2次光非線形性の大きさの点から実現していなかった。

[0005] 1990年代以降、パルスレーザを用いた結晶化ガラスの作製法が報告されている。例えば、ガラス内部に微結晶を選択析出させる結晶化ガラスの製造方法が報告されている(特許文献1、2参照)。しかしながら、前記先行例においては結晶粒子の配向状態が制御できず、結晶材料が持つ本来の2次光非線形性が十分に得ることができない。

[0006] レーザによる加熱を利用して結晶化ガラスを作製する方法として、ガラス表面にCO_2レーザを照射することによりガラス表面に結晶化を誘起させることが知られている(非特許文献1参照)。また、CO_2レーザを用いる結晶化光導波路の作製法が米国コー

ニング社から報告されている(特許文献3参照)。しかしながらCO_2レーザを用いた結晶化ガラスの作製においては、レーザ光が表面でのみ吸収されるため、結晶化はガラス表面に限定され、内部を加工することはできない。また、波長が長波長であるため、微小領域を加工することも困難である。

[0007] また、サマリウムを含有するビスマス系ガラスに波長1064nmの連続発振型の近赤外レーザを照射して非線形光学結晶からなる結晶化ガラスの製造法が報告されている(特許文献4参照)。この手法では、Nd:YAGレーザの光がガラス中に存在するサマリウム原子の赤外レーザ光に対応するエネルギー準位間の遷移($^6H_{5/2}$のエネルギー準位→$^6F_{9/2}$のエネルギー準位への遷移)を励起し、光励起した電子が輻射を伴わない緩和(無輻射緩和)、つまり熱を効率的に放出し、サマリウム原子の周囲で局所的な加熱が起こることを利用している。これに関連して、安定した発振が可能なレーザ光の集光位置を連続的に移動させることにより、結晶の配向が整った結晶化ガラスを作製することが提唱されている(非特許文献2参照)。

[0008] しかしながら、前記特許文献4においては、レーザ光の波長1064nmにおいて、レーザ光の照射パワーが100W/cm^2のとき、概ねSm_2O_3の含有量が3モル%以上でないと結晶化が発現しないため、サマリウムがガラスに多量に含有できないガラス成分や、所望の結晶粒子群が析出する温度が高く、レーザによる発熱だけでは結晶化が困難なガラス成分では前記手法を適用できなかった。このため、サマリウムよりも少量の含有量でかつ、照射したレーザ光を効率よく熱に変換するイオン種を含有させることが好ましいが、そのような先行技術の報告例は無い。

[0009] 特許文献1:特開平11－71139号公報

特許文献2:特開2005－132693号公報

特許文献3:特表2004－523917号公報

特許文献4:特開2003－98563号公報

非特許文献1:C. Mai,Supplement Riv. Staz. Sper. Vetro XXIII (1993) 435.、Adelaine F. Maciente et al., Journal of Non-Crystalline Solids 306 (2002) 309-312

非特許文献2:T. Honma et al., Applied Physics Letters, vol. 83, no.14, pp.2796-2798, 2003

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、ガラスにレーザ光を照射し、照射部分を結晶化させてパターンを形成した光部品において、レーザ照射部分をこれまでよりも効率よく、しかも配向性などの結晶性にも優れるように結晶化し、2次光非線形性に優れる光部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明は下記の光部品およびその製造方法を提供する。

(1)SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも一種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも1種とを含有するガラス母体に、レーザ光を吸収して熱に変化させる熱源物質としてNi、Fe、V、Cu、Cr、Mnから選ばれる少なくとも1種を添加してなるガラスの表面および／または内部に、前記熱源物質が吸収する波長のレーザ光を照射し、照射部分を、前記熱源物質を含有せず、前記ガラス母材に含まれる成分からなる単結晶または結晶粒子群に転化してパターンを形成することを特徴とする光部品の製造方法。

(2)レーザ光の照射に先立ち、前記ガラスに還元処理または酸化処理して表面から所定深度にわたりレーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層を形成し、その後、前記ガラス表面または前記光吸収層の所定の深度にレーザ光の集光点を合わせて該レーザ光を照射することを特徴とする上記(1)記載の光部材の製造方法。

(3) レーザ光の照射に先立ち、前記ガラスに還元処理もしくは酸化処理して表面から所定深度にわたりレーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層を形成した後、還元処理により前記光吸収層を形成した場合は酸化処理を行い、酸化処理により前記光吸収層を形成した場合は還元処理を行って該光吸収層のガラス表面側の領域を一部消失させ、その後、前記光吸収層の所定の深度にレーザ光の集光点を合わせて該レーザ光を照射することを特徴とする上記(1)記載の光部材の製

造方法。

(4)レーザ光を照射して単結晶または結晶粒子群からなるパターンを形成した後、光吸収層を還元処理により形成した場合は酸化処理を行い、酸化処理により形成した場合は還元処理を行って前記光吸収層を消失させることを特徴とする上記(2)または(3)記載の光部品の製造方法。

(5)照射部分が、$Ba_2TiSi_2O_8$、$Ba_2TiGe_2O_8$、$BiBO_3$、BaB_2O_4、(Sr、Ba)Nb_2O_6、$LaBGeO_5$、$Nd_2(MoO_4)_3$、$Sm_2(MoO_4)_3$、$Gd_2(MoO_4)_3$、$LiBGeO_4$、$BaTiO_3$、$BaLiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$またはこれらの固溶体からなる結晶群の少なくとも1種となることを特徴とする上記(1)～(4)の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

(6)Nd:YAGレーザを照射することを特徴とする上記(1)～(5)の何れか1項に記載の光部材の製造方法。

(7)レーザ光を、移動速度0．1～500μm/sにて線状に連続的に移動させることを特徴とする上記(1)～(6)の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

(8)単結晶または配向した結晶粒子群が自己形成されることを特徴とする上記(1)～(7)の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

(9)SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも一種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも1種とを含有するガラス母体に、レーザ光を吸収して熱に変化させる熱源物質としてNi、Fe、V、Cu、Cr、Mnの少なくとも1種を添加してなり、かつ、上記(1)～(8)の何れか1項に記載の製造方法により得られ、表面および／または内部に、前記熱源物質を含まず、前記ガラス母材を形成する成分からなる単結晶または結晶粒子群からなるパターンが形成されていることを特徴とする光部品。

(10)結晶粒子群の個々の結晶粒子の粒子径が5nm～500μmであることを特徴とする上記(9)記載の光部品。

発明の効果

[0012] 本発明の光部品では、熱源物質を含有するガラスを用いたことにより、レーザ光照射部分の周囲が局所的に効率よく加熱されるため、照射部分の結晶化が促進され、

熱源物質を含まず、ガラス母材を形成する成分のみからなる単結晶または結晶粒子群が形成される。これら単結晶または結晶粒子群は、2次光非線形性に優れ、SHGの発生や電気光学効果に優れたパターンとなる。また、ガラス表面あるいは内部に、レーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層を形成した後にレーザ照射を行うことにより、レーザ照射部分をより効率良く結晶化でき、更には遷移元素の添加量を少なくすることが可能で、光吸収層の形成位置の制御も酸化・還元処理によって自在に行うことができ、ガラス内部のパターニングも容易となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第1実施形態において、(a)レーザ照射装置を示す模式図および(b)レーザを照射した後の母ガラスを示す模式図である。

[図2]第2実施形態に係る第1のプロセスを説明するための模式図である。

[図3](a)レーザ照射装置を示す模式図および(b)第1のプロセスにおいてレーザを照射した後のガラスを示す模式図である。

[図4]第2実施形態に係る第2のプロセスを説明するための模式図である。

[図5]実施例1のガラスのレーザ照射部分の偏光顕微鏡像である。

[図6]実施例1のガラスのレーザ照射部分のSHG顕微鏡像である。

[図7]実施例1～3において、光吸収スペクトルを測定した結果を示す図である。

[図8]実施例2で得られたガラスのレーザ照射部近傍の偏光顕微鏡像である。

[図9]実施例2で得られたガラスのレーザ照射部近傍の顕微ラマン散乱スペクトル

符号の説明

[0014] 1:レーザ光

2:集光レンズ

3:集光点

4:ガラス

5:レーザ照射によって形成した結晶粒子群

10:光吸収層

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明に関して詳細に説明する。

[0016] （第1実施形態）

第1実施形態における光部品は、SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも1種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも1種とを含有するガラス母体に、Ni、Fe、V、Cuの少なくとも1種を添加したガラスを出発材料に用いる。前記の各ガラス形成酸化物はガラス形成能を高める効果があり、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移元素および希土類元素はガラスの光学特性を高める作用がある。また、Ni、Fe、V及びCuはレーザ光を吸収して熱に変換する媒体、即ち熱源物質として機能し、レーザ光が照射された部分でガラス軟化点付近の温度にてガラス母体を形成する成分のみからなる単結晶や結晶粒子群を自己組織的に生成する効果がある。尚、レーザ照射部分が単結晶になるか、結晶粒子群になるかは、ガラスの組成やレーザの照射条件により異なる。また、結晶粒子群とは、複数の結晶粒子が集合したり、連なったりしたものを意味する。

[0017] 上記各成分の組み合わせには制限はなく、また、ガラス母体は、一般のガラスに含まれるその他の成分を含んでもよい。但し、化学耐久性やレーザ照射による結晶化のし易さなどの理由から、ガラス転移温度が250～750℃となるようなガラス組成であることが好ましい。ガラス転移温度が低くなるほど熱源物質の添加量は少なくて済むが、250℃未満では化学耐久性に問題が生じるおそれがある。一方、ガラス転移温度が高くなるほど熱源物質を多量に添加する必要があり、光部品の特徴として必須の透明性が損なわれるため、本発明ではガラス転移温度の上限は750℃が好ましい。

[0018] 上記のガラスの表面および／または内部にレーザ光を照射することで、レーザ光の照射部分に単結晶や結晶粒子群が形成され、2次光非線形性を有するようになる。これは、照射されたレーザ光が、ガラス中に存在する熱源物質にレーザ光に対応するエネルギー準位間の遷移を励起し、光励起した電子が輻射を伴わない緩和、つまり熱を放出し、これら熱源物質の周囲で局所的な加熱が起こるためである。従って、結晶化を確実、かつ十分に行うには、これら熱源物質の含有量は、ガラスを構成する全成分の合計量に対して0．1～3モル％が好ましい。

[0019] 図1は、レーザ照射装置の概略を示す模式図であるが、図1(a)に示すように、レーザ光1をレンズ2を用いてガラス4の研磨面に集光点3を合わせ、レーザ光1の集光点3の位置をX方向やY方向、あるいは所望の方向に空間的に連続させることで、図1(b)のように、線状に成長した結晶粒子群5を形成したり、線状に結晶化するこができる。

[0020] レーザ光1は、照射部分を均一に加熱でき、温度制御可能であれば、発振波長、種類は問わないが、熱源物質の極大吸収波長近傍であることが好ましく、具体的には波長1064nmのNd:YAGレーザを用いることが好ましい。また、連続発振のレーザを用いることにより、空間的に集光点3を移動させ、線状に単結晶化したり、結晶粒子群5を形成できるため好ましい。また、波長1064nmのNd:YAGレーザを用いた場合、レーザ光の照射パワーが3～100W／cm^2であることが好ましく、20～70W／cm^2であることが特に好ましい。また、線状に移動させる場合、レーザ光1の移動速度は0．1～400μm／sであることが好ましく、1～20μm／sであることが特に好ましい。

[0021] また、レーザ光1をガラスの内部に照射する場合は、例えばレーザ照射装置のレンズ2を調整して集光点3をガラス内部の所望の位置(深さ)に合わせればよい。

[0022] 形成される単結晶や結晶粒子群の組成は、ガラス母体の組成および熱源物質の種類により決まるが、高い2次光非線形性を持つことから、$Ba_2TiSi_2O_8$およびそれらの固溶体、$Ba_2TiGe_2O_8$およびそれらの固溶体、$BiBO_3$およびそれらの固溶体、BaB_2O_4およびそれらの固溶体、(Sr、Ba)Nb_2O_6およびそれらの固溶体、$LaBGeO_5$およびそれらの固溶体、$Nd_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$Sm_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$Gd_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$BaTiO_3$およびそれらの固溶体、$LiNbO_3$およびそれらの固溶体、$KNbO_3$およびそれらの固溶体からなる結晶群のうち選ばれた少なくとも1種が好ましい。従って、これら結晶群が形成されるように、ガラス母体の組成及び熱源物質の選択を行うことが好ましい。

[0023] また、結晶粒子群の個々の結晶粒子は、粒子径が5nm～500μmであることが好ましい。結晶粒子がこのような大きさであれば、2次光非線形性に優れたものとなる。そのため、このような結晶粒子の大きさとなるように、レーザ照射条件を調整する。

[0024] 尚、出発原料となるガラスの調製は、上記のガラス母体成分からなる溶融物に、熱源物質源としてFeO、VO_2、NiO、CuOを選択して添加し、所定の形状に固化させればよい。

[0025] (第2実施形態)

第2実施形態における光部品は、第1実施形態と同様のガラス母体に、熱減物質としてV、Fe、Cr、Mn、Cuから選ばれる少なくとも1種を添加してなるガラスを出発材料に用いる。

[0026] そして、下記に示す第1のプロセスまたは第2のプロセスに従い上記ガラスの表面や内部に単結晶または結晶粒子群からなるパターンを形成する。

[0027] (第1のプロセス)

図2は、第1のプロセスを説明するための模式図である。先ず、ガラスを還元処理または酸化処理に施す。還元処理または酸化処理により、ガラス中の熱源元素のイオン価が変わり、図2(a)に示すように、ガラス4の表面から所定深度にわたり、照射されるレーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層10が形成される。尚、酸化処理は、酸化性の気体(酸素、オゾン、二酸化窒素、二酸化塩素など)、酸化性溶融塩(過マンガン酸カリウム、二酸化ナトリウムなど)中にてガラスを熱処理すればよい。一方、還元処理は、還元性の気体(水素、アンモニア、アセチレン、一酸化炭素など)、還元性溶融塩(アンモニウム塩、ハロゲン化物塩など)中にてガラスを熱処理すればよい。また、処理に用いられる酸化剤や還元剤の種類、気体を用いるときの気圧、加熱温度などの条件はガラス4の組成に応じて適宜設定されるが、加熱温度はガラス転移温度±100℃の範囲が好ましい。還元処理または酸化処理を施す前に、レーザ照射面となるガラス表面を光学研磨することも好ましい。

[0028] ここで、還元処理及び酸化処理の何れを採択するかは、照射されるレーザ光の発振波長における吸収係数が大きくなればどちらでもよい。例えば、波長1064nmのNb:YAGレーザを用いる場合は、ガラス中の熱源元素の原子価がそれぞれ、V^{3+}、V^{4+}、Fe^{2+}、Cr^{3+}、Cr^{4+}、Mn^{4+}、Cu^{2+}であるとより効率的にレーザ光を熱に変換する。そのため、ガラスに添加された状態での熱源元素のイオン価を基に、このようなイオン価になるように、還元処理または酸化処理の何れかを選択する。

[0029] 次いで、光吸収層10にレーザ照射を行う。レーザ照射は第1実施形態と同様に行うことができ、例えば図3に示すように、レーザ光1を集光レンズ2によりガラス4の光吸収層10の表面に集光し、集光点3を図中X方向や方向、あるいは所望の方向に走査させればよい。それにより、図3(b)及び図2(b)に示すように、第1実施形で示した同様の作用により、レーザ光1の照射部分に単結晶または結晶粒子群5が形成されるが、光吸収層10では、熱源元素が光励起をより起こしやすいイオン価になっており、単結晶または結晶粒子群5の形成がより促進される。尚、結晶化を確実、かつ十分に行うために、熱源元素の含有量は、ガラス4を構成する全成分の合計量に対して0.1～20モル%が好ましく、0.5～5モル%がより好ましい。

[0030] 単結晶や結晶粒子群の組成はガラス母体の組成により決まるが、高い2次光非線形性を持つことから、$Ba_2TiSi_2O_8$およびそれらの固溶体、$Ba_2TiGe_2O_8$およびそれらの固溶体、$BiBO_3$およびそれらの固溶体、BaB_2O_4およびそれらの固溶体、(Sr、Ba)Nb_2O_6およびそれらの固溶体、$LaBGeO_5$およびそれらの固溶体、$Nd_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$Sm_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$Gd_2(MoO_4)_3$およびそれらの固溶体、$BaTiO_3$およびそれらの固溶体、$LiNbO_3$およびそれらの固溶体、$KNbO_3$およびそれらの固溶体からなる結晶群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。従って、これら結晶群が形成されるように、ガラス母体を形成する成分を選択することが好ましい。

[0031] また、結晶粒子群の個々の結晶粒子は、第1実施形態と同様に粒子径が5nm～500μmであることが好ましい。

[0032] レーザ光1は、第1実施形態と同湯、波長1064nmのNd:YAGレーザを用いることが好ましく、連続発振のレーザを用いることにより、線状に単結晶化したり、結晶粒子群を形成できるため好ましい。このときのレーザ光1の移動速度は0.1～500μm／sであることが好ましく、より好ましくは0.1～250μm／sであり、特に好ましくは1～20μm／sである。また、レーザパワーも第1実施形態と同様である。

[0033] また、図の例では、レーザ光1を光吸収層10の表面に照射しているが、レーザ光1を光吸収層10の内部に照射することもでき、その場合、レンズ2を調整して集光点3を光吸収層10の内部の所望の位置(深さ)に合わせればよい。

[0034] レーザ照射によるパターニングが終了したガラス4は、そのままの状態でも光部品として使用することができる。しかし、単結晶または結晶粒子群5の周囲には光吸収層5が残存しているため、光部品としての光学特性が低下する場合がある。また、残存する光吸収層10はガラスを酸化または還元したものであり、しかもガラス4の表面の大部分及び側面の一部を占めることから、光部品の機械的強度を低下させるおそれもある。

[0035] そこで、図2(c)に示すように、パターニング後に還元処理または酸化処理を行い、残存する光吸収層10をガラス4から消失させることが好ましい。このとき、光吸収層10を還元処理により形成した場合は酸化処理を、光吸収層10を酸化処理により形成した場合は還元処理を行う。還元処理及び酸化処理の具体的な方法は、光吸収層10を形成したときと同様であり、その条件は何れも残存する光吸収層5を消失できれば制限はない。

[0036] 尚、上記において、光吸収層10が形成されたことを確認するには、簡易的には端面を鏡面加工して光学顕微鏡で観察すればよく、更に反射率、蛍光スペクトルのマッピングを行うことで光吸収層10の分布(深さ)が検知できる。また、同様にして、光吸収層5の消失も確認できる。

[0037] (第2のプロセス)

図4は、第2のプロセスを説明するための模式図である。先ず、図4(a)に示すように、第1のプロセスと同様にしてガラス4を還元処理または酸化処理し、光吸収層10を形成する。

[0038] 次いで、図4(b)に示すように、光吸収層10を還元処理で形成した場合は酸化処理、光吸収層5を酸化処理で形成した場合には還元処理を行い、光吸収層10のガラス表面側の一部を所定の深度まで消失させる。ここでの還元処理または酸化処理は、光吸収層5を形成したときの還元処理または酸化処理と同様に行うことができ、その処理条件は何れも残存する光吸収層10を消失できれば制限はない。これにより、ガラス4の所定の深度に、光吸収層5が形成される。

[0039] そして、図4(c)に示すように、光吸収層10にレーザ光1を照射して照射部分を単結晶または結晶粒子群5に変える。レーザ照射は第1のプロセスと同様に図3に示す

ような装置を用い、レンズ2を調整して集光点3を光吸収層10に合わせ、X方向やY方向、あるいは所望の方向に走査する。

[0040] その後、好ましくは図4(d)に示すように、第1のプロセスと同様にして残存する光吸収層10を消失させる。

[0041] このように、第2のプロセスによれば、ガラス内部にパターニングを行うことができる。

[0042] このようにして表面および／または内部に単結晶や結晶粒子群が形成された光部品としては、光スイッチ、光変調器、光アイソレータなど、単結晶や結晶粒子の2次光非線形性を利用した部品が挙げられる。また、ガラス光ファイバとの接続も良好である。

実施例

[0043] 以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[実施例1]

1モル%のNiO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のSiO_2からなるガラスを溶融法により作製し、10mm×10mm×1mmに加工し、更にレーザ照射面となる10mm×10mmの面に光学研磨を施した。尚、ガラスのガラス転移温度は743℃である。

[0044] 次に、図1(a)に示したレーザ照射装置を用い、CWレーザであるNd:YAGレーザ(波長1．06μm)の光1を、照射パワー80W／cm^2でレンズ2を用いてガラス4の研磨面に集光点3を合わせ、レーザ光の集光点3の位置をX方向に空間的に連続して7μm／秒の速度で移動させ、図1(b)に示すように、線状に成長した結晶粒子群5を作製した。図5に、ガラスのレーザ照射部分の透過型偏光顕微鏡写真を示すが、粒子径が5～1000nmの$Ba_2TiSi_2O_8$結晶粒子が集合して幅5～10μmの1本の線状を呈する結晶粒子群が形成されていた。尚、結晶粒子はX銭回折測定、顕微ラマン散乱スペクトルにより組成分析を行った。

[0045] また、2次光非線形性を確かめるべく、第二高調波発生(SHG)の測定を行った。SHG強度の測定法として、SHG顕微鏡により観察した。光源にはパルスYAGレーザの基本波1064nmを結晶粒子群5が形成されている部分に照射し、波長変換により

発生する0．532μmのSHGを測定した。図6にSHG顕微鏡像（図5と同視野）を示すが、SHG顕微鏡像では明部ほどSHG強度が強いことを示しており、結晶粒子群5に沿ってSHG強度が高くなっており2次光非線形性にも優れることが判る。また、SHG強度が基本波の偏光状態に依存していることが確認された。

[0046] ［実施例2］

1モル%のNiO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用い、照射パワーが50W／cm^2であること以外は実施例1と同様に処理した。実施例1と同様、粒子径5～500μmの$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子からなる結晶粒子群5が形成されていた。尚、母ガラスのガラス転移温度は670℃である。

[0047] ［実施例3］

1．2モル%のFeO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用いた以外は実施例2と同様に処理した。実施例1と同様、粒子径5～500μmの$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子からなる結晶粒子群5が形成されていた。尚、母ガラスのガラス転移温度は670℃である。

[0048] ［実施例4］

1モル%のCuO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用いた以外は実施例2と同様に処理した。実施例1と同様、粒子径5～500μmの$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子からなる結晶粒子群5が形成されていた。尚、母ガラスのガラス転移温度は670℃である。

[0049] ［実施例5］

2モル%のVO_2、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用いた以外は実施例2と同様に処理した。実施例1と同様、粒子径5～500μmの$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子からなる結晶粒子群5が形成されていた。尚、母ガラスのガラス転移温度は670℃である。

[0050] また、実施例1～5で生成した結晶粒子群をレーザ顕微鏡、X線回折、顕微ラマン散乱分光分析および電子線プローブマイクロアナライザにて分析したが、添加した熱源物質の固溶は確認されなかった。

[0051] [比較例1]

0．1モル%のNiO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用い、レーザ集光点3を固定し、レーザの照射パワーが80W／cm^2で研磨面に180秒間照射を行った。しかし、結晶粒子群の形成は認められなかった。また、SHGも検出されなかった。

[0052] [比較例2]

0．1モル%のVO_2、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用い、レーザ集光点3を固定し、レーザの照射パワーが80W／cm^2で研磨面に180秒間照射を行った。しかし、比較例1と同様に結晶粒子群の形成は認められず、SHGも検出されなかった。

[0053] [比較例3]

0．1モル%のFeO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用い、レーザ集光点3を固定し、レーザの照射パワーが80W／cm^2で研磨面に180秒間照射を行った。しかし、比較例1と同様に結晶粒子群の形成は認められず、SHGも検出されなかった。

[0054] [比較例4]

1モル%のSm_2O_3、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなる母ガラス4を用い、レーザ集光点3を固定し、レーザの照射パワーが80W／cm^2で研磨面に180秒間照射を行った。しかし、比較例1と同様に結晶粒子群の形成は認められず、SHGも検出されなかった。

[0055] [実施例6]

0．5モル%のFeO、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなるガラスを溶融法により作製し、10mm×10 mm ×1mmに加工後、レーザ照射面となる10mm ×10mmの面に光学研磨を施した。このときの光吸収スペクトルを図7に曲線(a)に示す。その後、レーザ照射面を上にして、ガラス転移温度近傍の675℃で、1気圧、7%H_2-98%Ar混合雰囲気中にて還元熱処理を行い、表面近傍にFe^{2+}を多く含有する光吸収層を生成した(図2(a)参照)。光吸収層の生成は、端面を鏡面加工して光学顕微鏡観察して確認した。処理時間を5時間としたとき、

および10時間としたときの光吸収スペクトルをそれぞれ図7に曲線(b)、曲線(c)で示す。いずれも処理前のガラス(曲線(a))よりも1000nm近傍のFe^{2+}由来の吸収係数が増大し，還元処理時間が長いほど吸収係数が高くなっていた。

[0056] [実施例7]

実施例6に従い、675℃、1気圧、7%H_2-98%Ar混合雰囲気中にて還元熱処理を5時間行った後、10mm×10mmの表面に集光点を合わせ、連続発振のNd:YAGレーザ(波長1．06μm)を、照射パワー80W／cm^2でX方向に空間的に連続して5μm／sの速度で移動させ、線状に成長した結晶粒子群を生成した(図2(b)参照)。X銭回折測定及び顕微ラマン散乱スペクトルにより組成分析を行ったところ、$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子が形成されていた。

[0057] [実施例8]

実施例7に従い結晶粒子群を生成した後、1気圧,O_2中にて675℃で24時間酸化処理を行い、光吸収層を消失させた(図2(c)参照)。光吸収層を消失した後の光吸収スペクトルを図7中の曲線(d)に示すが、吸収係数は、還元処理しただけの場合(曲線(b)及び曲線(c))よりも減少した。

[0058] [比較例5]

実施例6に示した還元処理を行わないガラス、および実施例8に示した光吸収層を消失させたガラスに実施例6と同条件にてレーザ照射を行った。しかし、$Ba_2TiGe_2O_8$結晶は生成しなかった。

[0059] [実施例9]

実施例6と同様にして還元処理を行い表面近傍に光吸収層を生成した(図4(a)参照)。その後、1気圧、O_2ガス雰囲気下において酸化処理を行い、表面側の光吸収層を消失させた(図4(b)参照)。その後、実施例6と同条件にてレーザ照射したところ、ガラス内部に$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子からなる結晶粒子群が生成した。

[0060] [実施例10]

0．7モル%のV_2O_5、33．3モル%のBaO、16．7モル%のTiO_2および50モル%のGeO_2からなるガラスを用い、レーザ光の照射パワーが90W／cm^2であること以外は、実施例6～8と同様の操作を行ったところ、同様の結果が得られた。即ち、図7の

曲線(e)は還元処理前のガラスの光吸収スペクトル、曲線(f)は還元処理後の光吸収スペクトルであるが、V^{4+}に由来して500nm及び1300nm付近の吸収係数が増加している。また、曲線(g)は酸化処理して光吸収層を消失させたガラスの光吸収スペクトルであるが、還元処理前のガラスの曲線(e)と同じであり、完全に光吸収層を消失させることができた。

[0061] [実施例11]

実施例7で得られたガラスのレーザ照射部分近傍の偏光顕微鏡写真を図8に示すが、粒子径が5～1000nmの$Ba_2TiGe_2O_8$結晶粒子が集合して幅5～10μmの1本の線状を呈する結晶粒子群(符号5で示す部分)が形成されていた。また、レーザ照射部分近傍の顕微ラマン散乱スペクトルを測定した。その結果を図9に示すが、結晶粒子群が形成された領域では、曲線(a)で示すような$Ba_2TiGe_2O_8$結晶に特徴的なピークが確認された。一方、その周辺のガラス領域(符号4で示す部分)では、曲線(b)で示すように、$Ba_2TiGe_2O_8$由来のスペクトルは得られず、レーザ照射領域のみが結晶化したことが明らかである。

[0062] また、同ガラスの2次光非線形性を確かめるべく、第二高調波発生(SHG)の測定を行った。SHG強度の測定法として、SHG顕微鏡により観察した。光源にはパルスYAGレーザの基本波1064nmを結晶粒子群に照射し、波長変換により発生する0.532μmのSHGを測定した。結晶粒子群が形成された領域ではSHGが検出され、結晶粒子群が2次光非線形性を有することが確認された。また、SHG強度が基本波の偏光状態に依存しており、レーザ光の走査方向に結晶粒子が配向していることが確認された。

請求の範囲

[1] SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも一種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも1種とを含有するガラス母体に、レーザ光を吸収して熱に変化させる熱源物質としてNi、Fe、V、Cu、Cr、Mnから選ばれる少なくとも1種を添加してなるガラスの表面および／または内部に、前記熱源物質が吸収する波長のレーザ光を照射し、照射部分を、前記熱源物質を含有せず、前記ガラス母材に含まれる成分からなる単結晶または結晶粒子群に転化してパターンを形成することを特徴とする光部品の製造方法。

[2] レーザ光の照射に先立ち、前記ガラスに還元処理または酸化処理して表面から所定深度にわたりレーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層を形成し、その後、前記ガラス表面または前記光吸収層の所定の深度にレーザ光の集光点を合わせて該レーザ光を照射することを特徴とする請求項1記載の光部材の製造方法。

[3] レーザ光の照射に先立ち、前記ガラスに還元処理もしくは酸化処理して表面から所定深度にわたりレーザ光の発振波長における吸収係数が増大した光吸収層を形成した後、還元処理により前記光吸収層を形成した場合は酸化処理を行い、酸化処理により前記光吸収層を形成した場合は還元処理を行って該光吸収層のガラス表面側の領域を一部消失させ、その後、前記光吸収層の所定の深度にレーザ光の集光点を合わせて該レーザ光を照射することを特徴とする請求項1記載の光部材の製造方法。

[4] レーザ光を照射して単結晶または結晶粒子群からなるパターンを形成した後、光吸収層を還元処理により形成した場合は酸化処理を行い、酸化処理により形成した場合は還元処理を行って前記光吸収層を消失させることを特徴とする請求項2または3記載の光部品の製造方法。

[5] 照射部分が、$Ba_2TiSi_2O_8$、$Ba_2TiGe_2O_8$、$BiBO_3$、BaB_2O_4、(Sr、Ba)Nb_2O_6、$LaBGeO_5$、$Nd_2(MoO_4)_3$、$Sm_2(MoO_4)_3$、$Gd_2(MoO_4)_3$、$LiBGeO_4$、$BaTiO_3$、$BaLiO_3$、$LiNbO_3$、$KNbO_3$またはこれらの固溶体からなる結晶群の少なくとも1種となるこ

とを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

[6] Nd:YAGレーザを照射することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の光部材の製造方法。

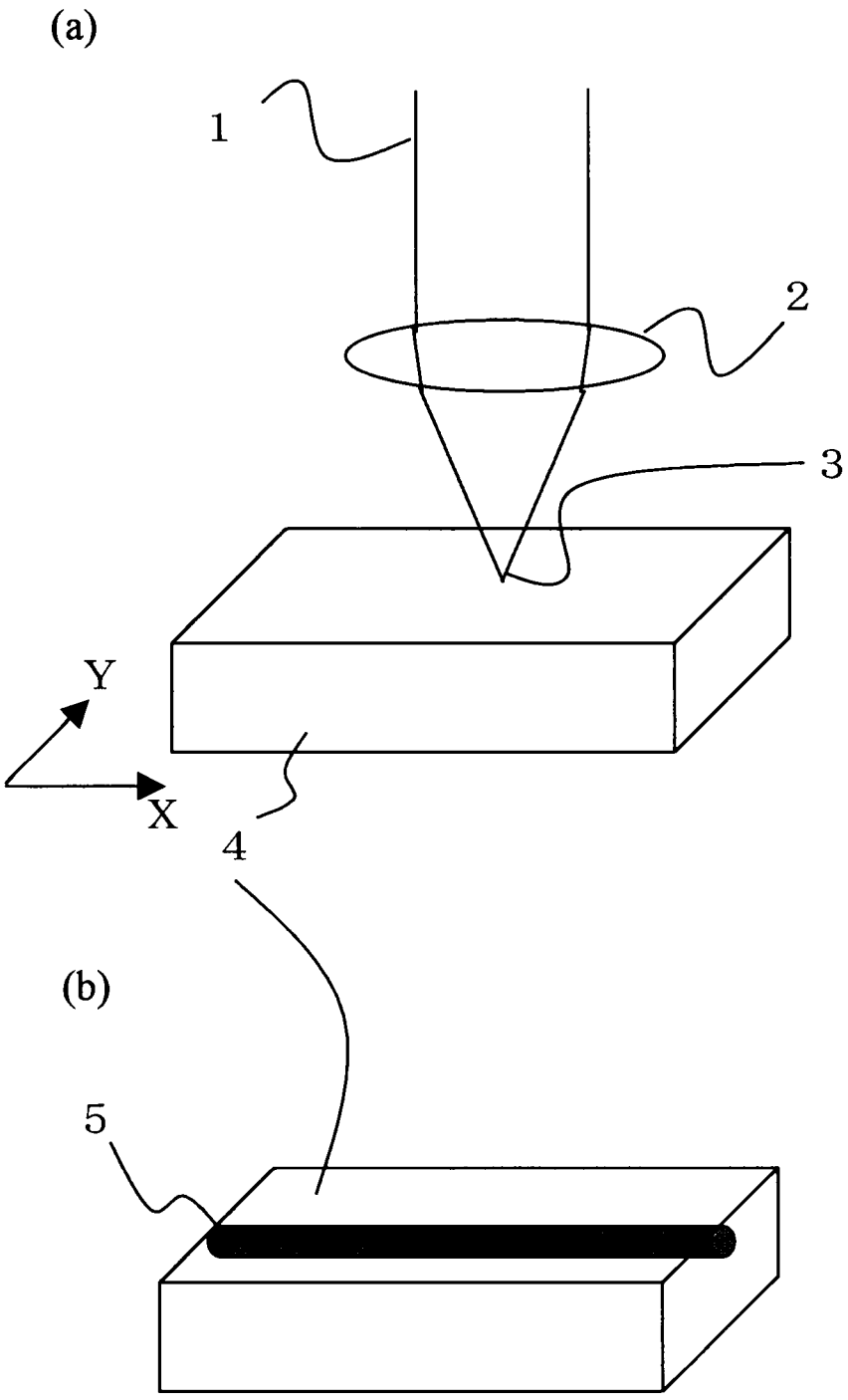
[7] レーザ光を、移動速度0．1～500μm/sにて線状に連続的に移動させることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

[8] 単結晶または配向した結晶粒子群が自己形成されることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の光部品の製造方法。

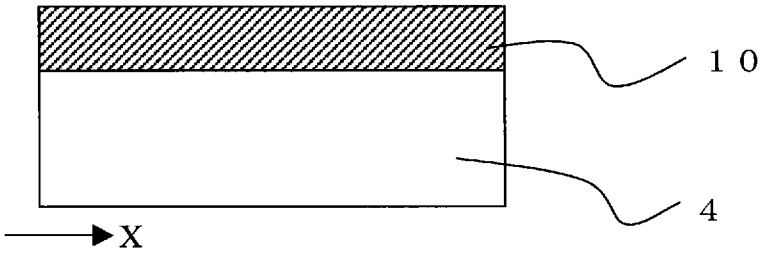
[9] SiO_2、GeO_2、B_2O_3、P_2O_5、TeO_2、Ga_2O_3、V_2O_5、MoO_3、WO_3から選ばれる少なくとも一種のガラス形成酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素および遷移元素から選ばれる少なくとも1種とを含有するガラス母体に、レーザ光を吸収して熱に変化させる熱源物質としてNi、Fe、V、Cu、Cr、Mnの少なくとも1種を添加してなり、かつ、請求項1～8の何れか1項に記載の製造方法により得られ、表面および／または内部に、前記熱源物質を含まず、前記ガラス母材を形成する成分からなる単結晶または結晶粒子群からなるパターンが形成されていることを特徴とする光部品。

[10] 結晶粒子群の個々の結晶粒子の粒子径が5nm～500μmであることを特徴とする請求項9記載の光部品。

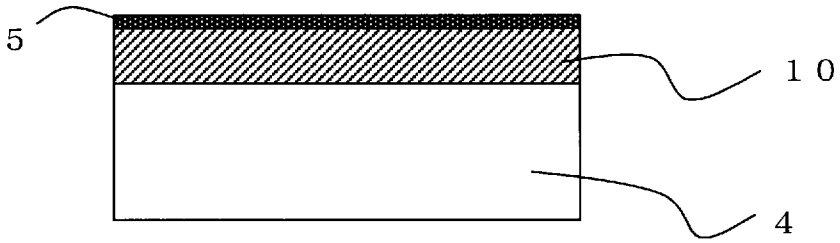
[図1]



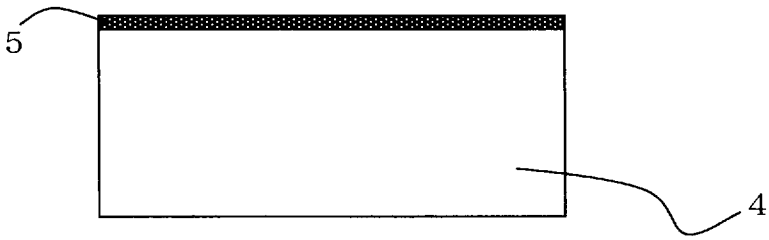
[図2]



(a)

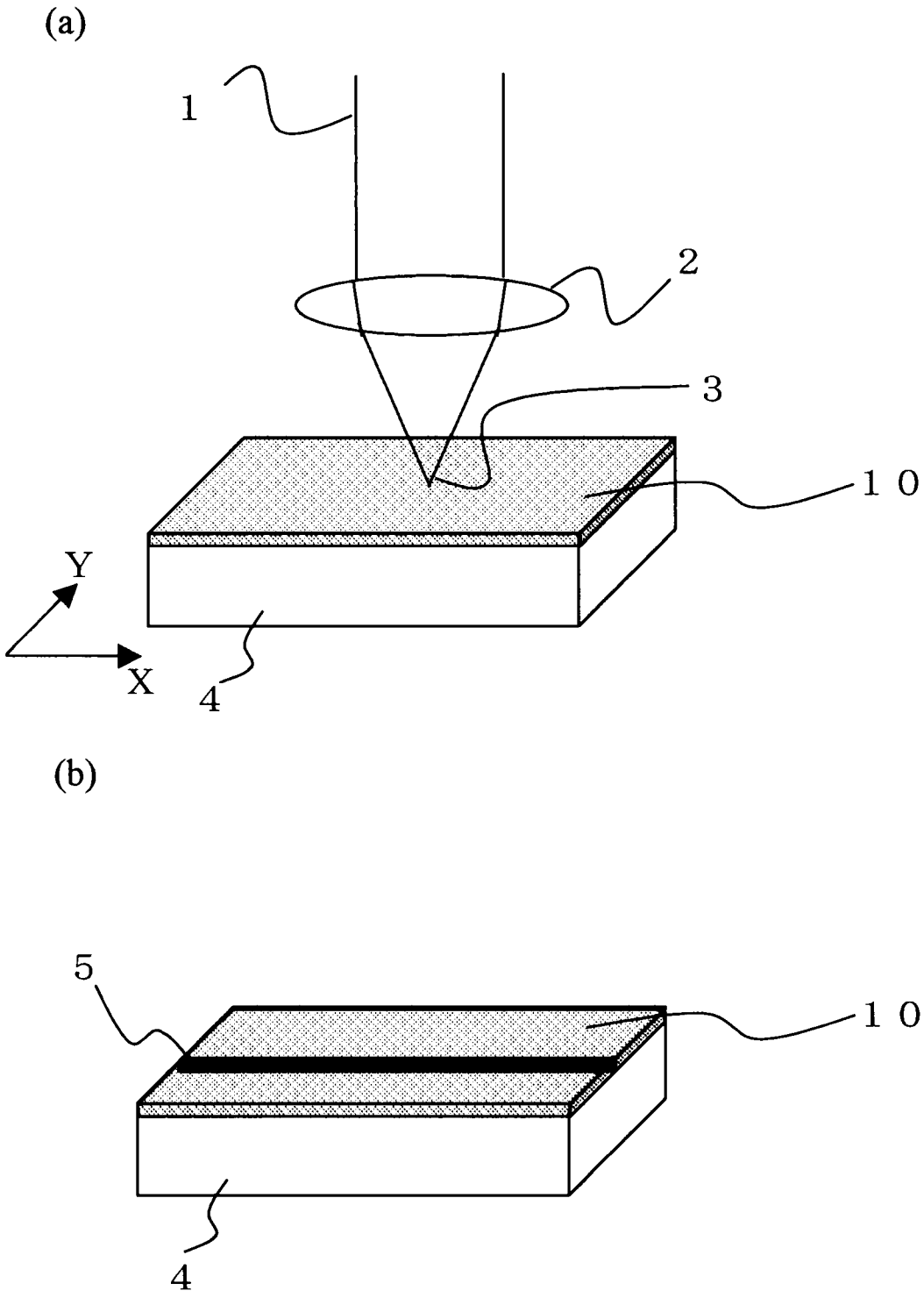


(b)

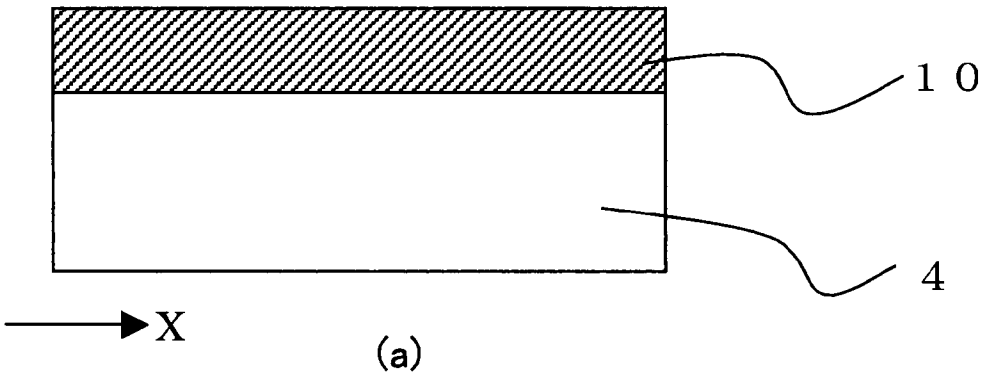


(c)

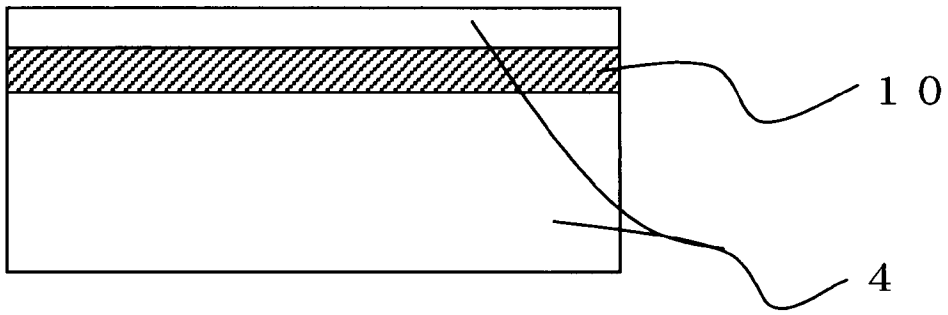
[図3]



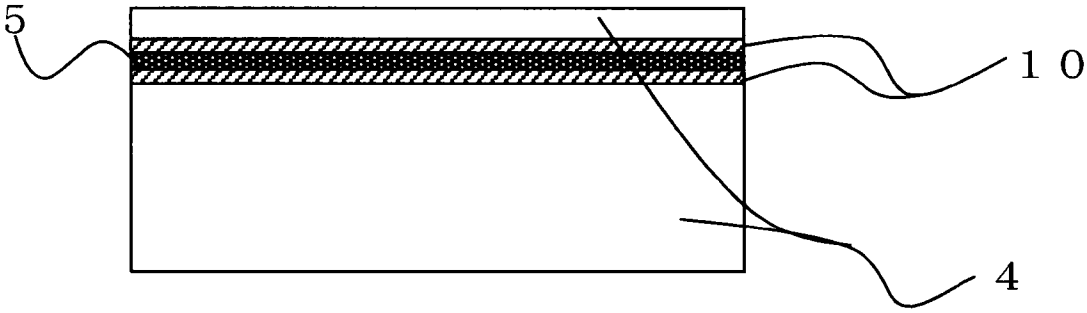
[図4]



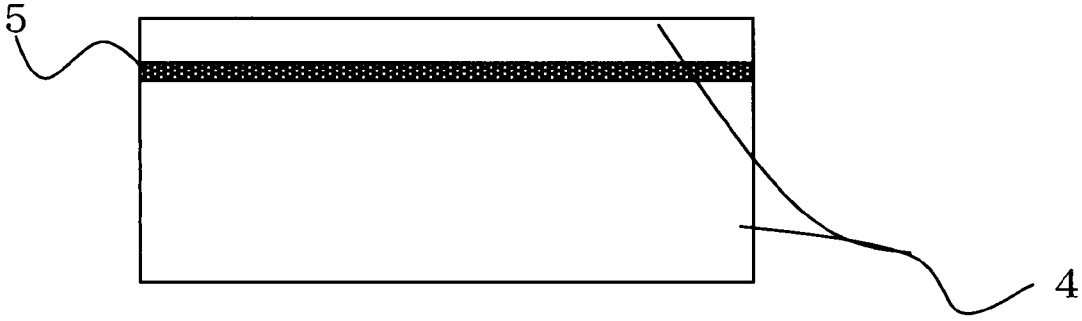
(a)



(b)

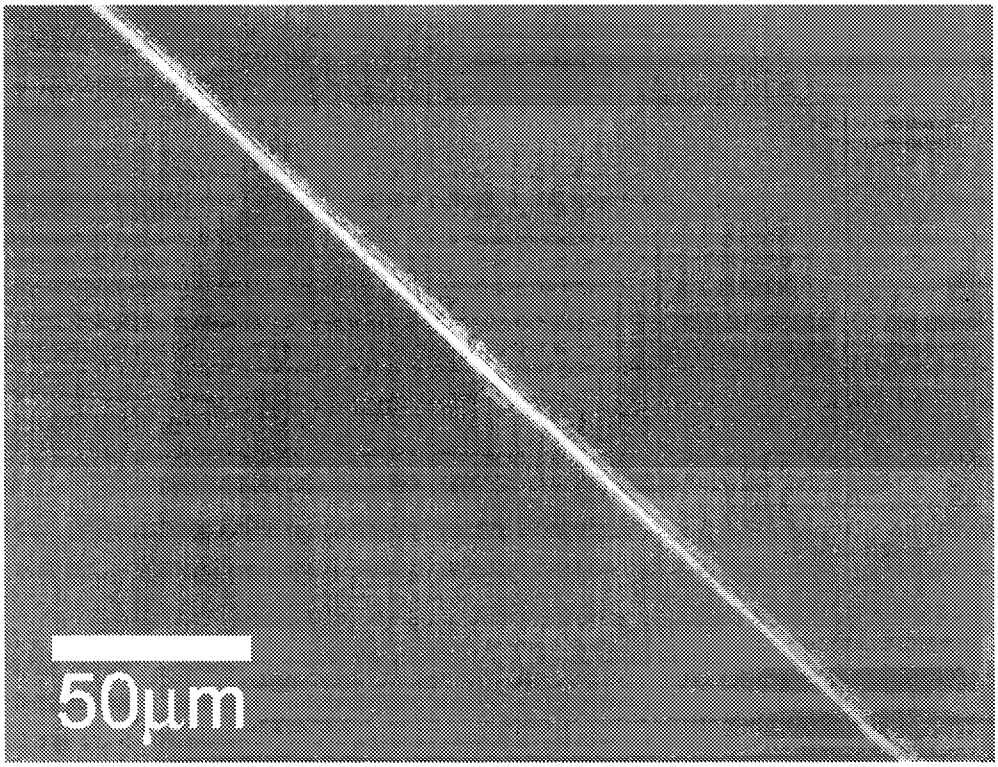


(c)

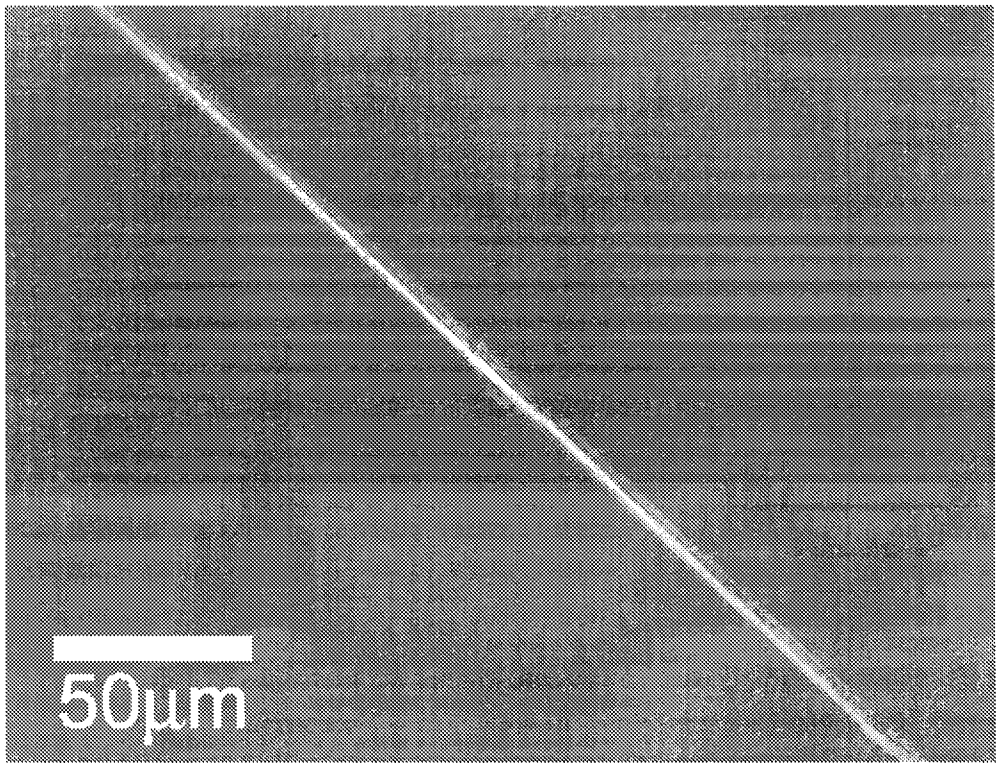


(d)

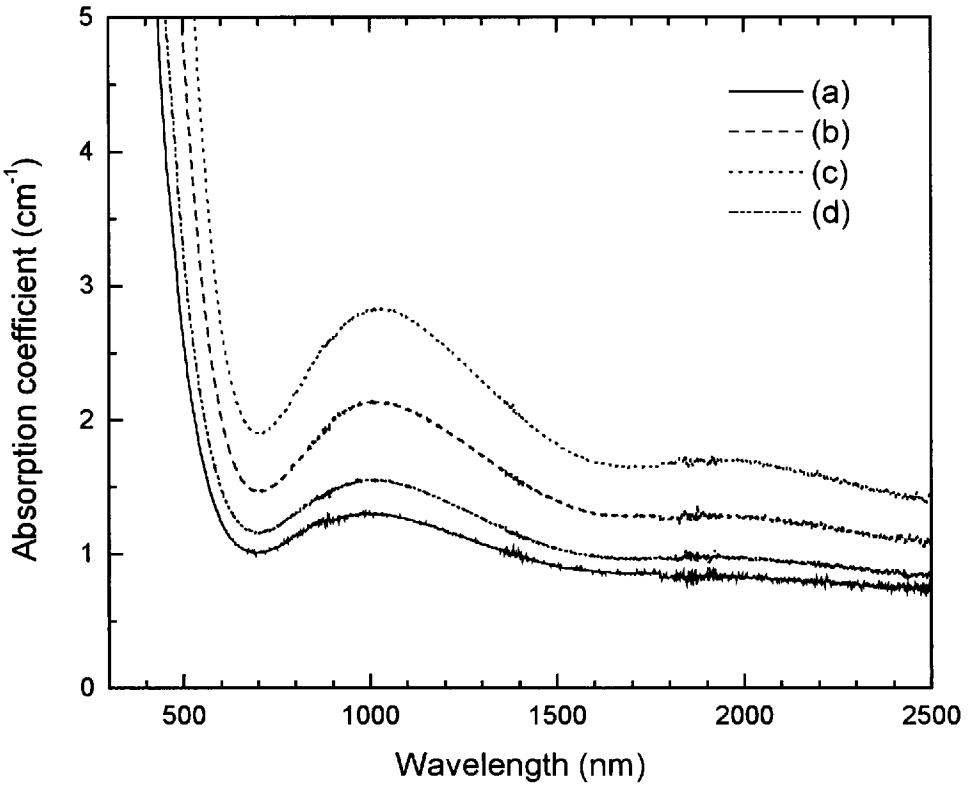
[図5]

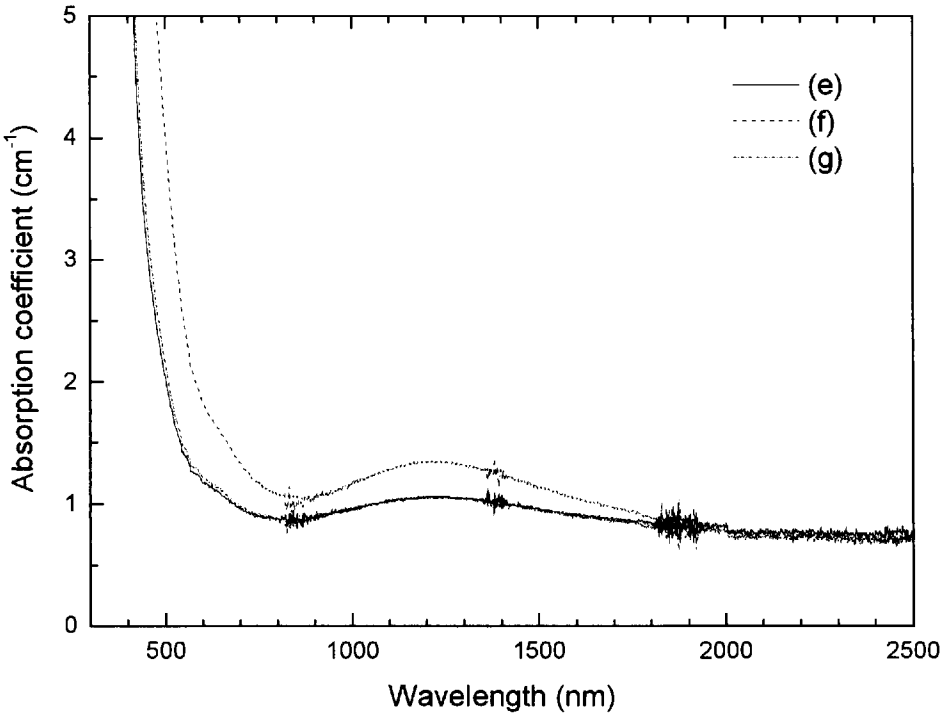


[図6]

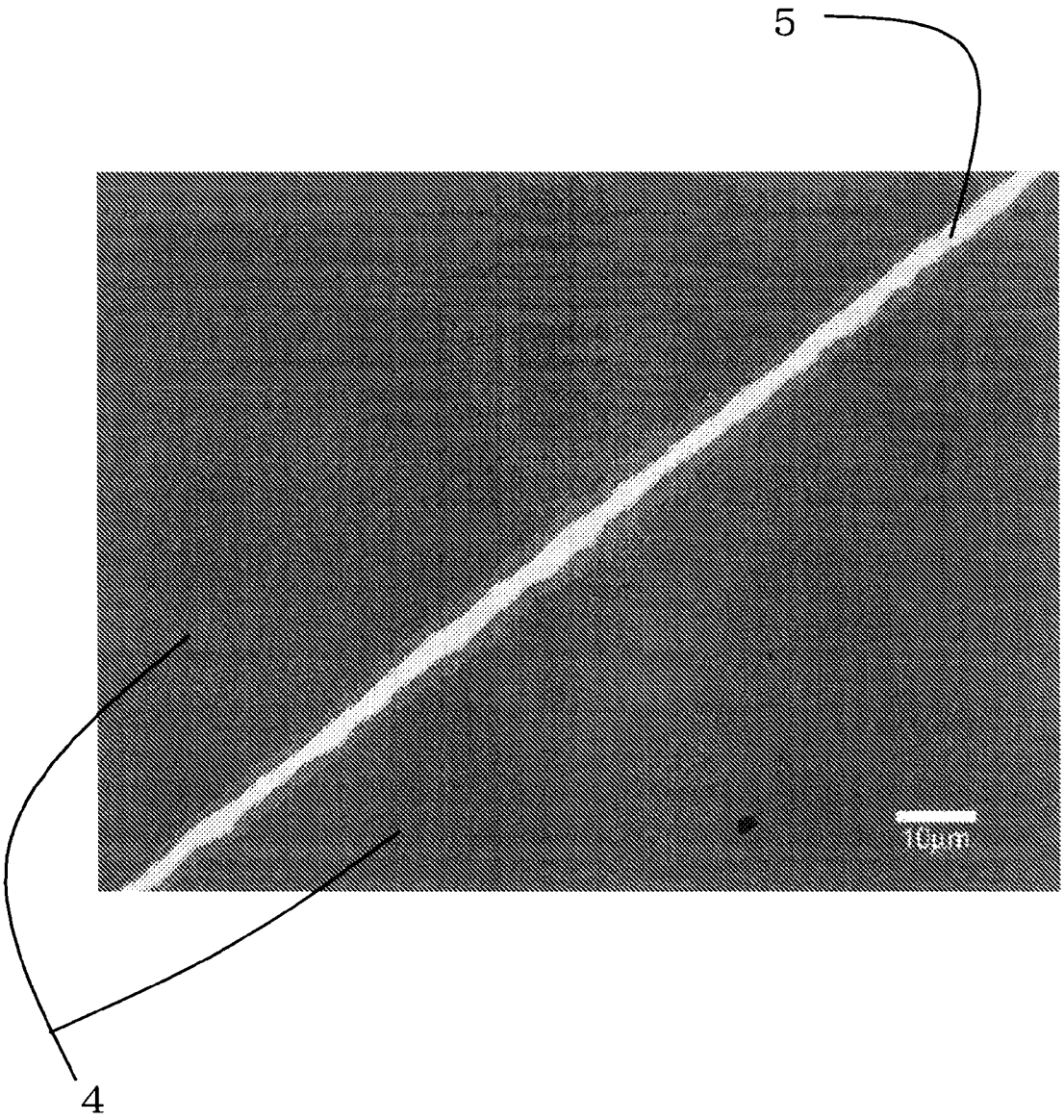


[図7]

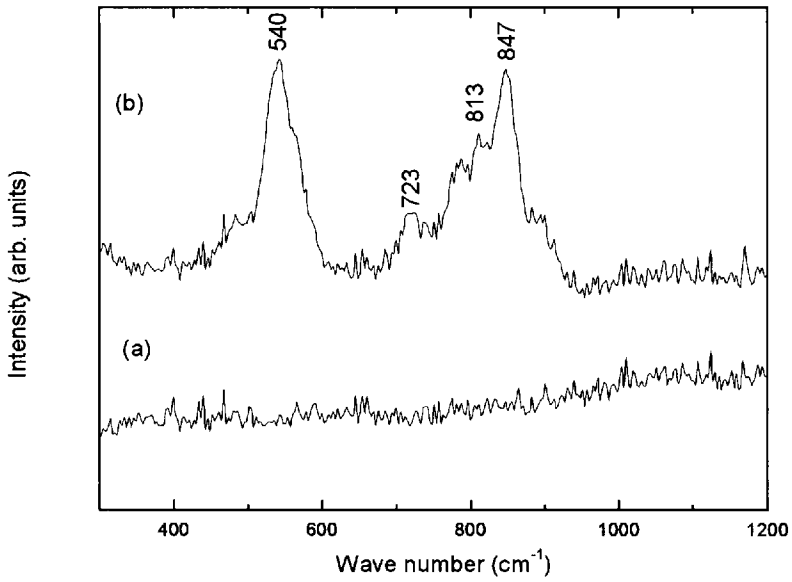

Absorption coefficient (cm-1)
Wavelength (nm)
(a)
(b)
(c)
(d)
0
1
2
3
4
5
500
1000
1500
2000
2500


Absorption coefficient (cm-1)
Wavelength (nm)
(e)
(f)
(g)
0
1
2
3
4
5
500
1000
1500
2000
2500

[図8]



[図9]


540
847
813
723
(b)
(a)
Intensity (arb. units)
400
600
800
1000
1200
Wave number (cm-1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/355(2006.01)i, *C03B27/012*(2006.01)i, *C03C10/02*(2006.01)i, *C03C10/04*(2006.01)i, *C03C23/00*(2006.01)i, *G02B6/12*(2006.01)i, *G02B6/13*(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)
G02F1/355, C03B27/012, C03C10/02, C03C10/04, C03C23/00, G02B6/12, G02B6/13

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INSPEC(DIALOG), JSTPlus(JDream2),
Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-95600 A (Central Glass Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), & US 2001/0019014 A1 & US 6261420 B1 & EP 989102 A1	1-10
A	JP 2001-235609 A (Central Glass Co., Ltd.), 31 August, 2001 (31.08.01), & US 6645893 B & EP 1127859 A1	1-10
A	JP 2004-35317 A (Nihon Yamamura Glass Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), & US 2004/0003627 A1 & EP 11378496 A2 & CN 1470470 A	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)	24 April, 2007 (24.04.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/01164 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 09 January, 1997 (09.01.97), & US 6086977 A1 & US 6048589 A1 & EP 779612 A1 & EP 1124219 A1 & DE 69623240 T & CN 1158472 A & CN 1313254 A	1-10
A	Jain, H. Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics, Ferroelectrics, Vol.306 (2004), p.111-127	1-10
P,X	Honma, T. et al. Transition metal atom heat processing forwriting of crystal lines in glass, Applied PhysicsLetters, Vol.88 (July 2006), p.231105-1 to 231105-3	1,2,5-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５１７３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/355(2006.01)i, C03B27/012(2006.01)i, C03C10/02(2006.01)i, C03C10/04(2006.01)i, C03C23/00(2006.01)i, G02B6/12(2006.01)i, G02B6/13(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.　G02F1/355, C03B27/012, C03C10/02, C03C10/04, C03C23/00, G02B6/12, G02B6/13

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

INSPEC(DIALOG), JSTPlus(JDream2), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2000-95600 A (セントラル硝子株式会社) 2000.04.04 & US 2001/0019014 A1 & US 6261420 B1 & EP 989102 A1	1-10
A	JP 2001-235609 A (セントラル硝子株式会社) 2001.08.31 & US 6645893 B & EP 1127859 A1	1-10
A	JP 2004-35317 A (日本山村硝子株式会社) 2004.02.05 & US 2004/0003627 A1 & EP 11378496 A2 & CN 1470470 A	1-10

☑　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の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 １０．０４．２００７	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｘ　９３１６ 佐藤　宙子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９４

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	関連する請求の範囲の番号
A	WO 97/01164 A1 (日本碍子株式会社) 1997.01.09 & US 6086977 A1 & US 6048589 A1 & EP 779612 A1 & EP 1124219 A1 & DE 69623240 T & CN 1158472 A & CN 1313254 A	1-10
A	Jain, H. Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics, Ferroelectrics,Vol.306 (2004),p.111-127	1-10
P,X	Honma, T. et al. Transition metal atom heat processing for writing of crystal lines in glass, Applied Physics Letters,Vol.88 (July 2006),p.231105-1 - 231105-3	1,2,5-10