

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231471

(P2004-231471A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl.⁷

C03C 10/12

C03C 10/14

F I

C03C 10/12

C03C 10/14

テーマコード(参考)

4G062

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-22262 (P2003-22262)

(22) 出願日 平成15年1月30日(2003.1.30)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願〔平成14年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)・ナノガラス技術プロジェクト・エネルギー使用合理化技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの〕

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(74) 代理人 100064584

弁理士 江原 省吾

(74) 代理人 100093997

弁理士 田中 秀佳

(74) 代理人 100101616

弁理士 白石 吉之

(74) 代理人 100107423

弁理士 城村 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶化ガラス

(57) 【要約】

【課題】製造コストが低く、エタロン基板の表面に形成された反射膜との整合性に優れ、光路長変化を抑制することができる結晶化ガラス、光デバイス及びエタロンを提供する。

【解決手段】結晶化ガラスは、
- 石英固溶体又は
- ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、
- 40 ~ 100 の温度範囲における熱膨張係数が
- 10 ~ 10 × 10⁻⁷ / であり、かつ、屈折率の温度依存性 dn/dT が、
13 × 10⁻⁶ / 以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 石英固溶体又は - ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \sim 10 \times 10^{-7} /$ であり、かつ、屈折率の温度依存性 dn/dT が、 $13 \times 10^{-6} /$ 以下であることを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項 2】

光路長の温度依存性 dS/dT が、 $12.5 \times 10^{-6} /$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 3】

1600×10^5 Pa 以上の圧力を加えながら、 $820 \sim 1000$ の温度で熱処理を行い結晶化させてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の結晶化ガラス。

【請求項 4】

質量%で、 SiO_2 $60 \sim 72\%$ 、 Al_2O_3 $18 \sim 26\%$ 、 Li_2O $3.8 \sim 6.5\%$ 、 ZrO_2 $1.5 \sim 4.1\%$ 、 P_2O_5 $0 \sim 10\%$ を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の結晶化ガラス。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の結晶化ガラスを構成部材の一部に含むことを特徴とする光学デバイス。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の結晶化ガラスを構成部材の一部に含むことを特徴とするエタロン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、主結晶として、- 石英固溶体又は - ユークリプタイト固溶体を析出した結晶化ガラスに関し、また、その結晶化ガラスを構成部材の一部に含む光通信分野に用いられるエタロン等の光学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、主結晶として、- 石英固溶体又は - ユークリプタイト固溶体を析出し、熱膨張係数がゼロに近い結晶化ガラスは公知であり、ストーブ用窓ガラスや建築用防火ガラスを始めとして各種の用途に用いられている。

【0003】

ところで近年、光通信技術の発達に伴い、光ファイバを用いたネットワークが急速に整備されつつある。このネットワークの中では、複数の波長の光を一括して伝送する波長多重技術が用いられるようになり、波長フィルタやカプラ、導波路等が重要なデバイスになりつつある。

【0004】

この種の光通信デバイスの中には、温度によって特性が変化し、屋外での使用に支障を来すものがあるため、そのような光通信デバイスの特性を温度変化によらずに一定に保つ技術、いわゆる温度補償技術が必要とされている。

【0005】

温度補償を必要とする光通信デバイスの代表的なものとして、アレイドウエーブガイド（以下、AWG という）や平面光回路（以下、PLC という）等の導波路デバイスやファイバブラッググレーティング（以下、FBG という）やファブリペローエタロン（以下、エタロンという）がある。

【0006】

これらの光通信デバイスでは、その周囲温度が変化すると、下記の数式 1 に示すように、屈折率と熱膨張係数が変化することによって光路長が変化するという問題を有している。

10

20

30

40

50

【0007】

$dS/dT = (dn/dT) + n \cdot \dots$ 数式 1

【0008】

ここで、 S は光路長、 n は屈折率、 α は熱膨張係数を表す。

【0009】

AWG や PLC 等の導波路デバイスや FBG では、負の熱膨張係数を持つ材料や大きな負の屈折率温度依存性を持つ材料を基材として使用することによって、これらのデバイスの光路長の温度依存性低減を図っている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0010】

ところが、特許文献 1 に記載されたような手法を用いてエタロンの光路長の温度依存性を低減することは、エタロンの構造上、技術的に困難である。そのため、現状ではエタロン周囲の温度をコントロールすることによってデバイスの光路長の温度依存性を低減させているため、デバイスの小型化、安定化に問題がある。

【0011】

したがって、従来、エタロンでは、光路長の温度依存性が低いという理由から、基板材料として石英ガラスを用いてきた（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0012】

【特許文献 1】

特開 2001 - 342038 号公報

【特許文献 2】

特開 2000 - 47029 号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、石英ガラスは、一般的に、熔融法により製造するが、この場合の熔融温度は、1700 以上にしなければならず、熔融が困難であるとともに、このような高温に耐えることが出来る特殊な熔融炉を必要とする。また、特殊な方法で、より低い温度で石英ガラスを製造することも提案されているが、いずれの方法も製造コストが高いという問題がある。

【0013】

また、特許文献 1 に記載された結晶化ガラスをエタロン基板として用いた場合、この結晶化ガラスは、熱膨張係数が負に大きすぎるため、エタロン基板の表面に形成された反射膜（例えば、 SiO_2 膜、 TiO_2 膜）との熱膨張の整合性が悪く、場合によっては反射膜にクラックが生じたり、反射膜が剥がれたりすることがある。

【0014】

そのため、 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \times 10^{-7} /$ よりも正に大きい結晶化ガラスをエタロン基板として用いると、エタロン基板と反射膜との整合性に優れるが、大気圧下で熱処理を施し、 $-40 \sim 100$ の温度範囲において $-10 \times 10^{-7} /$ よりも正に大きい熱膨張係数を有する結晶化ガラスは、屈折率の温度依存性 dn/dT が $13 \times 10^{-6} /$ よりも大きく、屈折率の温度依存性に起因する光路長変化によってエタロンの特性が変化しやすいという問題がある。

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、製造コストが低く、エタロン基板の表面に形成された反射膜との整合性に優れ、光路長変化を抑制することができる結晶化ガラス、光デバイス及びエタロンを提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、熱処理時に加圧することによって、結晶化ガラスの屈折率の温度依存性を低下できるという知見を得、本発明を提案するに至った。

【0017】

すなわち、本発明の結晶化ガラスは、 $-$ 石英固溶体又は $-$ ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \sim 10$

10

20

30

40

50

$\times 10^{-7} /$ であり、かつ、屈折率の温度依存性 dn/dT が、 $13 \times 10^{-6} /$ 以下であることを特徴とする。

【0018】

また、本発明の光学デバイスは、
 - 石英固溶体又は
 - ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、
 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \sim 10 \times 10^{-7} /$ であり、かつ、屈折率の温度依存性 dn/dT が、 $13 \times 10^{-6} /$ 以下である結晶化ガラスを構成部材の一部に含むことを特徴とする。

【0019】

また、本発明のエタロンは、
 - 石英固溶体又は
 - ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、
 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \sim 10 \times 10^{-7} /$ であり、かつ、屈折率の温度依存性 dn/dT が、 $13 \times 10^{-6} /$ 以下である結晶化ガラスを構成部材の一部に含むことを特徴とする。

【0020】

本発明の結晶化ガラスは、
 - 石英固溶体又は
 - ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、
 $-40 \sim 100$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \sim 10 \times 10^{-7} /$ 、好ましくは $-9 \sim 8 \times 10^{-7} /$ であるため、光学デバイス、特にエタロンに用いた場合、エタロン基板の表面に形成された反射膜との熱膨張の整合性に優れ、反射膜にクラックが生じたり、反射膜が剥がれたりしにくい。すなわち、熱膨張係数が $-10 \times 10^{-7} /$ よりも負に大きいと、エタロン基板の表面に形成された反射膜との熱膨張の整合性が悪く、反射膜にクラックが生じたり、反射膜が剥がれたりしやすく、 $10 \times 10^{-7} /$ よりも大きいと、熱衝撃性が低く、温度変化によって破損しやすくなるため好ましくない。

【0021】

また、本発明の結晶化ガラスは、 1700 よりも低い温度で熔融できるため、特殊な熔融炉や特殊な熔融方法を使用することなく製造でき、製造コストを低く抑えることができる。

【0022】

また、本発明の結晶化ガラスは、屈折率の温度依存性 dn/dT が $13 \times 10^{-6} /$ 以下であるため、温度が変化する環境下においてもデバイスの特性が安定する。すなわち、 dn/dT が $13 \times 10^{-6} /$ よりも大きいと、光路長の温度変化 dS/dT が $12.5 \times 10^{-6} /$ よりも大きくなりやすいからである。

【0023】

また、光路長の温度変化 dS/dT が $12.5 \times 10^{-6} /$ であると、デバイスの温度による安定性が高くなるため好ましい。

【0024】

本発明の結晶化ガラスは、 1600×10^5 Pa以上の圧力を加えながら、熱処理を行い結晶化させると、屈折率の温度依存性 dn/dT が、 $13 \times 10^{-6} /$ 以下になりやすい。熱処理温度は、 $820 \sim 1000$ であると好ましく、熱処理温度が 820 よりも低いと、
 - 石英固溶体又は
 - ユークリプタイト固溶体が十分に析出しにくく、 1000 よりも高いと、
 - スポジューメン固溶体に転移しやすくなり、熱膨張係数が高くなりやすく、また、光透過率が低くなりやすくなるため好ましくない。

【0025】

また、本発明の結晶化ガラスは、波長 $400 \sim 1700$ nm にわたって、厚さ 3 mm での光透過率が 50% 以上であると、可視光線や赤外光線を用いた広範囲のエタロン等の光学デバイスに適用できるため好ましい。

【0026】

また、結晶化ガラスは、結晶粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であると、波長 $400 \sim 1700$ nm にわたって、厚さ 3 mm での光透過率が 50% 以上になりやすいため好ましい。

【0027】

上記したような熱膨張係数や光透過率といった特性を有する結晶化ガラスは、具体的に、

質量%で、 SiO_2 60~72%、 Al_2O_3 18~26%、 Li_2O 3.5~6.5%、 ZrO_2 1.5~4.1%、 P_2O_5 0~10%を含有することが望ましいが、その理由は次のとおりである。

【0028】

まず、 SiO_2 は、ガラスの網目を構成する主成分であると共に析出結晶の構成成分であり、屈折率の温度依存性を小さくする。 SiO_2 が60%より少ないと、屈折率の温度依存性が大きくなり、ガラスが不安定になると共に所望の結晶粒径を有する - 石英固溶体又は - ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出させることが困難となる。一方、72%より多くなると、ガラスの溶融が困難となる。 SiO_2 の好ましい範囲は、62~70%、より好ましい範囲は、63~69%である。

10

【0029】

Al_2O_3 も、ガラスの網目構成成分であると共に結晶構成成分である。 Al_2O_3 が18%より少ないと、所望の結晶を析出させることが困難となる。一方、26%より多くなると、ガラスが失透しやすくなる。 Al_2O_3 の好ましい範囲は、20~24%、より好ましい範囲は、21~23.5%である。

【0030】

Li_2O は、 - 石英固溶体結晶又は - ユークリプタイト固溶体結晶の構成成分である。 Li_2O が3.5%より少ないと、 $10 \times 10^{-7} /$ 以下の熱膨張係数が得られ難くなる。一方、6.5%より多くなると、ガラスの結晶化の際に失透しやすくなる。 Li_2O の好ましい範囲は、3.8~6%、より好ましい範囲は、4~5.7%である。

20

【0031】

ZrO_2 は、ガラス中に結晶核を形成する作用を有する成分である。 ZrO_2 が1.5%より少ないと、核形成作用が不十分となり、所望の粒径を有する結晶を均一に析出させることができなくなる。一方、4.1%より多くなると、ガラスの溶融が困難となり、失透が発生しやすくなるため好ましくない。 ZrO_2 の好ましい範囲は、1.8~3.8%、より好ましい範囲は、2~3.5%である。

【0032】

P_2O_5 は、核形成作用を促進すると共に、屈折率の温度依存性 dn/dT を小さくする効果があり、これによって光路長の温度依存性 dS/dT を小さくすることが可能となる。10%より多くなると、ガラスの粘度が高くなり、溶融が困難となる。 P_2O_5 の好ましい範囲は、0~4.5%、より好ましい範囲は、0~3.5%である。

30

【0033】

尚、本発明では、必要に応じて他の成分、例えば TiO_2 、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 CaO 、 SrO 等の成分を添加することが可能である。例えば、ガラスの溶融性を向上するため、 B_2O_3 を8%まで添加することができる。

【0034】

TiO_2 は、一般に核形成成分として用いられるが、 - 石英固溶体又は - ユークリプタイト固溶体から、 - スポジューメン固溶体への転移を促進するため TiO_2 が3%より多くなると、 - スポジューメン固溶体が析出しやすくなり、 $10 \times 10^{-7} /$ 以下の熱膨張係数が得られ難くなる。しかも短波長域での透光性が低下する。 TiO_2 の好ましい範囲は2.8%以下、より好ましい範囲は2.5%以下である。

40

【0035】

As_2O_3 は、一般にガラスの清澄剤として用いられているが、 TiO_2 と同様、結晶の転移を促進する作用を有する。そのため As_2O_3 が1%より多くなると、 - スポジューメン固溶体が析出しやすくなり、 $10 \times 10^{-7} /$ 以下の熱膨張係数が得られ難くなる。 As_2O_3 の好ましい範囲は0.8%以下、より好ましい範囲は0.6%以下である。

【0036】

また、 As_2O_3 は、環境上その使用を抑える方がよく、 As_2O_3 の使用量の抑制による清澄性の低下を補う目的で、 SnO_2 を5%まで添加することができる。すなわち Sn

50

O_2 は、5%まで添加しても、 As_2O_3 と異なり、結晶の転移を促進する作用は殆ど見られないからである。さらに、 SnO_2 は核形成能も有しているため、核形成剤の使用量を少なくした際には、その核形成能力を補う目的で添加してもよい。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の結晶化ガラスの実施形態について説明する。

【0038】

表1は、本発明の結晶化ガラス(試料No. 1~3)と、比較例の結晶化ガラス(試料No. 4~6)を示すものである。

【表1】

試料No. 組成(質量%)	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	66	66	64.5	66	66	66
Al ₂ O ₃	22	22	23	22	22	22
Li ₂ O	4	4	5	4	4	5.5
ZrO ₂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3
P ₂ O ₅	1.5	1.5	3	1.5	1.5	2.5
TiO ₂	2	2	—	2	2	0.5
SnO ₂	—	—	1	—	—	0.5
MgO	0.5	0.5	—	0.5	0.5	—
Na ₂ O	1	1	0.5	1	1	—
K ₂ O	0.5	0.5	1	0.5	0.5	—
結晶化温度(°C)	890	920	890	890	1020	925
雰囲気圧力(×10 ⁵ Pa)	1960	1960	1960	1	1960	1
主結晶種	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Spd	β-Q
熱膨張係数(×10 ⁻⁷ /°C) [-40~100°C]	-5	-3	-6	-7	12	-33
光透過率(%) [400nm、3mm]	70	70	60	70	0	65
屈折率の温度依存性 (×10 ⁻⁶ /°C)	12.8	12.6	12.9	13.9	測定 不可	14.5
光路長の温度依存性 (×10 ⁻⁶ /°C)	12.0	12.1	12.1	12.8	測定 不可	9.6
反射膜の形成状態	○	○	○	○	○	×

※β-Q: β-石英固溶体、β-Spd: β-スボジュメン固溶体

【0039】

表1の各結晶化ガラスは、次のようにして調製した。

【0040】

まず表中の組成となるように調合したバッチ原料を、白金坩堝に入れ、1580 で20 50

時間溶融した。次いで、この溶融ガラスをカーボン板上に流し出してロール成形することによって、厚さ4mmのガラス板を成形し、室温まで徐冷した。

【0041】

次に比較例4を除いた各ガラス板に、アルゴンガスを用いて、等方向的に 1960×10^5 Paの圧力を加えながら、780、2時間の核形成処理を施した(HIP処理)後、圧力を維持した状態で表中の結晶化温度で1時間の結晶化処理を施し、室温まで冷却させ、結晶化ガラスを作製した。

【0042】

こうして得られた結晶化ガラスについて、主結晶種、熱膨張係数、400nmにおける光透過率、屈折率の温度依存性、および光路長の温度依存性を評価した。

10

【0043】

さらに、両面を光学研磨した結晶化ガラス基板の両表面に、 SiO_2 と TiO_2 からなる合計で1 μ mの反射膜を形成してエタロンを作製し、反射膜の形成状態を目視にて観察した。反射膜のクラックの発生や剥離がみられない場合を「○」、反射膜のクラックの発生や剥離が見られない場合を「×」として評価した。

【0044】

表から明らかのように、実施例1~3は、いずれも主結晶として - 石英固溶体又は - ユクリタイト固溶体を析出し、熱膨張係数が、 $-6 \sim -3 \times 10^{-7} /$ の間にあるため、反射膜の形成時に反射膜のクラックの発生や剥離は見られなかった。さらに屈折率の温度依存性(dn/dT)は、 $12.9 \times 10^{-6} /$ 以下であり、光路長の温度依存性(dS/dT)は、 $12.1 \times 10^{-6} /$ 以下であった。

20

【0045】

一方、比較例4は、屈折率の温度依存性(dn/dT)が $13.9 \times 10^{-6} /$ と高いため、光路長の温度依存性(dS/dT)も、 $12.8 \times 10^{-6} /$ と高かった。比較例5は、主結晶が - スポジューメン固溶体であり、結晶粒径が0.5 μ mよりも大きいため、400nmでの光透過率が0%であり、エタロンなどの光学デバイスとしては不適切であり、屈折率及び光路長の温度依存性を測定することができなかった。また、比較例6は、熱膨張係数が負に大きく、反射膜の形成時に反射膜にクラックの発生が見られた。

【0046】

尚、表中の主結晶種は、周知のX線回折法によって同定した。また熱膨張係数は、ディラトメーターを使用して測定した。さらに光透過率は、各試料の厚さを3mmとし、400nmにおける光透過率を、分光光度計を使用して測定した。屈折率の温度依存性は試料の温度を変えて屈折率を測定することで評価し、また、光路長の温度依存性は、波長1100~1700nmの範囲の光を用いた干渉光学系中の一方の光路中に試料を配置し、試料温度を変化させた時に観察された干渉縞の変化から求められた光路長の温度依存性の内、最も大きかった値によって評価した。

30

【0047】

【発明の効果】

以上のように本発明の結晶化ガラスは、 $-10 \sim 10 \times 10^{-7} /$ の間の熱膨張係数を有し、屈折率の温度依存性 dn/dT が $13 \times 10^{-6} /$ であり、光路長の温度依存性 dS/dT を $12.5 \times 10^{-6} /$ 以下に抑えることが可能であるため、光路長を一定に保つ必要のあるエタロン等の光学デバイスの材料として好適である。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100120949

弁理士 熊野 剛

(74)代理人 100121186

弁理士 山根 広昭

(72)発明者 北村 直之

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 永金 知浩

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(72)発明者 坂本 明彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA04 AA11 BB01 BB06 DA06 DA07 DB04 DC01 DD01 DD02
DD03 DE01 DF01 EA03 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01
FA01 FB01 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM04 NN01 NN29
QQ02 QQ11