

(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
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/145019 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 11/22 (2006.01) C04B 35/553 (2006.01)
G02B 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/049265
- (22) 国際出願日: 2020年12月28日(28.12.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平山 麻里子 (HIRAYAMA, Mariko); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 石沢 均 (ISHIZAWA, Hitoshi); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 中村 拓郎 (NAKAMURA, Takuro); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 江面 嘉信 (EZURA, Yoshinobu); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外 (NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS,

(54) Title: CALCIUM FLUORIDE SINTERED BODY, METHOD FOR MANUFACTURING CALCIUM FLUORIDE PARTICLES, METHOD FOR MANUFACTURING CALCIUM FLUORIDE SINTERED BODY, OPTICAL ELEMENT, OPTICAL SYSTEM, INTERCHANGEABLE LENS, AND OPTICAL INSTRUMENT

(54) 発明の名称: フッ化カルシウム焼結体、フッ化カルシウム粒子の製造方法、フッ化カルシウム焼結体の製造方法、光学素子、光学系、交換レンズおよび光学装置

【図7】

AA	サンプル	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BB	透過率	98.1	98.2	98.4	98.6	98.4	99.0	98.32	99.15	98.7	98.4	99.4	99.0
DD	光学歪 (nm/cm)	7.3	7.9	4.4	5.8	5.3	5.9	4.7	6.83	9.0	8.1	7.8	7.9
CC	F/Ca比	2.5	2.5	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
EE	フッ化水素酸濃度 (%)	10	5	0.1	5	0.1	0.1	0.1	0.1	1	1	1	2.5
FF	水熱温度 (°C)	140	140	130	170	140	170	170	170	170	170	180	170
GG	水洗回数 (回)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
HH	乾燥温度 (°C)	580	580	500	620	600	400	625	620	620	620	620	620
II	不活性雰囲気焼結温度 (°C)	1060	1060	1000	950	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
JJ	HIP温度 (°C)	1060	1060	1060	1060	1050	1060	1060	1060	1060	1060	1060	1060

AA Sample
BB Transmittance
CC F/Ca ratio
DD Optical strain
EE Hydrofluoric acid concentration
FF Hydrothermal temperature
GG Water washing times (times)
HH Drying temperature
II Inert atmosphere sintering temperature
JJ HIP temperature

(57) Abstract: This calcium fluoride sintered body exhibits an internal transmittance of 98% or more per a thickness of 10 mm for light having a wavelength of 550 nm.

(57) 要約: フッ化カルシウム焼結体であって、厚さ10mmあたりの、波長550nmの光の内部透過率が98%以上である、フッ化カルシウム焼結体。

[続葉有]

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

フッ化カルシウム焼結体、フッ化カルシウム粒子の製造方法、フッ化カルシウム焼結体の製造方法、光学素子、光学系、交換レンズおよび光学装置

技術分野

[0001] 本発明は、フッ化カルシウム焼結体、フッ化カルシウム粒子の製造方法、フッ化カルシウム焼結体の製造方法、光学素子、光学系、交換レンズおよび光学装置に関する。

背景技術

[0002] フッ化カルシウム焼結体をホットプレスにより得るための製造方法が提案されている（例えば、特許文献1）。

しかしながら、光学部材として利用するためには、高い透過率が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2003-300777号公報

発明の概要

[0004] 第1の態様によれば、フッ化カルシウム焼結体は、厚さ10mmあたりの、波長550nmの光の内部透過率が98%以上である。

第2の態様によれば、フッ化カルシウム粒子の製造方法は、カルシウム化合物とフッ素化合物とを溶液中で反応させてフッ化カルシウム粒子を含む分散液を生成する生成工程と、前記分散液に含まれる前記フッ化カルシウム粒子とフッ化水素酸とを混合する混合工程と、前記混合工程の後、前記フッ化カルシウム粒子と前記フッ化水素酸とを分離する分離工程と、を有する。

第3の態様によれば、フッ化カルシウム焼結体の製造方法は、第2の態様のフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子を成形して成形体を形成する成形工程と、前記成形体を不活性雰囲気中にて

焼結して焼結体を生成する焼結工程とを備える。

第4の態様によれば、光学素子は、第1の態様のフッ化カルシウム焼結体を用いる。

本発明の第5の態様によれば、光学系は、第4の態様の光学素子を有する。

第6の態様によれば、交換レンズは、第5の態様の光学系を備える。

第7の態様によれば、光学装置は、第5の態様の光学系を備える。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]実施の形態によるフッ化カルシウム焼結体の製造方法を説明するフローチャートである。

[図2]カルシウム化合物水溶液とフッ素化合物水溶液とを反応させる際に使用する攪拌装置の一例を模式的に示す図である。

[図3]実施の形態による撮像装置の一例を示す斜視図である。

[図4]実施の形態による撮像装置の他の一例を示す正面図である。

[図5]実施の形態による撮像装置の他の一例を示す背面図である。

[図6]実施の形態による多光子顕微鏡の一例を示すブロック図である。

[図7]実施例のフッ化カルシウム粒子の製造時の条件と、フッ化カルシウム焼結体の波長550nmの光に対する内部透過率および光学歪の計測結果とを示す。

[図8]実施例のフッ化カルシウム粒子の製造時の条件と、フッ化カルシウム焼結体の波長550nmの光に対する内部透過率および光学歪の計測結果とを示す。

[図9]実施例におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図10]実施例におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図11]実施例におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図12]実施例におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図13]実施例におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図14]比較例1におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

[図15]比較例2におけるフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0006] 図面を参照しながら、実施の形態に係るフッ化カルシウム (CaF_2) 焼結体、フッ化カルシウム粒子の製造方法およびフッ化カルシウム焼結体の製造方法について説明する。

本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、厚さ10mmあたりの、波長550nmの光の内部透過率が98%以上である。本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、厚さ10mmあたりの、波長380nmから780nmまでの光の内部透過率が90%以上であってよい。また、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、厚さ10mmあたりの、波長3 μm から7 μm までの光の内部透過率が90%以上であってよい。また、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、赤外領域において、厚さ10mmあたりの内部透過率が80%以上となる波長 λ_{80} が8 μm 以上であってよい。また、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、光学歪が10nm/cm以下であってよい。また、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、フッ化カルシウム単結晶の密度に対する相対密度が98%以上であってよい。

[0007] 図1を参照して、上述したフッ化カルシウム焼結体の製造方法と、フッ化カルシウム焼結体の材料となるフッ化カルシウム粒子の製造方法とについて説明する。

ステップS1においては、カルシウム化合物（例えば、高純度の酢酸カルシウム水和物や高純度の炭酸カルシウム、高純度の硝酸カルシウム等）を蒸

留水に溶解し、カルシウム化合物水溶液を調製する。この時、酢酸カルシウム等の有機塩を使用する場合は、硝酸を酸化剤として加えることが好ましい。

ステップS2においては、高純度のフッ化水素酸（フッ酸）に蒸留水を加えて適当な濃度に希釈したり、フッ化アンモニウムなどを蒸留水に溶解して、フッ素化合物水溶液を調製する。

[0008] ステップS3においては、カルシウム化合物水溶液とフッ素化合物水溶液とを反応させて、（すなわちカルシウム化合物とフッ素化合物とを水溶液中で反応させて）フッ化カルシウム粒子を含む分散液を生成する（生成工程）。具体的には、カルシウム化合物水溶液を攪拌しながら、カルシウム化合物水溶液に対し、m o l比で2.4～5.0のフッ素化合物水溶液を注入する。この場合、図2に示す攪拌装置3が有する攪拌棒31（羽根径10cm）を300rpmで回転させて、カルシウム化合物水溶液を攪拌しながらフッ素化合物水溶液をゆっくり注入する。攪拌装置3のプラスチックビーカー32の側面にはフッ素化合物水溶液の注入口33、34が取り付けられており、ローラーチューブポンプ（不図示）によりフッ素化合物水溶液を収容した容器（不図示）からフッ素化合物水溶液をカルシウム化合物水溶液の中に、例えば、約1時間かけて注入する。カルシウム化合物水溶液へのフッ素化合物水溶液の注入が終了したら、例えば2～6時間、攪拌を続ける。これにより、フッ化カルシウム粒子の凝集を抑制して粒径の小さなフッ化カルシウム粒子を生成することができる。フッ素化合物水溶液の注入後の攪拌は、例えばウォーターバスを用いて5～10℃の温度に保持した状態で行う。低温の状態で行う方が、生成されたフッ化カルシウム粒子を用いて製造されるフッ化カルシウム焼結体の透過率を高くすることができる。

[0009] ステップS4においては、フッ化カルシウム粒子を含む分散液に対して加熱と加圧を同時に行い、カルシウム化合物とフッ素化合物との反応を促進し、フッ化カルシウム粒子を大きく成長させて結晶性を高める（加熱加圧工程）。具体的には、フッ化カルシウム粒子を含む分散液（フッ化カルシウム微粒

子が懸濁した分散液（スラリー）を密閉容器（例えばテフロン（登録商標）製容器を備えたオートクレーブ）内で、例えば加熱温度100℃以上180℃以下の温度に保持した状態で10時間以上24時間以下の間で加熱・加圧処理をする。加熱加圧工程の後、密閉容器の温度が室温まで低下したら、上澄み液を吸い取って除去し、フッ化カルシウム粒子を残留させて分離する。ステップS5では、分離したフッ化カルシウム粒子を、例えば0.1～20%のフッ化水素酸に混合して攪拌する（混合工程）。

[0010] ステップS6では、混合工程により生成されたフッ化カルシウム粒子のフッ化水素酸混合液を遠沈管に移し替えて、遠沈管を遠心分離機にかけ、混合液を固体（フッ化カルシウム粒子）と液体（フッ化水素酸）とに分離する（分離工程）。この場合、例えば、遠心分離機の回転数を1000rpmとし、10分間、遠心分離を行う。固体と液体とが分離された後、上澄み液を排除し、その後、フッ化カルシウム粒子が残留した遠沈管に蒸留水を注入してフッ化カルシウム粒子を十分に分散させる。このとき、振盪機を使用して分散させることで、外部からの異物の流入を防ぐことができる。振盪機によりフッ化カルシウム粒子が沈殿しない状態になるまで約30分振盪後、再び遠心分離機で固体と液体に分離して上澄み液を除去し、さらに蒸留水を注入して十分に分散させる。蒸留水を加えて分散させる工程と遠心分離機で固体と液体とを分離する工程とを、上澄み液におけるフッ化水素酸の濃度が200ppm以下になるまで繰り返す。蒸留水の注入回数が少ないと、生成されたフッ化カルシウム粒子を用いて製造されるフッ化カルシウム焼結体の透過率が低く、内部には微細な泡の集合体である0.1mmほどの白い斑点が多数観察される。また、蒸留水を注入する回数が増えるに従って、フッ化カルシウム粒子の凝集がほぐれて粒径が小さくなるため沈殿しにくくなる。そのため、遠心分離機の回転数は、例えば1000rpm、1200rpm、1400rpm、1600rpm、1800rpm、2000rpmのように、徐々に回転数を増加させる。

上述したステップS1～S6の処理が、本実施の形態におけるフッ化カル

シウム粒子の製造方法における処理である。

[0011] ステップS 7においては、上述したフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子からなる乾燥体（ケーキ）を粉砕して得られた顆粒のうち、所定の粒子径以下に分級したフッ化カルシウムの顆粒を成形して成形体を形成する（成形工程）。分級は、上述したフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子をテフロン容器に収容し、例えば160℃で約10時間かけて乾燥させた後、例えば1mmのふるいにより大きな顆粒を除去することにより行う。

成形法としては、例えば以下の2通りがある。

第1の成形法では、分級したフッ化カルシウム粒子を、所定の形状を有する金型を用いてプレス成型して成形体を成形する。

第2の成形法では、上述したフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子を含むスラリーを、例えば皿状の容器に収容し、70～300℃で約10時間乾燥させて成形体を成形する。

[0012] ステップS 8においては、上記の第1の成形法または第2の成形法にて成形された成形体（相対密度が35～50%の成形体）を焼結して焼結体（白色焼結体）を生成する（焼結工程）。焼結工程では、上記の白色成形体を、例えば400～700℃で2～6時間焼結（初期焼結）して、相対密度を約40～70%に高めた白色焼結体を生成する。なお、焼結前の成形体の相対密度が高すぎると、後工程にて白色焼結体が透明にならない。また、焼結時の温度が高過ぎると、初期焼結が進み、後工程での焼結の駆動力が小さく、光学歪の増加（すなわち光学特性の悪化）の原因となる。また、焼結時の温度が低過ぎると、焼結体に有機分が残留し高い透過率が得られない。

次に、不活性雰囲気（例えば真空、アルゴン、窒素雰囲気）で、例えば900～1000℃で1～2時間保持し、相対密度が約98%の白色焼結体を得る。

[0013] ステップS 9においては、上記の白色焼結体を、例えば熱間等方圧加圧装置（HIP）による加熱加圧処理を行い透明化して透明焼結体を生成する（

透明化工程)。具体的には、白色焼結体を不活性雰囲気中(例えば、アルゴン雰囲気中)で100MPaの圧力を保持した状態で、例えば1000~1100℃に加熱することにより、白色焼結体内部に残留していた気孔が外部に押し出され、透明焼結体(すなわち本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体)が製造される。すなわち、上述したステップS7~S9の処理が、本実施の形態におけるフッ化カルシウム焼結体の製造方法における処理である。

[0014] なお、透明化工程の後、必要に応じて透明焼結体をアニールするアニール工程を設けてもよい。アニールは、例えば、不活性雰囲気中で、加熱時間40時間以上、600℃以上800℃以下の温度範囲で行われる。これにより、透明焼結体の光学歪をより低減することができ、例えば、2nm/cm以下とすることができる。

[0015] 上記のようにして製造されたフッ化カルシウム焼結体からなる光学素子を備える撮像装置の実施の形態について説明する。

図3は、本実施の形態の撮像装置の斜視図である。撮像装置1はいわゆるデジタル一眼レフカメラ(レンズ交換式カメラ)であり、撮影レンズ103(光学系)は本実施の形態に係るフッ化カルシウム焼結体を母材とする光学素子を備える。カメラボディ101のレンズマウント(不図示)には、レンズ鏡筒102が着脱自在に取り付けられる。レンズ鏡筒102の撮影レンズ103を通過した光がカメラボディ101の背面側に配置されたマルチチップモジュール106のセンサチップ(固体撮像素子)104上に結像される。このセンサチップ104は、いわゆるCMOSイメージセンサ等のベアチップであり、マルチチップモジュール106は、例えばセンサチップ104がガラス基板105上にベアチップ実装されたCOG(Chip On Glass)タイプのモジュールである。

[0016] 図4は、本実施の形態によるフッ化カルシウム焼結体からなる光学素子を備える撮像装置の他の例の正面図であり、図5は、図4の撮像装置の背面図である。

この撮像装置CAMは、いわゆるデジタルスチルカメラ(レンズ非交換式

カメラ）であり、撮影レンズWL（光学系）は本実施の形態に係るフッ化カルシウム焼結体を母材とする光学素子を備える。撮像装置CAMは、不図示の電源ボタンを押下すると、撮影レンズWLのシャッタ（不図示）が開放され、撮影レンズWLで被写体（物体）からの光が集光され、像面に配置された撮像素子に結像される。撮像素子に結像された被写体像は、撮像装置CAMの背後に配置された液晶モニタLMに表示される。撮影者は、液晶モニタLMを見ながら被写体像の構図を決めた後、リリースボタンB1を押下して被写体像を撮像素子で撮像し、メモリ（不図示）に記録、保存する。

[0017] 撮像装置CAMには、被写体が暗い場合に補助光を発光する補助光発光部EF、撮像装置CAMの種々の条件設定等に使用するファンクションボタンB2等が配置される。このようなデジタルカメラ等に用いられる光学系には、より高い解像度、軽量化、小型化が求められる。これらを実現するためには光学系には高屈折率なガラスを用いることが有効である。特に、高屈折率でありながらより低い比重（ S_g ）を有し、高いプレス成型性を有するガラスの需要は高い。このような観点から、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体は、光学機器の部材として好適である。

なお、本実施の形態において適用可能な光学機器としては、上述した撮像装置に限られず、例えばプロジェクタ等も挙げられる。光学素子についても、レンズに限られず、例えばプリズム等も挙げられる。

[0018] 次に、本実施の形態のフッ化カルシウム焼結体を用いた光学素子を備える多光子顕微鏡について説明する。

図6は、本実施の形態の多光子顕微鏡2の構成の一例を示すブロック図である。多光子顕微鏡2は、対物レンズ206、集光レンズ208、結像レンズ210を備える。対物レンズ206、集光レンズ208、結像レンズ210の少なくとも1つは、本実施の形態によるフッ化カルシウム焼結体を母材とする光学素子を備える。以下、多光子顕微鏡2の光学系を中心に説明する。

[0019] パルスレーザ装置201は、例えば近赤外線（約1000nm）であって

、パルス幅がフェムト秒単位（例えば、１００フェムト秒）の超短パルス光を射出する。パルスレーザ装置２０１から射出された直後の超短パルス光は、一般に所定の方向に電場の振動方向を有する直線偏光である。パルス分離装置２０２は、超短パルス光を分割し、超短パルス光の繰り返し周波数を高くして射出する。

[0020] ビーム調整部２０３は、パルス分割装置２０２から入射される超短パルス光のビーム径を、対物レンズ２０６の瞳径に合わせて調整する機能、試料Ｓから発せられる多光子励起光の波長と超短パルス光の波長との軸上色収差（ピント差）を補正するために超短パルス光の集光および発散角度を調整する機能、超短パルス光のパルス幅が光学系を通過する間に群速度分散により広がることを補正するために、逆の群速度分散を超短パルス光に与えるプリチャープ機能（群速度分散補償機能）を有する。

[0021] パルスレーザ装置２０１から射出された超短パルス光は、パルス分割装置２０２によりその繰り返し周波数が大きくされ、ビーム調整部２０３により上述した調整が行われる。ビーム調整部２０３から射出された超短パルス光は、ダイクロイックミラー２０４によりダイクロイックミラー２０５の方向に反射され、ダイクロイックミラー２０５を通過し、対物レンズ２０６により集光されて試料Ｓに照射される。このとき、走査手段（不図示）を用いることにより、超短パルス光を試料Ｓの観察表面上にて走査させてもよい。

[0022] 例えば、試料Ｓを蛍光観察する場合には、試料Ｓの超短パルス光の被照射領域およびその近傍において試料Ｓが染色されている蛍光色素が多光子励起され、赤外波長である超短パルス光より波長が短い蛍光（以下、観察光と呼ぶ）が発せられる。試料Ｓから対物レンズ２０６の方向に発せられた観察光は、対物レンズ２０６によりコリメートされ、その波長に応じて、ダイクロイックミラー２０５により反射されたり、あるいは、ダイクロイックミラー２０５を通過したりする。

[0023] ダイクロイックミラー２０５により反射された観察光は、蛍光検出部２０７に入射する。蛍光検出部２０７は、例えば、バリアフィルタ、PMT（P

hoto Multiplier Tube：光電子倍增管）等により構成され、ダイクロイックミラー２０５により反射された観察光を受光し、その光量に応じた電気信号を出力する。また、蛍光検出部２０７は、超短パルス光が試料Ｓの観察面において走査されるのに合わせて、試料Ｓの観察面にわたる観察光を検出する。

[0024] なお、ダイクロイックミラー２０５を光路から外すことにより、試料Ｓから対物レンズ２０６の方向に発せられた全ての観察光を蛍光検出部２１１で検出するようにしてもよい。

この場合、観察光は、走査手段（不図示）によりデスキャン、ダイクロイックミラー２０４を透過し、集光レンズ２０８により集光され、対物レンズ２０６の焦点位置とほぼ共役な位置に設けられているピンホール２０９を通過し、結像レンズ２１０を透過して蛍光検出部２１１に入射する。蛍光検出部２１１は、例えば、バリアフィルタ、PMT等により構成され、結像レンズ２１０により蛍光検出部２１１の受光面において結像した観察光を受光し、その光量に応じた電気信号を出力する。また、蛍光検出部２１１は、超短パルス光の試料Ｓの観察面における走査に合わせて、試料Ｓの観察面Ｓにわたる観察光を検出する。

[0025] また、試料Ｓから対物レンズ２０６と逆の方向に発せられた観察光は、ダイクロイックミラー２１２により反射され、蛍光検出部２１３に入射する。蛍光検出部２１３は、例えば、バリアフィルタ、PMT等により構成され、ダイクロイックミラー２１２により反射された観察光を受光し、その光量に応じた電気信号を出力する。また、蛍光検出部２１３は、超短パルス光の試料Ｓの観察面における走査に合わせて試料Ｓの観察面にわたる観察光を検出する。

[0026] 蛍光検出部２０７、２１１、２１３のそれぞれから出力された電気信号は、例えば、コンピュータ（不図示）に入力される。そのコンピュータは、入力された電気信号に基づいて、観察画像を生成し、生成した観察画像を表示したり、観察画像のデータを記憶したりすることができる。

[0027] 上述した実施の形態によれば、次の作用効果が得られる。

(1) フッ化カルシウム粒子の製造方法は、カルシウム化合物とフッ素化合物とを溶液中で反応させてフッ化カルシウム粒子を含む分散液を生成する生成工程と、分散液に含まれるフッ化カルシウム粒子とフッ化水素酸とを混合する混合工程と、混合工程の後、フッ化カルシウム粒子と液体成分とを分離する分離工程とを含む。これにより、高透過率を有するフッ化カルシウム焼結体の製造に使用できるフッ化カルシウム粒子を製造することが可能となる。

[0028] (2) 混合工程に用いるフッ化水素酸水溶液におけるフッ化水素の濃度は0.1%以上20%以下である。これにより、製造されるフッ化カルシウム粒子を焼結して得られる焼結体の内部に、繊細な泡の集合体である0.1mmほどの白い斑点が生成することを抑制できる。

[0029] (3) フッ化カルシウム焼結体の製造方法は、上記のフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子を成形して成形体を形成する成形工程と、成形体を不活性雰囲気中にて焼結して焼結体を生成する焼結工程とを備える。これにより、高透過率を有するフッ化カルシウム焼結体を製造することが可能となる。

[0030] (4) 成形工程において、所定の粒子径以下のフッ化カルシウム粒子を成形して成形体を形成する。これにより、高透過率を有するフッ化カルシウム焼結体を製造するために使用するフッ化カルシウム粒子の成形体を得ることができる。

[0031] (5) フッ化カルシウム焼結体の製造方法は、焼結工程において、相対密度が35%以上50%以下の成形体を、400℃以上700℃以下で2時間以上6時間以下焼結（初期焼結）した後、不活性雰囲気中にて900℃以上1000℃以下で1時間以上2時間以下焼結する。400℃以上700℃以下で初期焼結することにより、温度が高過ぎる状態で焼結する場合のように、後工程での焼結の駆動力が低下して、粒成長時に光学歪が増加（悪化）することを防ぎ、また、温度が低すぎることで原料の有機分が残留し透過率が低

下することを抑制できる。

[0032] (6) フッ化カルシウム焼結体の製造方法は、焼結工程の後、焼結体に不活性雰囲気中で100MPaの圧力をかけながら、1000℃以上1100℃以下に加熱して焼結体を透明化する透明化工程を有する。これにより、透明なフッ化カルシウム焼結体を得ることができる。

[0033] 上述した実施の形態のフッ化カルシウム焼結体の実施例について説明する。

[実施例]

実施例におけるフッ化カルシウム焼結体を、図1のフローチャートに示す処理に従って製造した。実施例においては、カルシウム化合物として酢酸カルシウム水和物を使用し、フッ素化合物としてフッ化水素酸を使用した。

実施例においては、フッ化カルシウム粒子の製造および焼結の条件を異ならせて20個のフッ化カルシウム焼結体（透明焼結体）サンプルを用意し、両面研磨を行ったそれぞれのサンプルに対して、波長550nmの光の内部透過率と光学歪とを計測した。光学歪はフルオートストレインアイLSM-9000s（株式会社ルケオ社製）を用いて計測した。

[0034] 図7に、実施例のフッ化カルシウム焼結体のサンプル1～12について、用いたフッ化カルシウム粒子の製造および焼結の条件と、フッ化カルシウム焼結体の波長550nmの光の内部透過率および光学歪の計測結果とを示す。図8に、実施例のフッ化カルシウム焼結体のサンプル13～24について、用いたフッ化カルシウム粒子の製造および焼結の条件と、フッ化カルシウム焼結体の波長550nmの光の内部透過率および光学歪の計測結果とを示す。なお、図7および図8における、「透過率」は、サンプルの厚さ10mmあたりの、波長550nmの光の内部透過率であり、換言すると、光がサンプル中を実際に進む距離10mmあたりの内部透過率である。「F/Ca比」は、図1のステップS3の生成工程において、カルシウム化合物水溶液（酢酸カルシウム水溶液）に対して、酢酸カルシウム水溶液に注入されるフッ素化合物水溶液（フッ化水素酸）のmol比のことである。「フッ化水素

酸濃度」は、図1のステップS5の混合工程にてフッ化カルシウム粒子を混合するフッ化水素酸の濃度である。「水熱温度」は、図1のステップS4の加熱加圧工程において、フッ化カルシウム粒子の粒成長と結晶化を行う温度である。「水洗回数」は、図1のステップS6にて、フッ化カルシウム粒子と蒸留水とを混合・攪拌して、固体と液体とを分離し、上澄みを除去する工程を繰り返す回数である。「乾燥温度」は、図1のステップS8の焼結工程にて、成形体を焼結し相対密度が約40～70%の白色焼結体を生成するときの焼結温度である。「不活性雰囲気焼結温度」は、図1のステップS8の焼結工程にて、相対密度が98%の白色の焼結体を生成するときの焼結温度である。「HIP温度」は、図1のステップS9の「透明化工程」において、HIP処理を行う際の加熱温度である。

[0035] 図7および図8に示すように、実施例におけるサンプル1～24のフッ化カルシウム焼結体は、波長550nmの光の内部透過率が98%以上であった。さらに、サンプル1～22のフッ化カルシウム焼結体は、光学歪が10nm/cm以下であった。

[0036] 図9～図13は、サンプル1～24のフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。図9～図13に示される透過率は、いずれもサンプルの厚さ10mmあたりの内部透過率である。換言すると、光がサンプル中を実際に進む距離10mmあたりの内部透過率である。図9(a)はサンプル1～6の波長200nmから800nmまでの光の分光透過率の測定結果をL1～L6にて示し、図9(b)はサンプル7～12の波長200nmから800nmまでの光の分光透過率の測定結果をL7～L12にて示す。図10(a)はサンプル13～17の波長200nmから800nmまでの光の分光透過率の測定結果をL13～L17にて示し、図10(b)はサンプル18～22の波長200nmから800nmまでの光の分光透過率の測定結果をL18～L22にて示す。

図11(a)はサンプル1～6の波長3000nm(3μm)から13000nm(13μm)までの光の分光透過率の測定結果をM1～M6にて示

し、図11(b)はサンプル7~12の波長3000nm(3 μ m)から13000nm(13 μ m)までの光の分光透過率の測定結果をM7~M12にて示す。図12(a)はサンプル13~17の波長3000nm(3 μ m)から13000nm(13 μ m)までの光の分光透過率の測定結果をM13~M17にて示し、図12(b)はサンプル18~22の波長3000nm(3 μ m)から13000nm(13 μ m)までの光の分光透過率の測定結果をM18~M22にて示したものである。図13は、サンプル23および24の波長3000nm(3 μ m)から13000nm(13 μ m)までの光の分光透過率の測定結果をM23およびM24にて示したものである。図9、図10に示すように、実施例のフッ化カルシウム焼結体は波長380nmから780nmまでの光の内部透過率が90%以上となっている。図11、図12、図13に示すように、実施例のフッ化カルシウム焼結体の内部透過率は波長3000nm(3 μ m)から7000nm(7 μ m)までの光の内部透過率が90%以上となっている。さらに、図11、図12、図13に示すように、赤外領域において、フッ化カルシウム焼結体の内部透過率が80%以上となる波長 λ_{80} は、8000nm(8 μ m)以上である。

[0037] また、サンプル23及び24のフッ化カルシウム焼結体に対して、開始温度800℃、降温速度5℃/h、終了温度600℃の条件でアニール工程を実施した。この結果、サンプル23及び24のフッ化カルシウム焼結体の光学歪は、それぞれ1.5nm/cmとなった。

[0038] [比較例1]

比較例1におけるフッ化カルシウム焼結体は、実施例と同様にカルシウム化合物として酢酸カルシウム水和物を使用し、フッ素化合物としてフッ化水素酸を使用する。比較例1のフッ化カルシウム焼結体は、上記のステップS6として説明した工程は行わなかった。すなわち、フッ化カルシウム粒子と蒸留水とをかき混ぜて固体と液体とを分離した後に上澄みを除去したのち蒸留水を注入してかき混ぜる工程は設けずに生成されたフッ化カルシウム粒子を用いて製造された。比較例1においては、HIP処理により透明なフッ化

カルシウム焼結体を得られたが、焼結体中には微細な泡の集合体である0.1 mmほどの白い斑点が多数観察された。

[0039] 図14は、比較例1のフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。図14に示される透過率は、サンプルの厚さ10 mmあたりの内部透過率である。換言すると、光がサンプル中を実際に進む距離10 mmあたりの内部透過率である。図14 (a)は波長200 nmから800 nmまでの光の分光透過率の測定結果を示し、図14 (b)は波長3000 nm (3 μ m) から13000 nm (13 μ m) までの光の分光透過率の測定結果を示したものである。比較例1のフッ化カルシウム焼結体は、厚さ10 mmあたりの、波長550 nmの光の内部透過率が97.7%であり、98%未満であった。

[0040] [比較例2]

比較例2におけるフッ化カルシウム焼結体は、実施例と同様にカルシウム化合物として酢酸カルシウム水和物を使用し、フッ素化合物としてフッ化水素酸を使用する。比較例2のフッ化カルシウム焼結体は、上記のステップS5として説明した混合工程を行わずに生成されたフッ化カルシウム粒子を用いて製造された。得られた変形例2のフッ化カルシウム焼結体には異物が発生した。

[0041] 図15は、両面研磨した比較例2のフッ化カルシウム焼結体の分光透過率を測定した結果を示す図である。図15に示される透過率は、サンプルの厚さ10 mmあたりの内部透過率である。換言すると、光がサンプル中を実際に進む距離10 mmあたりの内部透過率である。図15 (a)は波長200 nmから800 nmまでの光に対する分光透過率の測定結果を示し、図15 (b)は波長3000 nm (3 μ m) から13000 nm (13 μ m) までの光に対する分光透過率の測定結果を示したものである。図15に示すように、内部透過率が90%以上となる光の波長の範囲が実施例の場合より狭い範囲となっている。また、比較例2のフッ化カルシウム焼結体は、厚さ10 mmあたりの、波長550 nmの光の内部透過率が87.7%であり、98

%未満であった。

[0042] 本発明の特徴を損なわない限り、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の形態についても、本発明の範囲内に含まれる。

符号の説明

[0043] 1…撮像装置、2…多光子顕微鏡、
103…撮影レンズ、206…対物レンズ、
208…集光レンズ、210…結像レンズ、
CAM…撮像装置、WL…撮影レンズ

請求の範囲

- [請求項1] フッ化カルシウム焼結体であって、
厚さ10mmあたりの、波長550nmの光の内部透過率が98%以上である、フッ化カルシウム焼結体。
- [請求項2] 請求項1に記載のフッ化カルシウム焼結体であって、
厚さ10mmあたりの、波長380nmから780nmまでの光の内部透過率が90%以上である、フッ化カルシウム焼結体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のフッ化カルシウム焼結体であって、
厚さ10mmあたりの、波長3 μ mから7 μ mまでの光の内部透過率が90%以上である、フッ化カルシウム焼結体。
- [請求項4] 請求項1から3までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体であって、
赤外領域において、厚さ10mmあたりの内部透過率が80%以上となる波長 $IR\lambda_{80}$ が8 μ m以上である、フッ化カルシウム焼結体。
。
- [請求項5] 請求項1から4までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体であって、
光学歪が10nm/cm以下である、フッ化カルシウム焼結体。
- [請求項6] 請求項1から5までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体であって、
相対密度が98%以上である、フッ化カルシウム焼結体。
- [請求項7] カルシウム化合物とフッ素化合物とを溶液中で反応させてフッ化カルシウム粒子を含む分散液を生成する生成工程と、
前記分散液に含まれる前記フッ化カルシウム粒子とフッ化水素酸とを混合する混合工程と、
前記混合工程の後、前記フッ化カルシウム粒子と前記フッ化水素酸とを分離する分離工程と、
を有する、フッ化カルシウム粒子の製造方法。

- [請求項8] 請求項7に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法であって、
前記フッ化水素酸におけるフッ化水素の濃度は0.1%以上20%以下である、フッ化カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項9] 請求項7または8に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法であって、
前記生成工程における前記カルシウム化合物に対する前記フッ素化合物のm o l比が2.4以上5.0以下である、フッ化カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項10] 請求項7から9までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法であって、
前記生成工程の後、前記分散液を加熱および加圧する加熱加圧工程を有する、フッ化カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法であって、
前記加熱加圧工程における加熱温度は、100℃以上180℃以下である、フッ化カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項12] 請求項10または11に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法であって、
前記加熱加圧工程における加熱時間は、10時間以上24時間以下である、フッ化カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項13] 請求項7から12までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム粒子の製造方法により製造されたフッ化カルシウム粒子を成形して成形体を形成する成形工程と、
前記成形体を不活性雰囲気中にて焼結して焼結体を生成する焼結工程とを備える、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項14] 請求項13に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記成形工程において、所定の粒子径以下の前記フッ化カルシウム粒子を成形して前記成形体を形成する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。

- [請求項15] 請求項14に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記成形工程において、粒子径が1 mm以下の前記フッ化カルシウム粒子を成形して前記成形体を形成する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項16] 請求項13から15までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記成形工程において、前記フッ化カルシウム粒子を1 kN以上の圧力でプレス成形することにより前記成形体を形成する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項17] 請求項13から16までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記成形工程において、前記フッ化カルシウム粒子を所定形状の容器に入れて70℃以上300℃以下で乾燥させて成形する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項18] 請求項13から17までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記焼結工程において、相対密度が35%以上50%以下の前記成形体を、400℃以上700℃以下で2時間以上6時間以下焼結した後、不活性雰囲気中にて900℃以上1000℃以下で1時間以上2時間以下焼結する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項19] 請求項13から18までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記焼結工程の後、前記焼結体に不活性雰囲気中で100 MPaの圧力をかけながら、1000℃以上1100℃以下に加熱して前記焼結体を透明化する透明化工程を有する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。
- [請求項20] 請求項19に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記透明化工程の後、不活性雰囲気中で前記焼結体をアニールする

アニール工程を有する、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。

[請求項21] 請求項20に記載のフッ化カルシウム焼結体の製造方法であって、
前記アニール工程は、加熱時間40時間以上、600℃以上800℃以下の温度範囲で行われる、フッ化カルシウム焼結体の製造方法。

[請求項22] 請求項1から6までのいずれか一項に記載のフッ化カルシウム焼結体を用いた光学素子。

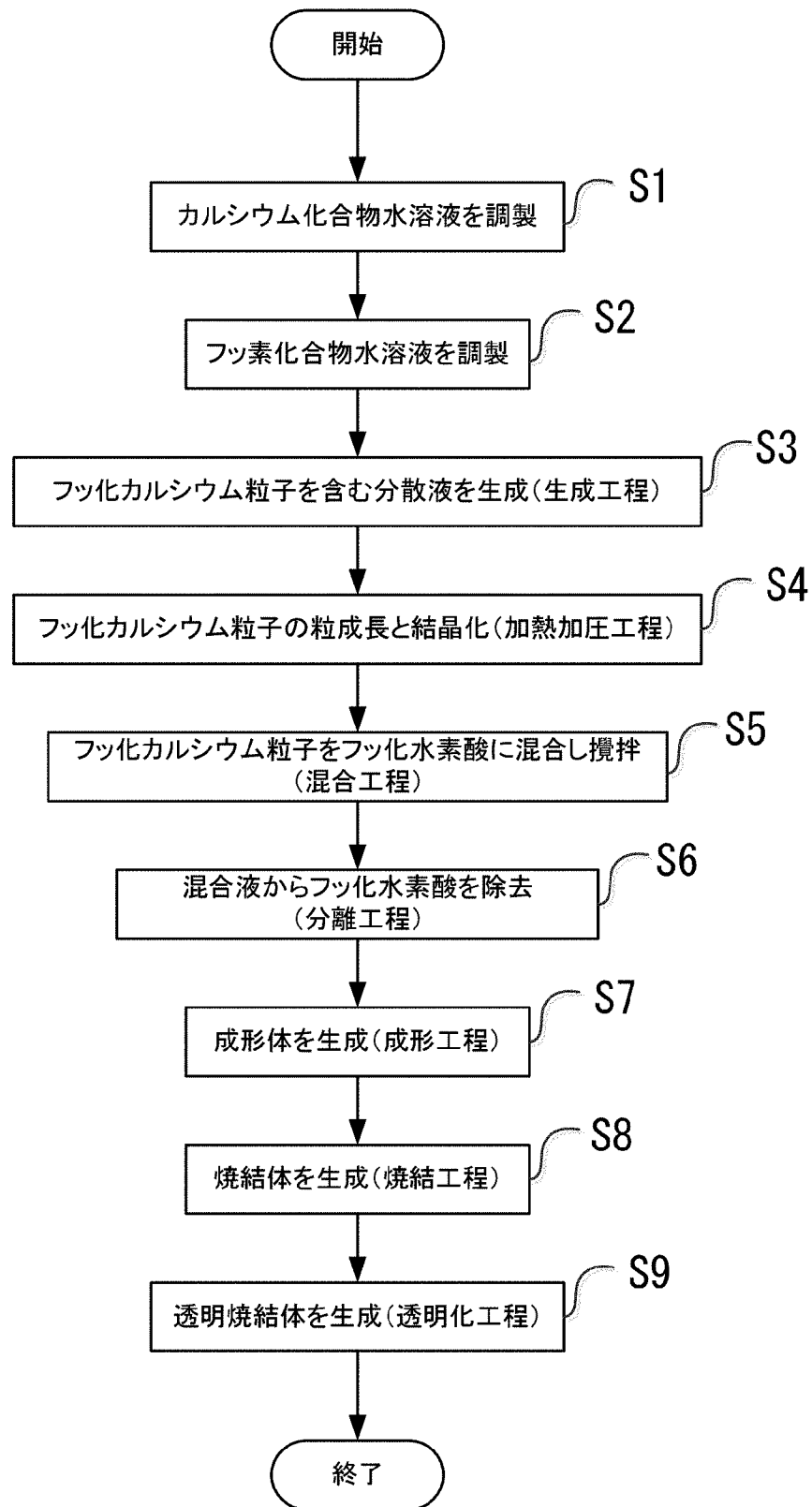
[請求項23] 請求項22に記載の光学素子を有する光学系。

[請求項24] 請求項23に記載の光学系を備える交換レンズ。

[請求項25] 請求項23に記載の光学系を備える光学装置。

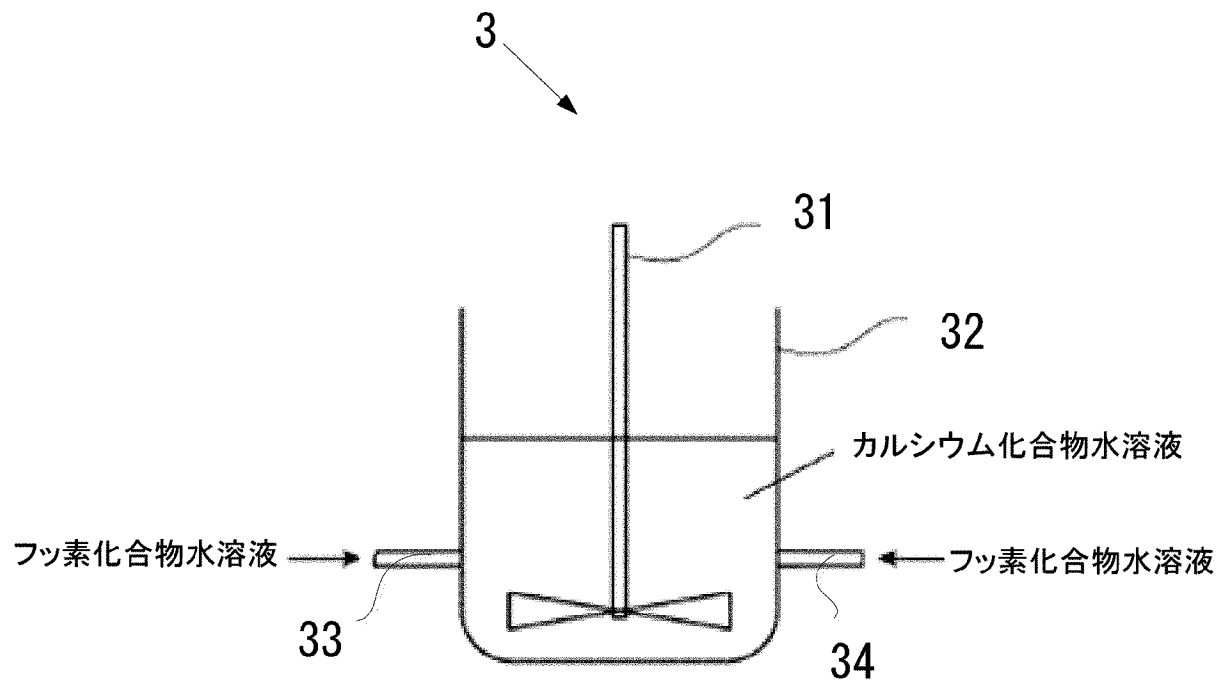
[図1]

【図1】



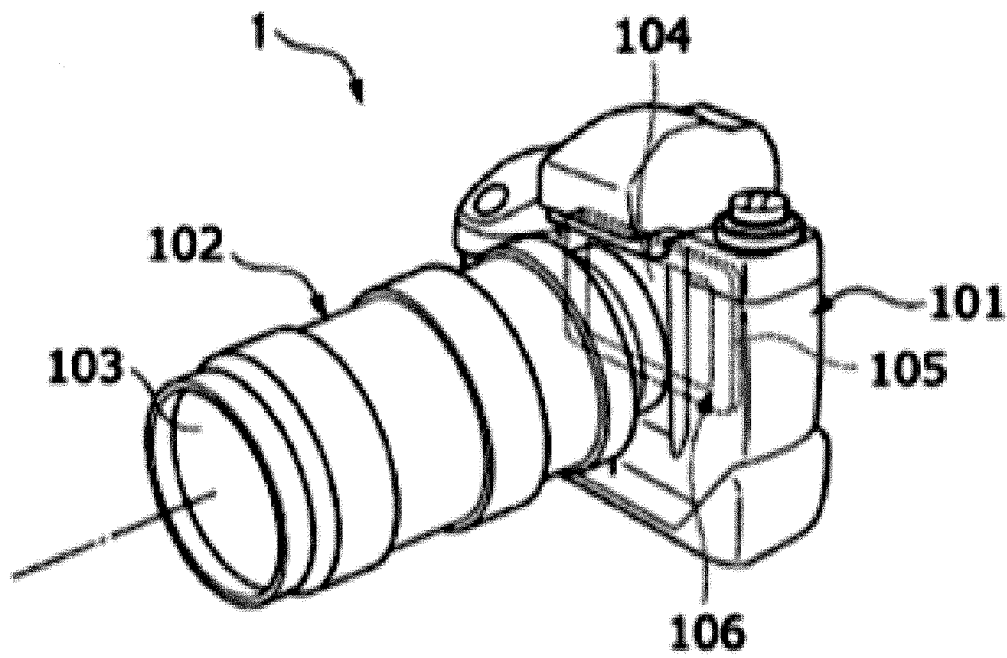
[図2]

【図2】



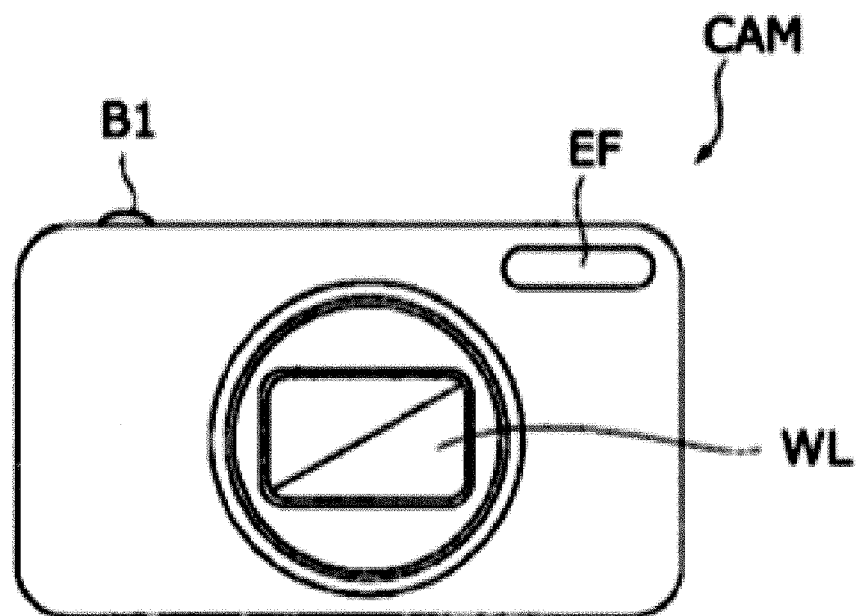
[図3]

【図3】



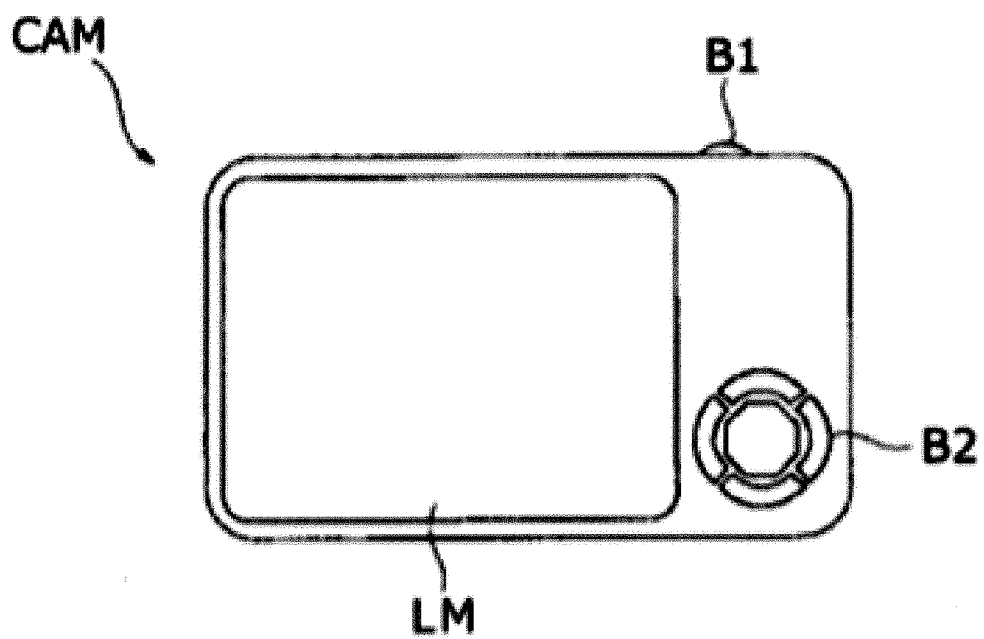
[図4]

【図4】



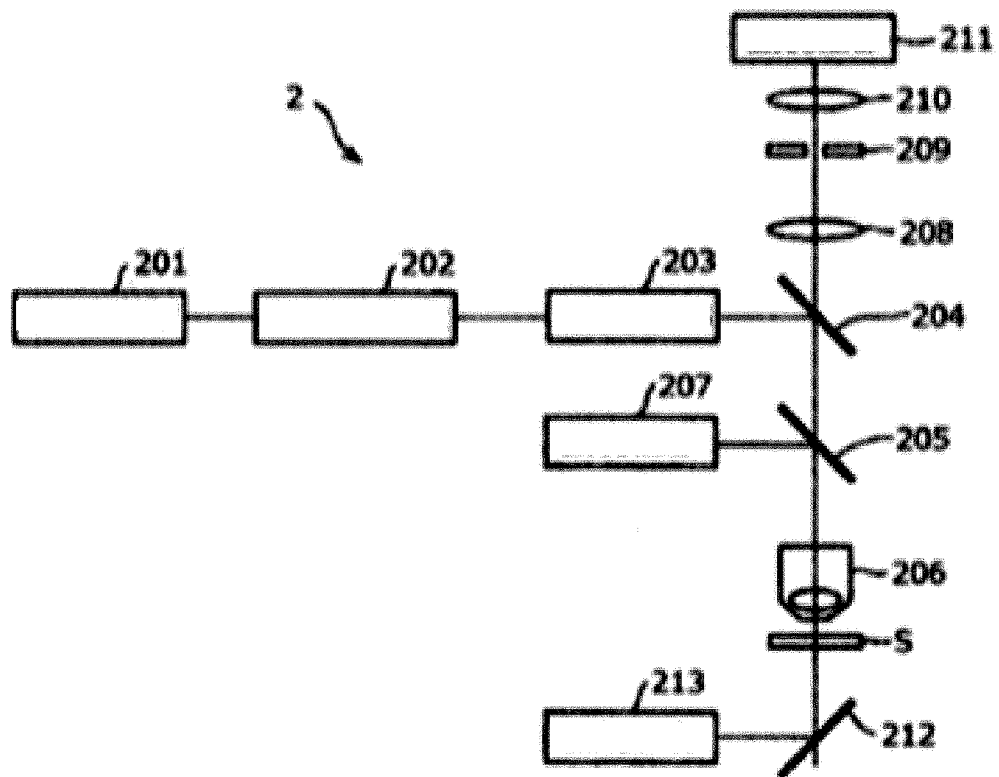
[図5]

【図5】



[図6]

【図6】



[図8]

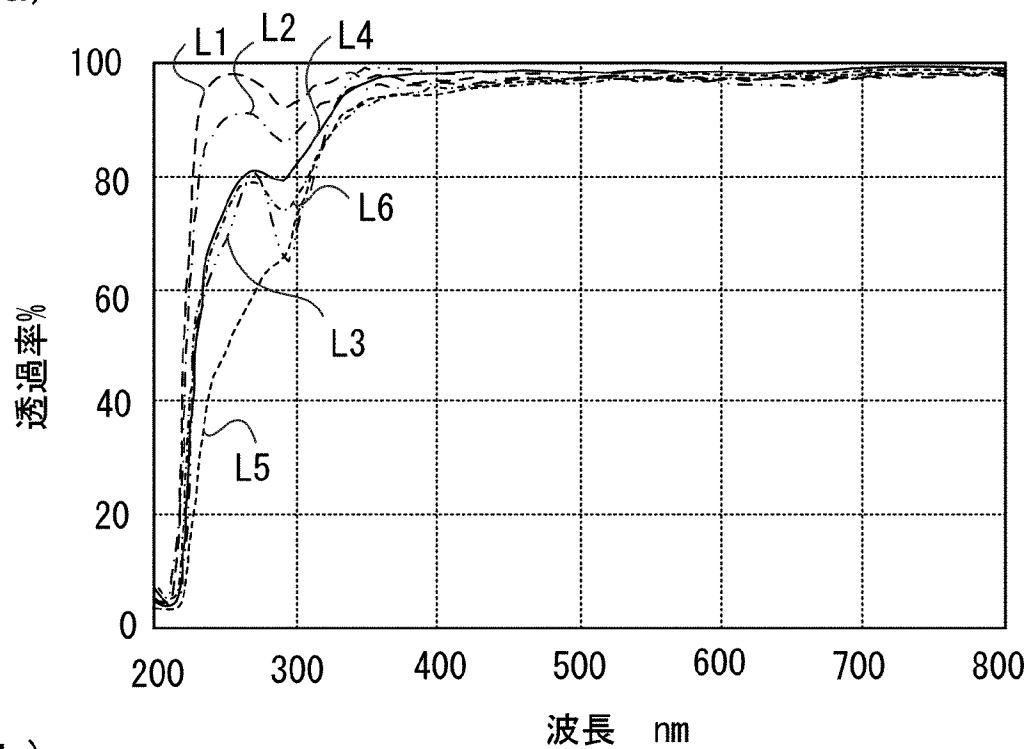
【図8】

サンプル	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
透過率	98.82	98.1	98.3	98.2	99.1	98.27	98.52	98.8	99.5	98.4	98.6	99.1
光学歪 (nm/cm)	3.77	9.4	2.9	6.7	6.6	8.14	3.39	9.0	9.3	8.6	3.7	3.2
F/Ca比	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
フッ化水素酸濃度 (%)	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	5	0.1
水熱温度 (°C)	170	160	170	130	180	170	180	170	180	170	170	170
水洗回数 (回)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
乾燥温度 (°C)	610	600	610	580	625	610	620	620	620	620	625	625
不活性雰囲気焼結温度 (°C)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
HIP温度 (°C)	1055	1050	1050	1060	1060	1050	1050	1060	1060	1060	1055	1055

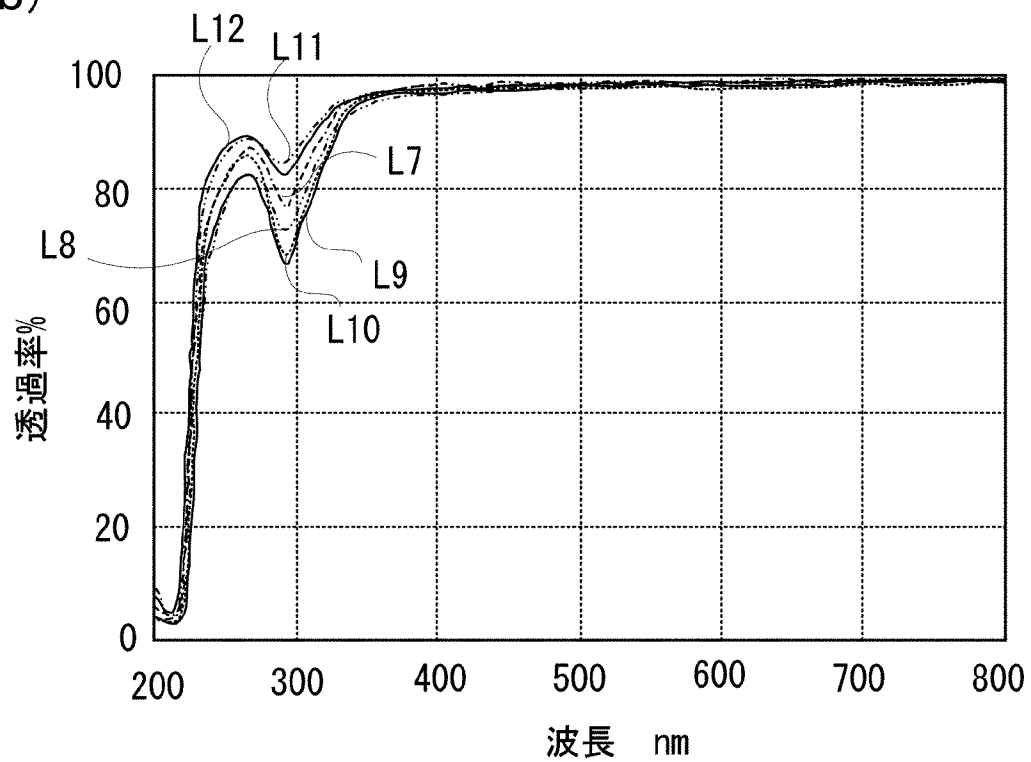
[図9]

【図9】

(a)



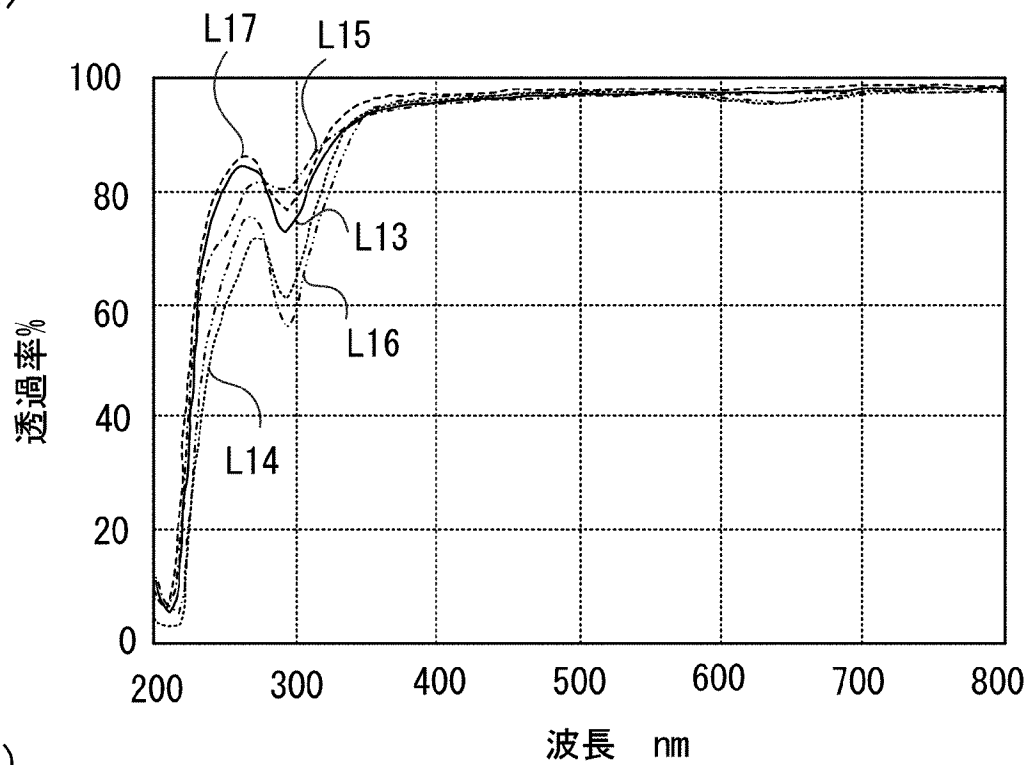
(b)



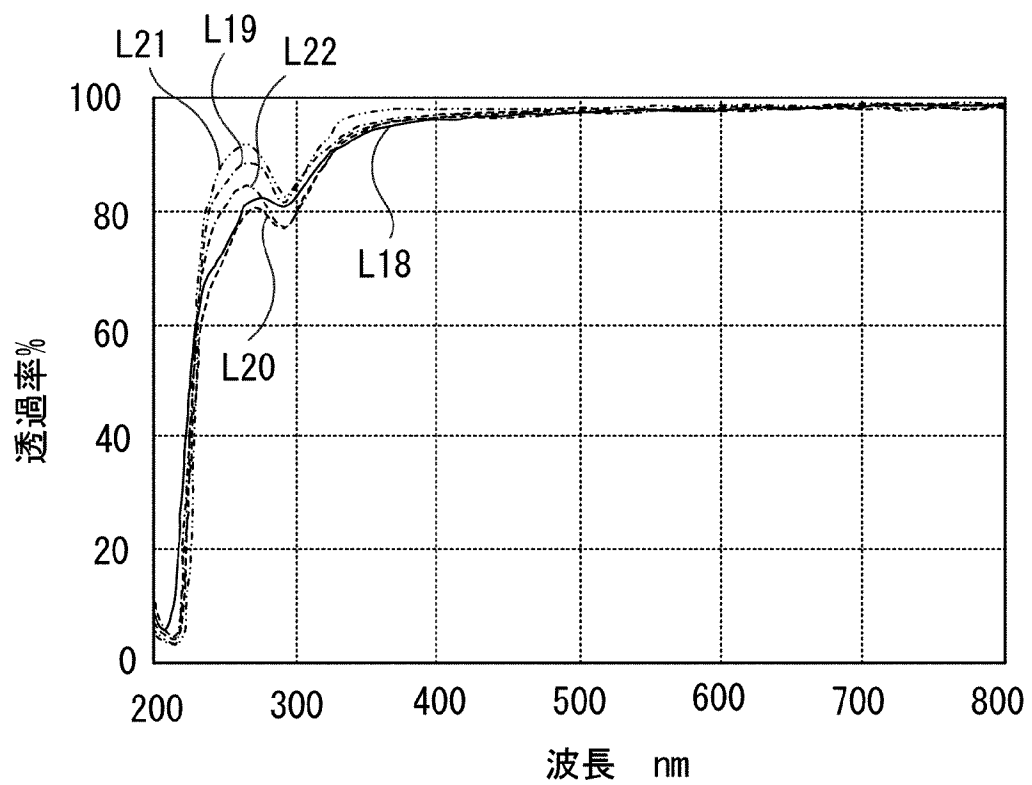
[図10]

【図10】

(a)



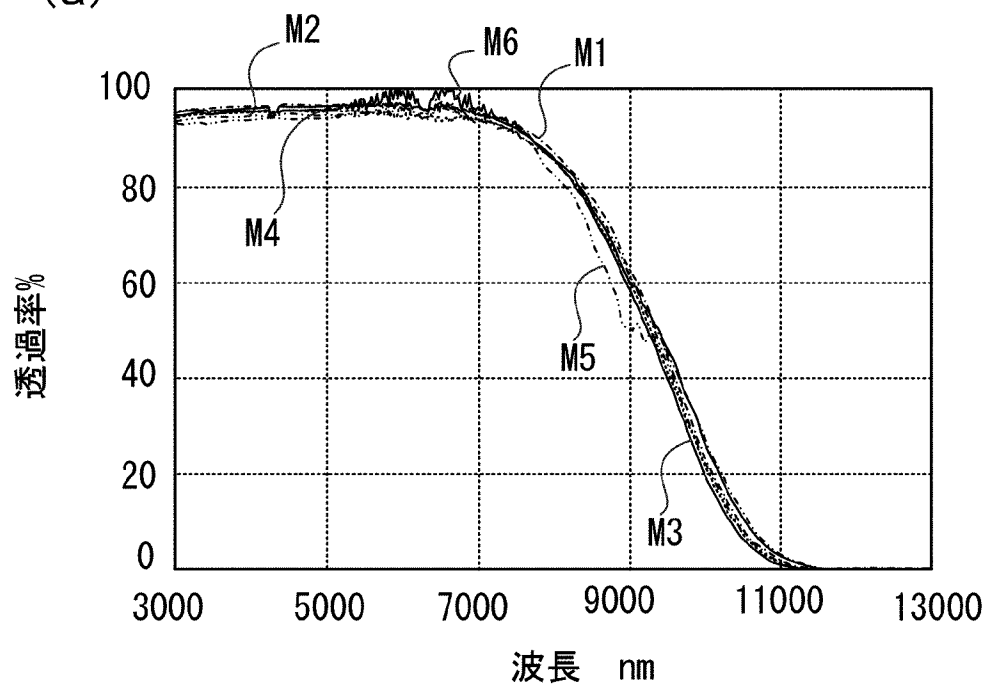
(b)



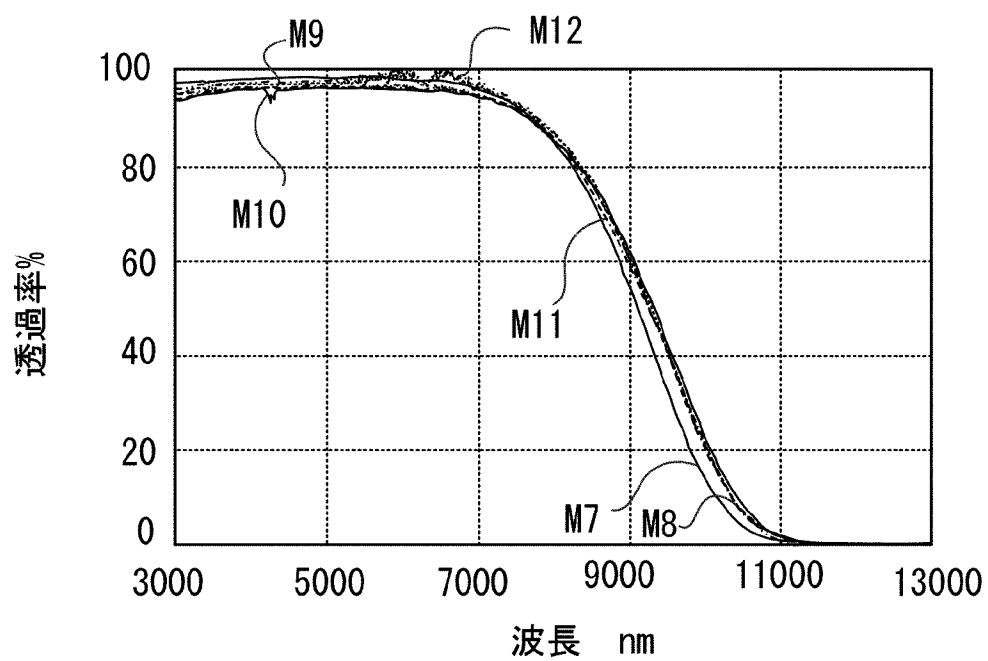
[図11]

【図11】

(a)



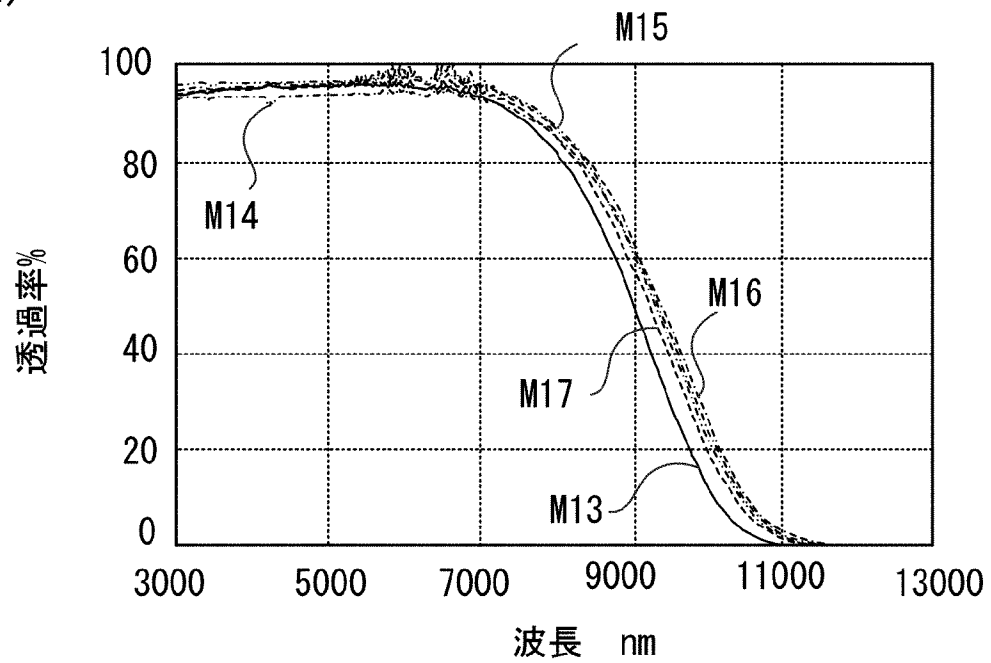
(b)



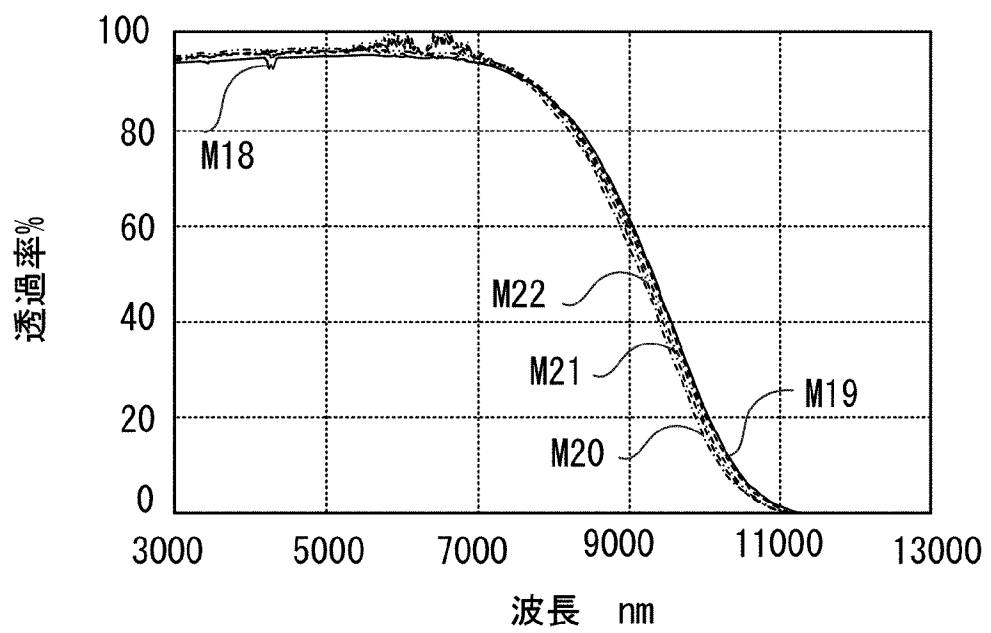
[図12]

【図12】

(a)

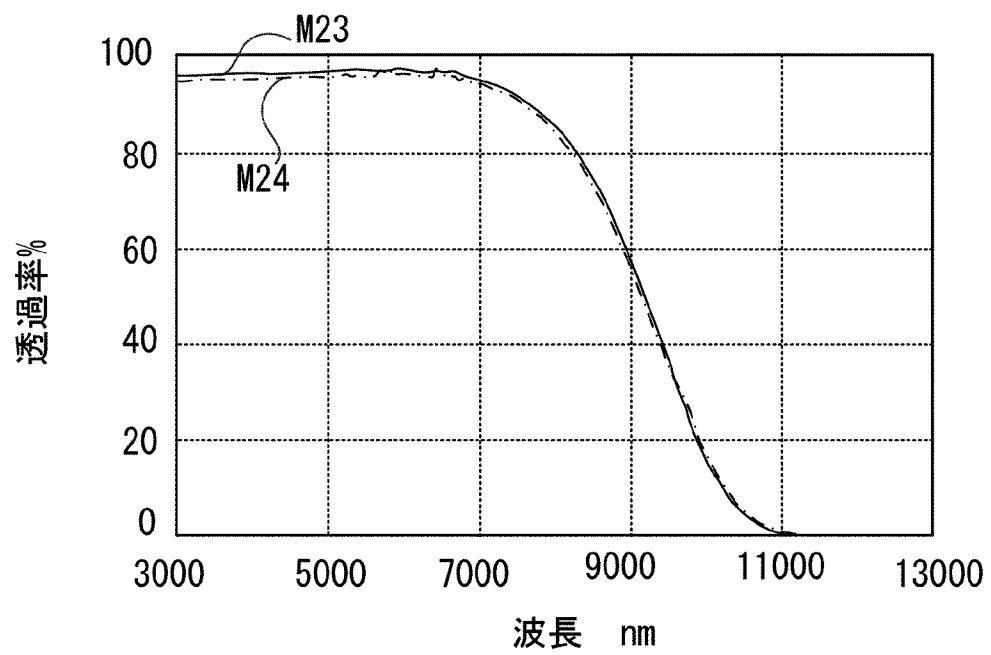


(b)



[図13]

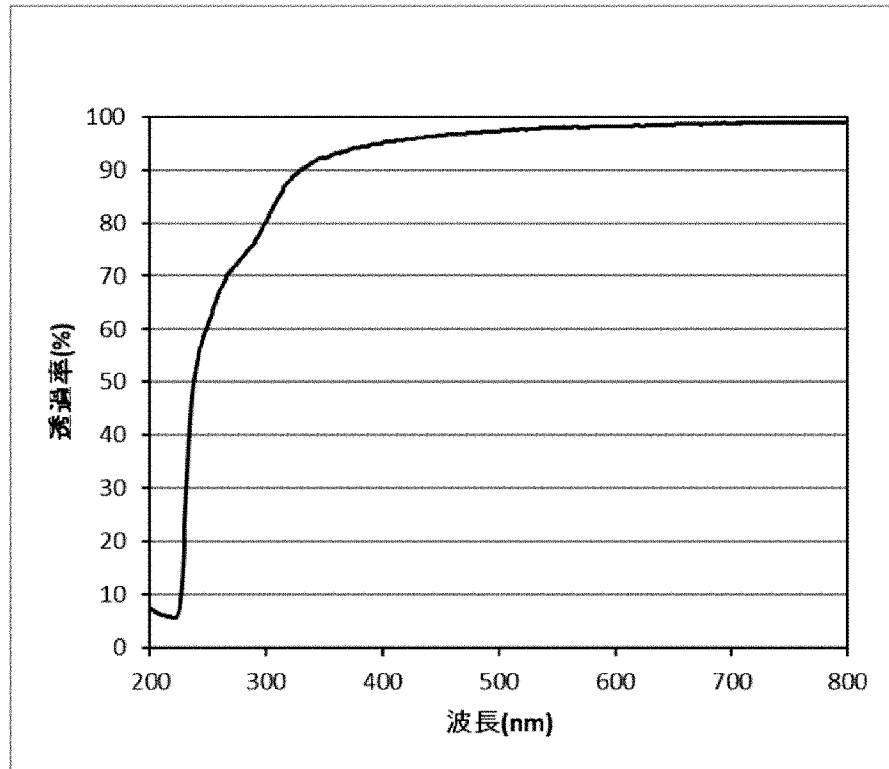
【図13】



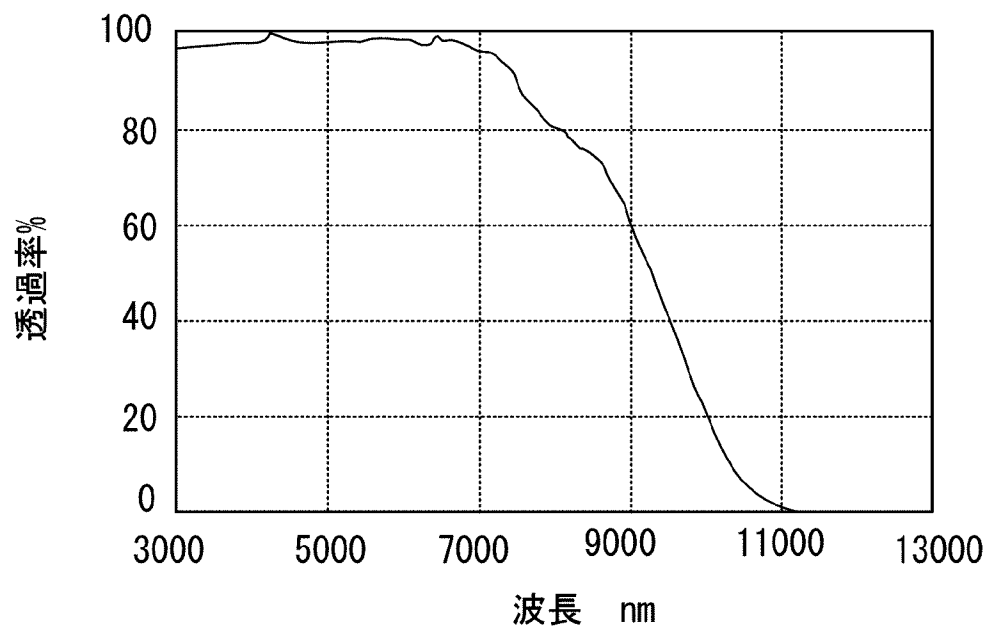
[図14]

【図14】

(a)



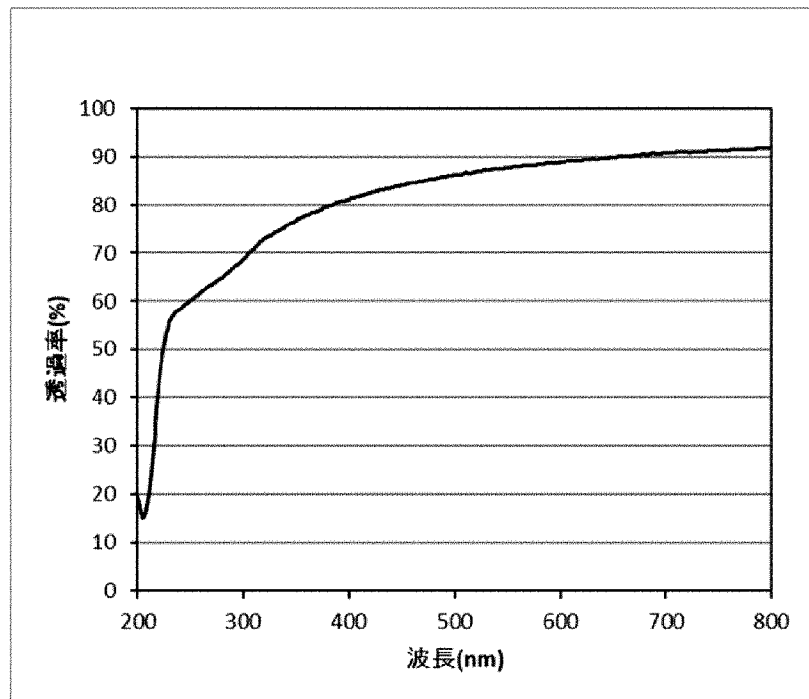
(b)



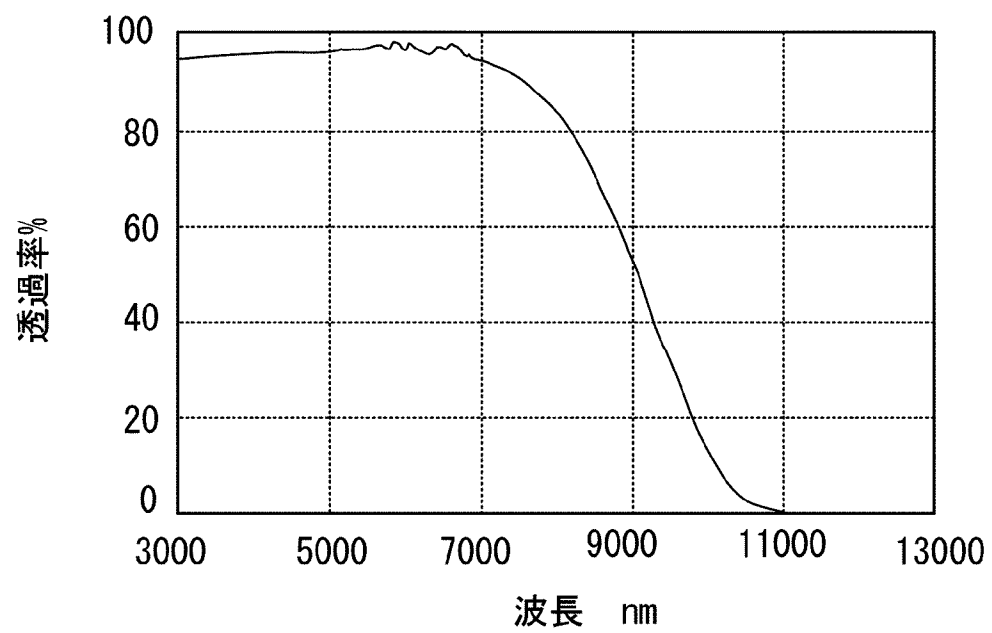
[図15]

【図15】

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/049265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 11/22 (2006.01) i; G02B 1/02 (2006.01) i; C04B 35/553 (2006.01) i
 FI: C04B35/553; C01F11/22; G02B1/02

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)

C01F11/22; G02B1/02; C04B35/553

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	結晶材料パンフレット フッ化カルシウム CaF ₂ (通称：蛍石) , キヤノンオプト ロン株式会社, 31 December 2019, https://optron.canon/ja/fluorite/products_caf2.html , page 1, Diagram for Internal transmittance, non-official translation ("Brochure for crystal material: Calcium Fluoride CaF ₂ (Alias: Fluorite)", CANON OPTRON, INC.)	1-6, 22-25 7-21
X A	JP 2006-206359 A (NIKON CORP.) 10 August 2006 (2006-08-10) paragraphs [0060]-[0065]	7-21 1-6, 22-25
A	JP 2006-036618 A (SORATESU LAB KK) 09 February 2006 (2006-02-09) entire text	1-25
A	US 2015/0353372 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 10 December 2015 (2015-12-10) entire text	1-25



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
05 February 2021 (05.02.2021)

Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/049265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102126857 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 July 2011 (2011-07-20) entire text	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/049265

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-206359 A	10 Aug. 2006	(Family: none)	
JP 2006-036618 A	09 Feb. 2006	(Family: none)	
US 2015/0353372 A1	10 Dec. 2015	EP 2952478 A1	
CN 102126857 A	20 Jul. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 11/22(2006.01)i; G02B 1/02(2006.01)i; C04B 35/553(2006.01)i FI: C04B35/553; C01F11/22; G02B1/02										
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）） C01F11/22; G02B1/02; C04B35/553										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年									
日本国登録実用新案公報	1994-2021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） JSTPlus/JSTChina/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								
X	結晶材料パンフレット フッ化カルシウム CaF_2 （通称：蛍石），キヤノンオプトロン株式会社，2019.12.31， https://optron.canon/ja/fluorite/products_caf2.html 第1頁 内部透過率グラフ	1-6, 22-25								
A		7-21								
X	JP 2006-206359 A（株式会社ニコン）10.08.2006（2006-08-10） [0060] - [0065]	7-21								
A		1-6, 22-25								
A	JP 2006-036618 A（有限会社ソラテス・ラボ）09.02.2006（2006-02-09） 全文	1-25								
A	US 2015/0353372 A1（3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY）10.12.2015（2015-12-10） 全文	1-25								
A	CN 102126857 A（WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY）20.07.2011（2011-07-20） 全文	1-25								
☐ 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抵触するものではなく、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 05.02.2021		国際調査報告の発送日 16.02.2021								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 浅野 昭 4T 5794 電話番号 03-3581-1101 内線 3465								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/049265

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-206359	A	10.08.2006	(ファミリーなし)	
JP	2006-036618	A	09.02.2006	(ファミリーなし)	
US	2015/0353372	A1	10.12.2015	EP	2952478 A1
CN	102126857	A	20.07.2011	(ファミリーなし)	