

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7582976号
(P7582976)

(45)発行日 令和6年11月13日(2024.11.13)

(24)登録日 令和6年11月5日(2024.11.5)

(51)国際特許分類	F I			
C 0 3 B 37/012(2006.01)	C 0 3 B	37/012		B
G 0 2 B 6/02 (2006.01)	C 0 3 B	37/012		A
G 0 2 B 6/032(2006.01)	G 0 2 B	6/02	3 5 6 A	
	G 0 2 B	6/032		Z

請求項の数 17 (全17頁)

(21)出願番号	特願2021-570392(P2021-570392)	(73)特許権者	507332918
(86)(22)出願日	令和2年7月15日(2020.7.15)		ヘレーウス クヴァルツガラス ゲゼル
(65)公表番号	特表2022-541098(P2022-541098		シャフト ミット ベシュレンクテル ハ
	A)		フツング ウント コンパニー コマンデ
(43)公表日	令和4年9月22日(2022.9.22)		イトゲゼルシャフト
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/069977		Heraeus Quarzglas G
(87)国際公開番号	WO2021/009211		mbH & Co. KG
(87)国際公開日	令和3年1月21日(2021.1.21)		ドイツ連邦共和国 63450 ハーナウ
審査請求日	令和5年3月27日(2023.3.27)		ヘレーウスシュトラッセ 12 - 14
(31)優先権主張番号	19186741.5		Heraeusstr. 12 - 14 ,
(32)優先日	令和1年7月17日(2019.7.17)		63450 Hanau , Germany
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
			インハルト
		(74)代理人	100098501

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中空コアファイバの製造方法および中空コアファイバ用プリフォームの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ファイバの長手方向軸に沿って延びる中空コアと、複数の反共振要素を含み、かつ前記中空コアを取り囲むクラッド領域とを有する反共振中空コアファイバの製造方法であって、

(a)被覆管内部ボアと被覆管長手方向軸とを有し、内側と外側により画定されている被覆管壁(2a)が前記被覆管長手方向軸に沿って延びている被覆管(2)を提供する工程と、

(b)複数の反共振要素プリフォーム(4)を提供する工程と、

(c)前記反共振要素プリフォーム(4)を前記被覆管壁(2a)の内側の目標位置に配置して、中空のコア領域とクラッド領域とを有する前記中空コアファイバの一次プリフォーム(1)を形成する工程と、

(d)一次プリフォーム(1)を延伸して中空コアファイバを形成する工程、または一次プリフォーム(1)を、中空コアファイバが線引きされる二次プリフォームにさらに加工する工程と、

を備え、

さらに加工する工程では、

(i)延伸、

(ii)コラップス、

(iii)コラップスおよび同時延伸、

(iv)追加のクラッド材料のコラップス、

(v) 追加のクラッド材料のコラップスとそれに続く延伸、
(vi) 追加のクラッド材料のコラップスおよび同時延伸、
のうち1つ以上の熱成形プロセスが1回または反復して実行される、製造方法において、
前記反共振要素プリフォーム(4)の提供および/または配置および/または工程(d)
によるプロセスの実行が、非晶質SiO₂粒子を含有する封止材または接合材(5)を
使用しての固定措置および/または封止措置を含み、
前記封止材または接合材(5)を、前記被覆管壁(2a)の内側と前記反共振要素プリフ
ォーム(4)との接触面にのみ塗布することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記反共振要素プリフォーム(4)は、前記封止材または接合材を使用して前記被覆管
(2)の内側に固定されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

前記反共振要素プリフォーム(4)は、シリンダ形に構成されており、対向する2つの
端部領域を持ち、固定は、前記封止材または接合材(5)を使用していずれか一方の前記
端部領域でのみ、または両方の前記端部領域でのみ行われることを特徴とする、請求項2
に記載の方法。

【請求項4】

内部断面が円形の被覆管(2)が提供され、前記被覆管壁(2a)の前記内側には、前
記反共振要素プリフォーム(4)が固定される凹部を有する長手方向構造を設けることを
特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項5】

前記長手方向構造は長手方向溝であることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記封止材または接合材(5)は、前記長手方向構造(3)の前記凹部の中に収納され
、前記反共振要素プリフォーム(4)は、工程(c)に従って前記目標位置に配置される
際に前記封止材または接合材(5)と接触することを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

前記被覆管内側の前記長手方向構造(3)は、穴あけ加工、鋸加工、フライス加工、切
断加工または研磨加工によって作製されることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項8】

30

前記反共振要素プリフォーム(4)の前記被覆管内側での配置は、前記被覆管内部ボア
の中に挿入される位置決めテンプレートを用いる固定を含んでおり、前記位置決めテンプ
レートは、前記反共振要素プリフォームを前記目標位置に位置決めするために半径方向に
外側を向く複数の保持要素を有していることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項9】

前記位置決めテンプレートは、両方の被覆管端面側の領域にのみ使用されることを特徴
とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記反共振要素プリフォーム(4)は、互いに入れ子になっている複数の構造要素(4
a ; 4 b)から構成されており、前記構造要素(4 a ; 4 b)は、前記封止材または接合
材(5)を使用して相互に固定されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

40

【請求項11】

前記封止材または接合材(5)の使用によるシリンダ形の前記構造要素(4 a ; 4 b)
の固定は、前記構造要素(4 a ; 4 b)の一方の端面側端部でのみ、または両方の端面側
端部でのみ行われることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

工程(d)によるプロセスを実行するために、前記プリフォーム(1)はホルダに接続
され、前記プリフォーム(1)と前記ホルダ間の接合は、前記封止材または接合材(5)
によって行われることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

50

工程（d）によるプロセスを実行するために、前記プリフォーム（1）はガス接続部に接続され、前記プリフォーム（1）と前記ガス接続部間の接合は、前記封止材または接合材（5）によって行われることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

工程（d）によるプロセスを実行するために、前記反共振要素プリフォーム（4）および／または前記反共振要素プリフォーム（4）の個々の構造要素（4a；4b）の開放端、および／または場合によって生じる管要素間の環状の隙間は、前記封止材または接合材（5）によって封止されることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項15】

前記封止材または接合材（5）は、加熱によって圧縮され、好ましくは工程（d）によるプロセスの実行時に加熱することによってガラス化されることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記反共振要素（4）は、前記中空コアの周りに奇数対称に配置されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

ファイバの長手方向軸に沿って延びる中空コアと、複数の反共振要素を含み、かつ中空コアを取り囲むクラッド領域とを有する反共振中空コアファイバのプリフォームの製造方法であって、

20

（a）被覆管内部ボアと被覆管長手方向軸とを有し、内側と外側により画定されている被覆管壁（2a）が前記被覆管長手方向軸に沿って延びている被覆管（2）を提供する工程と、

（b）複数の反共振要素プリフォーム（4）を提供する工程と、

（c）前記反共振要素プリフォーム（4）を前記被覆管壁（2a）の内側のそれぞれ1つの目標位置に配置して、中空のコア領域とクラッド領域とを有する、前記中空コアファイバのための一次プリフォーム（1）を形成する工程と、

（d）前記一次プリフォーム（1）を前記中空コアファイバのための二次プリフォームに任意でさらに加工する工程と、

30

を備え、

前記さらに加工する工程では、

（i）延伸、

（ii）コラップス、

（iii）コラップスおよび同時延伸、

（iv）追加のクラッド材料のコラップス、

（v）追加のクラッド材料のコラップスとそれに続く延伸、

（vi）追加のクラッド材料のコラップスおよび同時延伸、

のうち1つ以上の熱成形プロセスが1回または反復して実行される、製造方法において、

前記反共振要素プリフォーム（4）の提供および／または配置および／または工程（d）によるプロセスの実行が、非晶質SiO₂粒子を含有する封止材または接合材（5）を使用しての固定措置および／または封止措置を含み、

40

前記封止材または接合材（5）を、前記被覆管壁（2a）の内側と前記反共振要素プリフォーム（4）との接触面にのみ塗布することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ファイバの長手方向軸に沿って延びる中空コアと、複数の反共振要素を含み、かつ中空コアを取り囲むクラッド領域とを有する反共振中空コアファイバの製造方法に関し、この製造方法は、

50

(a) 複数の反共振要素プリフォームを提供する工程と、
(b) 反共振要素プリフォームを被覆管壁の内側の目標位置に配置して、中空のコア領域とクラッド領域とを有する中空コアファイバのための一次プリフォームを形成する工程と、
(c) 一次プリフォームを延伸して中空コアファイバを形成する工程、または一次プリフォームを、中空コアファイバが線引きされる二次プリフォームにさらに加工する工程と、
を備え、

さらに加工する工程は、

- (i) 延伸、
- (i i) コラップス、
- (i i i) コラップスおよび同時延伸、
- (i v) 追加のクラッド材料のコラップス、
- (v) 追加のクラッド材料のコラップスとそれに続く延伸、
- (v i) 追加のクラッド材料のコラップスおよび同時延伸、

のうち1つ以上の熱成形プロセスが一回または反復して実行される。

【 0 0 0 2 】

さらに本発明は、反共振中空コアファイバのためのプリフォームの製造方法またはこの反共振中空コアファイバを延伸によって得るための半製品の製造方法であって、反共振中空コアファイバは、ファイバの長手方向軸に沿って延びる中空コアと、複数の反共振要素を含む、中空コアを取り囲むクラッド領域とを有する、製造方法に関する。この製造方法は、

(a) 被覆管内部ボアと被覆管長手方向軸とを有し、内側と外側により画定されている被覆管壁が被覆管長手方向軸に沿って延びている被覆管を提供する工程と、

(b) 複数の反共振要素プリフォームを提供する工程と、

(c) 反共振要素プリフォームを被覆管壁の内側のそれぞれ1つの目標位置に配置して、中空のコア領域とクラッド領域とを有する中空コアファイバのための一次プリフォームを形成する工程と、

(d) 一次プリフォームを中空コアファイバのための二次プリフォームに任意でさらに加工する工程と、

を備え、

さらに加工する工程では、

- (i) 延伸、
- (i i) コラップス、
- (i i i) コラップスおよび同時延伸、
- (i v) 追加のクラッド材料のコラップス、
- (v) 追加のクラッド材料のコラップスとそれに続く延伸、
- (v i) 追加のクラッド材料のコラップスおよび同時延伸、

のうち1つ以上の熱成形プロセスが一回または反復して実行される。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

中実材料から作製される従来のシングルモード光ファイバは、低屈折率のガラスからなるクラッド領域により取り囲まれたガラス製のコア領域を有している。このとき、光の伝搬は、コア領域とクラッド領域間の全反射に基づいている。しかし、導波光と中実材料の相互作用は、データ伝送時の遅延時間の増大や、エネルギー放射線に対する損傷のしきい値の相対的低下に結びついている。

【 0 0 0 4 】

これらの欠点は、コアがガスまたは液体を充填した真空の空洞部からなる「中空コアファイバ」によって回避されるか、または軽減される。中空コアファイバでは、光とガラスの相互作用が中実コアファイバの場合よりも減少する。コアの屈折率はクラッドの屈折率よりも小さいため、全反射による光の伝搬は不可能であり、通常光はコアからクラッドに漏れ出ると考えられる。光の伝搬の物理的メカニズムに応じて、中空コアファイバは、「

10

20

30

40

50

「フォトニックバンドギャップファイバ」と「反共振反射ファイバ」に区別される。

【0005】

「フォトニックバンドギャップファイバ」では、中空コア領域が、小さな中空チャネルを周期的に配置したクラッドによって取り囲まれている。クラッド内の中空チャネルの周期的構造には、半導体技術に依る「フォトニックバンドギャップ」と呼ばれる効果があり、これにより、クラッド構造に散乱する特定の波長領域の光はブラッグ反射に基づいて中心の空洞部で構造的に干渉するため、クラッド内で横方向に広がることはできない。

【0006】

「反共振中空コアファイバ」(「antiresonant hollow-core fibers」; ARHCF)と呼ばれる中空コアファイバの実施形態では、中空のコア領域が内部のクラッド領域によって取り囲まれており、いわゆる「反共振性要素」(または「反共振要素」; 略号:「AREs」)の中に配置されている。中空コア周辺に均等に分散された反共振要素の壁は、反共振に作動されるファブリ・ペロー空洞として機能し、この空洞は入射光を反射し、ファイバコアに通すことができる。

【0007】

このファイバ技術により、光減衰を軽減することができ、透過スペクトルが非常に広くなり(紫外線または赤外線波長帯域でも)、データ伝送時の遅延時間も少なくなる。

【0008】

中空コアファイバの潜在的用途は、データ伝送、材料加工などに用いる高性能ビーム制御、モダルフイルタリング、特に超紫外線波長帯域から赤外線波長帯域までのスーパーコンティニウムを発生させる非線形光学の分野にある。

【0009】

従来技術

反共振中空コアファイバの欠点は、高次モードが自動的に抑制されないため、長い伝達距離にわたって純粋なシングルモードにならないことが多く、出力光線の品質が悪化することにある。

【0010】

Francesco Poletti「Nested antiresonant no deless hollow core fiber」; Optics Express, Vol. 22, No. 20 (2014); DOI: 10.1364/OE 22.023807の文献では、反共振要素が単純な単一構造要素として形成されているのではなく、互いに入れ子になった(英語: nested)複数の構造要素から構成されたファイバ設計が提案されている。入れ子になった反共振要素は、高次コアモードがクラッドモードに位相整合されて抑制されるが、基本コアモードは抑制されないように設計されている。これにより、基本コアモードの伝搬が常に保証され、限定された波長帯域にわたって中空コアファイバを効率的にシングルモードにすることができる。

【0011】

効率的なモード抑制は、伝搬光の中心波長の他に、中空コアの半径および反共振要素内で入れ子になっているリング構造の直径差といったファイバ設計の構造パラメータにも左右される。

【0012】

EP 3 136 143 A1から、コアが基本モード以外に別のモードも伝搬することができる反共振中空コアファイバ(「バンドギャップのない中空コアファイバ」と呼ばれる)が公知である。この目的のため、コアは、反共振モードと高次モードの位相整合を提供する「非共振要素」を有する内部クラッドによって取り囲まれている。中空コアファイバの製造は、いわゆる「スタック&ドロウ法」によって行われ、そこでは出発要素を軸平行の集合体になるように並べ、固定することによってプリフォームを形成し、続いてそのプリフォームを延伸する。ここでは、内側断面が六角形の被覆管が使用され、被覆管の内縁部には、いわゆる「AREプリフォーム」(反共振要素プリフォーム)が6個固定される。このプリフォームを2段階に分けて線引きすることによって中空コアファイバを形成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

国際特許出願 2 0 1 8 / 1 6 9 4 8 7 A 1 から、反共振中空コアファイバのプリフォーム製造方法が知られており、ここでは第 1 のクラッド領域が多数のロッドから構成され、第 2 のクラッド領域は、被覆管によって取り囲まれている多数の管から構成されている。ロッド、管、被覆管は「スタック & ドロー」法によって接合され、プリフォームが形成される。プリフォームを延伸する前に、プリフォーム端部に封止材を塗布して封止が行われる。封止材としては、例えば UV 接着剤が使用される。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

反共振中空コアファイバや、特に入れ子になっている構造要素を持つそのようなファイバは複雑な内部形状を有するため、これを正確かつ再現可能に製造することは困難である。さらに、共振条件または反共振条件を満たすには伝搬させる光の動作波長の大きさに僅かな寸法許容差があっても許されないため、このことは一層困難なものとなる。目標形状からの逸脱は、ファイバプリフォームの構成時にその原因が作られるおそれがあるが、ファイバ線引きプロセス時にも縮尺に沿わない不適切な変形によって生じる可能性がある。

【 0 0 1 5 】

公知の「スタック & ドロー」法では、多数の要素が正確な位置に接合されなければならない。例えば、冒頭に述べた文献から知られている「N A N F」設計の中空コアファイバを製造するには、それぞれが反共振要素外管（略号：A R E 外管）からなる 6 つの反共振要素プリフォームと、A R E 外管の内側クラッド面の片側に溶接されている反共振要素内管（略号：A R E 内管）とを被覆管の内側に取り付けなければならない。

【 0 0 1 6 】

小さい減衰値と広範な伝播範囲を実現するためには、反共振要素の壁の均等な壁厚の他に、被覆管内部における反共振要素の方位角位置も重要である。このことは、「スタック & ドロー」法では簡単に実現できない。本発明の目的は、従来の製造方法の制限を回避して、反共振中空コアファイバを低コストで実現する製造方法を提供することである。

【 0 0 1 7 】

特に本発明の目的は、反共振中空コアファイバと反共振中空コアファイバのプリフォームの製造方法を提供することであり、本方法によって、構造要素の高い精密性とファイバ内での反共振要素の正確な位置決めを、十分に安定的で再現可能な仕方で達成することが可能となる。

【 0 0 1 8 】

さらに、必要な構造精度、特に反共振要素の均等な壁厚および規定の方位角位置への正確な位置決めが容易に達成できない従来の「スタック & ドロー」法の欠点をできる限り回避しなければならない。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 9 】

反共振中空コアファイバの製造方法に関して、この課題は、冒頭に述べた種類の方法から出発して、本発明に基づき、反共振要素プリフォームの提供および / または配置および / または工程 (d) によるプロセスの実行が、非晶質 SiO_2 粒子を含有する封止材または接合材を使用しての固定措置および / または封止措置を含むことによって解決される。

【 0 0 2 0 】

反共振中空コアファイバ製造の出発点は、この場合も、「一次プリフォーム」と呼ばれるプリフォームである。このプリフォームは被覆管を含み、そこには中空コアファイバ内に反共振要素を形成するための前段階またはプリフォーム（ここでは短く「反共振要素」と呼ぶ）が含まれている。一次プリフォームは、中空コアファイバに延伸することができるが、通常は、この一次プリフォームをさらに加工して、ここでは二次プリフォームと呼ばれるプリフォームを作製する。必要に応じて、この二次プリフォームを延伸することにより中空コアファイバが作製される。代替的に、一次プリフォームまたは二次プリフォー

10

20

30

40

50

ムを、構成部品の同軸集合体を形成しながら、1つまたは複数の外層シリンダにより取り囲み、この同軸集合体を直接延伸して中空コアファイバを形成する。この場合、一般的な「プリフォーム」という用語は、中空コアファイバが最終的に線引きされる構成部品または構成部品の同軸集合体の名称と理解される。

【0021】

本発明に基づく方法において封止または固定に使用される封止材または接合材には、例えば分散液に取り込まれた非晶質 SiO_2 粒子が含まれている。この材料は、接合面または封止面の間に塗布され、使用時は通常液体またはペースト状である。低温で乾燥させると、分散液が部分的または完全に除去され、材料が硬化する。封止材または接合材、および特に乾燥後に得られる硬化した SiO_2 含有封止材または接合材は、固定および圧縮の要件を満たしている。乾燥に必要な温度は300以下であり、これによりプリフォームの寸法安定性の維持が促進され、熱による悪影響が回避される。例えばプリフォームを中空コアファイバに延伸する際に、800周辺の高温まで加熱すると、封止材または接合材のさらなる熱凝固が生じるため、曇りガラスや透明ガラスの形成にも適している。このことは焼結やガラス化によって生じるが、この場合、曇りガラスへの焼結は、完全に透明になるまでガラス化するよりも比較的低い温度および/または短い加熱時間で済む。従って、封止材または接合材は加熱によって完全に圧縮することができ、熱成形プロセスでの加熱によってガラス化が可能である。このとき、封止材または接合材はシリカガラスのような状態であり、粘性があり変形可能である。

【0022】

従って、封止材または接合材は加熱によって圧縮することができ、好ましくは工程(d)によるプロセスの実行時に加熱することによってガラス化される。

【0023】

延伸プロセスでは封止材または接合材は分解されず、不純物もほとんど放出しない。従って、これらは延伸プロセス時の温度安定性と純度によって特徴づけられ、これらは、 SiO_2 粒子を含まない材料からなる封止材または接合材の間で熱膨張率が異なるため、通常は引き起こされるような変形を回避する。

【0024】

SiO_2 含有封止材または接合材の熱膨張率は、理想的には接合する面および/または封止する面に一致している。1つ以上のドーパントの添加により、この熱膨張率を変更または適合させることができる。ドーパントとしては、例えば Al_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 AlN 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 、 BN 、 HfO_2 または Yb_2O_3 などが考えられる。

【0025】

本発明により、反共振中空コアファイバならびにそのためのプリフォームを精密かつ再現可能に製造することができる。

【0026】

好適な方法では、反共振要素プリフォームが、封止材または接合材を使用して被覆管の内側に固定される。

【0027】

固定は1つ以上の箇所で行われるか、反共振要素プリフォーム長さの大部分または全長にわたって行われる。

【0028】

反共振要素プリフォームは、通常、シリンダ形に構成されており、対向する2つの端部領域を持ち、固定は封止材または接合材を使用して好ましくはいずれか一方の端部領域でのみ、または両方の端部領域でのみ行われる。

【0029】

これにより、封止材または接合材による光伝搬の障害が軽減され、封止材または接合材で覆われているプリフォームの体積領域が後から取り除かれるか、中空コアファイバの線引きに使用されない場合は、その障害が阻止される。

【0030】

封止材または接合材は、例えば反共振要素プリフォームの目標位置で被覆管の内側に点または線の形で塗布され、その上に反共振要素プリフォームが押圧され、これにより少なくとも一時的に固定される。塗布面は好ましくはできる限り小さくすることで、光の伝搬障害を最小化する。好ましくは、プリフォーム中心軸から反共振要素プリフォームへの投影では塗布面が見えないほど、すなわち反共振要素プリフォームによって完全に覆われてしまうほど塗布面は小さい。

【 0 0 3 1 】

しかしまた、内部断面が円形の被覆管が提供され、その被覆管壁の内側には反共振要素プリフォームが固定される凹部を有する長手方向構造、好ましくは長手方向溝を設ける方法も有利であることが実証されている。

10

【 0 0 3 2 】

ここでは、封止材または接合材が長手方向構造の凹部の中に収納されるため、反共振要素プリフォームは、工程 (c) に従ってそれぞれの目標位置に配置される際に封止材または接合材と接触する。

【 0 0 3 3 】

このとき、反共振要素プリフォームは同時に凹部の長手方向縁部に接触することができる。この場合、凹部は封止材または接合材の収納にだけ用いられるのではなく、反共振要素プリフォームのための位置決め補助としても機能し、これによって反共振要素プリフォームは容易に被覆管の内側に設定された規定位置を取ることができる。

20

【 0 0 3 4 】

プリフォームの位置決め精度は、被覆管をあらかじめ切削機械加工によって構造化することによって改善される。すなわち、被覆管内側の長手方向構造が、好適には穴あけ加工、鋸加工、フライス加工、切断加工または研磨加工によって作製される。

【 0 0 3 5 】

これらの加工技術は、熱や圧力を使用するその他の周知の変形技術と比べ、より正確で極めて微細な構造を提供し、ノズル、プレスまたは鋳造型などの成形工具による表面の汚れを回避することができる。

【 0 0 3 6 】

有利な方法では、反共振要素プリフォームの被覆管内側に配置することが、被覆管内部ボアの中に挿入される位置決めテンプレートをを用いる固定を含んでおり、この位置決めテンプレートは、反共振要素プリフォームを目標位置に位置決めするための半径方向に外側を向く複数の保持要素を有している。

30

【 0 0 3 7 】

構造的に設定された保持要素の星形の配置により、反共振要素プリフォームをそれぞれの目標位置へ正確に位置決めし、封止材または接合材によって固定することが容易になる。このとき、位置決めテンプレートは、好ましくは被覆管端面側の領域、好ましくは両方の被覆管端面側の領域にのみ使用される。

【 0 0 3 8 】

好適な方法では、反共振要素プリフォームが、互いに入れ子になっている複数の構造要素から構成されており、入れ子になっている構造要素は封止材または接合材を使用して相互に固定される。

40

【 0 0 3 9 】

ここでも、入れ子になっている個々の構造要素の相互の固定は、1つ以上の箇所で行われるか、構造要素長さの大部分または全長にわたって、例えばシリンダ形構造要素のシリンダ形クラッド面の長手方向線にわたって行われる。封止材または接合材の使用によるシリンダ形構造要素の固定は、好ましくは構造要素の一方の端面側の端部でのみ、または両方の端面側の端部でのみで行われる。

【 0 0 4 0 】

別の好適な方法では、工程 (d) によるプロセスを実行するために、プリフォームがホルダに接続され、プリフォームとホルダ間の接合は封止材または接合材によって行われる。

50

【 0 0 4 1 】

このホルダは、プリフォームの長手方向軸が水平方向または垂直方向に方向づけられたプリフォームを、加熱成形プロセスを実行するための装置、例えば延伸装置やファイバ線引き装置の送り装置に保持するために用いられる。ホルダは、プリフォームの一方の端面側面または両方の端面側面を把持することができ、好ましくはガラスから作製されている。封止材または接合材によってプリフォームとホルダを接続することにより、これらの構成部品の一般的な融着接続が回避され、従って融着接続に伴う熱変形も回避される。

【 0 0 4 2 】

別の好適な方法では、工程 (d) によるプロセスを実行するため、プリフォームがガス接続部に接続され、プリフォームとガス接続部間の接合は封止材または接合材によって行われる。

10

【 0 0 4 3 】

好ましくは、ガス接続部はガラス製であり、圧縮ガスの導入または真空引きに用いられる。この場合、従来技術での所定のやり方は、プラスチック材料によりシールされた接続である。これは非常に柔軟性があるが、温度安定性ではない。高温時の漏れは、特にファイバ線引きプロセス時に温度変動を引き起こすおそれがある。封止材または接合材によってプリフォームとガス接続部を接続することにより、温度安定性と同時に気密性のある接続が可能になる。

【 0 0 4 4 】

ガス接続部はプリフォーム全体に接してよく、この場合、接続はシリンダクラッド面に対してか、最外管もしくは最外材料層の端面側に対して行われ、および/またはガス接続部とプリフォームの個々の構成部品、例えば反共振要素プリフォームの入れ子になっている構造要素との接続を行うことができる。言及した構造要素のような薄くて繊細な構成部品との接続では、セラミック接着剤を使用すると応力が生じて、構成部品を破壊するおそれがある。このような応力の回避に関して、 SiO_2 含有の封止材または接合材のドーピングによって、熱膨張率を、接続する構成部品またはプリフォーム構成部品の熱膨張率に適合させることが有利である。ドーパントとしては、例えば Al_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 AlN 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 、 BN 、 HfO_2 または Yb_2O_3 などが考えられる。

20

【 0 0 4 5 】

別の好適な方法では、工程 (d) によるプロセスを実行するために、反共振要素プリフォームの開放端および/または反共振要素プリフォームの個々に入れ子になっている構造要素および/または場合によって生じる管要素間の環状の隙間が封止材または接合材によって封止される。

30

【 0 0 4 6 】

反共振要素プリフォームは、入れ子になっていない個々の構造要素 (ガラス管など) から構成されるか、または互に入れ子になっている複数のより小さな構造要素から構成され、これら構造要素ではガラス管が少なくとも 1 つの管状または平面状の構成部品を覆っている (入れ子になっている要素 ; 英語 : *nested elements*)。この場合、封止材または接合材は、プリフォームの個々の構造要素またはすべての構造要素の流体シールに用いられる。このシールは、該当する構造要素の端面側の開口部を封止材または接合材によって封止することによって行われる。両側が開放されている構造要素では、端面側の開口部のいずれかを封止材または接合材で封止すれば十分である。構造要素を封止することにより、構造要素は、プリフォームまたは封止されていない構造要素に影響を及ぼす圧力印加または真空引きの影響から守られている。このようにして、例えば互に入れ子になっている構造要素の場合、複数のより小さな構造要素の 1 つにおいて圧力印加または真空引きを防止することができる。この措置により、特にファイバ線引き時において位置的に正確な規定の圧力制御が可能になる。

40

【 0 0 4 7 】

特に、中空コアファイバの小さい光減衰と幅広い光学的伝送帯域幅に関しては、反共振

50

要素が奇数の対称性によって中空コアの周りに配置されている場合は特に有利であることが証明されている。

【 0 0 4 8 】

好適な方法では、管状の構造要素が提供され、そのうちの少なくとも一部は 0 . 2 ~ 2 mm の範囲の壁厚を有し、好ましくは 0 . 2 5 ~ 1 mm の範囲の壁厚を有することによって、被覆管におけるプリフォームの位置決め精度をさらに改善する。このとき、被覆管は外径が 9 0 ~ 2 5 0 mm の範囲のもの、好ましくは外径が 1 2 0 ~ 2 0 0 mm の範囲のものが提供される。これらの構成部品はそれぞれ少なくとも 1 m の長さがあり、反共振要素を形成するための比較的容積の大きな構造要素である。これにより、取扱いが容易になる。さらに、被覆管と構造要素が垂直に配置されており、例えば、好ましくは上述の封止材または接合材を使用し、そのために補足的または選択的に上述した位置決めテンプレートをを用いて、構造要素がそれぞれ上部の端面側の端部で目標位置に位置決めされ、固定されている場合は、構造要素長手方向軸の平行性と垂直方向への整列が重力によってサポートされる。

10

【 0 0 4 9 】

中空コアファイバ用プリフォームの製造に関して、上記で指摘した技術的課題は、冒頭に述べた種類の方法から出発して、本発明に基づき、反共振要素プリフォームの提供および / または配置および / または工程 (d) によるプロセスの実行が、非晶質 SiO_2 粒子を含有する封止材または接合材を使用しての固定措置および / または封止措置を含むことによって解決される。

20

【 0 0 5 0 】

プリフォームは反共振中空コアファイバ製造に対する出発点である。一次プリフォームを延伸することにより反共振中空コアファイバで直接線引きすることができるが、最初に一次プリフォームをさらに加工して、別の半製品 (「二次プリフォーム」とも呼ぶ) を作製し、そこから反共振中空コアファイバを線引きすることもできる。

【 0 0 5 1 】

いずれの場合も、プリフォームの製造には反共振要素プリフォームと被覆管の取付けおよび接続が含まれている。プリフォームの製造において、反共振要素プリフォームの提供および / または配置は、非晶質 SiO_2 粒子を含有する、好ましくは加熱時にガラスを形成する封止材または接合材を使用する固定措置を含む。プリフォームを製造するための措置は、中空コアファイバの製造に関連して上記に詳しく説明されており、それらの説明がここに引用される。

30

【 0 0 5 2 】

定義

これまでに述べた明細書の個々の工程と用語について、以下に補足的に定義する。これらの定義は本発明の明細書の構成要素である。以下の定義のいずれかと残りの明細書との間で実質的な矛盾がある場合、残りの明細書の中で言及していることが優先される。

【 0 0 5 3 】

反共振要素

反共振要素は、中空コアファイバの単純な構造要素または入れ子構造要素であってよい。これは、中空コアの方向から見て負の曲率 (凸部) を持つか、曲率を持たない (平面、直線) 少なくとも 2 つの壁を有している。通常、反共振要素は動作光に対して透明な材料、例えばガラス (特にドープした SiO_2 またはドープしない SiO_2) 、プラスチック (特にポリマー) 、複合材料または結晶材料からなる。

40

【 0 0 5 4 】

反共振要素プリフォーム / 反共振要素前段階

反共振要素プリフォームとは、主にファイバ線引きプロセスにおける単純な線引きによって中空コアファイバ内で反共振要素になる構成部品またはプリフォームの構成部品である。反共振要素前段階とは、変形によって初めて反共振要素プリフォームまたは直接的に反共振要素になる構成部品またはプリフォームの構成部品である。反共振要素プリフォー

50

ムは、単純な構成部品または入れ子になっている構成部品であってよく、これに追加的に位置決め補助を固定することができる。反共振要素プリフォームは、もともと一次プリフォームの中に存在する。

【 0 0 5 5 】

入れ子の反共振要素プリフォームは、中空コアファイバの中で入れ子になっている反共振要素を形成する。これは、1本の外管と、外管の内部ボア内に配置されている少なくとも1つのさらなる構造要素とから構成されている。さらなる構造要素は、外管の内側クラッド面に接しているさらなる管であってよい。外管は「反共振要素外管」または略して「ARE外管」と呼ばれ、さらなる管は「反共振要素内管」または略して「ARE内管」または「入れ子になっているARE内管」とも呼ばれる。

10

【 0 0 5 6 】

入れ子になっているARE内管の内部ボアの中には、反共振要素プリフォームが何重にも入れ子になっている場合、少なくとも1つのさらなる構造要素、例えば入れ子になっているARE内管の内部クラッド面に接する第3の管を配置してもよい。

【 0 0 5 7 】

反共振要素プリフォームが何重にも入れ子になっている場合は、ARE外管の中に配置されている複数の管を区別するため、必要に応じて「入れ子になっている外側のARE内管」と「入れ子になっている内側のARE内管」とが区別される。

【 0 0 5 8 】

シリンダ形の反共振要素プリフォームおよびそれらのシリンダ形構造要素に関連する「断面」という用語は、常に、それぞれのシリンダ長手方向軸に対して垂直の断面を示し、特に指定がない限り、管状構成部品における外部輪郭の断面を示すものである（内部輪郭の断面ではない）。

20

【 0 0 5 9 】

一次プリフォームのさらなる加工により、とりわけ熱成形処理により、元の反共振要素プリフォームが初期形状に対して変化した形状で存在する中間製品を作ることができる。ここでは、変化した形状も同様に反共振要素プリフォームまたは反共振要素前段階と呼ぶ。

【 0 0 6 0 】

プリフォーム / 一次プリフォーム / 二次プリフォーム / コアプリフォーム（ケーン）

プリフォームは、反共振中空コアファイバが線引きされる構成部品である。これには、一次プリフォームまたは一次プリフォームのさらなる加工によって作製される二次プリフォームがある。一次プリフォームは、少なくとも1本の被覆管と、その中に緩くまたは堅固に固定された状態で収納されている、反共振要素のためのプリフォームまたは前段階とからなる集合体であってよい。一次プリフォームを、中空コアファイバが線引きされる二次プリフォームにさらに加工することは、

30

(i) 延伸、

(i i) コラップス、

(i i i) コラップスおよび同時延伸、

(i v) 追加のクラッド材料のコラップス、

(v) 追加のクラッド材料のコラップスとそれに続く延伸、

(v i) 追加のクラッド材料のコラップスおよび同時延伸、

40

のうち1つ以上の熱成形プロセスが一回または反復して実行されることを含む。

【 0 0 6 1 】

文献においてコアプリフォーム（英語：ケーン、C a n e）とは、一次プリフォームのコラップスおよび / または延伸によって得られるプリフォームである。通常、コアプリフォームは、中空コアファイバの線引き前または線引き時に追加のクラッド材料により覆われる。

【 0 0 6 2 】

延伸 / コラップス

延伸では、一次プリフォームが長く伸ばされる。この延伸は、同時コラップスなしで行

50

ってよい。延伸は一定の縮尺に従って行うことができるため、例えば一次プリフォームの構成部品の形状および配置は延伸した最終製品に反映されている。しかし、延伸では、一次プリフォームが寸法どおりに線引きされず、幾何形状が変化する可能性もある。

【0063】

コラップスでは内部ボアを狭くしたり、管状構成部品間の環状の隙間を塞いだり、狭くしたりする。このコラップスは、通常、延伸と平行して行われる。

【0064】

中空コア / 内部クラッド領域 / 外部クラッド領域

少なくとも1つの被覆管と、その中に緩くまたは堅固に固定された状態で収納されている反共振要素のプリフォームまたは前段階とからなる集合体を、ここでは「一次プリフォーム」とも呼ぶ。この一次プリフォームは、中空コアとクラッド領域から構成される。このクラッド領域は、例えば集合体へのコラップスによって形成された「外部クラッド領域」が存在しており、これらのクラッド領域を区別する必要がある場合は、「内部クラッド領域」とも呼ばれる。「内部クラッド領域」と「外部クラッド領域」という名称は、中空コアファイバや一次プリフォームのさらなる加工によって得られる中間製品の該当する領域に対しても使用される。

【0065】

「管内側」という名称は「管の内部クラッド面」の同義語としても用いられ、「管外側」という名称は「管の外部クラッド面」の同義語としても用いられる。管に関連した用語「内部ボア」は、内部ボアが穴あけ作業によって形成されたことを意味するものではない。

【0066】

切削加工

加工物を分離加工するための機械的製造方式であり、特に旋盤加工、切断加工、穴あけ加工、鋸加工、フライス加工または研磨加工を意味する。この加工により、被覆管長手方向軸の方向に延びる長手方向構造が得られ、これは反共振要素プリフォームの位置決め補助として用いられる。長手方向構造は被覆管内側からアクセスできるようになっており、被覆管壁全体を通して外側まで延びていてもよい。

【0067】

粒度および粒度分布

SiO_2 粒子の粒度および粒度分布は、 D_{50} 値に基づき特徴付けられる。この値は、 SiO_2 粒子の累積量を粒度に応じて示す粒度分布曲線から読み取られる。粒度分布は、それぞれの D_{10} 値、 D_{50} 値、 D_{90} 値に基づき特徴付けられることが多い。このとき、 D_{10} 値は SiO_2 粒子の累積量の 10% に達しない粒度を示し、対応して、 D_{50} 値および D_{90} は SiO_2 粒子の累積量の 50% または 90% に達しない粒度を示す。粒度分布は、ISO 13320 に準拠した散乱光およびレーザー回折分光法によって検出される。

【0068】

実施例

以下に、実施例に基づき、図を用いて本発明を詳しく説明する。

【0069】

詳細は、概略図および断面を上から見た平面図に示されている。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】一次プリフォームの第1の実施形態の図であり、この中に中空コアファイバ用プリフォームを製造するための反共振要素プリフォームが位置決めされ、 SiO_2 含有の封止材または接合材を使用して固定されている。

【図2】一次プリフォームの第2の実施形態の図であり、この中に中空コアファイバ用プリフォームを製造するための反共振要素プリフォームが位置決めされ、 SiO_2 含有の封止材または接合材を使用して固定されている。

【図3】 SiO_2 含有封止材または接合材を使用して互いに接続されている入れ子になった複数の構造要素から構成されている反共振要素プリフォームの拡大図である。

10

20

30

40

50

【図 4】中に反共振要素プリフォームが位置決めされ、固定されている一次プリフォームの図であり、反共振要素プリフォームの一部は SiO_2 含有封止材または接合材を使用して封止されている。

【図 5】中に反共振要素プリフォームが位置決めされ、固定されている一次プリフォームの図であり、反共振要素プリフォームは SiO_2 含有封止材または接合材を使用して封止されている。

【図 6】 SiO_2 含有封止材または接合材を使用して封止されている中空コアと、この中空コアの周囲に位置決めされ、固定されている開放された反共振要素プリフォームとを備える一次プリフォームの図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0071】

本発明に基づく中空コアファイバの製造方法または中空コアファイバ用プリフォームの製造方法では、プリフォームの構成部品を固定するため、またはプリフォーム内の中空チャンネルを封止するために、 SiO_2 ベースの封止材または接合材が使用される。この材料の製造は、独国特許出願公開第 102004054392A1 に記載されている。非晶質 SiO_2 粒子は、高純度のシリカガラス粉粒体の湿式製粉によって得られる。水性ベーススラリーが生成され、このスラリーは D_{50} 値が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ および D_{90} 値が約 $23\text{ }\mu\text{m}$ によって特徴づけられる粒度分布を有する非晶質 SiO_2 粒子を含む。このベーススラリーに、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の中等度の粒度を持つ非晶質 SiO_2 粒子が混合される。接合材として使用されるスラリーは、約 90% の固形物含有量を有し、少なくとも 99.9 重量% は SiO_2 から構成されている。熱膨張率を適合するために、僅かな割合のドーパントが存在していてもよい。

20

【0072】

スラリー材は、接続する接触面の片面または両面に塗布される。あらかじめ相互に固定された接触面の間にスラリー材を形成することも可能である。続いてこのスラリー材を乾燥させ、加熱して硬化させる。スラリーの形成に使用する非晶質 SiO_2 粒子は、合成された SiO_2 からなるか、または自然に存在する原料を精製したものをベースにして製造されている。

【0073】

図 1 は、壁 2a を備える被覆管 2 を有する一次プリフォーム 1 の図であり、壁の内側にはあらかじめ定義された方位角位置で反共振要素プリフォーム 4 が均等な間隔で固定されており、この実施例では 6 個のプリフォーム 4 がある。

30

【0074】

被覆管 2 はシリカガラスからなり、長さ 500 mm、外径 30 mm、内径 24 mm である。反共振要素プリフォーム 4 は、ARE 内管 4a と ARE 外管 4b からなる、互いに入れ子になっている構造要素 (4a; 4b) の集合体として存在している。ARE 外管 4b の外径は 7.4 mm、ARE 内管 4a の外径は 3.0 mm である。両方の構造要素 (4a; 4b) の壁厚は同じで、0.35 mm である。ARE 外管 4a と ARE 内管 4b の長さは被覆管長さ 1 と同じである。

【0075】

40

反共振要素プリフォーム 4 の被覆管 2 の壁内側への固定は、 SiO_2 ベースの接合材 5 によって行われる。

【0076】

接合材 5 は被覆管壁内側に線の形で塗布され、その上に反共振要素プリフォーム 4 が位置決めテンプレートを使用して載置される。位置決めテンプレートは、構造的に所定の星形に配置された保持要素を個々の反共振要素プリフォーム 4 に対して備える。

【0077】

この方式により、被覆管 2 と反共振要素プリフォーム 4 との間で正確かつ再現可能な接続が行われる。固定するためには接合材 5 の硬化は、300 以下の低い温度で十分なため、周辺領域の強い加熱およびそれによる反共振要素プリフォーム 4 の変形が回避される。

50

【 0 0 7 8 】

図 2 に示された実施形態では、あらかじめ被覆管 2 の壁 2 a の内側にそれぞれの長手方向溝 3 が、反共振要素プリフォーム 4 の目標位置にフライス加工によって作製される。長手方向溝 3 は、6 個が被覆管 2 の内周に対称に均等分散されている。両方の端面側端部の領域では、接合材 5 が長手方向溝 3 の中に収納され、反共振要素プリフォーム 4 がそこに、長手方向溝 3 の長手方向縁部と、軸平行な接触線を有するように押圧される。これにより、反共振要素プリフォーム 4 の正確な位置調整が保証される。

【 0 0 7 9 】

反共振要素プリフォーム 4 と長手方向溝 3 の長手方向縁部との間の固定を実現するためには、僅かな間隔（数 μm ）または接触が必要である。従って、反共振要素プリフォーム 4 は、接着プロセス中に、好ましくは上述の位置決めテンプレートを使って長手方向溝 3 に向かって押圧される。

10

【 0 0 8 0 】

図 3 は、A R E 外管 4 a および A R E 内管 4 b からなる互いに入れ子になっている構造要素（4 a ; 4 b）の集合体の形態の反共振要素プリフォーム 4 の実施形態を概略的に示す。両方の構造要素（4 a ; 4 b）は、S i O₂ ベースの接合材 5 によって相互に接続されている。

【 0 0 8 1 】

続いて、一次プリフォーム 1（これは被覆管 2 とその中に挿入されている構造要素（4 a ; 4 b）の集合体である）がさらに加工されて、中空コアファイバ用のより大きな二次プリフォームになる。このために、一次プリフォームにシリカガラス製の外層シリンダがかぶせられ、一次プリフォームと外層シリンダからなる同軸集合体が同時に二次プリフォームに延伸される。プリフォーム長手方向軸の垂直方向に行われるコラップスおよび延伸プロセスでは、一次プリフォームと外層シリンダの上端がシリカガラス製ホルダに接続されており、プリフォームとホルダ間の接合は前述した接合材によって行われる。

20

【 0 0 8 2 】

コラップスおよび延伸プロセス後に得られる二次プリフォームは、英語の文献ではケーン（Cane）とも呼ばれる。この二次プリフォームが線引きされて中空コアファイバになる。この目的のために、プリフォームはさらにシリカガラス製のガス接続部に接続され、プリフォームとガス接続部との接合も同様に接合材を使って行われる。このとき、A R E 内管 4 b などの繊細な構造要素に圧力が加わるのを回避するため、図 4 に図示されているように、あらかじめそれらの開放端が S i O₂ ベースの封止材または接合材 5 によって封止される。このとき、封止材または接合材 5 は、網掛けされた面として見分けることができる。封止材または接合材 5 は、A R E 内管 4 b の内部ボアの短い長さを、好ましくは加熱成形プロセスの実行時に垂直に方向付けられたプリフォーム長手方向軸の上端に該当する端部において封止すれば十分である。

30

【 0 0 8 3 】

図 5 は、反共振要素プリフォーム 4 の両方の構造要素（4 a ; 4 b）が封止材または接合材により封止されているプリフォーム 1 の実施形態を示している。

【 0 0 8 4 】

構造要素（4 a および / または 4 b）に圧力供給ラインを挿入し、次に残りの開口部に S i O₂ 含有封止材でシールすることで、圧力が上方へ逃げられないようにすることも可能である。

40

【 0 0 8 5 】

図 6 は、反共振要素プリフォーム 4 の両方の構造要素（4 a ; 4 b）が開放されているが、被覆管内部ボアの残りの断面は封止材または接合材 5 で封止されている実施形態を示している。

【図面】
【図 1】

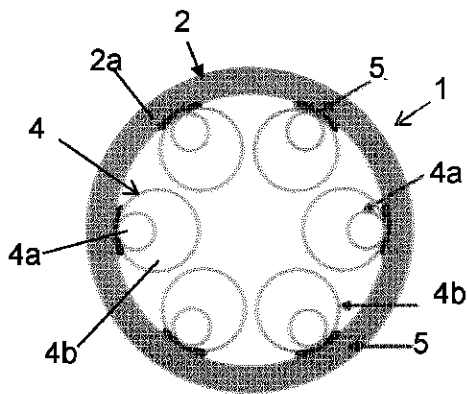


Fig. 1

【図 2】

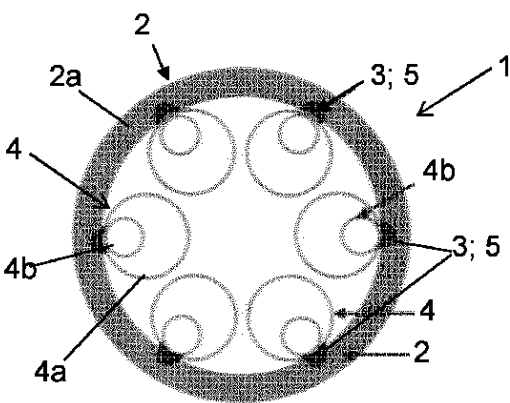


Fig. 2

【図 3】

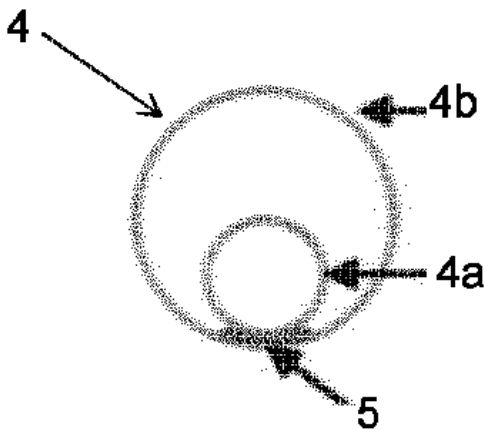


Fig. 3

【図 4】

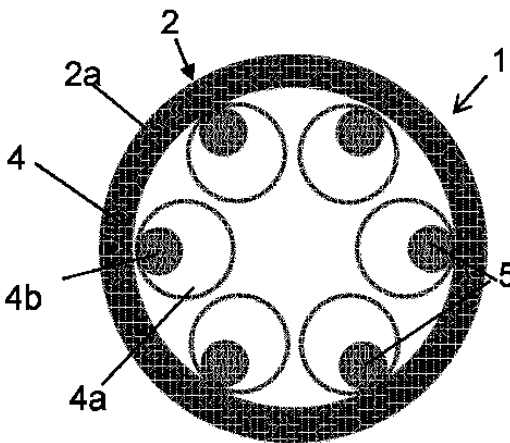


Fig. 4

10

20

30

40

50

【 図 5 】

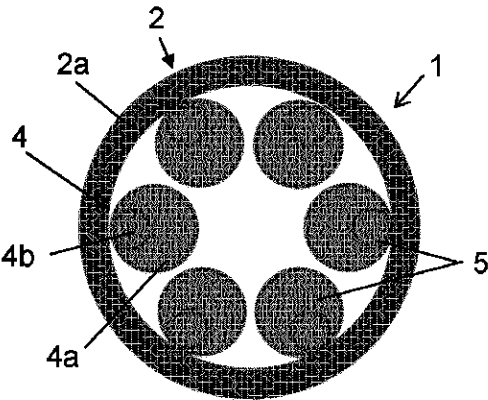


Fig. 5

【 図 6 】

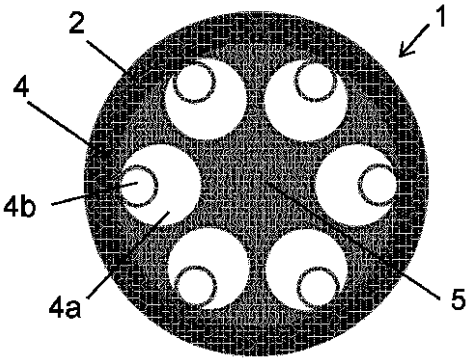


Fig. 6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

弁理士 森田 拓
(74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
(74)代理人 100134315
弁理士 永島 秀郎
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 マニュエル ローゼンベルガー
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツシュトラッセ 8 ケア・オブ ヘレーウス クヴァルツグ
ラース ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディー
トゲゼルシャフト
(72)発明者 ラルフ ザットマン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツシュトラッセ 8 ケア・オブ ヘレーウス クヴァルツグ
ラース ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディー
トゲゼルシャフト
(72)発明者 アヒム ホーフマン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツシュトラッセ 8 ケア・オブ ヘレーウス クヴァルツグ
ラース ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディー
トゲゼルシャフト
(72)発明者 ミハエル ヒューナーマン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツシュトラッセ 8 ケア・オブ ヘレーウス クヴァルツグ
ラース ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディー
トゲゼルシャフト
(72)発明者 カイ シュスター
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツシュトラッセ 8 ケア・オブ ヘレーウス クヴァルツグ
ラース ビッターフェルト ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパ
ニー コマンディートゲゼルシャフト
審査官 三村 潤一郎
(56)参考文献 国際公開第2019/053412(WO, A1)
米国特許出願公開第2005/0226578(US, A1)
特表2018-533042(JP, A)
特表2008-511527(JP, A)
特開昭63-002824(JP, A)
英国特許出願公開第02566466(GB, A)
特表2005-529829(JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C03B 37/00 - 37/16
G02B 6/00 - 6/54