

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025522 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03C 3/32, (74) 代理人: 熊倉 禎男, 外(KUMAKURA, Yoshio et al.);
13/04, G02B 6/00, H01S 3/17 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新
東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016104
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 2 日 (02.09.2005)
- (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2004-255125 2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西村 夏哉 (NISHIMURA, Natsuya) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Yamaguchi (JP). 春日 健 (KASUGA, Ken) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Yamaguchi (JP). 手島 卓也 (TESHIMA, Takuya) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Yamaguchi (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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。

(54) Title: HALIDE GLASS COMPOSITION AND OPTICAL FIBER UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: ハロゲン化物ガラス組成物及びそれを利用した光ファイバー

(57) Abstract: A halide glass composition, characterized in that the cations constituting the glass comprise, in mole %, 45 to 70 % of at least one element selected from Zr and Hf, 0 to 15 % of at least one element selected from Al, Ga and In, 10 to 40 % of at least one element selected from Ba, Sr, Ca and Mg, 0 to 15 % of La, 0.01 to 15 % of R (R represents at least one element selected from Sc, Y, Gd and Lu), 0.001 to 15 % of Er, 0.01 to 15 % of Ce, with the proviso that $(La + R + Er + Ce) \leq 15\%$ and 0 to 30 % of at least one element selected from Li, Na, K, Cs, Rb, Pb, Gd and Zn, with the proviso that the sum of the cations is 100 %, and the anions constituting the glass comprise, in mole %, $(100-x)\%$ of F and 0 to 10 % of at least one element selected from Cl, Br and I (wherein x represents mole % of at least one element selected from Cl, Br and I). The glass composition allows the production of a high quality optical fiber with stability.

(57) 要約: ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素: 45~70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素: 0~15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素: 10~40%、La: 0~15%、R: 0.01~15% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er: 0.001~15%、Ce: 0.01~15%、かつ $(La+R+Er+Ce) \leq 15\%$ 、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素: 0~30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル%表示でF: $100-x\%$ 、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素: 0~10% (ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%) の範囲からなることを特徴とするハロゲン化物ガラス組成物を提供する。このガラス組成物によると高品質な光ファイバーを安定に製造することができる。

WO 2006/025522 A1

要 約 書

ガラスを構成する陽イオンが、モル％表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:45～70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:10～40%、La:0～15%、R:0.01～15% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er:0.001～15%、Ce:0.01～15%、かつ $(La+R+Er+Ce) \leq 15\%$ 、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル％表示でF:100-x%、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～10% (ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%)の範囲からなることを特徴とするハロゲン化物ガラス組成物を提供する。このガラス組成物によると高品質な光ファイバーを安定に製造することができる。

明 細 書

ハロゲン化物ガラス組成物及びそれを利用した光ファイバー

技術分野

[0001] 本発明は、光増幅器用またはレーザー用などに使用されるフッ化物ガラス組成物、及びこのフッ化物ガラス組成物を用いた光ファイバーに関する。

(発明の背景)

Erを活性イオンとして添加した石英系ガラスファイバーは、 $1.5\mu\text{m}$ 帯の光信号を増幅する光増幅器に使用され、光通信の高速化に大きな役割を果たしてきた。しかし、石英系ガラスファイバーでは、狭い波長範囲でしか平坦な利得特性を得られないため、通信の波長多重化に限界があり、より広帯域な増幅媒質が求められている。このような背景から、Er添加石英系ガラスファイバーの広帯域化や、石英よりも帯域の広いEr添加フッ化物ガラスの研究が盛んに行われている。

[0002] $1.5\mu\text{m}$ 帯の利得帯域を広帯域化し、量子効率を向上させるためには、マルチフォノン緩和を抑制することが必要である。このためには、フォノンエネルギーの小さいガラス組成の開発が重要である。このような観点からフッ化物ガラスでは、Er添加Zr系フッ化物ガラスを中心に開発が行われてきた。Er添加フッ化物ガラスは、 $0.98\mu\text{m}$ 帯で励起すると励起状態吸収(ESA)が起こり、効率が低下する問題がある。この問題を解決するため、 Ce^{3+} イオンを共添加し、ESAを抑制する方法が知られている(特許文献1参照)が、実用レベルの利得を得るまでESAを抑制するにはCeを多量に添加する必要がある。Zr系フッ化物ガラスにCeを多量に添加すると、ガラスの安定性が損なわれ、ガラス内部に伝送損失の一員となる微少な結晶が発生するため、伝送損失は $1000\text{dB}/\text{km}$ 以上となる。

[0003] フッ化物ガラスファイバーは石英ファイバーと比較して、Erの添加量を多くすることが出来るため、光増幅器を構成する場合のファイバー長が石英ファイバーよりも短くできる。従って、石英ファイバーほど低損失にする必要はないが、少なくとも $200\text{dB}/\text{km}$ 以下、好ましくは $100\text{dB}/\text{km}$ 以下でないと実用レベルの信号利得を得ることが困難になる。

[0004] 特許文献1:特開平11-035339号公報

発明の開示

[0005] 本発明は、Zr系フッ化物ガラスにErとCeを共添加するガラス組成物であって、高品質な光ファイバーを安定に製造するのに利用できるフッ素系ガラス組成物を提供することを目的とする。

本発明は、又、該ガラス組成物を用いる光ファイバーを提供することを目的とする。

[0006] 本発明は、ガラスを構成する陽イオンが、モル％表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:45～70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:10～40%、La:0～15%、R:0.01～15% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er:0.001～15%、Ce:0.01～15%、かつ(La+R+Er+Ce) ≤ 15%、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル％表示でF:100-x%、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～10% (ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%) の範囲からなるハロゲン化物ガラス組成物を提供する。

[0007] また、陽イオンのモル比が $(Er+R)/(La+Ce) \geq 0.05$ である上記のハロゲン化物ガラス組成物を提供する。

さらに、陽イオンが、モル％表示で、R:0.1～5% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す) である上記のハロゲン化物ガラス組成物を提供する。

さらにまた、コア部が上記のハロゲン化物ガラスからなり、クラッド部がコア部より屈折率の小さいハロゲン化物ガラスからなる光ファイバーを提供する。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の範囲は、ガラスを構成する陽イオンが、モル％表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:45～70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:10～40%、La:0～15%、R:0.01～15% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er:0.001～15%、Ce:0.01～15%、かつ(La+R+

$\text{Er}+\text{Ce}) \leq 15\%$ 、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0~30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル%表示でF:100-x%、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0~10% (ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%)の範囲である。

- [0009] ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が45%未満、或いは70%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、45%~70%が望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには好ましくは50~65%である。

また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が15%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、0~15%が望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには好ましくは0~7%であり、特に0.5~7%であるのが好ましい。

- [0010] また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が10%未満、或いは40%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、10~40%が望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには好ましくは10~30%である。

また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Laが15%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、0~15%が望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには好ましくは0~5%である。

- [0011] また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Rが0.01~15% (Rは、Sc、Y、Gd、Luから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)であることが望ましい。0.01%未満では、微結晶析出の抑制効果が得られず、15%を超えるとガラスが不安定になり結晶化する恐れがある。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには、Rが0.1~5%であることがより好ましく、より好ましくは0.3~3%である。

また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Er:0.001~15%、Ce:0.01~15%、かつ $(\text{La}+\text{R}+\text{Er}+\text{Ce}) \leq 15\%$ であることが望ましい。Erが0.001%未満では微結晶が発生しやすくなりかつ光増幅作用が得られない。Erが15%を超えるとガラスが不安

定になり結晶化する恐れがある。Ceが0.01%未満ではESAの抑制効果が得られず、15%を超えるとガラスが不安定になり結晶化する恐れがある。(La+R+Er+Ce)が15%を超えるとガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、この範囲は15%以下であることが望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには、Er:0.001~5% (好ましくは0.01~3%)、Ce:0.01~10% (好ましくは0.5~10%)、かつ(La+R+Er+Ce) ≤ 10%であることがより好ましい。

- [0012] また、ガラスを構成する陽イオンが、モル%表示で、Li,Na,K,Cs,Rb,Pb,Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が30%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがあるため、0~30%が望ましい。さらにより損失低減された高品質なファイバーを安定に製造するには好ましくは5~30%であり、より好ましくは10~30%である。

ガラスを構成する陰イオンが、モル%表示でF:100-x%、Cl,Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が0~10% (ただしxはCl,Br,Iのモル%) の範囲からなることが望ましい。10%を超えると、ガラスが不安定になり結晶化する恐れがある。特に0~5%であるのが好ましい。

- [0013] 添加する希土類元素の比率は、微結晶の発生を抑えるために(Er+R)/(La+Ce)の比(Rは、Sc,Y,Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)が0.05以上であるのが好ましく、より低損失なファイバーを安定に製造するには、0.075以上であることがより好ましい。

本発明におけるハロゲン化物ガラス原料は特に限定されないが、原料中に多量の不純物が存在する場合、その不純物が結晶核となる恐れがあることから、なるべく純度の高い原料であることが好ましい。

本発明における光ファイバーの製造方法は特に限定されないが、ビルトインキャストリング法や押し出し成型法等の、フッ化物ガラスプリフォームの製造方法として一般的な方法により作製したプリフォームを加熱線引きすることにより、光ファイバーを作製することが可能である。

- [0014] 本発明では、本発明のハロゲン化物ガラスでコア部を形成し、コア部より屈折率の小さいハロゲン化物ガラスでクラッド部を形成して、光ファイバーを製造するのが好ま

しい。ここで、クラッド部を形成するのに用いるハロゲン化物ガラスとして、ガラスを構成する陽イオンが、モル％表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上(好ましくはZr及びHfを併用)の元素:45～70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:10～40%、La:0～15%、R:0.01～15%(Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er:0.001～15%、Ce:0～15%(好ましくは0%)、かつ $(La+R+Er+Ce) \leq 15\%$ 、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル％表示でF:100-x%、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～10%(ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%、好ましくは0%)の範囲からなることを特徴とするハロゲン化物ガラス組成物を用いるのが好ましい。

又、クラッド部の屈折率をコア部の屈折率よりも0.002～0.05程度小さくするのが好ましい。

- [0015] 伝送損失の低減された高品質な光ファイバーを安定に製造するためには、ガラス内部への微結晶の析出を抑制する必要がある。ErとCeを共添加したZr系フッ化物ガラスは、一般的なZr系フッ化物ガラスで問題となる、0.98 μ m帯励起時におけるESAが抑制できが、1.55 μ m帯における実用レベルの信号利得を得るためには、Ceを少なくとも3mol%以上、好ましくは5mol%以上添加する必要がある。このようにCeを多量に添加したZr系フッ化物ガラスは、一般的なZr系フッ化物ガラスに比べ、ガラスの安定性が劣化するため、ガラス作製時にガラス内部に微結晶が析出し易くなるが、本発明の組成物とすることで、微結晶の析出を抑制し、高品質な光ファイバーを安定に製造することが可能となる。

このように本発明のガラス組成物では、ErとCeを共添加したZr系フッ化物ガラスを作製する際のガラス内部への微結晶析出を抑制することができる。

また、ガラス内部の微結晶析出が抑制されることで、伝送損失の低減が可能となり、高品質な光ファイバーを安定に製造することが可能となる。

以下、実施例に基づき、本発明を説明する。

[0016] 実施例1

ガラスを構成する成分がモル％表示で、 ZrF_4 : 53%, BaF_2 : 19%, AlF_3 : 3%, CeF_3 : 5%, ErF_3 : 0.25%, LuF_3 : 0.75%及び NaF : 19%になるように秤量混合して得られたバッチ50gに、フッ素化剤として酸性フッ化アンモニウム0.5 g添加したものを、非晶質カーボン製のつぼ(サイズ: 35mm ϕ $\times$ 55mmL)に入れ、窒素と塩素との体積比が100:1の割合で混合した雰囲気中で、900°Cで2時間、650°Cで1時間加熱溶融した後、室温のカーボンブロック上に取り出し、室温まで冷却することで、ガラスブロックを得た。

このガラスブロックの内部を光学顕微鏡で観察した結果、結晶、気泡等の異物は認められなかった。また、ガラス内部にHe-Neレーザー光を照射したが、散乱光は観察されなかった。

[0017] また、このガラス組成物をコアガラスとし、クラッド用フッ化物ガラス原料として、ガラスを構成する成分がモル％で、 ZrF_4 : 10%, HfF_4 : 40%, BaF_2 : 19%, LaF_3 : 3%, YF_3 : 2%, AlF_3 : 4%及び NaF : 22%になるように秤量混合して得られたバッチ130gを同様の方法で加熱溶融し作製したものをクラッドガラスとして、押し出し成型によりプリフォームを作製する方法(特開平05-301732号)により、外径が6mm ϕ のフッ化物ガラスプリフォームを作製した。次に、このプリフォームを295°Cで加熱し、線引きすることで、外径が125 μm 、コア径が4 μm のフッ化物ガラス光ファイバーを得た。

このファイバーの伝送損失を波長が1.3 μm の光源を用いて、カットバック法により測定した結果、伝送損失は50dB/kmであった。

コア部とクラッド部の屈折率を、株式会社島津製作所製の精密屈折計 KPR-200を用い、1.3 μm における屈折率をVブロック法で測定した。

実施例1のコア部とクラッド部の組成、及び特性をまとめて表1に示す。

[0018] 実施例2～6

使用原料を表1に示したものに変更した以外は、実施例1と同様にしてフッ化物ガラス光ファイバーを製造した。これらの特性も実施例1と同様にして測定した。

実施例2～6のコア部とクラッド部の組成、及び特性をまとめて表1に示す。

[0019] 比較例1

ガラスを構成する成分がモル％表示で、 ZrF_4 : 53%, BaF_2 : 19%, AlF_3 : 3%, CeF_3 :

5%, ErF_3 : 0.25%, LaF_3 : 0.75%及び NaF : 19%になるように秤量混合して得られたバッチ50gに、フッ素化剤として酸性フッ化アンモニウム0.5 g添加したものを、実施例1と同様の方法で加熱溶融し、フッ化物ガラスを得た。

このガラスの内部を光学顕微鏡で観察した結果、微結晶の析出が認められ、ガラス内部にHe-Neレーザー光を照射した結果、散乱光が観察された。

また、実施例1と同様の方法により、外径が $125\ \mu\text{m}$ 、コア径が $4\ \mu\text{m}$ のフッ化物ガラス光ファイバーを得た。

このファイバーの伝送損失を波長が $1.3\ \mu\text{m}$ の光源を用いて、カットバック法により測定した結果、伝送損失は 3000dB/km であった。

比較例1のコア部とクラッド部の組成、及び特性をまとめて表1に示す。

[0020] 表1

実施例		ZrF_4	HfF_4	AlF_3	BaF_2	SrF_2	LaF_3	YF_3	GdF_3	LuF_3
1	コア	53		3	19					0.75
	クラッド	10	40	4	19		3	2		
2	コア	51		3	19	2	1	0.9		
	クラッド	26	24	4	21		3	2		
3	コア	52		3	20		0.5		0.95	
	クラッド	40	10	4	22		3	2		
4	コア	49		2.5	20	5		0.5		0.4
	クラッド	10	40	4	19		3	2		
5	コア	53		3	19					0.75
	クラッド	10	40	4	19		3	2		
6	コア	51		2	24		0.5		0.75	
	クラッド	26	24	4	21		3	2		
比較例	コア	53		3	19		0.75			
	クラッド	10	40	4	19		3	2		

[0021] 表1(続き)

実施例		ErF ₃	CeF ₃	NaF	NaCl	LiF	屈折率	コア径 μm	損失 dB/km (1.3μm光源使用)
1	コア	0.25	5	19			1.501	4	50
	クラッド			22			1.482		
2	コア	0.1	4	17		2	1.503	6	75
	クラッド			20			1.491		
3	コア	0.05	3.5	20			1.500	10	30
	クラッド			19			1.496		
4	コア	0.1	4.5			18	1.511	4	60
	クラッド			22			1.482		
5	コア	0.25	5	17	2		1.509	3	40
	クラッド			22			1.482		
6	コア	0.25	5			16.5	1.512	4	80
	クラッド			20			1.491		
比較例	コア	0.25	5	19			1.501	4	3000
	クラッド			22			1.482		

請求の範囲

- [1] ガラスを構成する陽イオンが、モル％表示で、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:45～70%、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～15%、Ba、Sr、Ca及びMgから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:10～40%、La:0～15%、R:0.01～15% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す)、Er:0.001～15%、Ce:0.01～15%、かつ $(La+R+Er+Ce) \leq 15\%$ 、Li、Na、K、Cs、Rb、Pb、Gd及びZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～30%の範囲からなり、かつ陽イオンの合計が100%であり、ガラスを構成する陰イオンが、モル％表示でF:100-x%、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素:0～10% (ただしxはCl、Br及びIから選ばれる少なくとも1種類以上の元素のモル%) の範囲からなることを特徴とするハロゲン化物ガラス組成物。
- [2] 陽イオンのモル比が $(Er+R)/(La+Ce) \geq 0.05$ (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す) である請求項1記載のハロゲン化物ガラス組成物。
- [3] 陽イオンが、モル％表示で、R:0.1～5% (Rは、Sc、Y、Gd及びLuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を示す) である請求項1または2に記載のハロゲン化物ガラス組成物。
- [4] Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも1種類以上の元素が0.5～7%である請求項1～3のいずれか1項記載のハロゲン化物ガラス組成物。
- [5] コア部が請求項1～4記載のいずれか1項記載のハロゲン化物ガラスからなり、クラッド部がハロゲン化物ガラスからなることを特徴とする光ファイバー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C03C3/32, 13/04, G02B6/00, H01S3/17

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)

Int.Cl.⁷ C03C3/32, 13/04, G02B6/00, H01S3/17

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

INTERGLAD Ver. 6

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-35339 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claim 1; Par. No. [0012]; tables 1, 2 (Family: none)	1-4
Y		5
Y	JP 9-169540 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims 1, 6; Par. No. [0021]; tables 1, 2 (Family: none)	5

☐ 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
21 September, 2005 (21.09.05)Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C03C3/32, 13/04, G02B6/00, H01S3/17

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.⁷ C03C3/32, 13/04, G02B6/00, H01S3/17

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

INTERGLAD Ver. 6

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
X	JP 11-35339 A (セントラル硝子株式会社) 1999.02.09, 請求項 1, 段落【0012】, 表 1, 2 (ファミリーなし)	1-4
Y		5
Y	JP 9-169540 A (住友電気工業株式会社) 1997.06.30, 請求項 1, 6, 段落【0021】, 表 1, 2 (ファミリーなし)	5

☐ 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

21.09.2005

国際調査報告の発送日

11.10.2005

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)

時田 稔

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

3386