(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-512327
(P2022-512327A)
(43)公表日　令和4年2月3日(2022.2.3)

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *C03B* | *19/00 (2006.01)* | C03B | 19/00 | Z | 4F213 |
| *C03B* | *8/00 (2006.01)* | C03B | 8/00 | Z | 4G014 |
| *B33Y* | *70/00 (2020.01)* | B33Y | 70/00 | | 4G052 |
| *B33Y* | *10/00 (2015.01)* | B33Y | 10/00 | | |
| *B29C* | *64/106 (2017.01)* | B29C | 64/106 | | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全47頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-532128(P2021-532128)
(86)(22)出願日　令和1年12月6日(2019.12.6)
(85)翻訳文提出日　令和3年8月3日(2021.8.3)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/064882
(87)国際公開番号　WO2020/118157
(87)国際公開日　令和2年6月11日(2020.6.11)
(31)優先権主張番号　16/212,525
(32)優先日　平成30年12月6日(2018.12.6)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　520222092
ローレンス・リバモア・ナショナル・セキュリティー・エルエルシー
アメリカ合衆国、９４５５１　カリフォルニア州、リバモア、ピィ・オゥ・ボックス・８０８、エル－７０３
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　スラトワラ，タイヤブ・アイ
アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート　２０４，ファーストストリート　２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内
(72)発明者　キアン，ファン
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ガラスの付加製造のための工学的に設計された供給原料

(57)【要約】
発明の概念のある局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物はガラス形成材料を含み、組成物は３次元構造を形成するように構成され、３次元構造は自立型である。発明の概念の別の局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物は、組成が異なる少なくとも２種類の粒子を含むブレンドされた粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含む。発明の概念のさらに他の局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物は、コアシェル粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含む。

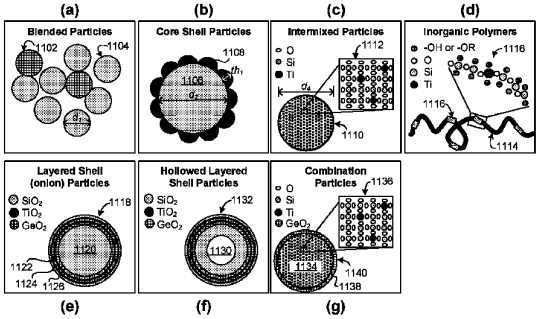



FIG. 11

【特許請求の範囲】
【請求項１】
付加製造プロセスのための組成物であって、
前記組成物はガラス形成材料を含み、
前記組成物は３次元構造を形成するように構成され、
前記３次元構造は自立型である、組成物。
【請求項２】
溶媒を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記組成物は、押出成形ベースの付加製造プロセスのためのインクである、請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
前記ガラス形成材料は粒子のクラスターを含み、
前記クラスターは少なくとも２つの異なる化学種を含み、
前記粒子のクラスターは混合粒子を含む、請求項２に記載の組成物。
【請求項５】
前記混合粒子の平均直径は、約１００ナノメートルから約４００ナノメートルの範囲である、請求項４に記載の組成物。
【請求項６】
前記ガラス形成材料は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$、$ZrO_2$、および$SiO_2$－ＰｂＯからなる群より選択された３つ以上の酸化物種を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項７】
前記ガラス形成材料は無機ポリマーを含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項８】
前記ガラス形成材料は、シェル、混合コア、層状シェル、中空コアを有する層状シェル粒子、および無機ポリマーからなる群より選択された少なくとも２つの特徴を有する組み合わせ粒子を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項９】
前記組成物は、光ベースの付加製造プロセスのための樹脂である、請求項１に記載の組成物。
【請求項１０】
前記組成物は、レーザーアシスト溶融付加製造プロセスのための粉末である、請求項１に記載の組成物。
【請求項１１】
付加製造プロセスのための組成物であって、
前記組成物は、ブレンドされた粒子を含むガラス形成材料を含み、前記ブレンドされた粒子は、組成が異なる少なくとも２種類の粒子を含み、
前記組成物はさらに溶媒を含み、
前記組成物は３次元構造を形成するように構成され、
前記３次元構造は自立型である、組成物。
【請求項１２】
前記ブレンドされた粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$、$ZrO_2$、および$SiO_2$－ＰｂＯからなる群より選択された少なくとも１つの酸化物種を含む、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１３】
各種類の粒子は固有の酸化物種を有する、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１４】
前記組成物を用いて作製されるガラス構造物の特性を変化させるための、有効量の第２成分をさらに含む、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１５】

前記特性は、光学的特徴、機械的特徴、磁気的特徴、熱的特徴、電気的特徴、および化学的特徴からなる群より選択される、請求項１４に記載の組成物。
【請求項１６】
前記組成物は、押出成形ベースの付加製造プロセスのためのインクである、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１７】
前記組成物は、光ベースの付加製造プロセスのための樹脂である、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１８】
前記組成物は、レーザーアシスト溶融付加製造プロセスのための粉末である、請求項１１に記載の組成物。
【請求項１９】
付加製造プロセスのための組成物であって、前記組成物は、
コアシェル粒子を含むガラス形成材料と、
溶媒とを含む、組成物。
【請求項２０】
前記組成物は３次元構造を形成するように構成され、
前記３次元構造は自立型である、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２１】
前記コアシェル粒子のコア粒子の平均直径は、約２５ナノメートルから約２００ナノメートルの範囲である、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２２】
前記コアシェル粒子のシェルの平均厚さは、約２ナノメートルから約４ナノメートルの範囲である、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２３】
前記コアシェル粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$、$ZrO_2$、および$SiO_2$－$PbO$からなる群より選択された少なくとも１つの酸化物種を含む、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２４】
前記コアシェル粒子は３つ以上の酸化物種を含む、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２５】
前記コアシェル粒子は層状シェル粒子を含み、各層状シェル粒子は、コア粒子の上に少なくとも２つのシェル層を含み、前記シェル層は異なる組成を有する、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２６】
前記層状シェル粒子は中空コアを有する、請求項２５に記載の組成物。
【請求項２７】
前記組成物は、押出成形ベースの付加製造プロセスのためのインクである、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２８】
前記組成物は、光ベースの付加製造プロセスのための樹脂である、請求項１９に記載の組成物。
【請求項２９】
前記組成物は、レーザーアシスト溶融付加製造プロセスのための粉末である、請求項１９に記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
米国政府は、ローレンスリバモア国立研究所の運営のための米国エネルギー省とローレンスリバモアナショナルセキュリティＬＬＣとの間の契約第ＤＥ－ＡＣ５２－０７ＮＡ２７

３４４号に準じて本発明における権利を所有する。
【０００２】
発明の分野
本発明は、ガラス成分に関し、より具体的には、特注の組成プロファイルを有する光学ガラス成分および非光学ガラス成分ならびにそれらの調製方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
背景
ガラスの組成はその材料特性を決定する。そのため、数多くの要求に応えるために、何百もの異なる種類の工業用ガラスが存在する。ほとんどのガラス組成は、２つ以上の異なる酸化物種を含む。従来のガラス溶融製造プロセス中には、組成が異なる各種原材料（粉末またはカレット）が、特定の比率で一緒にバッチ処理される。これらの材料は、先ず粉末としてブレンドされ、次にるつぼで溶かされ液相で十分に混合されることで、所望の均質性を有する所望の最終ガラス組成を生み出す。原材料は、大きさ、形状が不特定でさまざまな凝集度を有し個々の組成さえ多様である粒子を含み得る。そのため、個々の原材料は異なる温度で溶融し始める可能性があるが（たとえば各融点はブレンドした個々の原材料に固有の融点）、これらの材料は、ともにるつぼの中に閉じ込められたままなので、一緒にブレンドされて最終溶融物の中では均質になる。したがって、従来のガラス溶融処理のためには不純物レベルが低く純度が高い原材料が重要であるものの、原材料の、粉末サイズ、サイズ均一性、粒子形状、化学物質分布その他の特徴は、最適な処理パラメータまたは最適な材料均質性を決めるものではない。
【０００４】
加えて、従来のプロセスを使用すると、ガラス材料組成の傾斜が、（１）均一の組成物を含有する複数の層を一緒に溶融することによって軸方向に、または、（２）種（典型的には小さい高速拡散するイオン）を高温でロッド状のシリカゾルゲルまたは固体の内部または外部へ拡散することによって径方向に、導入される。しかしながら、単に拡散を利用した傾斜は対称の放物線状のプロファイルに限られており、（径方向傾斜屈折率レンズの場合）最大でおよそ２０ｍｍの直径にすることが可能であるが、最も商品化されているバージョンでは、直径は２ｍｍよりも小さい。より大きな、ゆっくりと拡散する種の導入は、難易度が高いことがわかっている。
【０００５】
付加製造（ＡＭ：additive manufacturing）によって単一組成のガラスを作製する試みが行なわれてきた。シリカパウダーベッドにおいてシリカ粒子の溶融および融解を行なう選択的レーザー溶融法（ＳＬＭ：selective laser melting）を用いた付加製造により、単一組成のシリカガラスの調製が行なわれてきた。さらに、シリカを窯炉のような高温の容器で溶融し溶融したガラスのリボンをノズルを通じて積層させる付加製造方法（Ｇ３ＤＰ）によって、単一組成のガラスの調製が行なわれてきた。これらの方法では、フィラメントまたは選択的に溶融された領域が冷却の際に熱によって引き起こされた応力の影響を受けやすい状態のままになるため、たとえば、この部分の厚さにわたって望ましくない屈折率傾斜を作り出すことにより、当該部分が光学的特性を有することを妨げる可能性がある。加えて、選択的に溶融された領域は閉じ込められた気孔を部分間に残すため、これらの部分を結合する際に抵抗が生じる。さらに、これらの方法は、異なる組成物を厳しく制御された態様で導入するには適していない。高温でない状態で構造物を印刷し、完全に形成することが望ましい。
【０００６】
昨今の研究において、ガラスを形成するためのＡＭプロセスは、溶融処理されたガラスから作られた、微粒子シリカ、ガラスロッドストック、およびガラス粉末またはカレット等の供給原料に依存している。カタログに掲載されている工業用ガラスは多数あるが、ＡＭ技術を用いて実証されたガラス組成物の数はごく限られている。しかしながら、これらのガラス組成物のうちの多くは、概ね、化学組成および組成の空間分布といった難しい要因

が原因で、透明ではない。さらに、ＡＭ技術を通してガラスを製造するのに使用される供給原料の形状および形状因子は、ＡＭ技術を用いた供給原料の加工性にとって重要である。加えて、供給原料の組成、形状、および形態は、この供給原料から形成されたガラスの固有の特性を決定する。これらの供給原料の要素は、ＡＭ技術で形成されるガラスの歩留まり、透明度、および均質性に影響する可能性がある。

【０００７】

供給原料の特徴は、一緒にパターニングおよび処理される複数の組成物を有する複数の供給原料を含むプロセスにおいて、一層重要になる。そのため、供給原料のサイズ、構造、組成、フォーマット、および表面特性を工学的に設計することは、ＡＭによってガラスを首尾よく形成するのに不可欠である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本明細書に記載の発明の概念の各種局面は、ダイレクトインクライティング（ＤＩＷ：direct ink writing）付加製造を用いて組成傾斜をアモルファスの低密度フォーム（ＬＤＦ：low density form）に導入する。完全に形成されると、ＬＤＦは熱処理されて完全な構造物として透明になり、それによってエッジ効果を低下させる。

【０００９】

また、傾斜組成のガラスを形成する現在の方法は難易度が高いことがわかっている。スラリーを利用した３Ｄ印刷（Ｓ－３ＤＰ）システムでは、ドーパントは、ＬＤＦがスラリーから形成されて乾燥された後に添加される。このプロセスは、ＬＤＦ内の構造的な一体性に取り組んでいる。加えて、乾燥された本体にわたる低粘性滴状のドーパントの導入により、対象の種が径方向および軸方向に拡散し毛管力によって下方の乾燥した構造物の孔を充填する可能性が残り、導入された組成傾斜の制御が低下する可能性がある。組成傾斜も、拡散によってＬＤＦに容易に混合し得る材料（たとえば、小分子、イオン）に限られてしまう。そのため、ドーパントがＬＤＦの形成中およびＬＤＦの乾燥前に混合物の構成要素である傾斜組成のガラスを形成するプロセスを開発することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

概要

本明細書に記載の発明の概念の各種局面により、（１）従来のガラス処理技術では実現できない、特注の組成プロファイルを有する光学または非光学ガラスの形成、（２）拡散法では容易に導入できない種の導入、（３）拡散法で実現できるものよりもはるかに大きな特注パターンの材料特性を有するガラス光学部品の作製が、可能になる。

【００１１】

発明の概念のある局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物はガラス形成材料を含み、この組成物は３次元構造を形成するように構成され、この３次元構造は自立型である。

【００１２】

発明の概念の別の局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物は、組成が異なる少なくとも２種類の粒子を含むブレンドされた粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含む。加えて、この組成物は３次元構造を形成するように構成され、この３次元構造は自立型である。

【００１３】

発明の概念のさらに他の局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物は、コアシェル粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含む。

【００１４】

本発明のその他の局面および利点は、図面とともに考慮されることで、本発明の原理を例示する以下の詳細な説明から、明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１５】
【図１】発明の概念のある局面に係る、特注の組成プロファイルを有するガラス成分を調製する方法のフローチャートの図である。
【図２Ａ】発明の概念のある局面に係る、単一組成ガラス成分を調製する方法の模式図である。
【図２Ｂ】発明の概念のある局面に係る、複数組成ガラス成分を調製する方法の模式図である。
【図３Ａ】発明の概念のある局面に係る、ガラス形成インクを基板上に押し出し成形する画像の図である。
【図３Ｂ】発明の概念のある局面に係る、印刷された低密度フォームの画像である。
【図３Ｃ】発明の概念のある局面に係る、印刷された低密度フォームの熱処理に続くガラスフォームの画像の図である。
【図４Ａ】発明の概念のある局面に係る、軸方向に沿った低密度フォームの材料特性における傾斜を含む低密度フォームの模式図である。
【図４Ｂ】発明の概念のある局面に係る、径方向に沿った低密度フォームの材料特性における傾斜を含む低密度フォームの模式図である。
【図５Ａ】発明の概念のある局面に係る、複数成分印刷に続く、軸方向に傾斜を有する低密度フォームの画像の図である。
【図５Ｂ】発明の概念のある局面に係る、印刷された低密度フォームの熱処理に続く、軸方向に傾斜を有するガラスフォームの画像の図である。
【図５Ｃ】発明の概念のある局面に係る、複数成分印刷に続く、径方向に傾斜を有する低密度フォームの画像の図である。
【図５Ｄ】発明の概念のある局面に係る、印刷された低密度フォームの熱処理に続く、径方向に傾斜を有するガラスフォームの画像の図である。
【図６Ａ】発明の概念のある局面に係る、シリカ組成物を用いて形成された、印刷された部分の画像の図である。
【図６Ｂ】発明の概念のある局面に係る、シリカ組成物を用いて形成された、印刷された部分の画像の図である。
【図６Ｃ】発明の概念のある局面に係る、シリカ組成物を用いて形成された、印刷された部分の画像の図である。
【図６Ｄ】発明の概念のある局面に係る、シリカ－チタニア組成物を用いて形成された、印刷部分の画像の図である。
【図６Ｅ】発明の概念のある局面に係る、シリカ－チタニア組成物を用いて形成された、印刷部分の画像の図である。
【図６Ｆ】図６Ｅの乾燥された素地の圧密後の画像の図である。
【図７Ａ】発明の概念のある局面に従って形成されたガラスのチタニア濃度に対して屈折率プロファイルをプロットした図である。
【図７Ｂ】発明の概念のある局面に係る、異なるチタニア濃度で形成された、結果として生じるガラス構造物の画像の図である。
【図８】発明の概念のある局面に係る、圧密構造の形成物の熱処理プロファイルのプロットを示す図であり、各ステップの画像をプロファイルプロットの差し込み図として含む図である。
【図９Ａ】発明の概念のある局面に係る、ダイレクトインクライティングによって調製された傾斜屈折率シリカ－チタニアガラスレンズの画像の図である。
【図９Ｂ】図９Ａのガラスレンズの表面修正インターフェログラムの図である。
【図９Ｃ】図９Ａのレンズから３００μｍ焦点の画像の図である。
【図１０Ａ】発明の概念のある局面に係る、金ドープされたシリカガラスから構成される複合ガラスの画像の図である。
【図１０Ｂ】吸光度を図１０Ａの複合ガラスの光の波長の関数としてプロットした図である。

【図１０Ｃ】図１０Ａの複合ガラスのガラス表面に沿った位置に対して５２５ｎｍの吸光度をプロットした図である。
【図１１】発明の概念の各種局面に係る、ガラス形成材料の一連の模式図である。
【図１２】発明の概念の各種局面に係る、３Ｄガラス構造の印刷に使用されるインクのガラス形成供給原料の調製の模式図である。
【図１３Ａ】動的光散乱（ＤＬＳ：dynamic light scattering）法により求められた、測定された粒子調製物の平均直径をプロットした図である。
【図１３Ｂ】発明の概念のある局面に係る、コア粒子の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ：transmission electron microscope）画像の低倍率部分（ａ）および高倍率部分（ｂ）、ならびにコア粒子の模式図の部分（ｃ）を含む図である。
【図１３Ｃ】発明の概念のある局面に係る、コアシェル粒子の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の低倍率部分（ａ）および高倍率部分（ｂ）、ならびにコアシェル粒子の模式図の部分（ｃ）を含む図である。
【図１３Ｄ】発明の概念のある局面に係る、コアシェル粒子の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の低倍率部分（ａ）および高倍率部分（ｂ）、ならびにコアシェル粒子の模式図の部分（ｃ）を含む図である。
【図１３Ｅ】発明の概念のある局面に係る、コアシェル粒子の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の低倍率部分（ａ）および高倍率部分（ｂ）を含む図である。
【図１４Ａ】発明の概念の各種局面に係る、２つの混合粒子調製物の上澄みおよびナノ粒子ペレットを示す画像の図である。
【図１４Ｂ】発明の概念の各種局面に係る、乾燥された混合粒子調製物を含むバイアルの画像の図である。
【図１５Ａ】発明の概念のある局面に係る、混合ハイブリッド粒子調製物に含まれる分子前駆体の模式図の部分（ａ）、および発明の概念のある局面に係る混合ハイブリッド粒子の模式図の部分（ｂ）の図である。
【図１５Ｂ】発明の概念のある局面に係る、懸濁液中の混合ハイブリッド粒子調製物のバイアルの画像の図である。
【図１５Ｃ】発明の概念のある局面に係る、混合ハイブリッド粒子の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の低倍率部分（ａ）および高倍率部分（ｂ）を含む図である。
【図１６Ａ】発明の概念のある局面に係る、印刷に適した無機ポリマーを形成するための一般的なプロセスの模式図である。
【図１６Ｂ】発明の概念のある局面に係る、無機ポリマー供給原料の製品の画像の部分（ａ）、発明の概念のある局面に係る、無機ポリマー供給原料から形成されたガラス製品の画像の部分（ｂ）、および発明の概念のある局面に係る、無機ポリマー供給原料から得られた焼成製品の画像の部分（ｃ）の図である。
【図１７Ａ】発明の概念のある局面に係る、層状シェル粒子の形成の模式図である。
【図１７Ｂ】発明の概念のある局面に係る、層状シェル粒子の形成の一連の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ：scanning electron microscope）画像の図であり、部分（ａ）はコア粒子を示し、部分（ｂ）は１層のシェルを有するコア粒子を示し、部分（ｃ）は２層以上のシェルを有するコア粒子を示す。
【図１８Ａ】発明の概念のある局面に係る、中空層状粒子の形成の模式図である。
【図１８Ｂ】発明の概念のある局面に係る、中空層粒子の一連の透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）画像の図であり、（ａ）は低倍率部分、（ｂ）は高倍率部分である。
【図１８Ｃ】発明の概念のある局面に係る、中空層シェル粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ：energy dispersive X-ray）スペクトルをプロットした図である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
詳細な説明
以下の説明は、本発明の一般的な原理を示す目的でなされており、本明細書で特許請求されている発明の概念を限定することを意図するものではない。さらに、本明細書に記載さ

れている特定の特徴は、可能な各種組み合わせおよび並べ替えの各々において、記載されている他の特徴と組み合わせて使用することができる。

【００１７】

本明細書において他に特に定義しない限り、すべての用語は、本明細書から示唆される意味ならびに当業者によって理解される、および／または、辞書、論文などに定義される意味を含めた、それらの最も広い可能な解釈が与えられるべきである。

【００１８】

本明細書および添付の特許請求の範囲で使用されている、単数形「ａ」、「ａｎ」および「ｔｈｅ」には、特に指定のない限り複数の指示対象が含まれることにも留意されたい。

【００１９】

ナノスケールは、１０００ナノメートル（ｎｍ）未満の直径または長さを有するものであると定義される。

【００２０】

周囲室温は約２０℃から約２５℃の範囲の温度であると定義することができることに注意されたい。

【００２１】

また、本明細書および添付の請求項で使用されているｗｔ％は、混合物の総重量／質量に対する特定の成分の重量の百分率であると定義されることにも注意されたい。ｖｏｌ％は、混合物または化合物の総体積に対する特定の化合物の体積の百分率であると定義される。ｍｏｌ％は、混合物または化合物の総モル数に対する特定の成分のモル数の百分率であると定義される。原子％（ａｔ％）は、化合物の総原子数に対する１種類の原子の百分率であると定義される。

【００２２】

本明細書において明確に定義されない限り、特定の手法において列挙されている各成分は、ある有効量で存在し得る。成分の有効量は、この成分が十分に存在する結果、この成分が存在する、インク、印刷された構造物、および／または最終製品の、対象とする特徴に、識別可能な変化が生まれること、好ましくは、所望の範囲の中でこの特徴に変化が生まれることを、意味する。本明細書の教示を得た当業者は、特定の成分の有効量を、過度の実験に頼ることなく、容易に求めることができるであろう。

【００２３】

本開示は、本明細書に記載の発明の概念を形成する付加製造プロセスで使用される、具体例としての「インク」についてのいくつかの説明を含む。「インク」（およびその単数形）は、区別なく使用することができ、複数の粒子を含む物体の組成物であってこれらの粒子が液相でコーティングされ／液相全体に分散されこの物体の組成物を「書き込む」、押出成形する、印刷する、またはそうでなければ堆積させることにより、堆積されたときの形態および形状を実質的に保ち、おそらくはいくらかのしかし好ましくは過剰ではないたるみ、スランプ、またはその他の変形を、インクの他の層の上に堆積されたときおよび／またはこの層の上にインクの他の層が堆積されたときでさえ伴う、組成物を意味することが、理解されるはずである。よって、インク（または、場合によっては組成が異なる複数のインク）からなる複数の層の一連の堆積を通してモノリシックな構造物を形成することを可能にする、適切な流動学的特性を、本明細書に記載のインクが示すことを、当業者は理解するであろう。

【００２４】

以下の説明は、ダイレクトインクライティング（ＤＩＷ）、押出自由形状製造、またはその他同等の技術で形成されしたがってこのような技術が可能にする精密な制御を通して得られた固有の構造および組成の特徴を示す、いくつかの好ましい構造を開示する。ＤＩＷで形成された構造物の物理的特徴は、この構造物の下層が、構造物の上層の重みや重力などが原因で、最初の押出成形のときからわずかに平坦化、わずかに変形していることなどを含み得る。ＤＩＷによって形成された３次元構造は、この３Ｄ構造の少なくとも２つの層を構成する１本の連続フィラメントを有し得る。

【００２５】
以下の説明は、特注の組成プロファイルを有する光学ガラス成分および非光学ガラス成分の調製、および／または関連するシステムおよび方法の発明の概念のいくつかの好ましい局面を、開示する。
【００２６】
発明の概念のある一般的局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物はガラス形成材料を含み、この組成物は３次元構造を形成するように構成され、この３次元構造は自立型である。
【００２７】
発明の概念の別の一般的局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物はガラス形成材料を含み、このガラス形成材料は、組成が異なる少なくとも２種類の粒子を含むブレンドされた粒子と、溶媒とを含む。加えて、この組成物は３次元構造を形成するように構成され、この３次元構造は自立型である。
【００２８】
発明の概念のもう１つの一般的局面に従うと、付加製造プロセスのための組成物は、コアシェル粒子と溶媒とを含むガラス形成材料を含む。
【００２９】
この説明で使用される頭字語のリストを以下に示す。

| | |
|---|---|
| ３Ｄ | ３次元 |
| ＤＩＷ | ダイレクトインクライティング |
| ＤＬＳ | 動的光散乱 |
| ＥＤＸ | エネルギー分散型Ｘ線 |
| ＦＤＭ | 熱溶解積層法 |
| ＩＲ | 赤外線 |
| Ｇ３ＤＰ | ガラス３次元印刷 |
| ＧＲＩＮ | 屈折率ガラス |
| ＬＤＦ | 低密度フォーム |
| Ｓｉ | シリコン |
| Ｓ－３ＤＰ | スラリーを利用した３次元印刷 |
| ＳＬＭ | 選択的レーザー溶融法 |
| ＴＥＭ | 透過型電子顕微鏡 |
| Ｔｉ | チタン |
| ＴＩＰ | チタン（ＩＶ）イソプロポキシド |
| ＵＶ | 紫外線 |

従来の処理技術でガラスを形成するために使用される材料と著しく異なる点は、付加製造（ＡＭ）技術でガラスを形成するために使用される原材料の物理的および化学的特性が、最適な処理パラメータおよび最適な材料均質性を決定するのに不可欠である点にある。たとえば、ＡＭ処理中、原材料は、まとめて一括して調製されるのではなく、小さな領域にまたは層ごとに堆積される。さらに、材料を、加熱段階（たとえば従来のプロセス中のるつぼ内における溶融混合）に先立って混合することで、高度の化学的均一性を確実にする。このため、ＡＭ技術でガラスを製造するために使用される供給原料の組成の空間分布、形状、および形状因子は、ＡＭ技術を用いて最高の加工性を得るためには重要である。たとえば、粒子の形状およびサイズ、ならびにサイズの分布は、供給原料の物理的特性を決定する、たとえば、粒子が如何にして塊になる、流動する、または拡散するかを、決定する。加えて、供給原料の物理特性が、材料が固体粒子であるかまたは溶媒もしくは樹脂に分散している場合に、影響を受けるか否かを理解することが重要である。
【００３０】
粒子のサイズおよび形状の規則性は、ＡＭプロセスの一貫性および信頼性にも影響する。加えて、ボイドサイズ（粒子間の空間）は、固定された組成の材料を粘性流を介して焼結できる温度を制御する。粒子表面の化学的性質および粒径は、いずれも、樹脂、ペースト

、または溶媒内の所定の粘度で実現可能な固体の投入量に影響し、これは、成分が収縮する程度にも影響し、場合によっては歩留まりに影響する。さらに、粒径およびガラス形成種内の化学物質の分布は、確保しなければならない拡散距離を制御する。この距離が大き過ぎる場合、結果として均質性が悪くなり、相分離、および／または結晶化につながる。これらの供給原料の特徴は、複数のガラス組成物を一緒にパターニングし同時に処理する場合、一層重要になる。このため、供給原料のサイズ、構造、組成、フォーマット、および表面特性を工学的に設計することは、ＡＭによるガラスの形成に成功するには不可欠である。あいにく、これらの特徴の多くを制御することは、溶融物から製造したガラスを粉砕またはフライス削りする場合、極めて難しい。

【００３１】

ガラス形成のための現在のＡＭプロセスは、微粒子シリカ、または、組成を変えるための塩またはその他の溶解種のようなドーパントを含むこともある溶融処理されたガラスから製造されたガラス粉末もしくはカレットの等の供給原料に頼っている。その上、何百もの工業用ガラスがカタログに掲載されているにもかかわらず、ＡＭ技術を用いて実証されたガラス組成物はほんのわずか（大抵はシリカ）であり、透明ガラス製造の試みはさらに少ない。鋳造／成形プロセスとともにゾルゲル化学を用いてその他のガラス組成が実証されているものの、これらの配合は、特に工学的に設計されているわけではなく、ＡＭ処理技術の要求を満たすように設計されてもおらず、材料は１層ずつ堆積され（構造物が形成され）る。

【００３２】

本明細書に記載の発明の概念の各種局面は、１次元、２次元、または３次元の特注の材料組成プロファイルを有する能動または受動光学または非光学ガラス成分および／またはガラスセンサを製造するための方法を提供する。本明細書に記載の発明の各種局面により、組成変更を伴うまたは伴わないさまざまな無機ガラスの３次元（３Ｄ）印刷が可能になる。ガラス組成および処理条件によって、ガラスは人間の目に透明または不透明に映ることがある。しかしながら、「光学ガラス」という用語は、スペクトルの可視部分において有用なガラスのみを指すのではなく、ＵＶ、可視、近赤外、中赤外、遠赤外にも拡張することができる。

【００３３】

図１は、発明の概念のある局面に係る特注の組成プロファイルを有する光学ガラス成分を調製するための方法１００を示す図である。オプションとして、本明細書で説明される他の図に示されているような装置に対して本方法１００を実施することも可能である。しかしながら、言うまでもなく、この方法１００および本明細書で提示される他の方法を使用して、本明細書で列挙される発明の概念の具体例としての局面に関連するまたは関連しないであろう広範囲の装置および／または目的のために構造物を形成可能である。さらに、本明細書で提示される方法は他の望ましい環境で実施可能である。加えて、発明の概念の各種局面に従い、多かれ少なかれ図１に示すものとは異なる動作を方法１００に含めることが可能である。前述の特徴のうちのいずれかをさまざまな方法に従って説明された発明の概念の局面のいずれかにおいて使用可能であることにも留意されたい。

【００３４】

図１に示される発明の概念のある局面において、方法１００は、付加製造（ＡＭ）プロセスによって構造物を形成することを含む動作１０２で始まる。発明の概念の各種局面に従うと、付加製造技術は、組成物混合機能を有するプロセスを含み得る。ある手法において、３Ｄ構造を、インクである組成物から、押出ベースのＡＭプロセス、たとえばダイレクトインクライティング（ＤＩＷ）、熱溶解積層法、インクジェット印刷、インクジェットパウダーベッド印刷、エアロゾルジェット印刷などにより、形成することができる。別の手法では、３Ｄ構造を、光ベースのＡＭプロセス、たとえばステレオリソグラフィ、投影マイクロステレオリソグラフィなどのための樹脂である組成物から、形成することができる。また別の手法では、３Ｄ構造を、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセス、たとえば選択的レーザー溶融法、パウダーベッドプロセスなどのための粉末である組成物から、形成す

ることができる。別の手法では、３Ｄ構造を、堆積を介したＡＭプロセス、たとえば電気泳動析出、ポリジェット（ＰｏｌｙＪｅｔ）式処理、直接堆積などに使用される組成物から形成することができる。

【００３５】

ある手法において、本明細書に記載のようにインク組成物を使用する、ＤＩＷ、投影マイクロステレオリソグラフィ（ＰμＳＬ）、インクジェット印刷などのような付加製造技術を、インクの印刷中または印刷後のＵＶ硬化と組み合わせることにより、新たに形成したまたは形成された構造物をＵＶ硬化することができる。ある手法において、ＵＶアシストＤＩＷを用いることにより、本明細書に記載のガラス構造物を作製してもよい。

【００３６】

発明の概念の各種局面に従うと、方法１００は、フィラメント、フィルム、および／または３Ｄモノリシック、スパニングフリーフォーム（spanning free-forms）、自立構造などを作製するために使用されてもよい。

【００３７】

発明の概念のある局面に従うと、インクはガラス形成材料を含む。発明の概念の別の局面に従うと、ガラス形成材料は、調製された粒子の分散系を含み、これらの粒子のサイズはナノメートルからミクロンの範囲である。いくつかの手法において、粒子は単分散粒子であってもよい。他の手法において、粒子は多分散粒子であってもよい。別の手法において、粒子は凝集された粒子であってもよい。

【００３８】

発明の概念の別の局面において、ガラス形成材料は、無機粒子の単一組成物、たとえば、微粒子シリカ、コロイドシリカ、ＬＵＤＯＸコロイドシリカ分散系、チタニア粒子、ジルコニア粒子、アルミナ粒子、金属カルコゲナイド粒子（たとえば、ＣｄＳ、ＣｄＳｅ、ＺｎＳ、ＰｂＳ）などであってよいが、これらに限定されるわけではない。発明の概念の他の局面において、ガラス形成材料は、無機物含有粒子の単一組成物であってもよい。

【００３９】

発明の概念のある局面において、ガラス形成材料は、複数の混合組成粒子、たとえば、限定されるわけではないが、二成分シリカ－チタニア粒子、シリカ－酸化ゲルマニウム粒子であってもよく、および／または、無機または有機化学修飾表面（すなわち、チタニア修飾シリカ粒子、シリカ修飾チタニア粒子、３－アミノプロピルトリエトキシシラン修飾シリカ粒子）を有する粒子であってもよい。

【００４０】

発明の概念のある局面において、ガラス形成材料は、異なる組成の粒子の混合物であってもよく、たとえば、ともに融解されてシリカ－チタニアガラスを形成するシリカ粒子とチタニア粒子の混合物でもよいが、これに限定されるわけではない。

【００４１】

発明の概念のある局面に従うと、ガラス形成材料は、粒子の形状でない場合もある、ガラス形成材料の単一組成物でもよい。いくつかの手法において、ドーパントはポリマーに直接混合されてもよく、たとえば、シリカ、シリカ－チタニア含有ポリマー、シリカ－酸化ゲルマニウムポリマー、シリカ－酸化アルミニウムポリマー、シリカ－三酸化ホウ素ポリマーなどでもよいが、これらに限定されるわけではない。

【００４２】

いくつかの手法に従うと、インクのガラス形成材料は、小金属含有有機前駆物質から調製される大分子および／またはポリマー（線形または分岐した）を含み得る。ポリマーの例としては、ポリ（ジメチルシロキサン）、シリコーン、ジエトキシシロキサン－エチルチタネートコポリマー、多面体オリゴマー－シルセスキオキサンポリマーおよびコポリマーが挙げられる。大分子の例としては、ポリオキソメタレートクラスター、オキソアルコキソメタレートクラスターが挙げられる。特殊な機能を果たすように製造されたＳｉ／Ｔｉ含有ポリマーは、有機シリケートと有機チタン酸塩との、たとえば、テトラエチルオルト珪酸エステルとチタンイソプロポキシドとの酸触媒加水分解によって合成可能であり、必

要であれば、付加的なエステル交換ステップを有する。このプロセスに対する変更は、金属－酸素以外の結合を有する有機金属化学物、たとえば（３－アミノプロピル）トリエトキシシランの利用、高分子溶液、たとえば、ＮａＦ、Ｃｕ（ＮＯ３）２、Ｌｉ２ＣＯ３への塩の直接添加によるドーピング、酸触媒加水分解中のポリマーチェーンへの金属種の含有によるドーピング、主要な（たとえば、シリコン（Ｓｉ））および副次的な（たとえばチタン（Ｔｉ））ガラス成分の、リニア重合可能な代替物、たとえば、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｖ、Ｆｅとの置換を含む。

【００４３】

いくつかの手法に従うと、インクのガラス形成材料は小金属含有有機前駆物質および／または無機前駆物質、たとえば、金属アルコキシド、シロキサン、ケイ酸塩、リン酸塩、カルコゲナイド、金属－水酸化物、金属塩などを含み得る。例としては、シリコンアルコキシド、ホウ素アルコキシド、チタンアルコキシド、ゲルマニウムアルコキシドを含み得る。いくつかの手法では、インクのガラス形成材料は、チタンイソプロポキシド、チタンジイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート）、テトラエチルオルト珪酸エステル、塩化亜鉛、塩化チタンを含み得る。

【００４４】

発明の概念のある局面において、ガラス形成材料を溶媒に懸濁可能である。ある手法において、溶媒は懸濁液であってもよい。ガラス形成材料が極性および／または親水性ガラス形成材料である発明の概念のある局面において、溶媒は、極性非プロトン性の溶媒であることが好ましい。ある手法では、溶媒は炭酸プロピレン、ジメチルエーテル（たとえば、テトラ（エチレングリコール）ジメチルエーテル）、および／またはジメチルホルムアミドの純粋成分または混合物であり得る。他の手法では、溶媒は極性プロトン性溶媒、たとえば、アルコールおよび／または水であり得る。ガラス形成材料が疎水性であるある手法において、溶媒は無極性溶媒、たとえばキシレン、アルカンであり得るが、これらに限定されるわけではない。

【００４５】

発明の概念のある局面に従うと、インクは、ガラス形成材料と熱処理されたガラス構造物の特性を変更する少なくとも１つの第２の成分とを組み合わせたものであり得る。いくつかの手法において、第２の成分はドーパントを変更する特性であり得る。他の手法において、２つ以上の材料特性が第２の成分の添加による影響を受け得る。各種手法において、第２の成分は、光学特性、機械特性、磁気特性、熱的特性、電気特性、化学特性などのうちの１つ以上の特性について、結果として生じる構造物の材料特性（たとえば、特徴）に影響を及ぼし得る。

【００４６】

１つの手法では、第２の成分はイオン状であり得る。他の手法では、第２の成分は分子であり得る。さらに他の手法では、第２の成分は粒子であり得る。

【００４７】

発明の概念のいくつかの局面において、インクは、熱処理されたガラス構造物の特性を変更し得る１つ以上の効果的な量の第２の成分を含み得る。効果的な量の第２の成分とは、熱処理されたガラス構造物の特性を変更させる量であり、本明細書の説明を読んで当業者に明らかになるように、本明細書の教示に従い添加物の濃度を変更する必要以上の実験を行なうことなく容易に決定可能である。

【００４８】

ある手法において、結果として生じる構造物の色は、さまざまな大きさの金属ナノ粒子（金、銀）、硫黄、金属硫黄物（カドミウム硫黄物）、金属塩化物（塩化金）、金属酸化物（酸化銅、酸化鉄）からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。

【００４９】

ある手法において、結果として生じる構造物の吸光率（線形または非線形）は、酸化セリウム、鉄、銅、クロム、銀、および金からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の

添加による影響を受け得る。
【００５０】
ある手法において、結果として生じる構造物の屈折率は、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉛、トリウム、バリウムからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５１】
ある手法において、結果として生じる構造物の分散性は、バリウムおよびトリウムからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５２】
ある手法において、結果として生じる構造物の減衰性／光学密度は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５３】
ある手法において、結果として生じる構造物の感光性は、銀、セリウム、フッ素からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５４】
ある手法において、結果として生じる構造物の導電率は、アルカリ金属イオン、フッ素、カーボンナノチューブからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５５】
ある手法において、結果として生じる構造物の、第２の成分で形成される結晶相によって付与される光の分極および伝搬方向に依存する屈折率を有するような複屈折は、シリコンおよび酸素と組み合わせて、チタン、ジルコニウム、亜鉛、ニオブ、ストロンチウム、リチウムからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５６】
ある手法において、結果として生じる構造物の熱伝導率は、カーボンナノチューブ、金属からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５７】
ある手法において、結果として生じる構造物の熱放射率は、酸化スズ、鉄からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５８】
ある手法において、結果として生じる構造物の熱膨張率は、酸化ホウ素、酸化チタンからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００５９】
ある手法において、結果として生じる構造物のガラス転移点は、第２の成分としての炭酸ナトリウムの添加による影響を受け得る。
【００６０】
ある手法において、結果として生じる構造物の融点は、ナトリウム、アルミニウム、鉛からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００６１】
ある手法において、結果として生じる構造物の利得係数は、希土類イオン（たとえば、ネオジム、エルビウム、イッテルビウム）、遷移金属イオン（たとえば、クロム）からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００６２】
ある手法において、結果として生じる構造物の光電子放出は、第２の成分の添加による影響を受け得る。発明の概念の別の局面において、結果として生じる構造物のルミネセンスは、第２の成分の添加による影響を受け得る。発明の概念のさらに他の局面において、結果として生じる構造物の蛍光発光は、第２の成分の添加による影響を受け得る。
【００６３】
ある手法において、結果として生じる構造物の化学反応性は、アルカリ金属、アルカリ土

類金属、銀からなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。

【００６４】

ある手法において、結果として生じる構造物の密度は、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉛、トリウム、バリウムからなる群より選択される１つ以上の第２の成分の添加による影響を受け得る。

【００６５】

ある手法において、インクの第２の成分の濃度は、印刷された構造物の組成傾斜を生成するための印刷中に変化し得る。いくつかの手法では、インクの第２の成分は最終的に熱処理された構造物において組成傾斜を生成し得る。

【００６６】

いくつかの手法において、インクの第２の成分の濃度は、いかなる軸に対しても対称にはならない組成変化（たとえば、傾斜、パターンなど）を作り出すことがあり、たとえば、パターンは構造物の周囲で径方向に変化し得る（完成した３Ｄ構造物として形成され得る）が、これらに限定されるわけではない。

【００６７】

いくつかの手法において、インクは特定の機能を行い得る、効果的な量の１つ以上の付加的な添加物を含み得る。たとえば、添加物は、分散、相安定性、および／またはネットワーク強度を向上させ、ｐＨの制御および／または変更を行ない、レオロジーを修正し、乾燥中の割れの形成を減少させ、焼結を促進し得るが、これらに限定されるわけではない。添加物の効果的な量は、所望の機能または結果をもたらす量であり、本明細書を読んで当業者に明らかなように、本明細書の教示に従い添加物の濃度を変更する必要以上の実験を行なうことなく、容易に決定可能である。

【００６８】

ある手法において、分散性を高めるために、インクは、界面活性剤（たとえば、２－[２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ]酢酸（ＭＥＥＡＡ））、高分子電解質（たとえば、ポリアクリル酸）、無機酸（たとえば、クエン酸、アスコルビン酸）など１つ以上の添加物を含み得る。

【００６９】

ある手法において、インクは相安定性を増大させる（すなわち、結晶相分離の場合もあればそうでない場合もある、相／組成分離を防ぐ）ために、添加物（たとえば、三酸化二ホウ素（$B_2O_3$））を含み得る。他の例としては、アルカリケイ酸塩のための相安定剤として作用し得るＺｎＯが挙げられる。

【００７０】

ある手法において、インクは結晶化を抑制するために添加物（たとえば、三酸化二ホウ素$B_2O_3$）を含み得る。他の結晶化抑制剤は、$Al_2O_3$および$Ga_2O_3$である。

【００７１】

ある手法において、インクはネットワークを強化するために添加物（たとえば、ポリジメチルシロキサン）を含み得る。

【００７２】

ある手法において、ｐＨを制御するために、インクは、有機酸、無機酸、塩基（たとえば、酢酸、ＨＣｌ、ＫＯＨ、$NH_4OH$）の添加物のうちの１つ以上を含み得る。

【００７３】

ある手法において、レオロジーを改変するために、インクは、ポリマー（たとえば、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール）、表面活性剤（たとえば、ＭＥＥＡＡ、ドデシル硫酸ナトリウム、グリセロール、エチレングリコール）、金属アルコキシド（たとえば、チタンジイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート））の添加物のうちの１つ以上を含み得る。

【００７４】

ある手法において、インクは、流動性を調整するＵＶ硬化材料を含み得る。ある手法にお

いて、ＵＶ硬化材料は、インクの溶媒に含まれていてもよい。別の手法において、供給原料の成分上の官能基が、３Ｄガラス構造の印刷前、印刷中、または印刷後に、ＵＶ硬化の影響を受けてもよい。いくつかの手法において、ＵＶ硬化の影響を受ける可能性がある官能基は、アクリレート、ビニル、およびスチレン官能基を含む。ある手法において、ＵＶ硬化成分は、供給原料設計に含まれていてもよい。

【００７５】

たとえば、ある手法において、ＵＶ硬化材料を添加することにより、インクが押出に先立って最適粘度を有することを可能にしてもよく、次に、ＵＶ光の照射により、インクをノズルが押し出されるときに硬化させてもよい。

【００７６】

ある手法において、インクは、乾燥中の割れに対する耐性の増強または割れを抑制する乾燥助剤として、ポリマー（たとえば、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート）、架橋性モノマーまたはポリマーおよび架橋性試薬（たとえば、ポリエチレングリコールジアクリレート（ＰＥＧＤＡ））の添加物のうちの１つ以上を含み得る。

【００７７】

ある手法において、インクは焼結助剤として添加物を含み得る。焼結助剤は、焼結／高密度化プロセスを向上させる。ガラスの場合、焼結助剤はガラスに焼結される材料の粘性よりも粘性が低くなり得る。たとえば、三酸化二ホウ素（$B_2O_3$）が焼結助剤として含有され得る。

【００７８】

各種手法において、ガラス形成インク（すなわち、ガラス形成材料）の配合物は、印刷適性（３Ｄ印刷の方法による）、割れに対する耐性、および透明になるまでの焼結という要素の組み合わせのために最適化される。いくつかの手法では、ガラス形成インクの配合物の容積負荷が最適化される。いくつかの手法では、ガラス形成材料の組成傾斜の特徴が最適化され得る。

【００７９】

発明の概念のある局面に従うと、ガラス形成材料の配合物は、全容積の約５ｖｏｌ％～約５０ｖｏｌ％の範囲のガラス形成無機種、約３０ｖｏｌ％～約９５ｖｏｌ％の範囲の溶媒、０ｗｔ％～約２０ｗｔ％の範囲の第２の成分（すなわち、ドーパント）、および０ｗｔ％～約１０ｗｔ％の添加物を含み得る。

【００８０】

インクの調合例１

５－１５ｖｏｌ％　ヒュームドシリカ（カボシルＥＨ－５またはカボシルＯＸ－５０）
３０－９５ｖｏｌ％　テトラエチレングリコールジメチルエーテル
０－２０ｗｔ％　チタンジイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート）
０－６ｗｔ％　エチレングリコール
０－２ｗｔ％　ポリ（ジメチルシロキサン）

インクの調合例２

７５－９５ｖｏｌ％　シリカ－チタニア含有ポリマー
１０－２５ｖｏｌ％　テトラエチレングリコールジメチルエーテル
０－１０ｖｏｌ％　前加水分解のための$H_2O$

インクの調合例３

５－２０ｖｏｌ％　２５－ｎｍチタニア被覆シリカ粒子
２５－４５ｖｏｌ％　プロピレンカーボネート
２５－４５ｖｏｌ％　テトラエチレングリコールジメチルエーテル
０－５ｗｔ％　ＭＥＥＡＡ

ある手法に従うと、インクの第２の成分の濃度は、構造物の組成傾斜を形成するために、印刷中に最終的な熱処理構造物に変化し得る。

【００８１】

ある手法において、インクの温度は印刷中は約２００℃より低くてもよい。

ある手法において、方法１００は、犠牲材料を除去するために、形成された構造物を乾燥させることを含み、この乾燥は、形成された構造物の熱処理の前に行なわれる。完全に形成された構造物を一回のプロセスで乾燥することが理想的である。

【００８２】

ある手法において、方法１００は、ガラス形成材料をガラスに転化するために、形成された構造物を熱処理することを含む動作１０４を含む。

【００８３】

ある手法において、方法は、熱処理されたガラス構造物をさらに処理することを備える。ある手法では、方法は、熱処理されたガラス構造物を研削することを備える。他の手法では、方法は、熱処理されたガラス構造物を研磨することを備える。さらに他の手法では、方法は、熱処理されたガラス構造物の研削および研磨を行なうことを備える。

【００８４】

ある手法において、熱処理されたガラス構造物は、ファイバ形状であり得る。

別の手法において、熱処理されたガラス構造物は、シート形状であり得る。

【００８５】

ある手法において、熱処理されたガラス構造物は、３次元モノリス形状であり得る。ある手法において、熱処理されたガラス構造物は自立型であってもよい。

【００８６】

別の手法において、熱処理されたガラス構造物は、部品、工具など、基板上の被膜形態であり得る。

【００８７】

図２Ａ～図２Ｂは、発明の概念のある局面に係る、特注の組成プロファイルを有する光学ガラス成分を調製するための方法２００および２５０を示す図である。オプションとして、本方法２００および２５０は、他の図面を参照して説明されるような、本明細書で列記された発明の概念の他のいずれかの局面からの特徴と関連して実施可能である。しかしながら、言うまでもなく、このような方法２００および２５０ならびに本明細書で提示された他の方法を、本明細書で列記された例示的な発明の概念の局面において詳細に説明されている、または説明されていないさまざまな用途および／または並べ替えにおいて使用可能である。さらに、本明細書で提示される方法２００および２５０を、任意の所望の環境で使用可能である。

【００８８】

単成分シリカガラスを調製する方法２００の発明の概念の具体例としての局面について、図２Ａで説明する。ある手法に従うと、インクを印刷する方法は、ステップ２２２および２２４に示すＤＩＷ印刷を含む。ＤＩＷは、粘弾性材料の押出成形を利用した３Ｄ印刷プロセスである。気圧または正の変位によって、インク２０２は小さなノズル２０８を通って押される。いくつかの手法では、ノズル２０８はコンピュータによって制御され、３自由度（ｘ、ｙ、ｚ）を有している。他の手法では、ノズル２０８は、印刷用に６つの軸を有するように拡張し得る。ノズル２０８を、制御された分布パターンでインクを押し出すように位置決め可能である。

【００８９】

ステップ２２２および２２４で、ＤＩＷにより、ガラス形成種を含有する、流体力学的に調整されたガラス形成ＤＩＷインク２０２を規定された形状寸法に積層して、弱く結合した、ほぼネット形状の、多孔性アモルファス低密度フォーム（ＬＤＦ）２１４を形成する。いくつかの手法では、押し出されたフィラメント２１２をＬＤＦ２１４に急速に凝固させる。いくつかの手法では、ＬＤＦ２１４は、素地、ガラス形成種などと呼ばれる場合がある。ガラス形成種は、前駆物質および／またはコロイド／粒子として導入可能である。いくつかの手法では、ガラス形成ＤＩＷインク２０２はコロイドシリカインクであり得る。

【００９０】

ある手法に従うと、ガラス形成ＤＩＷインクの配合物は、印刷適性、乾燥／焼出し、およ

び焼結のために最適化される。ガラス形成ＤＩＷインクの配合物は、剪断減粘性の観点からの印刷適性、流動能力（安定した流動）、形状保持能力（保形）、低凝集、長い印刷時間、安定したポットライフ（安定性）などについて最適化可能である。ガラス形成ＤＩＷインクの配合物は、取り扱い上の耐性、割れに対する耐性、低／均一収縮度、有機化合物の除去に適した多孔性などの観点から、乾燥について最適化可能である。ガラス形成ＤＩＷインクの配合物は、割れに対する耐性、低／均一収縮度、緻密化／透明化能力、相分離する傾向が低いという観点から、焼結について最適化可能である。

【００９１】

図２Ａおよび図２Ｂのそれぞれに示されるガラス構造物製造方法２００および２５０は、拡張性が高く、かつ、ダイレクトインクライティング（ＤＩＷ）および投射マイクロステレオリソグラフィ（ＰμＳＬ）等の付加製造（たとえば３次元（３Ｄ）印刷）方法に対する互換性が高い。各種手法において、ガラス構造物は、付加製造技術による形成の物理的特徴を有し得る。各種手法において、物理的特徴は、幾何学的パターンで配置されたフィラメント、フィラメントの積層によって画定されたパターニングされた外表面、画定された多孔性（たとえば順序付けられた、制御された、非ランダムなど）、適度の平均直径を有するポアの多孔性などを含み得る。このように、３つの付加製造技術を用いることで、効率的な大量輸送および機械的強度のための最適な形状の部品および製品を工学的に設計することができる。

【００９２】

ある手法に従うと、ステップ２２２は、ガラス形成ＤＩＷインク２０２をノズル２０８を介して押し出して、フィラメント２１２を基板２１０に単層で積層することを含む。

【００９３】

方法２００のステップ２２４は、ガラス形成ＤＩＷインク２０２の層の上に層を形成してＬＤＦ２１４を形成することを含む。図３Ａは、基板上に押し出されたコロイドシリカインクの画像である。

【００９４】

ＬＤＦ２１４を複数のステップで処理して、ＬＤＦ２１４を熱処理されたガラスフォーム２１６に転化してもよい。

【００９５】

必要に応じて、乾燥の前または後のいずれかに、ＬＤＦ２１４を付加的に処理してその部分の組成をさらに変えてもよい。いくつかの手法では、付加的な処理は、拡散、浸出、エッチングなどを含み得る。他の手法では、付加的な処理は、印刷されたフォームの特徴を変更するために光、音、振動を用いること、またはそれらを組み合わせることを含み得る。さらに他の手法では、熱処理によってＬＤＦの気孔を閉じる前の化学処理によって、結果として生じるガラスフォームの光学品質を定義し得る。

【００９６】

ステップ２２６において、ＬＤＦの乾燥、焼成（すなわち、高温での残りの溶媒／有機物の除去）などを行い得る。乾燥中に、溶剤／溶媒相を除去し得る。ＬＤＦ２１４を、ＬＤＦ２１４が印刷された基板２１０から離し得る。いくつかの手法では、乾燥ステップ２２６は、溶媒の沸点より低い温度で数時間から数週間放置することを含み得る。発明の概念のある局面において、処理ステップ２２６は、残りのおよび／または吸着された水／溶媒相ならびに有機物を除去する低温処理ステップ（すなわち、バーンアウト）を含み得る。いくつかの手法では、バーンアウトステップは、２５０～６００℃で０．５～２４時間放置することを含み得る。

【００９７】

いくつかの手法において、処理ステップ２２６は、表面を化学的に転化させる（たとえば、自由表面ヒドロキシルから無水シロキサンへ転化する）ために代替的なガス雰囲気下でＬＤＦ２１４を加熱することを含み得る。いくつかの手法では、処理ステップ２２６は、酸化性ガス雰囲気（たとえば、$O_2$ガス）下でのＬＤＦ２１４の加熱を含み得る。他の手法では、処理ステップ２２６は、還元性ガス雰囲気（たとえば、$H_2$ガス）下でのＬＤＦ

２１４の加熱を含み得る。さらに他の手法では、処理ステップ２２６は、非反応性ガス雰囲気（たとえば、Ａｒ、Ｈｅ）下でのＬＤＦ２１４の加熱を含み得る。さらに他の手法では、処理ステップ２２６は、反応性ガス雰囲気（たとえば、$N_2$、$Cl_2$）下でのＬＤＦ２１４の加熱を含み得る。さらに他の手法では、処理ステップ２２６は、真空状態でのＬＤＦ２１４の加熱を含み得る。

【００９８】

いくつかの手法において、処理ステップ２２６は、一軸圧力または均衡圧力を用いてＬＤＦ２１４の部分を圧縮して（すなわち、気孔を減少させて）圧縮フォームを得ることも含み得る。いくつかの手法において、処理ステップ２２６は、真空状態でＬＤＦ２１４の部分を圧縮する（すなわち、気孔を減少させる）ことも含み得る。

【００９９】

図３Ｂは、乾燥させたＬＤＦの画像である。

ある手法に従うと、方法は、図２Ａのステップ２２８に示すように、乾燥させたＬＤＦ２１４を熱処理して残りの気孔を閉じ、圧密された透明のガラス部分を形成することを含む。いくつかの手法では、ＬＤＦの密集フォームを熱処理し得る。

【０１００】

熱処理ステップ２２８は、高温でＬＤＦ２１４（すなわち、無機ガラス形成種）を完全に固体ガラス圧密フォーム２１６に高密度化させる焼結を含み得る。いくつかの手法では、ＬＤＦの焼結は、５００～１６００℃で数分～数時間放置することを含み得る。焼結温度は、ＬＤＦの材料組成、初期の無機配合および気孔によって決まる。いくつかの手法では、ＬＤＦの焼結は、印加された圧力の同時使用を含み得る。いくつかの手法では、熱処理ステップ２２８は、異なる大気条件下で行なわれ得る。他の手法では、熱処理ステップ２２８は、真空状態で行なわれ得る。

【０１０１】

いくつかの手法において、熱処理されたガラスフォーム２１６は、モノリスガラス構造物であり得る。図３Ｃは、図３Ｂに示すＬＤＦの熱処理後のモノリスガラス構造物を示す画像である。いくつかの手法において、結果として生じるガラス圧密フォーム２１６は、ＤＩＷ印刷（ステップ２２２、２２４）の間に与えられたであろうインク２０２の特徴を維持可能である。

【０１０２】

ある手法において、ガラス圧密フォーム２１６は、ガラスフォーム２１６の１つの表面に沿ったスパイラル形状、アーチ状および／または直線状の稜線を含むＬＤＦ２１４の物理的特徴を有し得る。

【０１０３】

ある手法において、後処理ステップ２３０で、ガラスフォーム２１６は、たとえば、研削および／または研磨などの技術によって最終的に研磨された光学部品フォーム２１８の望ましい模様および／または表面仕上げを得るために後処理され得る。ある手法において、研磨された光学部品２１８は、３Ｄ印刷および熱処理によって研磨された形成物であり、ＬＤＦ２１４の特性が維持され、研磨によって除去されることはない。ある手法において、研磨された光学部品２１８は、研磨されたモノリスガラス構造物である。

【０１０４】

いくつかの手法では、ガラスフォーム２１６はボルトガラスとして処理可能であり、そのため、従来より周知の技術による印刷処理のどのような形跡も除去可能である。他の手法では、ガラスフォーム２１６は後処理の後でさえ、本明細書で説明された印刷プロセスによってのみ達成可能な特徴を保持する。

【０１０５】

ある手法に従うと、ガラス製品における傾斜および／または分布パターンを形成する方法２５０の模式図が図２Ｂに示されている。他の手法において、方法は、いかなる軸に対しても対称でないような組成変化（たとえば、傾斜、パターンなど）を形成し得、たとえば、パターンは構造物の周囲で径方向に変化し得る（たとえば、パターンは完全な３Ｄ構造

物として形成され得る）が、これに限定されるわけではない。
【０１０６】
ある手法において、方法によって、屈折率分布形（ＧＲＩＮ）ガラスが形成され得る。ＧＲＩＮガラスの印刷は、ＬＤＦの形成物の特徴が空間充填、高縦横比、およびスパニングで示されるような好ましい弾性率／粘性につながる、気孔を含まないモノリスの印刷を含む。加えて、この方法は、傾斜を形成するために求められる２種類のＤＩＷインクのレオロジーを一致させることを含み得る。発明の概念のある局面において、フィラメントの基板上への押し出し前に混合することによって、たとえば、２、３、４種類のインクを混合し得る。
【０１０７】
ある手法に従うと、ＤＩＷ印刷中にステップ２３２、２３４の間に、フィラメント組成物２１３は、所望の場所においてＬＤＦ２１４内に望ましい組成変化を導入するために別々の流れの流量を調節することによって、印刷中に調整可能である。
【０１０８】
いくつかの手法において、異なるインク２０３、２０４を別々に導入してＬＤＦ２１５を作成し得る。図４Ａの側面図に模式的に示すように、ある手法では、３Ｄ印刷による形成物の物理的特徴を有するモノリスガラス構造物４００（図２ＢのＬＤＦ２１５）は、モノリスガラス構造物４００の軸方向に沿ってモノリスガラス構造物４００の耐火指数の傾斜を含み得る。軸４０８方向は、積層物の平面４１０に垂直である。
【０１０９】
再び図２Ｂを参照すると、ステップ２３４において、ガラス構造物は、第１のガラス形成インク２０３が第２のガラス形成インク２０４の押し出しに続いて押し出され得るＬＤＦ（図２Ｂでは、ＬＤＦ２１５）として形成される。図４Ａに示す結果として生じるガラス構造物４００は、それぞれ第１のガラス形成インク２０３および第２のガラス形成インク２０４から形成される第１のガラス４０３および第２のガラス４０４を有する。
【０１１０】
いくつかの手法において、処理ステップ２３６は、一軸圧力または均衡圧力を用いてＬＤＦ２１５の部分を圧縮して（すなわち、気孔を減少させて）圧縮フォームを得ることも含み得る。いくつかの手法において、処理ステップ２３６は、真空下でＬＤＦ２１５の部分を圧縮する（すなわち、気孔を減少させる）ことも含み得る。
【０１１１】
さらに、図４Ａの結果として生じるガラス構造物４００は、ガラス形成材料から形成される第１のガラス４０３と、当該ガラス形成材料の組成とは異なる組成を有する第２のガラス形成材料から形成される第２のガラス４０４との間に界面４０６を含み得る。いくつかの手法では、第２のガラス形成材料は界面を横切って第１のガラス形成材料に移動できないため、第１のガラス４０３が第２のガラス４０４に混合されることはなく、その逆の場合も同様である。
【０１１２】
ある手法において、界面４０６は実質的にモノリスガラス構造物４００の積層物の平面４１０に沿って向けられ得るため、モノリスガラス構造物が、界面に直接隣接して異なる組成を有する二つの部分、すなわち、第１のガラス４０３および第２のガラス４０４に分けられる。
【０１１３】
図５Ａ～図５Ｄに示すように、２種類の異なるインク、すなわち、シリカおよび２０ｎｍ金ナノ粒子を有するシリカを用いて、最終的な熱処理された構造物の材料特性を変化させた。図５Ａおよび図５Ｂは、最終的な熱処理された構造物の吸光における軸方向段差の形成を示す図である。図５Ａに示すように、ＬＤＦには、ＬＤＦの一部分（図５ＡにおけるＬＤＦの底部）を形成するために第１のインクシリカが使用された配座変化が形成され、その後インクは、第２のインク、すなわち、シリカ／金ナノ粒子インク（図５ＡのＬＤＦの上部）に切り替えられた。その後、熱処理における焼結によってＬＤＦはガラスに圧密

される（図２Ｂのステップ２３８）。軸方向に沿って吸光度に傾斜を有する、結果として生じるモノリスガラス構造物が図５Ｂに示されており、ガラスのシリカ／金ナノ粒子部分は図５Ｂでは上部である。

【０１１４】

発明の概念のある局面において、モノリスガラス構造物２１７の物理的特徴は、第１のガラス形成材料と第２のガラス形成材料との間の界面が均一になるような２つ以上のガラス形成材料を含む傾斜である。図５Ａに示すように、上部のガラス形成材料（シリカ／金ナノ粒子）と下部の材料（シリカ）との間に界面が存在する。さらに、第１のガラス形成材料（シリカ）の第２のガラス形成材料（シリカ／金ナノ粒子）への移動はなく、反対に、第２のガラス形成材料（シリカ／金ナノ粒子）から第１のガラス形成材料（シリカ）への移動もない。

【０１１５】

光学ガラスを３Ｄ印刷する従来技術の方法では、本明細書で説明する発明の概念の局面を実現することはできなかった。なぜなら、従来技術の方法では、３Ｄ印刷中に熱傾斜を制御することが困難であり、フィラメント間に均一でない界面が発生し、および／または、素地もしくはＬＤＦ内に複数の材料を含有させる能力に欠けているからである。

【０１１６】

他の手法では、ノズル２０８の先端付近の混合パドル２０６を用いた積極的な混合によって異なるインク２０３、２０４からのインクの流れを調和させて混合することによって、滑らかな組成変化が形成される。図４Ｂの上面図に模式的に示すように、ある手法では、３Ｄ印刷による形成物の物理的特徴を有するモノリスガラス構造物４２０（図２ＢのＬＤＦ２１５）は、屈折率の傾斜、またはモノリスガラス構造物４２０の径方向に沿った吸光度などの別の材料特性を備え得る。径４１２方向は、任意の方向における積層物の平面４１０に沿っている。図２Ｂを再び参照すると、ガラス構造物は、図２Ｂの２種類のインク２０３、２０４が調和して調合されたインクの流れである屈折率の径方向段差におけるＬＤＦ（図２ＢのＬＤＦ２１５）として形成される。図４Ｂの結果として生じるガラス構造物４２０は、それぞれ第１のガラス形成材料２０３および第２のガラス形成材料２０４から形成される第１のガラス４１４および第２のガラス４１３を有する。

【０１１７】

さらに、図４Ｂの結果として生じるガラス構造物４２０は、ガラス形成材料で形成される第１のガラス４１４と当該ガラス形成材料の組成とは異なる組成を有する第２のガラス形成材料から形成される第２のガラス４１３との間に界面４１６を備える。いくつかの手法では、第２のガラス形成材料は界面を横切って第１のガラス形成材料に移動できないため、第１のガラス４０３が第２のガラス４０４に混合されることはなく、その逆の場合も同様である。

【０１１８】

ある手法において、界面４１６は実質的にモノリスガラス構造物４２０の積層物の平面４１０に対して垂直に向けることが可能であり、そのため、モノリスガラス構造物４２０は界面４１６に直接隣接して異なる組成を有する２つの部分、すなわち、第１のガラス４１４と第２のガラス４１３とに分けられる。

【０１１９】

ある手法に従うと、２種類の異なるインクを使用して、最終的な熱処理された構造物の吸光度の径方向段差の材料特性をもたらすＬＤＦに配座変化を印刷可能である。図５Ｃ～図５Ｄに示すように、シリカの第１のインクとシリカ／金ナノ粒子の第２のインクとを使用して、２種類のインクが調和して調合されたインクの流れである吸光度の径方向段差を印刷可能である。図５Ｃは、ＬＤＦの中心にシリカ／金ナノ粒子インクおよび、ＬＤＦの外側部分にシリカインクを有するＬＤＦフォームを示す図である。径方向に沿って吸光度に傾斜を有する、結果として生じるモノリスガラス構造物を図５Ｄに示す。

【０１２０】

組成変化は軸方向および／または径方向傾斜（拡散技術によって得られる傾斜など）に限

られるわけではなく、ＬＤＦにおいて任意のプロファイルを生成するように形成可能である。

【０１２１】

ＬＤＦ２１５における組成変化によって、形成されたガラス２１７内の材料特性が変わり得る。ＬＤＦ２１５における組成変化によって影響を受けることのある材料特性の例については先に詳しく述べた。これらの例は、吸光率、伝搬率、屈折率、分散性、散乱性、導電率、熱伝導率、熱膨張率、利得係数、ガラス転移点（Ｔｇ）、融点、光電子放出、蛍光発光、化学反応性（たとえば、エッチング速度）、濃度／多孔性を含み得るが、これらに限定されるわけではない。

【０１２２】

図２Ｂに示すように、ステップ２３２、２３４におけるＤＩＷ印刷は、発明の概念のある局面に係るＬＤＦ２１５の形成を含み得る。ＬＤＦは、基板２１０上の単層として、ＤＩＷ印刷の第１のステップ２３２で始まる。ＤＩＷ印刷がステップ２３４で継続されると、所望のＬＤＦ２１５（すなわち、素地）が形成されるまでＬＤＦ２１５は１層ずつ形成され得る。

【０１２３】

いくつかの手法において、単一組成を有するＬＤＦの形成（方法２００）、または複数組成（たとえば、傾斜）を有するＬＤＦの形成（方法２５０）は、熱溶解積層法（ＦＤＭ）を含み得る。ＦＤＭでは、ＤＩＷのインク混合物に類似した混合パドルと組み合わされた複数の材料の複合混合物であり得る熱可塑性フィラメントが使用される（図２Ｂのステップ２３２－２３４を参照）。それぞれ図２Ａおよび図２Ｂにおけるステップ２２２－２２４またはステップ２３２－２３４に示すように、結果として生じるフィラメントは、加熱されたノズルを通って押し出されて基板上にＬＤＦを形成し得る。約１５０℃～２００℃の範囲の温度で加熱されたノズルは、特に押し出しのためにフィラメントを加熱する。いくつかの手法では、犠牲支持材料が第２のノズルによって押し出されて、混合ノズルによって押し出されたガラス形成材料を支持する。いくつかの手法では、押し出されたフィラメントおよび／または支持材料のポリマーは、ＬＤＦの形成後に除去可能である。

【０１２４】

各種手法において、ＬＤＦは複雑な形状で形成可能であり、たとえば、円錐形状、螺旋形状、円柱形状などでもよいが、これらに限定されるわけではない。

【０１２５】

ＬＤＦ２１５を複数のステップで処理して、ＬＤＦ２１５を圧密させてガラスフォーム２１７に転化してもよい。

【０１２６】

図２Ａの方法２００のステップ２２６について説明したように、形成されたＬＤＦ２１５を乾燥させる、および／または、ＬＤＦ２１５に付加的な処理を行なうことが可能である。

【０１２７】

図２Ｂを再び参照して、一実施形態によると、方法２５０のステップ２３８は、乾燥させたＬＤＦ２１５を熱処理して残りの気孔を閉じ、圧密させた透明のガラス部分を形成することを含む。結果として生じるガラス圧密フォーム２１７は、ＤＩＷ印刷（ステップ２３２、２３４）の間に与えられたであろう組成変化を維持する。

【０１２８】

ある手法において、ガラス圧密フォーム２１７は、ガラスフォーム２１７の一表面に沿った螺旋形状、アーチ形状、および／または直線状の稜線を含むＬＤＦ２１５の物理的特徴を有し得る。

【０１２９】

ある手法に従うと、後処理ステップ２４０において、たとえば、ガラスフォーム２１７をさらに処理して、研削および／または研磨などの手法によって最終的な研磨された光学部品２２０の所望の図形および／または表面仕上げを実現可能である。発明の概念のある局

面において、研磨された光学部品２２０は３Ｄ印刷および熱処理によって研磨された形成物であり、ＬＤＦ２１５の特性が保たれており、研磨によって除去されていない。発明の概念のある局面において、研磨された光学部品２２０は研磨されたモノリスガラス構造物である。

【０１３０】

本明細書で説明される各種手法は、リン酸塩系ガラス、ホウ酸塩ガラス、酸化ゲルマニウムガラス、フッ化物ガラス、アルミノ珪酸ガラス、およびカルコゲナイドガラスなどのシリカ系ガラスに加えて、さまざまな（主に）アモルファス無機ガラス材料にも適用可能である。

【０１３１】

工学的に設計された供給原料

発明の概念のある局面は、組成が異なりかつ材料特性が異なるガラスを付加製造を用いて製造することを可能にし得る供給原料を作製するためのプロセスを説明する。たとえば、インクは押出成形ベースのＡＭプロセスのためのガラス形成材料を含み得る、樹脂は光硬化性ＡＭプロセスのためのガラス形成材料を含み得る、粉末は選択的レーザー溶融ＡＭプロセスのためのガラス形成材料を含み得る、といったことである。供給原料は、ガラスを形成する供給原料のサイズおよび化学組成（ならびに化学物質分布）を調整することで特定のＡＭプロセスの要求を満たすだけでなく所望のガラス組成および特性を与えることができるように、工学的に設計される。液体化学物質前駆体または前駆体の混合物、たとえば金属有機物質またはシランを、調整した反応条件で一緒に反応させることにより、所定のサイズおよび各種形状因子の粒子または長鎖を、ゾルゲル化学による一連の反応ステップを実行することで、形成することができる。

【０１３２】

図１１は、ガラスの付加製造のための工学的に設計された供給原料についての本明細書に記載の手法のさまざまな例の模式図である。

【０１３３】

（ａ）ブレンドされた粒子。単一組成の異なる粒子のブレンド（ブレンドされた粒子）を使用することができる。図１１の部分（ａ）の模式図に示されるように、発明の概念のある局面に係る、ブレンドされた粒子からなるガラス形成供給原料は、組成が異なる粒子を別々に成長させたものを含む。たとえば、粒子は、塩基触媒ゾルゲル化学によって成長させることができる。ある手法において、組成が異なる粒子は、$SiO_2$粒子１１０２および$GeO_2$粒子１１０４を含み得る。粒子のサイズスケールは、コサーマル（co-thermal）処理中の十分な混合と、その後のＡＭプロセスの準備中のこれらの粒子の混合とを決定するであろう。いくつかの手法において、ブレンドされた粒子供給原料中の粒子の平均直径$d_1$は、約３０ｎｍから約５０ｎｍの範囲であってもよく、この平均直径は、それよりも大きくまたは小さくすることもできる。

【０１３４】

ある手法において、組成物は、ブレンドされた粒子を含むガラス形成材料を含む。このブレンドされた粒子を有する組成物は、互いに組成が異なる少なくとも２種類の粒子と、溶媒とを含み得る。この組成物は、３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、このブレンドされた粒子を含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。別の手法において、このブレンドされた粒子を含む組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、このブレンドされた粒子を含む組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセス、たとえば選択的レーザー溶融、パウダーベッドプロセスなどのための粉末であってもよい。いくつかの手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。

【０１３５】

ある手法において、ブレンドされた粒子は酸化物種を含み得る。いくつかの手法において、ブレンドされた粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$、$ZrO_2$などのうちの少なくとも１つを含み得る。ある手法において、ブレンドされた粒子は、金属ナノ粒子とともに

$SiO_2$を含み得る。いくつかの手法において、ブレンドされた粒子は、金、銀、ニッケル、銅、またはその組み合わせの金属ナノ粒子のうちの少なくとも１つとともに$SiO_2$を含み得る。ある手法において、ブレンドされた粒子は$SiO_2$－ＰｂＯ（シリカ酸化鉛）を含み得る。

【０１３６】

いくつかの手法において、ブレンドされた粒子の組成物は、３つ以上の酸化物種を含み得る。たとえば、ブレンドされた粒子の組成物は、$SiO_2$－ＮａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＢａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＰｂＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－$GeO_2$－ＰｂＯ、$SiO_2$－$GeO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－ＮａＯ－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$B_2O_3$－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$GeO_2$－$ZrO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－$ZrO_2$などを含み得る。ある手法において、各種類の粒子は、その他の種類の粒子との比較において、固有の酸化物種を有し得る。

【０１３７】

（ｂ）コアシェル粒子。図１１の部分（ｂ）の模式図に示されるように、供給原料はコアシェル粒子を含み得る。コアシェル粒子は、最初に分子前駆体からコア粒子を成長させ、続いてその後の反応により、コア粒子の表面上のシェルまたはコーティングを成長させることにより、形成することができる。部分（ｂ）に示されるある手法において、$SiO_2$コア粒子１１０６は、$SiO_2$コア粒子１１０６の表面上に形成された$TiO_2$シェル１１０８を有し得る。ある手法において、シェルは、粒子の周囲に分散するアイランドであってもよい。別の手法において、シェルは、完全に形成された連続層であってもよい。いくつかの手法において、コア粒子１１０６の平均直径$d_2$は、約２５ｎｍ～約２００ｎｍの範囲であってもよく、平均直径はそれよりも大きくまたは小さくすることもできる。いくつかの手法において、シェル１１０８の平均厚さ$th_1$は、約２ｎｍから約４ｎｍの範囲であってもよく、それよりも大きくまたは小さくすることもできる。

【０１３８】

ある手法において、コアシェル粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$などを含み得る。ある手法において、コアシェル粒子は、金属ナノ粒子とともに$SiO_2$を含み得る。いくつかの手法において、コアシェル粒子は、金、銀、ニッケル、銅、またはその組み合わせの金属ナノ粒子のうちの少なくとも１つとともに$SiO_2$を含み得る。ある手法において、コアシェル粒子は、$SiO_2$－ＰｂＯ（シリカ酸化鉛）を含み得る。

【０１３９】

いくつかの手法において、コアシェル粒子の組成物は、３つ以上の酸化物種を含み得る。たとえば、コアシェル粒子の組成物は、$SiO_2$－ＮａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＢａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＰｂＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－$GeO_2$－ＰｂＯ、$SiO_2$－$GeO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－ＮａＯ－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$B_2O_3$－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$GeO_2$－$ZrO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－$ZrO_2$などを含み得る。

【０１４０】

ある手法において、組成物は、コアシェル粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含む。ある手法において、コアシェル粒子の組成物は３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、コアシェル粒子を含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。別の手法において、このコアシェル粒子を含む組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、このコアシェル粒子を含む組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセス、たとえば選択的レーザー溶融、パウダーベッドプロセスなどのための粉末であってもよい。ある手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。

【０１４１】

ある手法において、ＡＭプロセスのための組成物はガラス形成材料を含み、この組成物は３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。ある手法において、この組成物は、ガラス形成材料と溶媒とを含み得る。

【０１４２】
（ｃ）混合された粒子。図１１の部分（ｃ）に示されるように、供給原料は混合された粒子を含み得る。各種手法において、混合された粒子は、分子前駆体の混合物から、同一粒子内の異なる化学種の混合物を実現するように調整された化学作用を用いて、ともに成長させた粒子である。ある手法において、部分（ｃ）に示されるように、粒子１１１０は、Ｏ、ＳｉおよびＴｉからなる混合物１１１２を含み得る（混合物１１１２は、粒子１１１０の一部の拡大図で示される）。各種手法において、粒子１１１０の平均直径ｄ４は、約１００ｎｍから約４００ｎｍの範囲であってもよく、この平均直径はこれよりも大きくまたは小さくすることもできる。
【０１４３】
ある手法において、ガラス形成供給原料は、ともに成長させた粒子の小さなクラスターの形成の内部の混合物（混合物１１１２の拡大図に示される）を含み得るものであり、このクラスターは粒子を形成しなくてもよい。ある手法において、混合された供給原料は、粒子のクラスター、たとえば異なる化学種を含む粒子からなるオキソクラスター、オリゴマーベースのクラスター、小型構造物、凝集物などを含み得る。いくつかの手法において、小型クラスター、凝集物、オキソクラスターなどの平均直径は、約１００ｎｍから約４００ｎｍの範囲であってもよく、これよりも大きくまたは小さくすることもできる。
【０１４４】
ある手法において、混合された粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$、$ZrO_2$などを含み得る。ある手法において、混合された粒子は、金属ナノ粒子とともに$SiO_2$を含み得る。いくつかの手法において、混合された粒子は、金、銀、ニッケル、銅、またはその組み合わせの金属ナノ粒子のうちの少なくとも１つとともに$SiO_2$を含み得る。ある手法において、混合された粒子は、$SiO_2$－ＰｂＯ（シリカ酸化鉛）を含み得る。
【０１４５】
いくつかの手法において、混合された粒子の組成物は、３つ以上の酸化物種を含み得る。たとえば、混合された粒子の組成物は、$SiO_2$－ＮａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＢａＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－ＰｂＯ－$TiO_2$、$SiO_2$－$GeO_2$－ＰｂＯ、$SiO_2$－$GeO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－ＮａＯ－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$B_2O_3$－$Al_2O_3$、$SiO_2$－$ZrO_2$－$TiO_2$、$SiO_2$－$GeO_2$－$ZrO_2$－$TiO_2$などを含み得る。
【０１４６】
いくつかの手法において、ＡＭプロセスのための組成物は、混合された粒子を含むガラス形成材料を含む。ある手法において、混合された粒子は、少なくとも２つの異なる化学種を含む粒子のクラスターであると定義することができる。ある手法において、この組成物は、少なくとも１種の酸化物種と少なくとも１種の金属ナノ粒子とを有する粒子のクラスターを含む。
【０１４７】
ある手法において、混合された粒子を含む組成物は、３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、この混合された粒子を含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。別の手法において、この混合された粒子を含む組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、この混合された粒子を含む組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセス、たとえば選択的レーザー溶融、パウダーベッドプロセスなどのための粉末であってもよい。ある手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。ある手法において、この組成物は、ガラス形成材料と溶媒とを含み得る。
【０１４８】
（ｄ）無機ポリマー。図１１の部分（ｄ）に示されるように、供給原料は無機ポリマーを含み得る。ある手法において、分子前駆体の混合物から、酸触媒ゾルゲル化学によってポリマーをともに成長させると、粒子ではなく長い分子鎖の中において、密接した化学種の混合物が得られる。部分（ｄ）に示されるように、ポリマーの長い分子鎖１１１４は、密

接した化学種の混合物１１１６を有し得る。混合物１１１６の拡大図は、さまざまな化学種は、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｏ、－ＯＨまたはＯＲ基を有する種を含み得ることを示している。列挙されている化学種は、単なる例示であって、決して限定を意図するものではない。

【０１４９】

ある手法において、組成物は、無機ポリマーを有するガラス形成材料を含み得る。ある手法において、無機ポリマーは線形ポリマーであってもよい。別の手法において、無機ポリマーは分岐ポリマーであってもよい。さらに他の手法において、無機ポリマーは線形ポリマーと分岐ポリマーとの組み合わせであってもよい。ある手法において、ガラス形成材料は低分子量の無機ポリマーを含み得る、たとえば、ガラス形成材料は無機オリゴマーを含み得る。オリゴマーを得た手法において、ポリマー鎖の長さは、その物理的特性がポリマー鎖の長さによって決まる、少数の繰り返し単位を含み得る。ある手法において、無機オリゴマーは線形オリゴマーであってもよい。ある手法において、無機オリゴマーは分岐オリゴマーであてもよい。さらに他の手法において、無機オリゴマーは線形オリゴマーと分岐オリゴマーとの組み合わせであってもよい。

【０１５０】

ある手法において、無機ポリマーを有するガラス形成材料を含む組成物は、３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、無機ポリマーを含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。限定を意図するわけではないが、たとえば、ポリマータイプのガラス形成材料は、押出成形に適した粘度を有するものであってもよい。別の手法において、無機ポリマーを含むガラス形成材料を有する組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、無機ポリマーを含むガラス形成材料を有する組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセスのための粉末であってもよい。各種手法において、無機ポリマーを含む組成物から形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。ある手法において、無機ポリマーを有するガラス形成材料を含む組成物は、溶媒を含み得る。

【０１５１】

（ｅ）層状シェル粒子。図１１の部分（ｅ）に示されるように、ガラスを形成する供給原料は、層状シェル粒子、たとえばオニオンの層のように層状にされたシェル粒子を含み得る。各種手法において、層状シェル粒子は、部分（ｂ）のコアシェル粒子と同様のコア粒子とシェルとを有するが、コアシェル粒子上で繰り返された表面反応によって生成された、組成が異なる層をさらに含む。各層の厚さは所望の仕様に従って調整されてもよい。いくつかの手法において、シェルの各層の厚さは、約２ｎｍ～約１０ｎｍの範囲であってもよいが、この厚さはそれよりも大きくまたは小さくすることもできる。いくつかの手法において、シェルの複数の層の全体の厚さは、約４ｎｍ～約５０ｎｍの範囲であってもよいが、この厚さはそれよりも大きくまたは小さくすることもできる。

【０１５２】

部分（ｅ）に示されるように、層状シェル粒子の一例１１１８は、$SiO_2$コア粒子１１２０と、組成が異なるいくつかの層とを含み得るものであり、これらの層は、２つの$GeO_2$層１１２２と、それと交互にされた２つの$TiO_2$層１１２４と、最後の$SiO_2$シェル層１１２６とを含む。ある手法において、層状シェル粒子は、コア粒子の上に少なくとも２つのシェル層を含み、この少なくとも２つのシェル層のそれぞれのシェル層は異なる組成を有する。いくつかの手法において、コア粒子の上のシェル層は、たとえば組成１－組成２－組成１－組成２などのように、交互の組成を有する。

【０１５３】

ある手法において、層状シェル粒子は、$SiO_2$、$GeO_2$、$TiO_2$などを含み得る。ある手法において、層状シェル粒子は、金属ナノ粒子とともに$SiO_2$を含み得る。いくつかの手法において、層状シェル粒子は、金、銀、ニッケル、銅、またはその組み合わせの金属ナノ粒子のうちの少なくとも１つとともに$SiO_2$を含み得る。ある手法において、層状シェル粒子は$SiO_2$－ＰｂＯ（シリカ酸化鉛）を含み得る。

【０１５４】

いくつかの手法において、層状シェル粒子の組成物は、３つ以上の酸化物種を含み得る。たとえば、層状シェル粒子の組成物は、$SiO_2-NaO-TiO_2$、$SiO_2-BaO-TiO_2$、$SiO_2-PbO-TiO_2$、$SiO_2-GeO_2-PbO$、$SiO_2-GeO_2-TiO_2$、$SiO_2-NaO-Al_2O_3$、$SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$、$SiO_2-GeO_2-ZrO_2$などを含み得る。

【０１５５】

ある手法において、コアシェル粒子を有する組成物は、層状シェル粒子を含み得るものであり、この層状シェル粒子のうちの各層状シェル粒子は、コア粒子の上に少なくとも２つのシェル層を含む。ある手法において、シェル層は互いに異なる組成を有する。

【０１５６】

ある手法において、組成物は、層状シェル粒子を有するガラス形成材料を含む。ある手法において層状シェル粒子を含む組成物は、３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、層状シェル粒子を含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。別の手法において、層状シェル粒子を含むガラス形成材料を有する組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、層状シェル粒子を含むガラス形成材料を有する組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセスのための粉末であってもよい。ある手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。ある手法において、層状シェル粒子を有するガラス形成材料を含む組成物は、溶媒を含み得る。

【０１５７】

（ｆ）中空層状シェル粒子。図１１の部分（ｆ）に示されるように、ガラスを形成する供給原料は、中空層状シェル粒子を含み得る。ある手法において、部分（ｅ）に示される層状シェル粒子の、元のコアの全体または一部が、後のゾルゲル化学による種の積層の前に取り除かれてもよい。ある手法において、中空層状シェル粒子は、組成の中央ドメインサイズを制限する、相分離を防止する、またはこれらの組み合わせを実現することができる。

【０１５８】

部分（ｆ）に示されるように、ある手法において、中空層状シェル粒子１１３２は、中空のコア領域１１３０と、部分（ｅ）の層状粒子１１１８について説明したのと同様のフォーマットの層とを有する。

【０１５９】

ある手法において、組成物は、中空コアを有する層状シェル粒子を含むコアシェル粒子を有するガラス形成材料を含む。ある手法において、中空コアを有する層状シェル粒子を含む組成物は、３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。ある手法において、中空コアを有する層状シェル粒子を含む組成物は、押出成形ベースのＡＭプロセスのためのインクであってもよい。別の手法において、中空コアを有する層状シェル粒子を含むガラス形成材料を有する組成物は、光ベースのＡＭプロセスのための樹脂であってもよい。さらに他の手法において、中空コアを有する層状シェル粒子を含むガラス形成材料を有する組成物は、レーザーアシスト溶融ＡＭプロセスのための粉末であってもよい。ある手法において、形成された３Ｄ構造は自立型であってもよい。ある手法において、中空コアを有する層状シェル粒子を有するガラス形成材料を含む組成物は、溶媒を含み得る。

【０１６０】

（ｇ）組み合わせまたはハイブリッド粒子。各種手法において、部分（ａ）～（ｆ）について説明した供給原料の粒子を組み合わせて、ハイブリッドおよび／または組み合わせ粒子を形成してもよい。たとえば、部分（ｇ）に示されるように、組み合わせ粒子１１４０は、部分（ｂ）に示されるコアシェル粒子と、部分（ｃ）に示される混合粒子であるコア粒子１１３４とを組み合わせたものであってもよい。図示のように、コア粒子１１３４は、拡大図に示される混合粒子１１３６を含み得るものであり、コア粒子は$GeO_2$シェル１１３８を有し得る。これらの手法は、単なる例示であって、決して限定を意図するものではない。

【０１６１】
各種手法において、組成物は、複数の組み合わせ粒子を含むガラス形成材料と、溶媒とを含み得る。いくつかの手法において、この組成物は、自立している３Ｄ構造を形成するように構成されてもよい。
【０１６２】
各種手法において、ガラスを形成する供給原料は、本明細書に記載の特徴としての、シェル、混合コア、層状シェル、中空コアを有する層状シェル粒子、および無機ポリマーの、少なくとも２つの特徴を有する組み合わせ粒子を含み得る。
【０１６３】
図１２は、発明の概念のある局面に係る、ガラス構造物の形成をもたらすＡＭ技術のための供給原料を工学的に設計するプロセスの模式図である。供給原料$SiO_2$－$TiO_2$粒子を成長させるプロセス１２００がステップ１２０２および１２０４に示されており、それによって$SiO_2$粒子を形成する。ある手法において、供給原料を調製するプロセスは、当業者が一般に理解するであろうＳｔｏｂｅｒゾル合成プロセスを含む。ステップ１２０６ａは、$TiO_2$シェルを$SiO_2$粒子に追加することで、ＡＭ処理のための供給原料である$SiO_2$－$TiO_2$コアシェル粒子を作製することを含む。ステップ１２０６ａは、$TiO_2$シェルを$SiO_2$粒子に追加することにより、ＡＭプロセスのための$SiO_2$－$TiO_2$コアシェル粒子の供給原料を作製する。画像１２０６ｂは、$SiO_2$－$TiO_2$コアシェル粒子の懸濁液を示す。
【０１６４】
図１２のプロセス１２２０は、発明の概念のある局面に従い、工学的に設計された供給原料を用いてガラス構造物を形成するための、可能ないくつかのステップを示す。示されている、ステップ１２０６の$SiO_2$－$TiO_2$コアシェル粒子は、印刷に使用できる工学的に設計されたいくつかの供給原料１２１２のうちの１つであってもよい。決して限定を意図するわけではないが、工学的に設計された他の２つの供給原料１２１２として、ブレンドされた粒子１２０８および／または混合粒子１２１０を印刷に使用することができる。１２１０の拡大図は、混合粒子に含まれ得る異なる化学組成を示す。
【０１６５】
発明の概念の各種局面において、工学的に設計されたガラス形成供給原料をＡＭ技術とともに使用することにより、印刷されたガラスを形成することができる。
【０１６６】
いくつかの手法において、使用する、工学的に設計された供給原料の種類は、印刷のための所望の長さスケールに依存し得る。ある手法において、ブレンド粒子供給原料は、１０μｍというより大きな長さスケールに望ましいであろう。別の手法において、混合粒子供給原料は、１ｎｍというより短い長さスケールに望ましいであろう。これらの手法は例として挙げているだけであって、決して限定を意図するものではない。
【０１６７】
供給原料の特性を調整することで、ＡＭによる供給原料の処理に不可欠な要素を最適化してもよい。いくつかの手法において、これらの特性は、粒子の球形度および凝集度を含み、これらは、粉末としての粒子または溶媒もしくは樹脂に懸濁させた粒子の流動性に影響を与える可能性がある。いくつかの手法において、これらの特性は、溶媒に対する供給原料材料の適合性を含む。いくつかの手法において、これらの特性は、供給原料材料の、その他の供給原料材料に対する相対混和性を含む。
【０１６８】
さらに、供給原料を調整することにより、ガラスを形成するための供給原料から形成された素地（ＡＭ技術により製造されたもの）のさらに他の処理を最適化してもよい。いくつかの手法において、供給原料内の粒子の特性は、ガラスを形成するためのさらに他の処理中の焼結温度に影響を与える可能性がある。いくつかの手法において、供給原料内の粒子の特性は、パッキング密度およびボイドサイズを含み、これらは、透明でひび割れのないガラスを実現する可能性に影響を与える場合がある。

【０１６９】
加えて、本明細書に記載の粒子供給原料は、長さスケールを、異なる種の各々の分布との比較で、所望の仕様になるように調整することで、供給原料の材料の予め定められた均一性／均質性を可能にするとともに、熱処理中に種が相分離および結晶化する傾向を減じることを可能にする。
【０１７０】
各種手法において、ガラスを形成する供給原料からインクを調製する方法は、シングルポット溶媒交換、サイズ選択的沈殿、インクろ過などを含み得る。
【０１７１】
いくつかの手法において、本明細書に記載の方法によって形成されたガラスは、希土類ドーパントを含み得る。いくつかの手法において、形成されたガラスは、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｃｅ、Ｅｒ、Ｈｏ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｅｕ、Ｙその他およびその組み合わせ等のドーパントを有するＰ$_2$Ｏ$_5$系ガラスを含み得る。いくつかの手法において、ガラスは、Ｎｄ、Ｙｂ、Ｃｅ、Ｅｒ、Ｈｏ、Ｇｄ、Ｄｙ、Ｅｕ、Ｙその他およびその組み合わせ等のドーパントを有するＳｉＯ$_2$系ガラスを含み得る。
【０１７２】
いくつかの手法において、本明細書に記載の方法によって形成されたガラスは、添加剤としてＡｌ$_2$Ｏ$_3$、アルミナ等の酸化物種を含むことにより、溶解度および相安定性を改善することができる。
【０１７３】
ガラス構造物を印刷するためにインクを混ぜ合わせることは、仕様に従って部分を印刷できるようにする、混合較正法および印刷補償機構を含み得る。
【０１７４】
いくつかの手法において、ガラス構造物は、ガラスの部分が割れるのを防止する基板上に印刷されてもよい。具体例としての基板材料は、シリコーンゴム、シリコーンで処理された表面を含み、これは、紙、アルミニウム、テフロン（登録商標）、多孔基板（多孔紙等）その他を含む。
【０１７５】
いくつかの手法において、素地段階の印刷されたガラス部分は、化学処理によって処理されてもよい。たとえば、素地の化学処理は、化学結合の形成の促進、溶媒の除去の促進その他のための、ＮＨ$_3$、ＣＨ$_3$ＣＯＯＨ、ＴＥＯＳ、トリエチルアミン雰囲気その他を含み得る。
【０１７６】
いくつかの手法において、素地段階の印刷されたガラス部分は、熱処理雰囲気技術で処理されてもよい。たとえば、熱処理雰囲気技術は、空気、真空、窒素、ヘリウム、または塩素もしくはフッ素源を含む混合物（たとえばＣｌ$_2$、Ｆ$_2$、ＨＦ、フッ素化アルコキシド（たとえばＳｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$Ｆ））その他を含み得る。
【０１７７】
いくつかの手法において、素地段階の印刷されたガラス部分は、マイクロ波乾燥によって処理されてもよい。いくつかの手法において、素地段階の印刷されたガラス部分は、圧力ベースの方法で、たとえば冷間静水圧プレス、プレス、熱間静水圧プレスその他で処理されてもよい。
【０１７８】
工学的に設計された供給原料は、各種組成の多成分または単成分ガラスをさまざまな付加製造技術を用いて製造するために使用することができる。このことは、現在有効な供給原料が存在しないガラスをＡＭプロセスによって調製することを可能にするであろう。
【０１７９】
発明の概念の各種局面において、工学的に設計された供給原料は、ダイレクトインクライティング、ロボキャスティング、計算軸リソグラフィ、投影マイクロステレオリソグラフィ（またはその他のステレオリソグラフィ印刷技術）、インクジェット、電気泳動析出、

およびパウダーベッド技術、たとえば選択的レーザー溶融／焼結、バインダージェッティングその他を含む、付加製造プロセスによって、ガラスを調製するために使用することができる。発明の概念の各種側面において、工学的に設計された供給原料は、ディップコーティング、メニスカスコーティング、スピンコーティングその他等のコーティングプロセスに使用することもできる。

【０１８０】

熱処理の実施例１

印刷されたモノリスのシリカまたはシリカ－チタニア素地（直径２５ｍｍ、厚さ５ｍｍ）を１００℃のホットプレートの上に載せる。３時間後、印刷された素地を基板から離す。その後、素地を箱形炉で１００℃で１１０時間乾燥させる。その後、液体を含まない素地を１０℃／分の昇温速度で６００℃まで加熱し、１時間放置して残りの有機成分のバーンアウトを行なう。その後素地を１００℃／時間で１０００℃まで昇温させ、真空状態で１時間放置する。最後に、１５００℃に予備加熱された炉で３～１０分間当該部分を焼結する。次に、これらの部分を除去して急速に室温まで冷却する。すべての非真空処理ステップは大気中で行なわれる。

【０１８１】

熱処理の実施例２

直径が２５ｎｍのシリカまたはシリカ－チタニア粒子（直径２５ｍｍ、厚さ５ｍｍ）で構成された、印刷されたモノリスシリカ素地を３℃／時の速度で箱形炉で７５℃まで昇温させる。炉が７５℃に達すると、印刷された素地は基板から離される。その後、素地は乾燥炉で７５℃で１２０時間乾燥させられる。次に、液体を含まない素地は１℃／分の昇温速度で６００℃に加熱され、１時間その状態で放置されて、残りの有機成分のバーンアウトを行なう。最後に、この部分は１１５０℃に予備加熱された炉で１時間焼結される。その後、これらの部分は除去されて急速に室温まで冷却される。すべての非真空処理ステップは大気中で行なわれる。

【０１８２】

実験

図６Ａ～図６Ｆは、（上述のような）インクの配合物３を用いて作成された印刷部分の画像である。図６Ａ～図６Ｃは、シリカのみの組成物を用いて形成された印刷部分の画像である。図６Ａは、印刷後に形成された素地の画像である。図６Ｂは、図６Ａの素地の乾燥後の画像である。図６Ｃは、図６Ｂの乾燥された素地の圧密後の画像である。

【０１８３】

図６Ｄ～図６Ｆは、シリカ－チタニア組成物を用いて形成された印刷部分の画像である。図６Ｄは、印刷後に形成された素地の画像である。図６Ｅは、図６Ｄの素地の乾燥後の画像である。図６Ｆは、図６Ｅの乾燥された素地の圧密後の画像である。

【０１８４】

図７Ａは、結果として生じるガラスにおける、屈折率プロファイル（ｙ軸）をチタニア（$TiO_2$）濃度（ｗｔ％、ｘ軸）に対してプロットした図である。（上述のような）配合物１のインクで形成されたガラスは、プロットでダイヤモンド（◆、実線）として示されており、市販のシリカ（▲）およびシリカ－チタン酸塩ガラス（○、□）（点線）に匹敵する屈折率の変化を有する。図７Ｂは、$TiO_2$の異なる濃度ｗｔ％（２ｗｔ％、４ｗｔ％、５ｗｔ％、６ｗｔ％、８ｗｔ％、９ｗｔ％、１０ｗｔ％）における図７Ａのダイヤモンド（◆）によって示される、インク配合物から形成された、結果として生じるガラス構造物の画像である。

【０１８５】

図８は、（上述の）インクの配合物１を用いて圧密印刷された部分の形成プロセスの熱処理プロファイルをプロットした図である。熱処理プロセス中の各ステップの構造物の体積収縮率（Ｖｉｎｋ）を、構造物の画像の隣に示す。

【０１８６】

図９Ａは、必要とされる割合でプリントヘッドで２種類のインクを調和させて混合しつつ

ＬＤＦのダイレクトインクライティングを行なうことによって準備された、傾斜屈折率シリカ－チタニアガラスレンズの光学画像である。（上述の）配合物１のインクから２種類のインク、０％のチタンアルコキシドを含むインクＡと、最終的な圧密ガラスにおいて１．６ｗｔ％のＴｉＯ２を得るのに十分なチタンアルコキシドを含むインクＢとを使用した。ガラスを図８に示す熱処理プロファイルを使用して圧密し、その後、セリアパッド研磨を使用して研磨した。図９Ｂは表面を修正したインターフェログラムであり、図９Ａの画像に示す材料の大部分の内部において屈折率が変化する態様を示す図である。屈折率は中心で最も高く、そこではＴｉＯ２組成が最も高い。屈折率は縁部で最も低く、そこではＴｉＯ２組成が最も低い。中心を横切るラインアウトは、ｙ軸上で図９Ｂ（ｙ軸上のδη／（η０－１）、ｘ軸上の距離（ｍｍ））の差し込みプロットによって示されるように、中心を横切る屈折率の変化が放物線状であることを示しており、部分がレンズとして機能し得ることを示唆している。図９Ｃは、６２ｃｍの長さの焦点距離を有するレンズから３００μｍ焦点の画像である。

【０１８７】

図１０Ａは、組成変化のＬＤＦへのダイレクトインクライティングによって準備された、ドープされていないシリカガラスクラッドを有する金ドープされたシリカガラスコアで構成された複合ガラスの光学画像である。２種類のシリカインクが使用され、そのうち１つのインクは金ナノ粒子を含有していた。図１０Ｂは、光の波長の関数として吸光度をプロットした図であり、各スペクトラムはガラスを横断して示される位置に対応している。５２５ｎｍでのピークは金ナノ粒子からの吸光度に起因するものであった。図１０Ｃは、ガラス表面（ｘ軸、位置０はガラスの中心である）に沿った位置に対して５２５ｎｍ（ｙ軸）での吸光度をプロットした図である。図１０Ｃのプロットは、５２５ｎｍでの吸光度がこのガラス内で調整されたことを示す。計測されたスポットサイズは、平均して１ｍｍまでの直径スポットであった。

【０１８８】

フォームガラスの付加製造のための供給原料の実験

コアシェル粒子

ＳｉＯ２粒子を、Ｓｔｏｂｅｒプロセスにより、オルトケイ酸テトラエチル（ＴＥＯＳ）と水とアンモニア触媒とを、エタノール（ＥｔＯＨ）溶媒中で混合することで、調製した。粒子をおよそ5日かけて安定状態になるまで成長させ、動的光散乱法（ＤＬＳ）で測定したところ、図１３Ａに示されるように、平均直径は２３．６±０．７ｎｍであった。図１３Ｂの部分（ａ）および部分（ｂ）の拡大図に示されるように、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって粒径および球状形態を確認した。

【０１８９】

ＳｉＯ２－ＴｉＯ２コアシェルナノ粒子（図１３Ｃ～図１３Ｅ）については、チタン（ＩＶ）イソプロポキシド（ＴＩＰ）をエージングしたＳｉＯ２ゾルに追加し、５５℃で加熱することにより、アンモニア触媒の蒸発による反応を制御することで、ラズベリー状の粒子を得た、図１３Ａに示されるように、得られたナノ粒子について、ＤＬＳによる、１．５および５ｗｔ％のＴｉＯ２含有ナノ粒子の直径は、２５．４±０．４および３４．１±４．８ｎｍであった。

【０１９０】

図１３Ｃおよび図１３Ｄの、部分（ａ）のＴＥＭ画像および部分（ｂ）の拡大図は、それぞれ、１．５ｗｔ％および５．０ｗｔ％のＴｉＯ２含有ナノ粒子のそれぞれのナノ粒子サイズおよびラズベリー状粒子形態の発展を示す。

【０１９１】

各粒子について、粒子の概略図が、図１３Ｂの部分（ｃ）のＳｉＯ２、図１３Ｃの部分（ｃ）の１．５ｗｔ％のＴｉＯ２－ＳｉＯ２、および、図１３Ｄの部分（ｃ）の５．０ｗｔ％のＴｉＯ２－ＳｉＯ２に示されている。各模式図は、１．５および５ｗｔ％のＴｉＯ２－ＳｉＯ２ナノ粒子のＴｉＯ２コーティングの相対的拡がりを示している。

【０１９２】

図１３Ｅは、８ｗｔ％のＴｉＯ２の投入を示しており、ＳｉＯ２－ＴｉＯ２ナノ粒子はラズベリー状形態を明確に形成してはいない（部分（ａ）および拡大図（ｂ））。しかしながら、ＤＬＳ測定は、粒子が典型的には３８．８±０．５ｎｍであったことを示しており、このことは、図１３Ａに示されるように大きなＴｉＯ２シェルであることを示唆している。

【０１９３】

混合粒子およびサブ構造

図１４Ａ～図１４Ｂは、本明細書に記載の方法によって形成された混合粒子のサンプルを示す。チタニアとシリカが混合された粒子の２つのサンプル１４０２、１４０４が図１４Ａに示されており、遠心分離後、各サンプルの上澄みには個数を測定できる粒子がなく、各サンプルは、遠心分離管の底で収集されたナノ粒子のペレットを有していた。

【０１９４】

収集されたチタン－シリカ混合ナノ粒子をろ過して乾燥することで、図１４Ｂのバイアル１４０６およびバイアル１４０８の画像に示されるように粉末を形成した。

【０１９５】

発明の概念のある局面に係る、ハイブリッド混合粒子の一例が、図１５Ａ～図１５Ｃに示される。図１５Ａに示される、部分（ａ）は、部分（ｂ）に描かれているハイブリッド粒子を形成するために使用できる分子前駆体ＴＥＯＳおよびＴＩＰの例を示す。得られたハイブリッド粒子は、示されているように、明確な粒子ではなく、小さなクラスター、オキソクラスター、オリゴマーベースの粒子その他の形態であってもよい。ハイブリッド混合粒子状形態を形成するクラスターの平均直径は、１００ｎｍ～４００ｎｍの範囲であってもよい。

【０１９６】

図１５Ｂは、ＤＬＳで測定された推定平均直径が約２５０ｎｍである懸濁ハイブリッド粒子の画像である。

【０１９７】

図１５ＣはハイブリッドＴＥＭ画像であり、部分（ａ）は倍率が低く、部分（ｂ）は倍率が高い。画像に示されているクラスターは、平均直径が約１２ｎｍの小さな構造体で構成されていてもよい。この構造体の各々は、図１５Ａの模式図に示されるように異なる化学組成を含み得る。

【０１９８】

無機ポリマー

図１６Ａ～図１６Ｂは、発明の概念のある局面に従い、ガラス構造物を形成するためにＡＭ技術を使用するための供給原料として工学的に設計された無機ポリマーの一例を示す。図１６Ａは、印刷に適した無機ポリマー形成の一般的なプロセスを示し、このプロセスでは、連続して、（１）シリコンアルコキシドを酸性条件下で加水分解のための準化学量論的Ｈ２Ｏを用いて加水分解し、（２）チタンアルコキシドを追加して、一部が加水分解されたシリコンオキソポリマーにチタンを導入し、（３）さらに加水分解を行って架橋および粘度調整を促進し、（４）酸性種を中和し、（５）アルコキシドリガンドのエステル交換によりポリマーストランドを官能基化し、（６）溶媒および未反応の反応物を蒸発によって除去する。不揮発性のアルコキシドリガンドは、周囲乾燥中の収縮および／または割れを阻止し、結果として、空気対して不安定なオイルのようなインクが得られる。

【０１９９】

図１６Ｂに示される画像は、ＡＭ処理後の無機ポリマー供給原料の異なる製品を示す。部分（ａ）は、５００℃および２００℃で加熱されたＣｒＩＩＩ無機ポリマー供給原料を用いた素地を示す。部分（ｂ）は、Ａｌ無機ポリマー供給原料およびＡｌ／ＣｒＩＩＩ無機ポリマー供給原料を用いたプロセスから得られたガラス製品を示す。部分（ｃ）は、素地の焼成後のＴｉ無機ポリマー供給原料の製品を示す。

【０２００】

層状シェル粒子

図１７Ａ～図１７Ｂは、発明の概念のある局面に係る、ガラス構造物を形成するためにＡＭ技術を用いるための供給原料として工学的に設計された層状シェル粒子の一例を示す。図１７Ａは、層状シェル粒子を形成するプロセス１７００の模式図である。コア粒子１７０２は$SiO_2$ナノ粒子であり、$TiO_2$層１７０４のシェルを追加することで、コアシェル粒子１７０６を形成している。次に、Ｓｉ層１７０８およびＴｉ層１７０４を交互に続けてコアシェル粒子に追加することで、交互にされた多数の層を有する層状シェル粒子１７１０のオニオン構造が得られる。

【０２０１】

図１７Ｂは、調製のその後のステップにおける層状シェル粒子の懸濁液の一連のＳＥＭ画像である。部分（ａ）は、（図１７Ａに示される）$SiO_2$コア粒子１７０２の画像である。部分（ｂ）は、図１７Ｂに示される、$TiO_2$層１７０４の第１のシェルとともに$SiO_2$コア粒子１７０２を有する$SiO_2-TiO_2$コアシェル粒子１７０６の画像である。部分（ｃ）は、$TiO_2$層の上に追加された$SiO_2$の第２の層を有するコアシェル粒子１７０６の画像である。

【０２０２】

表１は、図１７Ｂの画像に表されている、層状シェル粒子を形成する各ステップの、ＤＬＳによって求めた平均直径の値を示す。

【０２０３】

【表１】

表１：懸濁液中の粒子のＤＬＳ値

| NPサイズ | $SiO_2$ コア | $SiO_2/TiO_2$ | $SiO_2/TiO_2/SiO_2$ |
|---|---|---|---|
| DLSによる(nm) | 62.4 ± 0.1 | 66.9 ± 0.1 | 80.9 ± 0.1 |

【０２０４】

表１に示されるように、粒子の平均直径は、$SiO_2$コア粒子に各層が追加されると増加し、追加の層を加えることで粒子サイズが成長することを示唆している。

【０２０５】

中空層状シェル粒子

図１８Ａ～図１８Ｃは、発明の概念のある局面に従う、ガラス構造物を形成するためにＡＭ技術を使用するための供給原料として工学的に設計された中空層状シェル粒子の一例を示す。図１８Ａは、中空層状シェル粒子を形成するプロセス１８００の模式図である。層状シェル粒子を形成するプロセス１７００について先に述べたように、プロセス１８００は、$TiO_2$シェル１８０４を有する$SiO_2$コア粒子１８０２から始まる。エッチング溶液、たとえばＮａＯＨを加えて、$SiO_2-TiO_2$コアシェル粒子の$SiO_2$コア１８０２を溶解させることにより、コアシェル粒子のコアの場所に中空空間１８０６を開ける。コア材料、この場合は$SiO_2$が溶解した時点で、エッチングの停止、抑制などが実施され、中空空間１８０６だけが層状シェル内に留まる。ある手法において、中空層状シェル粒子１８１０に示されるように、$TiO_2$シェル層１８０４は、中空空間１８０６を有したままである。この手法は単なる例示であって、決して限定を意図するものではない。中空層状シェル粒子は、組成が異なる複数の層を有し得る。

【０２０６】

図１８Ｂは、中空層状シェル粒子の、低倍率（部分（ａ））および高倍率（部分（ｂ））の一連のＳＥＭ画像である。

【０２０７】

図１８Ｃは、中空層状シェル粒子のエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）スペクトルを示し、これは、粒子内のＳｉの量がＴｉおよびＯの量よりも大幅に少ないことを裏付けることで、コア粒子材料が粒子から取り除かれていることを示唆している。

【０２０８】

使用
本明細書で説明された発明の概念の各種局面は、市販用途および政府の用途の双方のための特別な組成および材料特性を有する能動または受動光学ガラス部品（たとえば、レンズ、補正板、窓、スクリーン、集光器、導波管、ミラーブランク、センサなど）を形成するために使用可能である。これらの方法を用いてイオン、分子、または粒子をガラス部品（モノリス、フィルム、またはフリーフォーム）内の任意の（すなわち、特定用途向けの）場所に導入して、吸光率、伝搬率、屈折率、分散性、散乱性、導電率、熱伝導率、熱膨張率、利得係数、ガラス転移点（Ｔｇ）、融点、光電子放出、蛍光発光、化学反応性（たとえば、エッチング速度）、または濃度／多孔性などの、ガラス内の空間的に異なる材料特性を実現することが可能である。

【０２０９】
本明細書で説明された発明の概念の各種局面は、複雑な３Ｄおよび制御された色ガラスアート、宝石などを調製するための方法を提供する。銀および金ナノ粒子のドーパントを制御することによって、美術品の反射特性および透過特性の制御が可能になる。

【０２１０】
発明の概念のさらに他の局面は、レンズ、補正板、窓、スクリーン、集光器、導波管、ミラーブランク、センサなどに役立つ能動または受動光学ガラス成分、および従来の用途に役立つ非光学ガラス成分を含む。

【０２１１】
本明細書において工学的に設計された供給原料として説明した発明の概念の各種局面は、多様な組成の多成分または単一成分ガラスをさまざまな付加製造技術を用いて製造するために使用することができる。このことは、現在有効な供給原料が存在しないガラスをＡＭプロセスによって調製することを可能にするであろう。工学的に設計された供給原料は、ダイレクトインクライティング、ロボキャスティング、計算軸リソグラフィ、投影マイクロステレオリソグラフィ、インクジェット、電気泳動析出、およびパウダーベッド技術、たとえば選択的レーザー溶融／焼結またはバインダージェッティングを含む付加製造プロセスによってガラスを調製するために使用することができる。ＡＭによって生成されたこれらのガラスは、能動および受動光学部品、パッケージング、実験器具、家庭用品、芸術および宝飾品、ガラスシール、ミクロ流体およびミリ流体デバイス、センサ、放射線シールド、バイオガラスを含む、多様な用途に使用することができる。

【０２１２】
本明細書で開示された本発明の概念は、複数の例示的なシナリオ、発明の概念の局面、および／または実施態様において、その無数の特徴を例示するために一例として提示されている。一般に開示された概念はモジュラーと見なされるべきであり、その任意の組み合わせ、並べ替え、または合成で実施されてもよいことが理解されよう。さらに、本明細書を読むことにより当業者に理解されるであろう現在開示されている特徴、機能、および概念の任意の変更、修正、または等価物も、本開示の範囲内であると見なされるべきである。

【０２１３】
発明の概念の各種局面を説明したが、それらはほんの一例として提示されたものであり、限定的なものではないことを理解されたい。したがって、本発明の概念の局面の広さおよび範囲は、上記発明の概念の具体例としての局面のいずれかによって限定されるべきではなく、以下の特許請求の範囲およびそれらの均等物によってのみ定義されるべきものである。

【図面】

【図１】

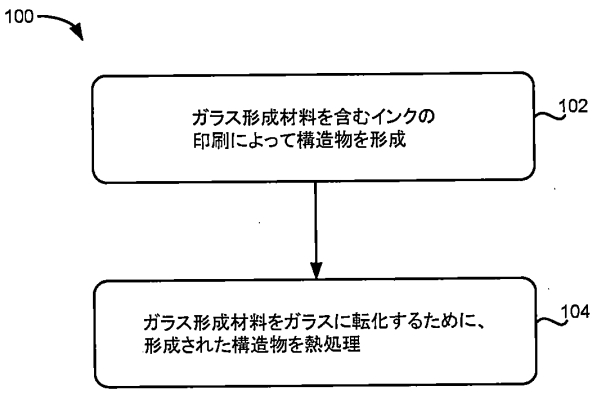



FIG. 1

【図２Ａ】

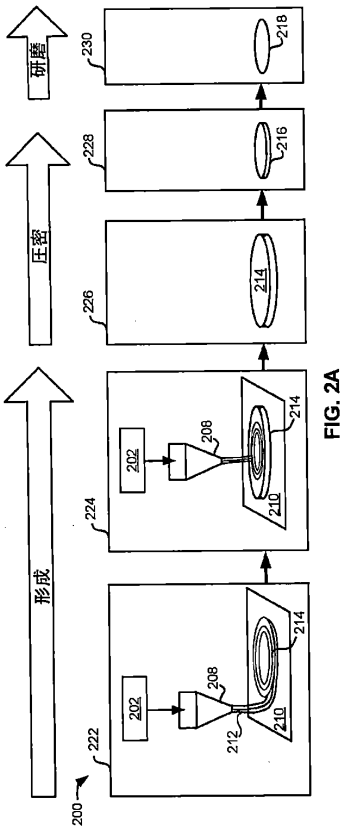



FIG. 2A

【図２Ｂ】

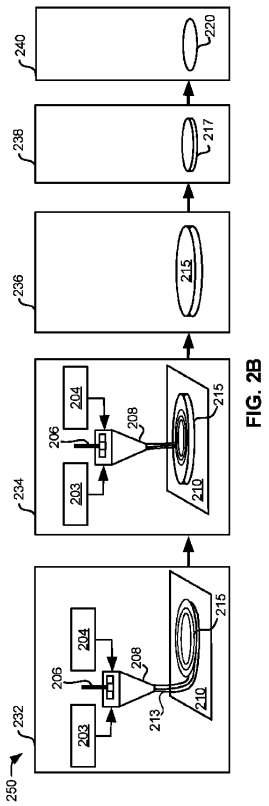



FIG. 2B

【図３Ａ－３Ｃ】

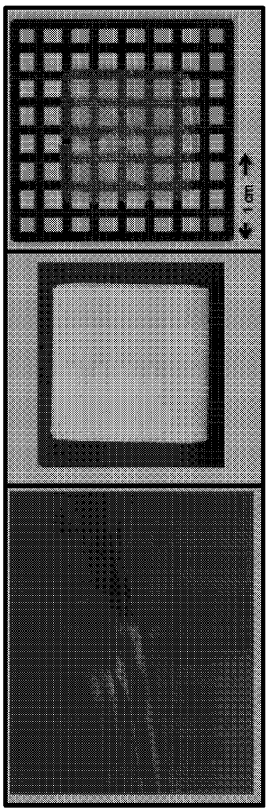



FIG. 3C

FIG. 3B

FIG. 3A

【図４Ａ】

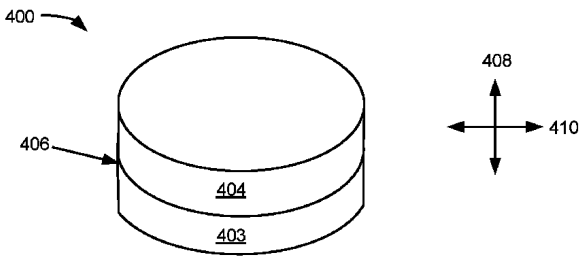



FIG. 4A

【図４Ｂ】

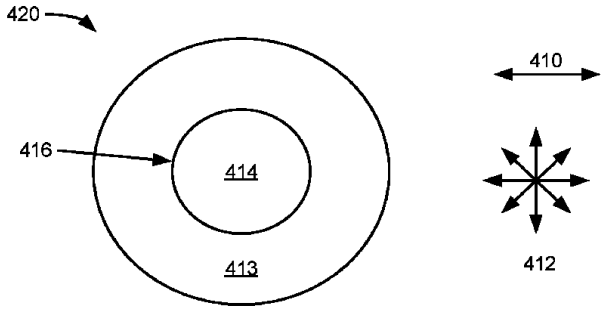
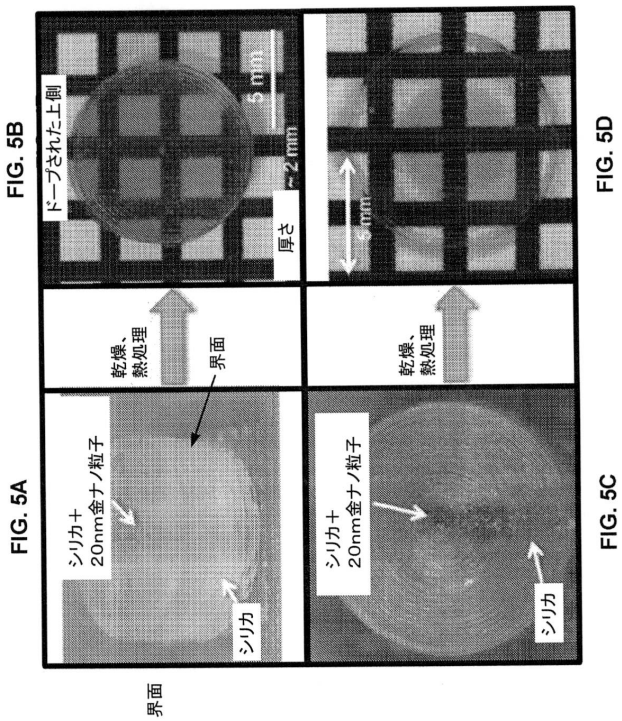
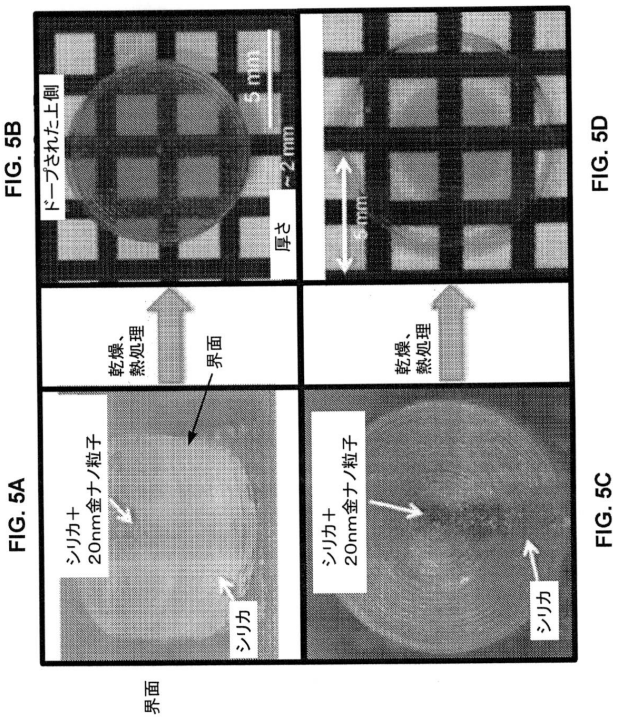



FIG. 4B

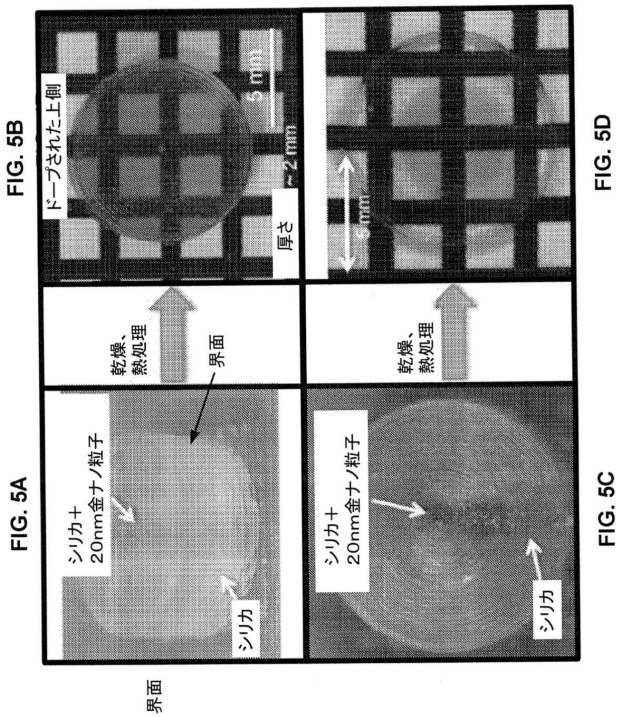
【図５Ａ】



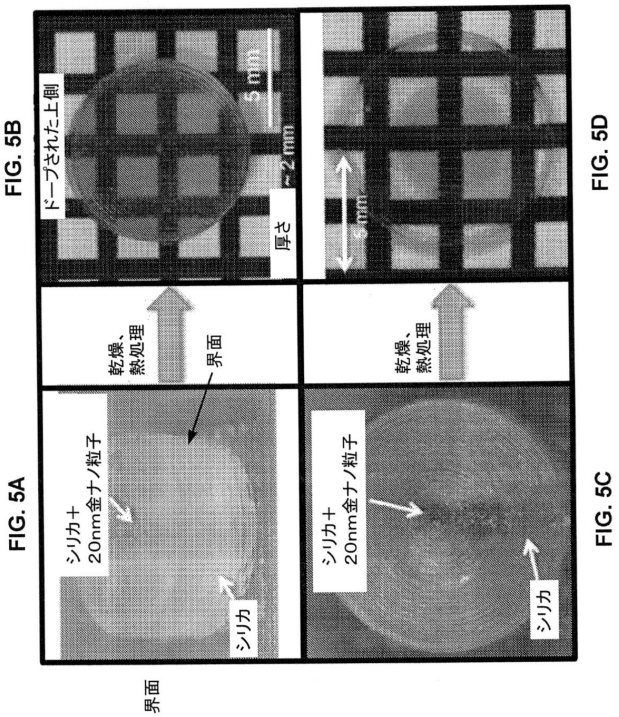

【図５Ｂ】



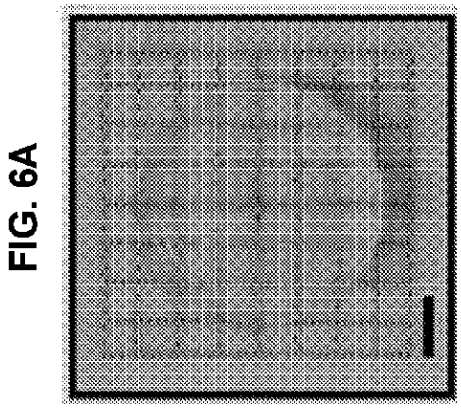
【図５Ｃ】



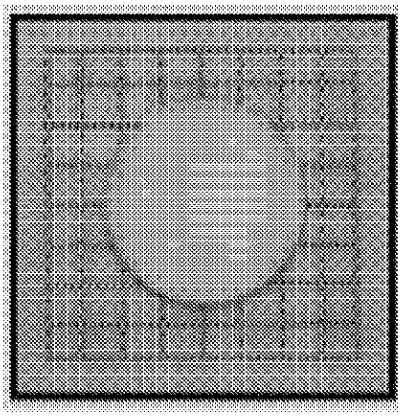

【図５Ｄ】




【図６Ａ】




【図６Ｂ】



【図６Ｃ】

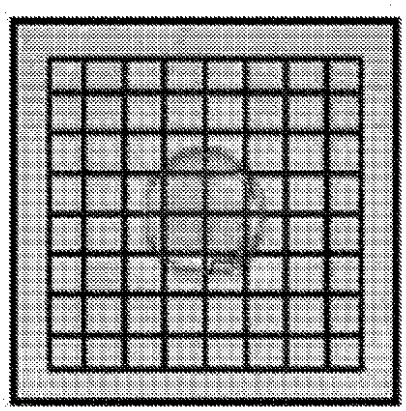


FIG. 6C

【図６Ｄ】

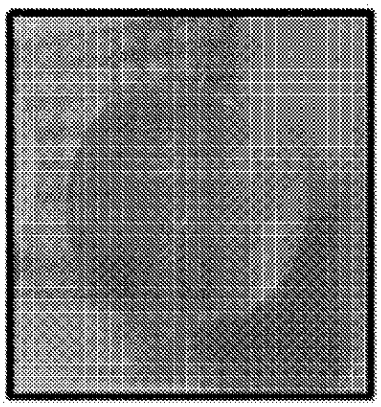


FIG. 6D

【図６Ｅ】

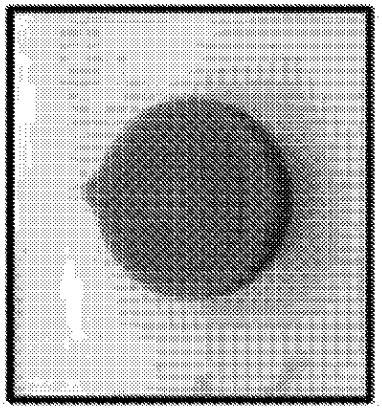


FIG. 6E

【図６Ｆ】

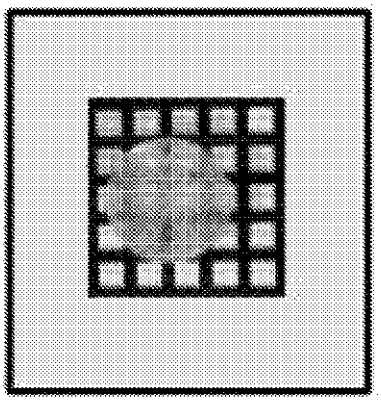
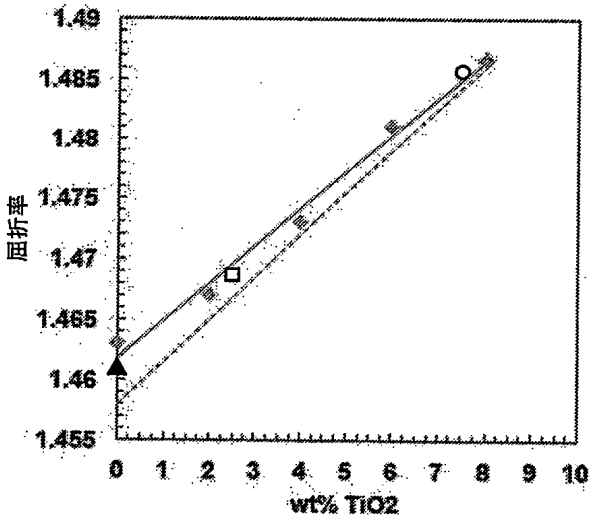


FIG. 6F

【図７Ａ】

FIG. 7A




【図７Ｂ】

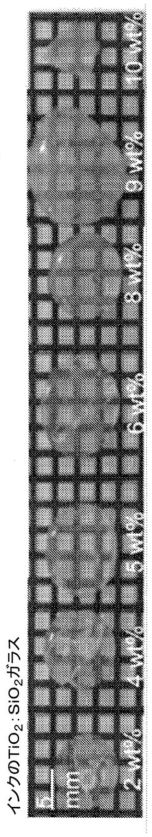



FIG. 7B

【図８】

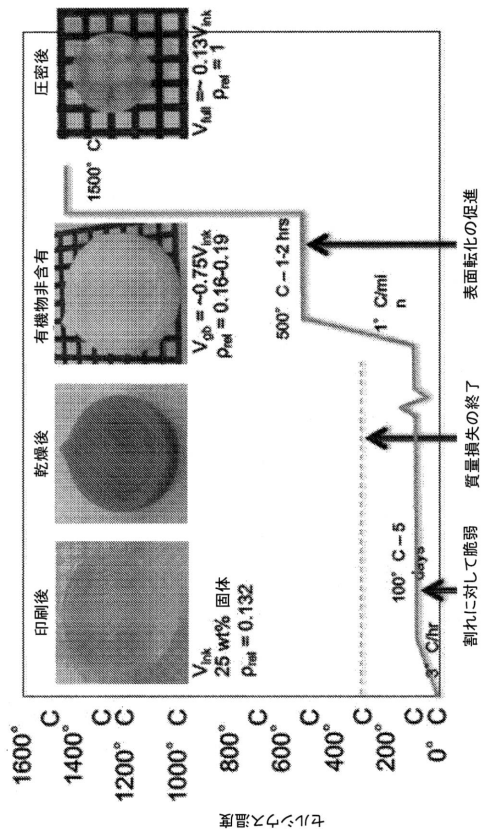



FIG. 8

【図９Ａ－９Ｂ】

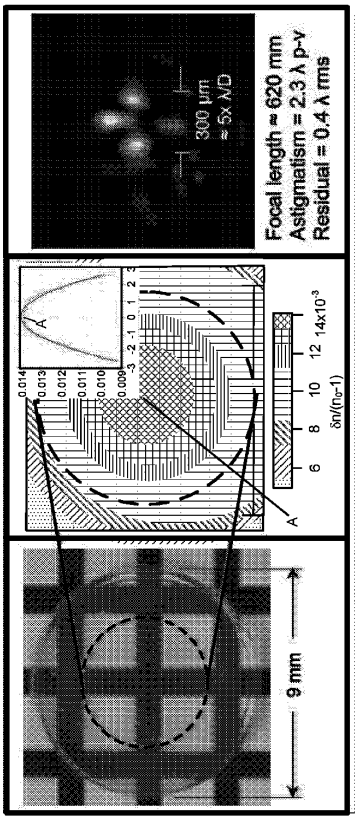
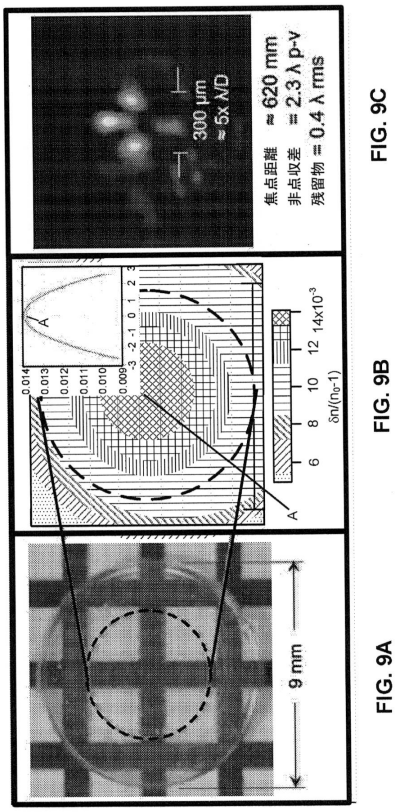



FIG. 9A

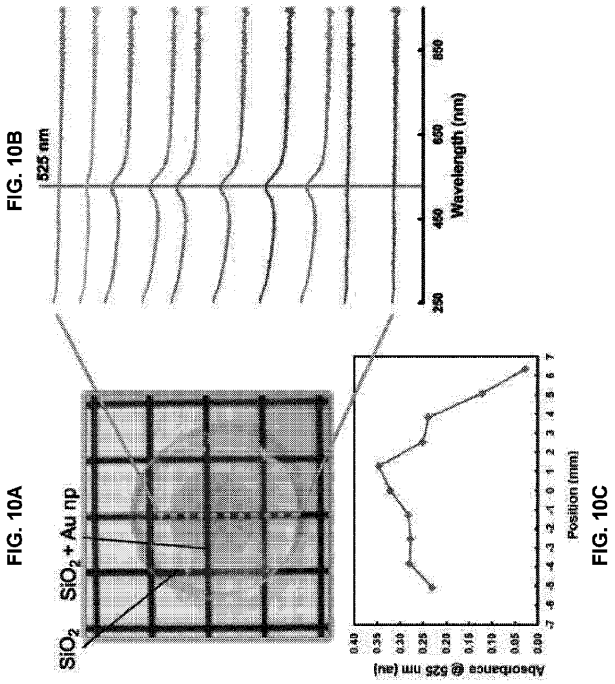
FIG. 9B

FIG. 9C

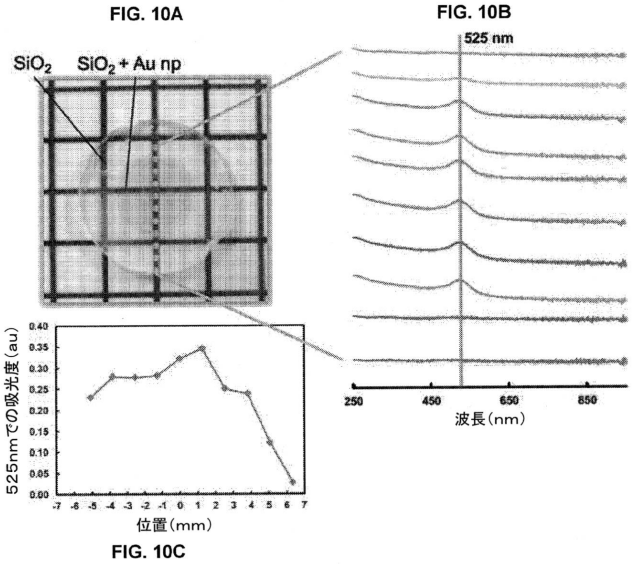
【図９Ｃ】



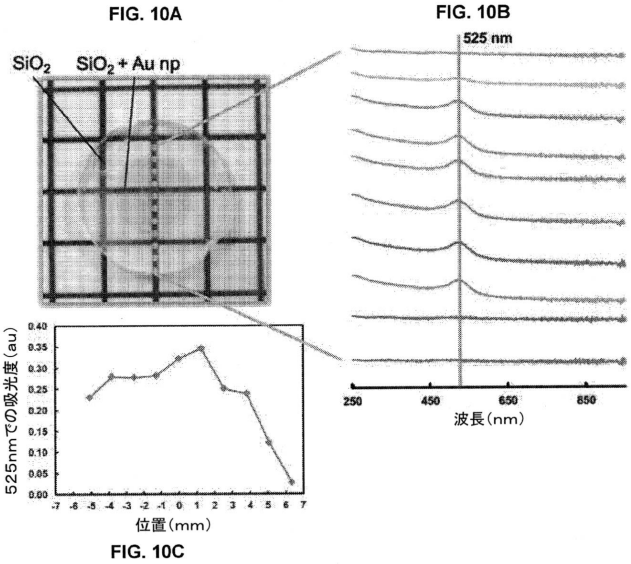

【図１０Ａ】




【図１０Ｂ】




【図１０Ｃ】



【図１１】

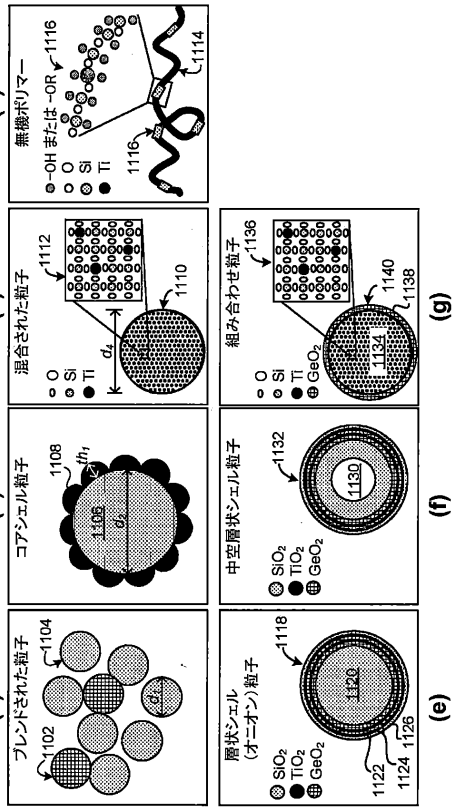



FIG. 11

【図１２】

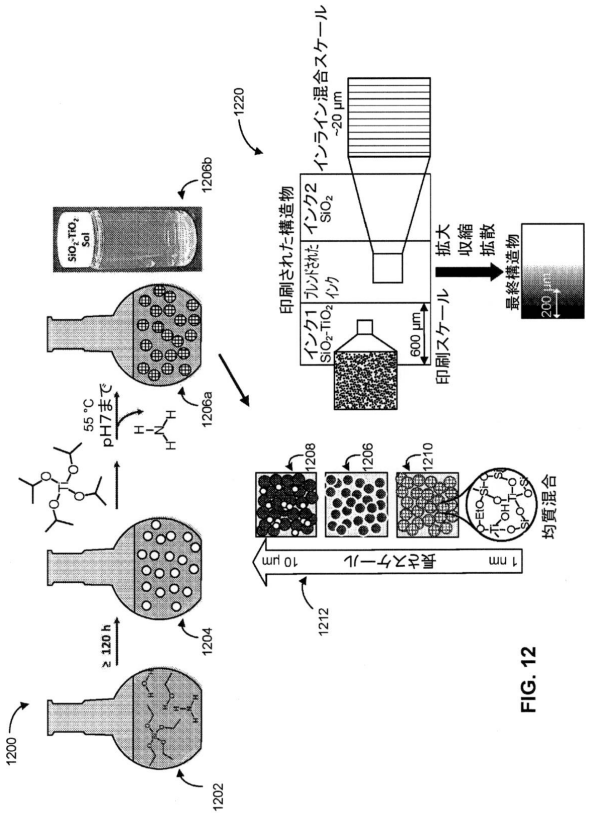
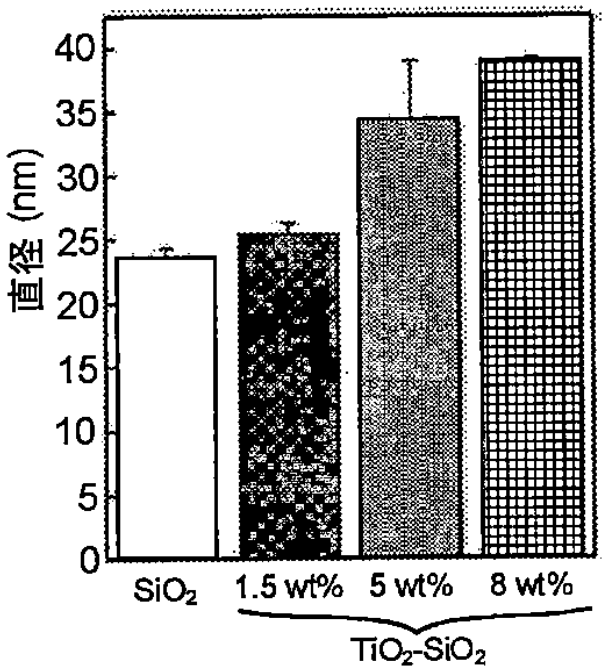



FIG. 12

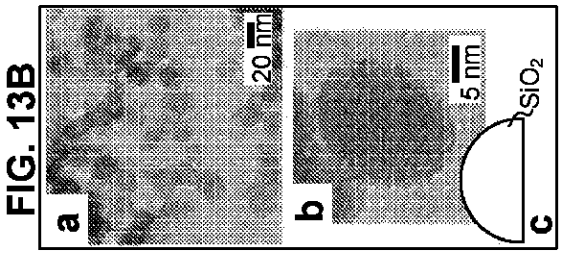
【図１３Ａ】

FIG. 13A

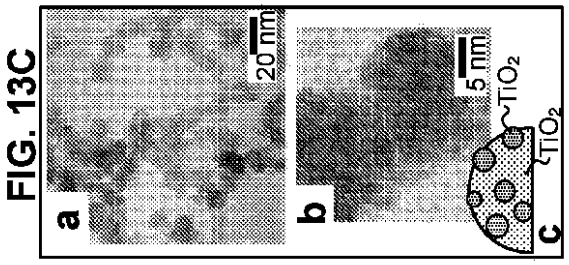



【図１３Ｂ】

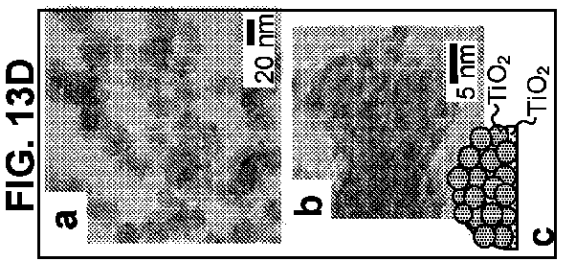
FIG. 13B



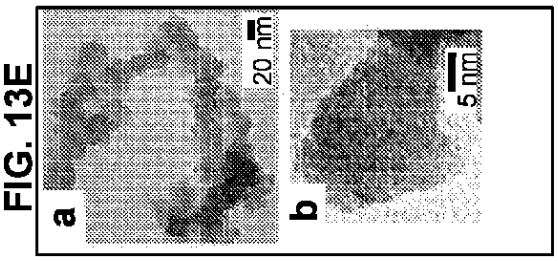
【図１３Ｃ】




【図１３Ｄ】




【図１３Ｅ】




【図１４Ａ】

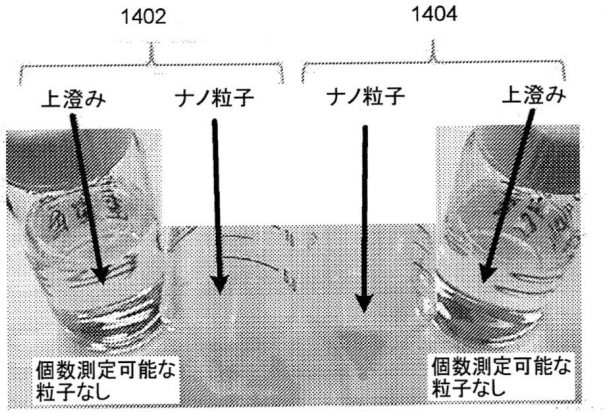



FIG. 14A

【図１４Ｂ】

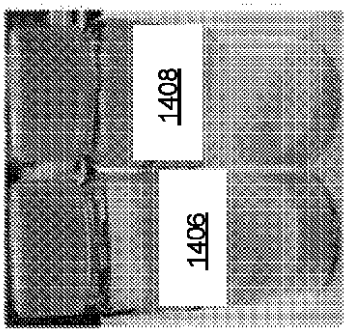



FIG. 14B

【図１５Ａ】

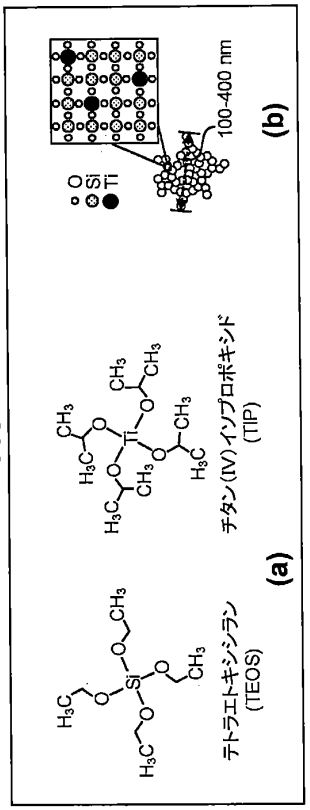



FIG. 15A

【図１５Ｂ】

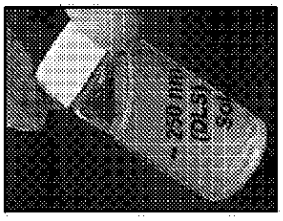



FIG. 15B

【図１５Ｃ】

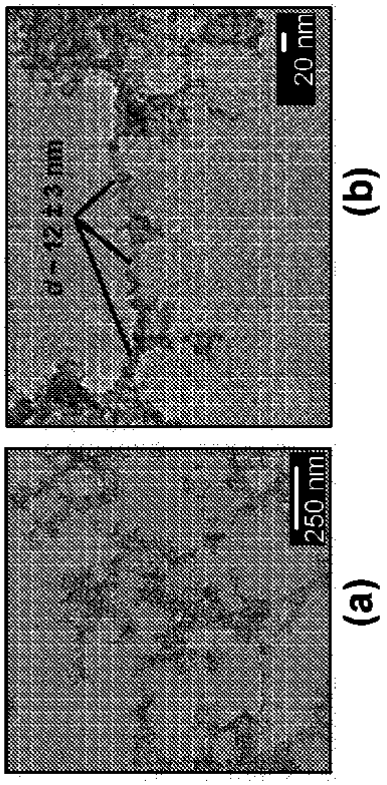



FIG. 15C

【図１６Ａ】

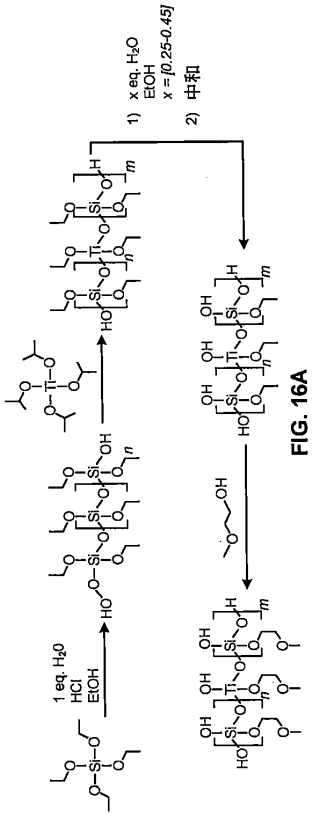



FIG. 16A

【図１６Ｂ】

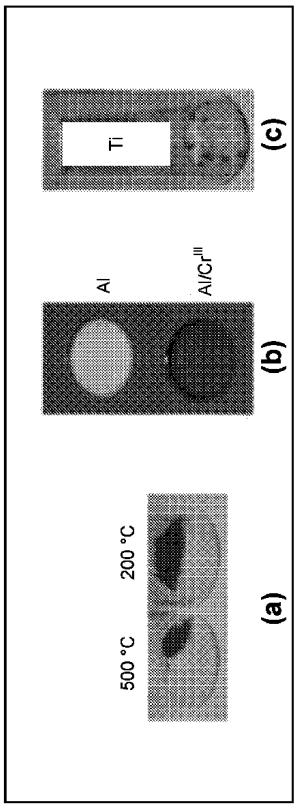



FIG. 16B

【図１７Ａ】

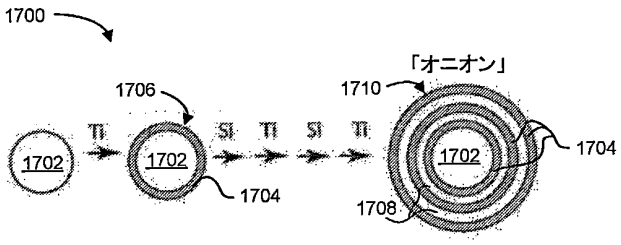



FIG. 17A

【図１７Ｂ】

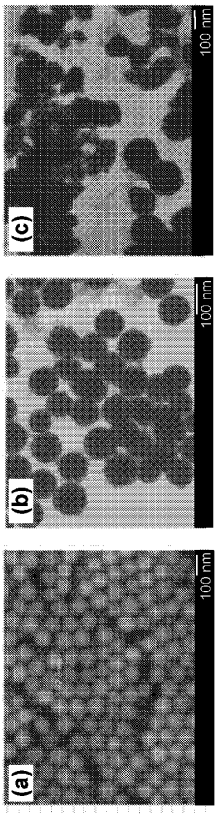



FIG. 17B

【図１８Ａ】

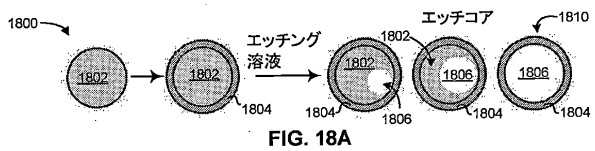



FIG. 18A

【図１８Ｂ】

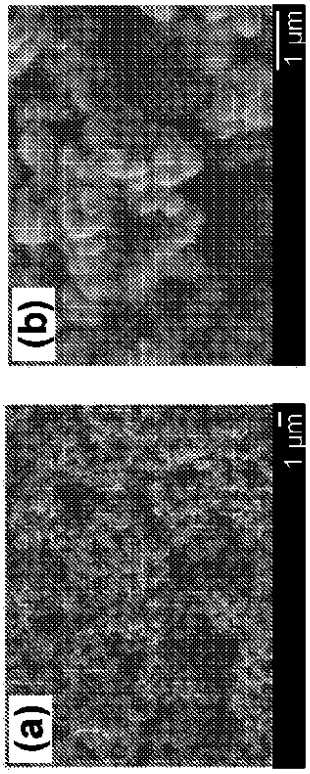



FIG. 18B

【図１８Ｃ】

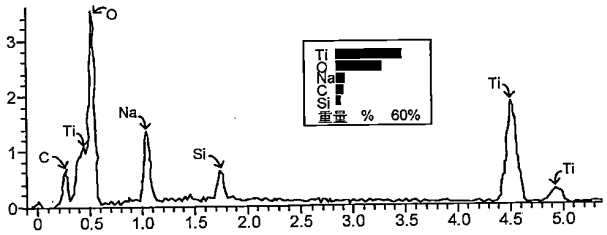



FIG. 18C

【国際調査報告】

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/US 19/64882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC - B33Y 70/00; C03C 1/10; C03C 12/00; C08K 3/36; C08K 7/20; C09D 11/02 (2020.01)
CPC - B33Y 70/00; C03C 1/10; C03C 12/00; C08K 3/36; C08K 7/20; C09D 11/02

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)
See Search History document

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>---<br>Y<br>---<br>A | WO 2017/214179 A1 (Lawrence Livermore National Security, LLC) 14 December 2017 (14.12.2017); entire document, but especially: para [0010], para [0043], para [0045], para [0047], para [0048], para [0049], para [0052], para [0084], para [00151] | 1-6, 9, 11-17, 19-25, 27-28<br>29<br>7-8, 26 |
| X<br>---<br>Y<br>---<br>A | US 2016/0368806 A1 (Yamaguchi et al.) 22 December 2016 (22.12.2016); entire document, but especially: para [0008], para [0018], para [0065], para [0091], para [0156] | 1-2, 6, 10-15, 18<br>29<br>7-8, 26 |
| X<br>---<br>A | Nguyen et al. "3D-Printed Transparent Glass" Advanced Materials, Vol 29 Issue 26 (28 April 2017): pages 1-5; abstract, page 2 col 1 para 1 to col 2 para 1 | 1-3<br>7-8, 26 |
| X, E | US 2020/0024465 A1 (Lawrence Livermore National Security, LLC) 23 January 2020 (23.01.2020); entire document | 1-29 |

☒ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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 |
|---|---|
| 03 February 2020 | 02 MAR 2020 |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-8300 | Authorized officer<br>Lee Young<br>Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/US 19/64882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X, E | Sasan et al. "Additive Manufacturing of Optical Quality Germania-Silica Glasses" ACS Applied Materials & Interfaces (14 January 2020): pages 1-6; entire document | 1-6, 11-13, 16 |
| X<br>---<br>A | Cooperstein et al. "Additive Manufacturing of Transparent Silica Glass from Solutions" ACS Applied Materials & Interfaces, Vol 10 Issue 22 (09 May 2018): pages 1-7; entire document | 1-2<br>---<br>3-29 |
| A | US 2018/0127297 A1 (Goodrich Corporation) 10 May 2018 (10.05.2018); entire document | 1-29 |
| A | US 2018/0118610 A1 (Asahi Glass Company, Limited) 03 May 2018 (03.05.2018); entire document | 1-29 |
| A, P | WO 2019/172937 A1 (Hewlett-Packard Development Company, LLC) 12 September 2019 (12.09.2019) | 8, 19-29 |
| A, P | CN 109553435 A (Wanda Quartz Co., Ltd.) 02 April 2019 (02.04.2019); entire document | 8, 19-29 |
| A, E | US 2019/0070748 A1 (Corning Incorporated) 07 March 2019 (07.03.2019); entire document | 1-29 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2019)

フロントページの続き

| (51)国際特許分類 | | FI | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| *B29C* | *64/153(2017.01)* | B29C | 64/153 | |
| *B28B* | *1/30 (2006.01)* | B28B | 1/30 | |

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート ２０４，ファースト ストリート ２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内

(72)発明者 ドゥドゥコビック，ニコラ
アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート ２０４，ファースト ストリート ２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内

(72)発明者 ディラ－スピアーズ，レベッカ
アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート ２０４，ファースト ストリート ２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内

(72)発明者 デスティーノ，ジョエル
アメリカ合衆国、６８１１４ ネブラスカ、オマハ、ノース・エイティフィフス・ストリート、７０４

(72)発明者 フィアーズ，タイラー
アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート ２０４，ファースト ストリート ２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内

(72)発明者 サザン，コラウシュ
アメリカ合衆国，カリフォルニア州，リバーモア，スイート ２０４，ファースト ストリート ２３００、ローレンス リバモア ナショナル セキュリティー， エルエルシー内

Ｆターム（参考） 4F213 AC04 AD04 WA25 WB01 WL02 WL22
4G014 AG00
4G052 DA01 DA08 DB12 DC06