

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4249609号
(P4249609)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 3/32 (2006.01)
G O 2 B 1/00 (2006.01)

C O 3 C 3/32
 G O 2 B 1/00

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-508665 (P2003-508665)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月12日(2002.6.12)
 (65) 公表番号 特表2004-531452 (P2004-531452A)
 (43) 公表日 平成16年10月14日(2004.10.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/018585
 (87) 国際公開番号 W02003/002476
 (87) 国際公開日 平成15年1月9日(2003.1.9)
 審査請求日 平成17年5月12日(2005.5.12)
 (31) 優先権主張番号 09/894,587
 (32) 優先日 平成13年6月28日(2001.6.28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント ブ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 エイトキン, ブルース ジー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング スペンサー ヒル ロ
 ード 42ビー

審査官 増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子無機ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

各々が 4 原子のヒ素および 3 原子の硫黄から構成された熱安定性のゼロ次元クラスター
 すなわち分子から少なくとも一部がなる、耐失透性の分子無機ガラスであって、隣接する
 クラスターが主にファンデルワールス力により互いに結合されており、原子パーセントで
 表して、42～60%のヒ素、合計で37～48%の硫黄とセレン、および必要に応じて
 12%までのゲルマニウムを有してなり、セレンが0～14%であることを特徴とする分
 子無機ガラス。

【請求項 2】

100 以下の T g を有し、46～60%のヒ素、合計で39～48%の硫黄とセレン
 、および6%までのゲルマニウムを有してなり、セレンが0～14%であることを特徴と
 する請求項 1 記載の分子無機ガラス。

【請求項 3】

48～54%の A s、44.5～47.5%の S および 1.5～4.5%の G e を有し
 てなることを特徴とする請求項 1 記載の無機分子ガラス。

【請求項 4】

必要に応じて、5%以下のテルル (T e)、2%以下のスズ (S n)、5%以下のアン
 チモン (S b)、および 2.5%以下のリン (P) を含有し、これらの随意的成分の合計
 含有量が 5%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の分子無機ガラス。

【請求項 5】

10

20

4 原子のヒ素および 3 原子の硫黄から構成されたゼロ次元クラスターまたは分子から少なくとも一部がなる熱安定性である耐失透性の $As-S$ ガラスを製造する方法において、原子パーセントで表して、42 ~ 60 % のヒ素、合計で 37 ~ 48 % の硫黄とセレン、および必要に応じての 12 % までのゲルマニウムの混合物であって、セレンが 0 ~ 14 % であり、硫黄が 48 % までである混合物を形成し、該混合物を溶融して、耐失透性の無機ガラス溶融物を形成する各工程を有してなることを特徴とする方法。

【請求項 6】

46 ~ 60 % のヒ素、合計で 39 ~ 48 % の硫黄とセレン、および 6 % までのゲルマニウムの混合物であって、セレンが 0 ~ 14 % である混合物を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

10

【請求項 7】

48 ~ 54 % の As 、44.5 ~ 47.5 % の S および 1.5 ~ 4.5 % の Ge の混合物を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物中に、5 % 以下のテルル (Te)、2 % 以下のスズ (Sn)、5 % 以下のアンチモン (Sb) および 2.5 % 以下のリン (P) を、これらの随意的成分の合計含有量が 5 % を超えないように必要に応じて含有する工程を含むことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、各々がヒ素原子と硫黄原子とからなり、ゲルマニウム原子と関連している、熱安定性のゼロ次元クラスターから少なくとも一部が構成されている分子無機ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

ガラスの物理的構造は、次元性により、すなわち、その成分が延在する方向の数により特徴付けられるであろう。したがって、セレン原子の絡み合った鎖からなると考えられているガラス質セレンは、一次元構造を持つと言われる。同様に、角を共有する As_2S_3 ピラミッドの波形シートからなるガラス質 As_2S_3 は、二次元構造を持つと記述される。これらの構造用語で考えると、ほとんどの酸化物ガラスは、三次元であると言われる。

30

【0003】

固体分子として知られているある群の結晶質無機化合物はゼロ次元構造を持つ。この構造は、籠状形態にある分子クラスターからなる。クラスター自体は、三次元的に周期的に繰り返されており、ファンデルワールス力により各々の隣接するクラスターのみに結合されている。そのような構造を持つ結晶質無機化合物の例が知られている。その例としては、 As_4S_4 と表される 8 原子クラスターからなる硫化ヒ素、および P_4S_{10} と表される 14 原子クラスターからなる硫化リンが挙げられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

そのような構造を持つ無機ガラスの可能性が、アール・ザレン (R. Zallen) により提言されている。彼は、そのようなゼロ次元構造は、気相成長法により製造された非晶質硫化ヒ素フィルム中に一時的に生じるかもしれないことを提言している。そのような構造は、冷却の際にこれらのフィルム中に最初に見られるが、フィルムをアニールする際に失われるのという点で、熱的に不安定である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、熱安定性のゼロ次元クラスターからほぼ完全になるバルク無機ガラスを製造できるという発見に基づくものである。これらの新規のガラスは、有機プラスチックに観

50

察されるものに似た物理的性質をいくつか有する。しかしながら、本発明のガラスは、可視および赤外カットオフ波長の間の完全な透明性などの従来の三次元無機ガラスに見られるものにより一層似ている他の性質も示す。これらの独特なガラスを以後詳細に説明する。

【 0 0 0 6 】

本発明は、一部には、耐失透性であり、必要に応じて 1 2 % までのゲルマニウム原子を含有する、4 原子のヒ素および 3 原子の硫黄から構成された熱安定性の、すなわち、アニーリング後に残存するゼロ次元クラスターすなわち分子から少なくとも一部がなる分子無機ガラスであって、クラスターは主にファンデルワールス力により互いに結合されており、組成の少なくとも 9 5 % が、原子パーセント基準で、4 2 ~ 6 0 % のヒ素 (A s)、4 8 % までの硫黄 (S)、0 ~ 1 4 % のセレン (S e)、および必要に応じて 1 2 % までのゲルマニウム (G e) から実質的になり、S + S e の含有量は 3 7 ~ 4 8 % であるガラスにある。

【 0 0 0 7 】

本発明はさらに、4 原子のヒ素および 3 原子の硫黄から構成されたゼロ次元クラスターすなわち分子から少なくとも一部がなる熱安定性 A s - S ガラスを製造する方法であって、必要に応じて 1 2 % までのゲルマニウム (G e) と共に、4 2 ~ 6 0 % のヒ素、および S e が 0 ~ 1 4 % である合計で 3 7 ~ 4 8 % の S + S e からなる混合物を形成し、この混合物を溶融して、耐失透性の無機ガラス溶融物を形成する各工程を有してなる方法にある。

【 0 0 0 8 】

ここで用いている「原子パーセント」という用語は、存在する原子の総数に対する実際のパーセントを表す。それゆえ、ある特定の元素について与えられている値は、組成中の原子の総数についての 1 0 0 パーセントと比較した、組成中に存在するその元素の原子のパーセントを表す。

【 0 0 0 9 】

本発明は、熱安定性のゼロ次元原子クラスターすなわち分子を含有し、ほぼ完全にそのようなクラスターからなるであろうバルクガラスの発見に基づく。これらの独特な材料は、一般の有機プラスチックに見られるものに似た性質をいくつか持つ。しかしながら、これらの材料は、三次元構造を持つ従来の無機ガラスに見られるものと匹敵する性質も有する。したがって、これらの独特なガラスは「プラスチックガラス」と称する。

【 0 0 1 0 】

本発明のガラスにおける原子の特徴的なクラスターは、4 つのヒ素原子および 3 つの硫黄原子からなる。これらの 7 つの原子が配置されていると考えられている籠状形態が、添付の図 1 に示されている。図示されているこの構造は三方向に延在する。しかしながら、クラスターは、ファンデルワールス力により結合されていることを除いて、互いに独立して存在する。

【 0 0 1 1 】

本発明のガラスにおけるゲルマニウムの役割は明白ではない。ゲルマニウム原子が実際に As_4S_3 クラスター自体に入るか否かは知られていない。いずれにせよ、ゲルマニウム原子は、 As_4S_3 クラスターに密接に関連しているようであり、ガラスの観察される性質に影響力を持っている。

【 0 0 1 2 】

G e A s S 系のガラス形成はもちろんよく知られている。しかしながら、本発明の組成領域は、公知のガラス形成領域外にある。これらの領域の中間にある領域は、組成物が溶融されるかもしれないが、冷却の際に相分離する、または同時に結晶化する傾向にある狭い領域である。

【 0 0 1 3 】

本発明のプラスチックガラスは、匹敵する硫黄含有量を有する公知の G e A s S ガラスのものよりも短い波長に電子吸収エッジを持つ。この特徴により、予期せぬ広い可視透過

性を持つプラスチックガラスとなる。例えば、45%の硫黄を含有する公知のGeAsSガラスの吸収端は、700nmを超える波長にあり、一方で、同じ硫黄含有量を持つプラスチックガラスのものは620nmにある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下の表Iは、図1に示すように、原子が実質的に完全にクラスターで生じているガラスを示すいくつかの組成を原子パーセントで列記している。この表には、ガラスについて測定した、これらのガラスを特徴付ける非常に低いT_g温度、並びに、軟化点(T_s)、密度、電気抵抗(log p)および熱膨張係数(CTE)が示されている。熱膨張係数は、無機ガラスにおいて観察された最高値の中でも、例外的に大きい。

10

【表1】

表I

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ge	3	1.3	2.5	1.3	1.3	2.5	3	3	3	5	1.3
As	52	55	55	58.7	53.7	51.3	52	52	52	50	56.2
S	45	43.7	42.5	40	45	46.2	40.5	31.5	36	45	42.5
Se	-	-	-	-	-	-	4.5	13.5	9	-	-
T _g °C.	39	19	42	21	14	34	43	54	45	51	29
密度	3.42	3.43	3.49	3.44	3.40	3.39	-	-	-	3.42	3.47
CTE×10 ⁻⁷ /°C.	958										
T _s	68		85			49	78		79		49
log p	13.3										

20

【0015】

これらのガラスは、100未満であり、一般に、50以下の非常に低いT_g値を有する。これらの値の内のいくつかは約25の周囲温度よりも低いので、これに相当するガラスは、通常の室温では可塑変形させることができる。一般に、これらのガラスは非常に耐久性がある。例えば、表Iのガラス1の試料を6ヶ月に亘り室温で水中に浸漬したが、損失重量は全く示さなかった。このガラスは、耐酸性であり、耐失透性でもある。

【0016】

これらのガラスは、46~60%のヒ素(As)、合計で39~48%の硫黄(S)+セレン(Se)、および必要に応じて6%までのゲルマニウム(Ge)から実質的になり、セレンは0~14%である。好ましい組成1および6を含む特に好ましい組成範囲は、48~54%のAs、44.5~47.5%のSおよび1.5~4.5%のGeから実質的になる。

30

【0017】

表Iの実施例1の比率にしたがって、36gのバッチを混合した。このバッチを、真空にした溶融シリカアンブル内に密封し、40時間に亘り800で溶融した。この溶融物を、アンブルを水中に沈めることにより最初に急冷した。得られたガラスを200から室温(25)までゆっくりと冷却した。失透の兆候は示さなかった。このようにして製造したガラス棒材を、ガラスの軟化点より約30高い100まで空気中で再加熱し、冷却した。ここでも、結晶化の兆候は観察されなかった。

40

【0018】

実施例1のプラスチックガラスは近赤外(IR)において完全に透明であった。有機高分子とは対照的に、このプラスチックガラスは600nmに近い可視吸収端と約12μmでのIR端との間に不純物以外には別個の吸収ピークは示さなかった。さらに有機高分子と対照的に、このガラスは極めて不浸透性である傾向にある。

【0019】

As₄S₃クラスターがガラスを実質的に構成している説明したばかりのプラスチックガラスに加えて、As₄S₃構造が目立つ隣接した組成領域も同定されている。

【0020】

50

100 を超えるより高いTg値を持つこの隣接した組成領域にあるガラスは、42～60%のヒ素(As)、合計で37～48%の硫黄(S)とセレン(Se)、および5～12%のゲルマニウム(Ge)から実質的になり、ここでセレンは0～14%である。

【0021】

これらのガラスは、予測されるように、一般に100 を超える相当高いTg値を有する。反対に、As₄S₃クラスター構造がガラス全体を実質的に構成する場合、そのガラスは、100 未満、一般には、50 未満のTgを有する。

【0022】

表IIには、これらの転移ガラス組成、または改質ガラス組成の例が示されている。また、Tg、密度およびCTE値も列記されている。Tg値は相当高く、CTE値はより低いのが明らかである。これらのガラスは、上記表Iのガラスの場合と同じ様式でバッチ配合し、溶融した。

【表2】

表II

元素	12	13	14	15
Ge	7.5	5	5	10
As	52.5	55	52.5	45
S	40	40	42.5	45
Tg° C.	202	192		220
密度	3.52		3.43	
CTE×10 ⁻⁷ /°C.	405			
Ts	329			

【0023】

図2は、本発明によるガラスに関する全組成領域を示す三成分系図である。この図において、Sと記した頂点は100%のSを表し、Geと記したベースラインの右端は100%のGeを表し、Asと記したベースラインの左端は、100%のAsを表す。本発明によるガラス組成は、A B C D E Fで記された領域内に含まれる。前述したように、各々の元素により表される存在する原子の総数に対する実際のパーセントである原子パーセントで値がプロットされている。

【0024】

組成に関して、本発明によるガラスは、42～60%のAs、37～48%のSおよび12%までのGeから実質的になる。硫黄含有量の約30%までをセレンにより置換してもよく、これは、約14%のSeまでの量となる。硫黄をテルルで、Geをスズで、ヒ素をリンまたはアンチモンで置換する試みは、おおむね不成功に終わった。それらの溶融物からは、そのような代替添加物が総量で約5%を超えた場合、結晶化材料が形成される傾向にある。個別には、これらの随意的成分について、テルルは5%、スズは2%、アンチモンは5%、リンは2.5%を超えてはならず、それらの合計は5%を超えてはならない。

【0025】

これらの新規のガラスの独特の性質、特に、低いTgおよび軟化点のために、これらのガラスは様々な潜在的な用途にとっての候補となる。それらの用途は、成形用レンズから耐久性低融点ガラスや不安定な無機染料の母材に亘る。

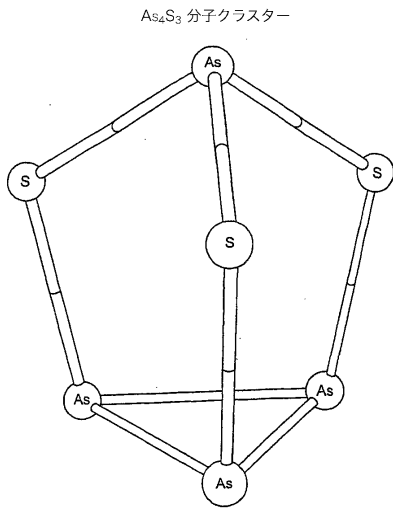
【図面の簡単な説明】

【0026】

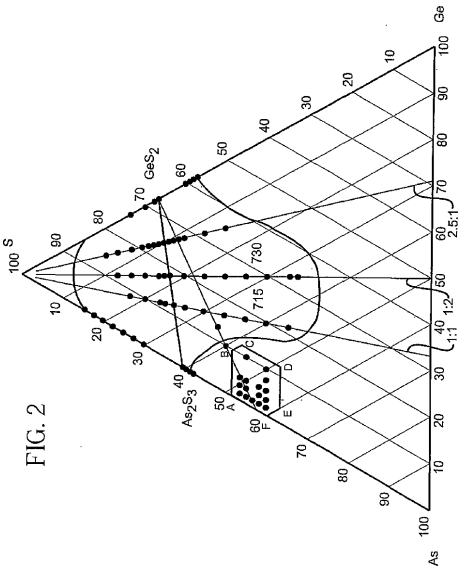
【図1】本発明によるAs₄S₃分子クラスターの概略図

【図2】本発明による組成区域を示す三成分系図

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 M.D.Mikhailov et al. , Structure and properties of ion-beam sputtered AsxS1-x films , Journal of non-crystalline solids , 2 0 0 0 年 , Vol.265 , P.1-8
B.G.Ailen , Property extrema in GeAs supphide glasses , Journal of non-crystalline solid es , 2 0 0 0 年 , Vol.274 , p.124-130
A.Andriesh et al. , The modeling of the chalcogenide glasses structures before and afte r laser illimination based on the mass spectroscopy data , Fifth Conference on Optics (Proceedings Volume) , 1 9 9 8 年 , vol.3405 , p.258-261

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C03C 1/00 - 14/00