

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年3月20日 (20.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/032789 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/12 (2006.01) C03C 12/00 (2006.01)
C03B 1/02 (2006.01) G02B 1/02 (2006.01)EXPLORATION AGENCY) [JP/JP]; 〒1828522 東京都
調布市深大寺東町七丁目4番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 余野建定 (YONO, Kentei) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP). 荒井康智 (ARAI, Yasutomo) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP). 増野敦信 (MASUNO, Atsunobu) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP). 石川毅彦 (ISHIKAWA, Takehiko) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP). 依田眞一 (YODA, Shinichi) [JP/JP]; 〒3058505 茨城県つくば市千現2丁目1番1号独立行政法人宇宙航空研究開発機構内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067854

(22) 国際出願日: 2007年9月13日 (13.09.2007)

(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:

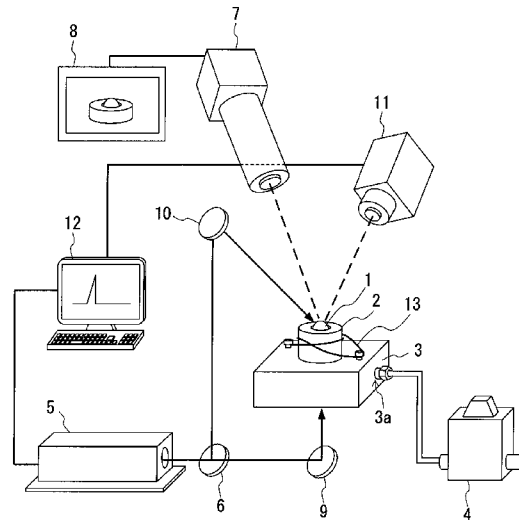
特願2006-250111 2006年9月14日 (14.09.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人宇宙航空研究開発機構 (JAPAN AEROSPACE

/ 続葉有 /

(54) Title: TITANIUM-CONTAINING OXIDE GLASS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: チタン系酸化物ガラスおよびその製造方法



(57) Abstract: A titanium-containing oxide glass having a bulky form and substantially having a chemical composition represented by the formula: $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ [wherein M1 represents an element selected from Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na and Ca; M2 represents at least one element selected from Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi and Ag; M3 represents at least one element selected from V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb and Te; and x, y1, y2 and z satisfy the following requirements: $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y1 < 0.31$, $1.4 < y2 < 3.3$, and $3.9 < z < 8.0$, provided that $x+y1 \neq 0$ when M1 represents Ba, and $y1 \neq 0$ when both M1 and M2 represent Ba].

(57) 要約: 本発明のチタン系酸化物ガラスは、バルク状であって、実質的に、式 $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ で表される組成を有する。M1はBa、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、NaおよびCaから選ばれる1種の元素であり、M

/ 続葉有 /

WO 2008/032789 A1



(74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, MT, 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はMg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、BiおよびAgから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M3はV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、SbおよびTeから選ばれる少なくとも1種の元素である。x、y₁、y₂およびZは、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.31$ 、 $1.4 < y_2 < 3.3$ 、 $3.9 < z < 8.0$ 、M1がBaの場合は $x + y_1 \neq 0$ 、かつ、M1およびM2がBaの場合は $y_1 \neq 0$ 、の関係を満たす。

明 細 書

チタン系酸化物ガラスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン系酸化物ガラスとその製造方法とに関し、特に、高い屈折率を有するチタン系酸化物ガラスとその製造方法とに関する。

背景技術

[0002] ガラス材料は、それを構成する組成成分を適宜選択し、かつ、各成分の割合を変化させることによって、所望の物性を実現することが可能である。このため、ガラス材料は、電気・光学等の様々な技術分野で用いられている。

[0003] しかし、組成によっては、結晶の析出や相分離の発生によって均質にガラス化することが困難な場合がある。また、高温にしても熔融せず、未熔融固体となって残る成分もある。このように、セラミックスや白金の坩堝に原料を投入して高温の炉で原料を熔融させる、という一般的な方法ではガラス化が困難な組成、あるいは、粉体状や薄片状のガラスを得ることはできるが、粉体や薄片よりも嵩高い塊（バルク状）のガラスとすることができない組成も多く存在する。例えば、酸化チタン(TiO_2)は高屈折率のガラス材料として知られており（例えば、「最近の特許動向に見る低融無鉛ガラスレンズの精密プレス技術(2)」、Materials Integration Vol. 18、No. 10、(2005)、p. 58－66参照）、光学分野への応用が期待される材料である。しかし、酸化チタンは結晶化しやすいため、酸化チタンを主材料としてバルク状のガラスを作製することは困難であった。なお、これまでに、酸化チタンと酸化ランタン(La_2O_3)との混合系材料の熔融物をローラ超急冷してガラスを得る試みがなされてきたが、この方法では薄片状のガラスしか得られず、バルク状のガラスを作製することはできなかった。

[0004] バリウム・チタン酸化物の単結晶片やセラミックスを作製する方法として、バリウム・チタン酸化物を浮遊させた状態で熔融させて凝固させる方法（浮遊法）が提案されている（特開2005－53726号公報および特開2005－213083号公報参照）。

発明の開示

[0005] 本発明は、高い屈折率を有することが期待されるチタン系酸化物ガラスを、従来に

なかったバルク状のガラスとして提供することを目的とする。さらに、本発明は、バルク状のチタン系酸化物ガラスの製造方法を提供することも目的とする。

[0006] 本発明のチタン系酸化物ガラスは、バルク状であって、実質的に、式 $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1}O_{y2})_z$ で表される組成を有し、

M1が、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、NaおよびCaから選ばれる1種の元素であり、

M2が、Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、BiおよびAgから選ばれる少なくとも1種の元素であり、

M3が、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、SbおよびTeから選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつ、 x 、 $y1$ 、 $y2$ および z が、

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0 \leq y1 < 0.31,$$

$$1.4 < y2 < 3.3,$$

$$3.9 < z < 8.0,$$

M1がBaの場合は $x+y1 \neq 0$ 、かつ、

M1およびM2がBaの場合は $y1 \neq 0$ 、

の関係を満たしている。なお、本明細書において、ガラスとは、DTA等の測定によってガラス転移点(T_g)が観察される物質のことをいう。また、本明細書において、「実質的に」とは、1mol%、好ましくは0.5mol%、より好ましくは0.1mol%を限度として不純物の存在を許容する趣旨である。

[0007] 本発明のチタン系酸化物ガラスは、酸化チタンを含んでいるので、高屈折率を実現できる。さらに、本発明のチタン系酸化物ガラスはバルク状であり、高い可視光透過率を得ることも可能であるため、例えば、レンズ等の光学部品の材料としても好適に使用できる。

[0008] 本発明のチタン系酸化物ガラスの製造方法は、上記の本発明のチタン系酸化物ガラスを製造する方法であって、

(a)所定の組成に調整した原料を空中に浮遊させて、浮遊した状態の前記原料を加熱して熔融させる工程と、

(b)熔融させた前記原料を冷却する工程と、

を含んでいる。以下、本明細書において、原料を空中に浮遊させた状態で熔融させる方法を、「浮遊法」という場合がある。

[0009] 本発明のチタン系酸化物ガラスの製造方法では、原料を、坩堝等の容器に接触させずに熔融させて、その後冷却することができるので、一般にガラス化が困難といわれている酸化チタンを多く含む組成であっても、ガラス化が可能である。例えば、結晶化しやすい材料が含まれているためガラス化することが難しい組成の場合、熔融時における容器とガラス材料との接触部分が結晶析出の原因となる場合があった。これに対し、本発明の方法では、原料を容器に接触させずに熔融・冷却させるため、酸化チタンの結晶析出を抑制できる。これにより、バルク状のチタン系酸化物ガラスを製造することが可能となる。さらに、本発明の方法によれば、チタン系酸化物ガラスを、簡易かつ短時間で製造することも可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のチタン系酸化物ガラスの製造方法に用いられるガス浮遊装置の一例を示す模式図である。

[図2]本発明のチタン系酸化物ガラスを結合用レンズとして用いた例を示す図である。

[図3]本発明のチタン系酸化物ガラスをSILとして用いた例を示す図である。

[図4]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図5]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図6]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図7]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図8]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図9]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図10]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図11]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図12]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図13]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図14]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図15]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図16]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図17]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図18]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図19]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図20]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図21]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図22]実施例1で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図23]実施例2で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図24]屈折率の測定方法を説明するための図である。

[図25]実施例6で作製したサンプルの光学顕微鏡写真である。

[図26]実施例6で作製したサンプルの示差熱分析(DTA)の測定結果である。

[図27A]実施例6において作製したサンプルのX線回折パターンである。

[図27B]実施例6において作製したサンプルを790℃で1分間アニールしたもののX線回折パターンである。

[図27C]実施例6において作製したサンプルを900℃でアニールしたもののX線回折パターンである。

[図28A]実施例10において作製したサンプルの光学顕微鏡写真である。

[図28B]実施例10において作製したサンプルの光学顕微鏡写真である。

[図28C]実施例10において作製したサンプルの光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0012] (チタン系酸化物ガラス)

本発明のチタン系酸化物ガラスは、式 $(M1)_{1-x} (M2)_x (Ti)_{1-y1} (M3)_{y1} O_{y2+z}$ で表される組成を有する。上記に説明したように、M1が、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、G

d、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、NaおよびCaから選ばれる1種の元素である。

M2は、Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、BiおよびAgから選ばれる少なくとも1種の元素である。

M3は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、SbおよびTeから選ばれる少なくとも1種の元素である。さらに、x、y1、y2およびZが、

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0 \leq y1 < 0.31,$$

$$1.4 < y2 < 3.3,$$

$$3.9 < z < 8.0,$$

M1がBaの場合は $x + y1 \neq 0$ 、かつ、

M1およびM2がBaの場合は $y1 \neq 0$ 、

の関係を満たしている。

[0013] M1を、例えば、Ba、La、Ce、Pr、Nd、SmおよびCaから選ばれる1種の元素としてもよく、M1をLa、Ce、Pr、NdおよびSmから選ばれる1種の元素としてもよい。また、M1を、Ba、La、NdおよびCaから選ばれる1種の元素とすることもでき、Ba、LaおよびNdから選ばれる1種の元素としてもよい。

[0014] Tiを置換する元素(M3)の含有率を示すy1の値は、例えば0.1以下とでき、0.05以下とすることもできる。

[0015] TiO_2 は、本発明のチタン系酸化物ガラスの主要成分であるが、高い屈折率を実現するためには、 TiO_2 (屈折率 $n_d = 2.0$ (「はじめてガラスを作る人のために」、山根正之著、内田老鶴圃、1989年、P91、表5.6 (以下、「参考文献」と記載する。) 参照)) よりも屈折率が高い酸化物、例えば、 ZrO_2 (屈折率 $n_d = 2.2$ (参考文献を参照))、 Bi_2O_3 (屈折率 $n_d = 3.2$ (参考文献を参照)) を用いて、 TiO_2 の一部を置換することが望ましい。したがって、高い屈折率を実現するためには、Tiを置換する元素(M3)の含有率を示すy1の値は、0.05以上が好ましく、0.25以上がより好ましい。

[0016] 一方、Tiの含有率(Tiと置換する元素(M3)の含有率も含む)が高すぎる、すなわちy2の値が大きすぎると、ガラス化が困難となる場合がある。したがって、y2の値は3

以下が好ましい。

[0017] また、別の観点から、本発明のチタン系酸化物ガラスは、酸化物の含有率で表すと、例えば酸化チタン(TiO_2)を57mol%以上含むことができ、さらに、80mol%以上含むこともできる。この場合、本発明のチタン系酸化物ガラスにおける残部は、実質的に、M1、M2およびM3として上記に列記したTi以外の元素の酸化物からなる。なお、残部が実質的にLa(La_2O_3)の場合、酸化チタンの含有量を80mol%以上、さらには85mol%としてもガラス化が可能である。

[0018] 例えば、M1がBaの場合、すなわち、本発明のチタン系酸化物ガラスが、式 $\text{Ba}_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y1}(\text{M3})_{y1} \text{O}_{y2+z})_2$ で表記される場合、 x 、 $y1$ 、 $y2$ および z が、
 $0 \leq x \leq 0.5$ 、
 $0 \leq y1 < 0.05$ 、
 $1.4 < y2 < 2.3$ 、
 $3.9 < z < 6.5$ 、
 $x + y1 \neq 0$ 、かつ、
M2がBaの場合は $y1 \neq 0$ 、
の関係を満たすようにしてもよい。

[0019] また、例えばM1がBaであり、かつ、Baを置換する元素M2としてLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を用いた場合に、 x 、 $y1$ 、 $y2$ および z が、
 $0 \leq x \leq 0.5$ 、
 $0 \leq y1 < 0.05$ 、
 $1.4 < y2 < 2.3$ 、
 $3.9 < z < 6.5$ 、かつ、
 $x + y1 \neq 0$
の関係を満たすようにしてもよい。

[0020] また、例えばM1がLaの場合、ZrはTiと化学的性質が似通っており、かつ重い元素であることから、Tiを置換する元素(M3)としてZrが好適に用いられる。

[0021] 本発明のチタン系酸化物ガラスは、可視光域(約380nm～780nmの波長範囲)

における屈折率が2.0以上であることが好ましく、2.1以上であることがより好ましい。また、本発明のチタン系酸化物ガラスは、可視光線に対する透明度が良好なガラスとすることも可能である。本発明のチタン系酸化物ガラスは、従来のような粉体等ではなく、バルク状である。このように、本発明によれば、可視光線に対して高屈折率で、かつ、可視光線に対して良好な透明度を有するバルク状のガラスを得ることができるため、様々な光学部品への応用が可能となる。本明細書において、バルク状とは、薄膜や粉体を除く趣旨であり、最小寸法(重心を通る寸法の最小値)が $10\mu\text{m}$ 以上(好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上)である形状のことである。

[0022] 例えば、後述する浮遊法で本発明のチタン系酸化物ガラスを製造する場合、原料の熔融物は、冷却過程で自己の表面張力によって球形に凝固する。したがって、本発明の方法によれば球形のチタン系酸化物ガラスを得ることが可能であり、最小径が 0.5mm 以上、さらには最小径が 1mm 以上の球形ガラスとすることも可能である。また、用途に応じて、最小径が 5cm 以下の球形ガラスとしてもよい。このように、本発明のチタン系酸化物ガラスは、球状加工や球表面加工を行うことなく、例えば球レンズ等の光学部品に用いることも可能である。

[0023] (チタン系酸化物ガラスの製造方法)

<浮遊装置>

図1は、本発明のチタン系酸化物ガラスの製造方法において用いられる、浮遊法を行うための装置(浮遊装置)の一例を示す模式図である。

[0024] 浮遊装置は、原料1を空中に浮遊させるためのガス浮遊炉2と、ガス浮遊炉2の移動防止およびガス浮遊炉2への浮遊用ガスの供給のための固定台3と、固定台3に供給されるガスの流量を調整するための流量調整器4と、浮遊した状態の原料1を加熱するためのレーザビームを発射させる炭酸ガスレーザ装置5と、レーザ装置5から発射されたレーザビームを2方向に分割するビームスプリッタ6と、原料1の浮遊状態を監視するための撮影装置(ここでは、CCDカメラ)7およびモニター8と、原料1の温度を測定するための放射温度計11と、レーザ装置5のレーザ出力等を制御するための制御装置12を備えている。

[0025] ガス浮遊炉2には、原料1を浮遊させるためのガスを上方(重力の向きと反対の方向

に送風するためのガス供給路(図示せず)が設けられており、下方(炉の底部)に設けられたノズル(図示せず)を介してガス供給路にガスが供給される。ガス浮遊炉2は、送風されるガスの圧力によって、原料1を空中に浮遊させる。送風されるガスの流量は、原料の質量等に関係するため特には限定されないが、例えば0.005g~0.05gの原料を浮遊させる場合は、例えば0.1L/min~0.5L/minのガスを送風するといふ。ガス浮遊炉2は、固定ワイヤー13によって固定台3に固定されている。固定台3にはガス供給口3aが設けられており、流量調整器4は、固定台3のガス供給口3aに接続されて、ガス浮遊炉2に供給するガスの流量を制御している。原料1の浮遊状態は撮影装置7およびモニター8によって確認することができるため、原料1の浮遊状態に応じてガス流量を調整することも可能である。原料1は浮遊している状態で所定温度まで加熱され、この時の加熱にはレーザービームが用いられる。炭酸ガスレーザー装置5から発射されたレーザービームは、ビームスプリッタ6によってほぼ均等なパワーに2分割され、反射ミラー9, 10を介して原料1の上下方向に照射される。原料1の温度は、放射温度計11によって非接触で測定される。放射温度計11によって測定された温度情報は、制御装置12に入力される。制御装置12は、この温度情報を読み込んで、所定の制御プログラムによって原料1の加熱源であるレーザー出力を制御し、原料1の温度を制御できるように構成されている。

[0026] <浮遊法によるガラスの製造方法>

図1に示した浮遊装置を用いてガラスを製造する方法について説明する。

[0027] まず、ガス浮遊炉2に原料1をセットし、ガス浮遊炉2にガスを送風することによって原料1を浮遊させる。浮遊用のガスには、例えば、空気、ArまたはN₂等を用いることができる。

[0028] 次に、制御装置12によって炭酸ガスレーザー装置5のレーザー出力を調整し、レーザービームを照射して原料1を加熱する。放射温度計11によって原料1の温度を測定し、原料1の蒸発および完全熔融の両方を考慮しながら、原料1を融点以上の温度まで加熱する。加熱温度は原料1の融点以上であればよいので、特には限定されないが、例えば原料1の融点よりも100℃~500℃高い範囲の温度とすることが好ましい。

[0029] 撮影装置7で撮影された原料1の浮遊状態および熔融状態をモニター8で観察し、

ガス流量および加熱温度を調整して、熔融原料を安定浮遊させる。このとき、熔融原料内の気泡を除去するために、完全に熔融した後の原料を所定の温度で所定の時間(数分間)保持することが好ましい。原料を熔融した状態で保持するための所定の温度は、特には限定されないが、例えば融点よりも100℃～500℃高い範囲の温度とすることができる。また、熔融状態を保持する時間についても、特には限定されないが、例えば0.5～5分間とできる。

[0030] 次に、原料1へ照射されるレーザービームの出力を調整する、あるいはレーザービームを遮断することによって、熔融原料を所定の速度で冷却させる。熔融原料を結晶化させずに凝固させることによって、ガラスを得ることができる。冷却速度は、例えば500℃/sec～1000℃/secの範囲が好ましく、1000℃/sec～1500℃/secの範囲がより好ましい。

[0031] <ガラス原料>

本発明の製造方法において用いるガラス原料は、得られるガラス組成が式(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1 y2 z})_zO_{5.15}で表される組成となるように調整される。なお、M1、M2およびM3で示される各元素、さらに、x、y1、y2およびzが満たす関係については、上記の本発明のチタン系酸化物の場合と同様である。

[0032] 次に、本発明の製造方法において用いられるガラス原料の作製方法について、その一例を説明する。

[0033] まず、目的とするチタン系酸化物ガラスの組成((M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1 y2 z})_z)O_{5.15}で表される所定の組成)が得られるようなガラス原料を作製するために、酸化物粉末等の原料粉末を秤量して、目的とする重量比で混合する。例えば、1gのBa_{0.7}Er_{0.3}Ti₂O_{5.15}のガラス原料を作製する場合は、0.43183gのBaCO₃粉末、0.16503gのEr₂O₃粉末、0.49932gのTiO₂粉末をそれぞれ秤量する。秤量した原料粉末をエタノールを用いて湿式混合し(1回目湿式混合)、これを仮焼きする。具体的には、例えば、乾燥させた混合粉末を電気炉内に入れて例えば1000℃で12時間仮焼きを行い、混合粉末を焼結させる。仮焼き後の混合粉末をさらに湿式混合し(2回目湿式混合)、その後、プレス成形で例えば棒状に成形する。この成形体から所定の大きさの固形体を切り出して、例えば1250℃で12時間本焼きを行い、ガラス原料とする。

[0034] 以上のようにして、ガラス原料を作製できる。なお、上記に説明したガラス原料の作製方法は一例であり、原料のサイズや、仮焼きおよび本焼き時の温度・時間はこれに限定されない。

[0035] (本発明のチタン系酸化物ガラスを用いた光学部品の例)

以下に、本発明のチタン系酸化物ガラスを用いた光学部品の具体例について説明する。

[0036] <結合用レンズ>

図2は、球形のチタン系酸化物ガラスを、光通信用の結合用レンズとして用いた様子を概略的に示した図である。チタン系酸化物ガラス21は、半導体レーザ22から射出した光束24を集光して、シングルモードファイバー(SMF)23に結合させる結合用レンズとして利用できる。球レンズの球面収差は屈折率を大きくすると小さくなるので、本発明のチタン系酸化物ガラスのような屈折率の大きい材料は、結合用のボールレンズとして好適である。本発明のチタン系酸化物ガラスを結合用レンズとして用いる場合は、屈折率2.0以上のものを用いることが望ましい。

[0037] <SIL (Solid Immersion Lens) >

図3は、屈折率分布ロッドレンズ31と、球の一部を切り取ってドーム状に加工したボールレンズ32とを組み合わせた対物レンズの例を示している。図中、33は光束を示している。半球状、あるいは半球を超える形状(球の一部を平面で切り取った形状。より詳しくは、球の一部をその中心線に直交する平面で切り取った形状。)のレンズは、焦点の直前に配置されることによってNA(開口数)を増加させる働きがあり、SILと呼ばれる。SILの屈折率が大きいほど、NAを増加させることができる。本発明のチタン系酸化物ガラスは、屈折率が非常に大きいので、SILとして用いるのに好適である。

実施例

[0038] (実施例1)

本実施例では、式 $(M1)_{1-x} (M2)_x Ti_{y2} O_z$ ($y1=0$ であり、 x 、 $y2$ および z は上記の範囲)で表されるチタン系酸化物ガラスのサンプルを作製した。各サンプルの組成は、表1-1および表1-2に示すとおりである。

[0039] [表1-1]

サンプル	組成	
1 - 1	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_5$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_5$
1 - 2	$\text{Ca}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_5$ $\text{Ca}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_5$
1 - 3	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_5$ $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_5$ $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_2\text{O}_5$
1 - 4	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.55}$ $\text{Ba}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.6}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.65}$ $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.7}$ $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.75}$
1 - 5	$\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.9}$ $\text{La}_{1.0}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$
1 - 6	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$
1 - 7	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$
1 - 8	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1 - 9	$\text{Nd}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Nd}_{1.0}\text{Ti}_2\text{O}_{5.5}$
1 - 10	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sm}_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$

[0040] [表1-2]

サンプル	組成	
1-11	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.30}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-12	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-13	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Tb}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-14	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Dy}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-15	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-16	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Er}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Er}_{0.053}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-17	$\text{Ba}_{(1-x)}(\text{Er}, \text{Yb})_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.94}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.69}\text{Er}_{0.30}\text{Yb}_{0.01}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_{3.94}$
1-18	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Tm}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-19	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Yb}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$ $\text{Ba}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$
1-20	$\text{Ba}_{(1-x)}\text{Lu}_x\text{Ti}_2\text{O}_z$	$\text{Ba}_{0.95}\text{Lu}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{5.025}$ $\text{Ba}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{5.05}$ $\text{Ba}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{Ti}_2\text{O}_{5.125}$ $\text{Ba}_{0.65}\text{Lu}_{0.35}\text{Ti}_2\text{O}_{5.175}$ $\text{Ba}_{0.55}\text{Lu}_{0.45}\text{Ti}_2\text{O}_{5.225}$ $\text{Ba}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_{5.25}$

[0041] まず、表1-1および表1-2に示す各サンプルの組成となるように、原料粉末を秤量して混合した。次に、秤量した酸化物粉末とエタノールとをメノウ乳鉢入れて湿式混合し(1回目湿式混合)、これを仮焼きした。具体的には、乾燥させた混合粉末を電気炉内に入れて1000℃で12時間仮焼きを行い、混合粉末を焼結させた。その後、さらにエタノールを入れて湿式混合した(2回目湿式混合)。次に、混合粉末をゴムチューブに入れて、静水圧で棒状にプレス成形した。成形された棒状体から約2mm角の固形体を切り出して、1250℃で12時間本焼きを行い、各サンプル作製のためのガラス原料とした。

[0042] 次に、以上のように作製したガラス原料を用いて各サンプルのガラスを作製した。本実施例では、図1に示した浮遊装置を用いた。まず、2mm角のガラス原料をガス浮

遊炉2に入れ、流量調整器4で流量を調整した圧縮空気ガスのガス圧によって原料をガス浮遊炉2内で浮遊させた。浮遊した状態の原料に対してレーザビームを照射し、原料を融点以上の温度に加熱して、熔融させた。このとき、放射温度計11によって原料の温度を測定し、さらに撮影装置7で撮影された原料の熔融状態をモニター8で確認して、原料の蒸発と熔融状態との両方を考慮しながら各原料を適切な温度まで加熱した。また、原料の浮遊状態をモニター8で観察してガス流量を調整し、熔融原料を安定浮遊させた。原料が完全に熔融した後、2分間熔融状態を保持して、熔融原料内の気泡を除去した。その後、レーザビームを遮断して熔融原料を冷却速度1000°C/secで急冷し、凝固させた。なお、表1に示した全てのサンプルの冷却曲線において、結晶凝固による発熱ピークが観察されなかった。

[0043] 上記の方法で作製された各サンプルについて、示差熱分析(DTA)の測定を行った。各サンプルの測定結果を、図4～図22に示す。この結果から、図4～図22に示す全てのサンプルについて、ガラス転移点と結晶化温度が存在することがわかる。すなわち、表1-1および表1-2に示す全てのサンプルが室温の状態でガラス質であることが確認された。

[0044] 本実施例で作製したサンプルでは、サンプル1-5の $\text{La}_{1.0}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$ およびサンプル1-9の $\text{Nd}_{1.0}\text{Ti}_2\text{O}_{5.5}$ を除くサンプルに、M2で示される元素が含まれている($x > 0$)。ガラスの屈折率は元素の重さ(原子番号の大きさ)に関連している。通常、元素が重い(原子番号が大きい)ほど、屈折率が高くなる。表1-1および表1-2に示すサンプルのチタン系酸化物ガラスでは、M2で示される元素が含まれること、特にBaよりも原子番号の大きいランタノイド元素を置換元素(M2)とすることによって、屈折率の増加が見られる。例えば、 $\text{BaTi}_{2.25}\text{O}_5$ は屈折率 $n_d = 2.14$ であるが、 $\text{Lu}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_5$ (M1 = Lu, $x = 0.3$)は屈折率 $n_d = 2.26$ まで増加した。また、二種類イオン価数をもつランタナイド元素(例えば Er^{2+} , Er^{3+})は、熔融状態中のイオン価数の変化によって、酸素と反応して、熔融体の泡を吸収する($4\text{ErO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Er}_2\text{O}_3$)。したがって、このような元素をM2として選択すれば、ガラス中の泡を除去することができる。

[0045] (実施例2)

本実施例では、式 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y1}(\text{M3})_{y1}\text{O}_{y2})_z$ ($x = 0$ および $y1 > 0$ であり、 $y2$ および z は

上記の範囲)で表されるチタン系酸化物ガラスのサンプルを作製した。各サンプルの組成は、表2に示すとおりである。なお、ガラス原料は実施例1と同様の方法で作製した。また、各サンプルのガラスの製造方法についても、実施例1と同様の装置および方法を用いた。

[0046] [表2]

サンプル	組成	
2-1	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y_1)}\text{V}_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$	$\text{BaTi}_{1.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_5$
2-2	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y_1)}\text{Cr}_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$	$\text{BaTi}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_5$
2-3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y_1)}\text{Mn}_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$	$\text{BaTi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_5$
2-4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y_1)}\text{Fe}_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$	$\text{BaTi}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_5$
2-5	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y_1)}\text{Cu}_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$	$\text{BaTi}_{1.998}\text{Cu}_{0.002}\text{O}_5$

[0047] 上記の方法で作製された各サンプルについて、DTAの測定を行った。各サンプルの測定結果を、図23に示す。この結果から、図23に示す全てのサンプルについて、ガラス転移点 T_g と結晶化温度が存在することがわかる。すなわち、表2に示す全てのサンプルが室温の状態でガラス質であることが確認された。

[0048] 本実施例のチタン系酸化物ガラスは、 $y_1 > 0$ であり、高い磁性、電気伝導性を持つ遷移金属元素をTiの置換元素(M3)として含むことによって、磁性と電気伝導特性を有するガラスが作製できることを示唆している。

[0049] (実施例3)

本実施例では、式 $\text{Ba}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y_2}\text{O}_z$ ($x > 0$ および $y_1 = 0$ であり、 y_2 および z は上記の範囲)で表されるバリウム・チタン系酸化物ガラスのサンプル3-1~3-46を作製した。各サンプルの組成は、表3-1および表3-2に示すとおりである。なお、ガラス原料は実施例1と同様の方法で作製した。また、各サンプルのガラスの製造方法についても、実施例1と同様の装置および方法を用いた。

[0050] 上記の方法で作製された各サンプルについて、直径および屈折率を測定し、さらに着色状態を目視によって観察した。サンプルの直径は、マイクロメータを用いて測定した。

[0051] <屈折率とサンプル直径の測定方法>

本実施例では、サンプルの球形ガラスを挿入した時の焦点位置を測定し、屈折率を算出した。具体的には、図24に示すように、測定対象である球形ガラス41をガラス基板42上に配置し、ガラス基板42に対して球形ガラス41が配置されている面と反対側の面に所定の波長を有する光46を照射して、球形ガラス41の表面からの焦点位置を顕微鏡で測定した。ガラス基板42の光照射側の面にはパターン43が形成されており、焦点位置の測定は、球形レンズ41の表面からこのパターンの像44までの距離 d を測定することによって行った。所定の波長を有する光は、当該波長を透過する干渉フィルター45を用いることによって得た。本実施例では、486nm、589nmおよび658nmの波長における屈折率を、それぞれ測定した。なお、図中、47は白色光を示している。各測定波長におけるガラス基板42の光学的厚さは、顕微鏡により両表面にそれぞれピントを合わせて、その位置の差を測定することによって求めた。また球形ガラス41の直径は、球形ガラス41と接するガラス基板42の表面と、その反対側の球形ガラス表面とにそれぞれピントを合わせて、その位置の差を測定することによって求めた。このようにして求めた「距離 d 」、「ガラス基板42の光学的厚さ」、「球形ガラス41の直径」の値から、球形ガラスの屈折率を幾何光学的計算によって決定した。

[0052] [表3-1]

サンプル	$\text{Ba}_{(1-x)}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$				直径 (mm)	屈折率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
3-1	Ca	0.05	2	5.000	1.5035	2.144	2.110	2.083	なし
3-2	La	0.1	2	5.050	0.8955	2.174	2.132	2.100	なし
3-3	La	0.10	2.25	5.550	0.8660	2.231	2.202	2.181	なし
3-4	La	0.20	2.25	5.600	0.9520	2.189	2.155	2.141	なし
3-5	La	0.30	2.25	5.650	0.9000	2.280	2.245	2.207	なし
3-6	La	0.40	2.25	5.700	0.7455	2.271	2.258	2.239	なし
3-7	La	0.50	2.25	5.750	0.7855	2.323	2.286	2.236	なし
3-8	Ce	0.05	2	5.050	1.3785	2.177	2.144	2.118	赤紫
3-9	Ce	0.10	2	5.100	0.9610	2.168	2.147	2.115	赤紫
3-10	Pr	0.10	2	5.050	1.1775	2.192	2.159	2.132	薄黄
3-11	Pr(0.10)/Yb(0.01)	0.11	2	5.055	1.3110	2.204	2.178	2.157	薄黄
3-12	Pr	0.20	2	5.100	1.2225	2.254	2.222	2.195	黄緑
3-13	Pr	0.30	2	5.150	1.2085	2.237	2.210	2.185	黄緑
3-14	Nd	0.05	2	5.025	1.4400	2.156	2.112	2.098	薄青
3-15	Nd	0.30	2	5.150	1.0865	2.231	2.210	2.185	青
3-16	Sm	0.05	2	5.025	1.4430	2.181	2.143	2.127	なし
3-17	Sm	0.30	2	5.150	1.1610	2.248	2.218	2.195	薄黄
3-18	Eu	0.05	2	5.025	1.8900	2.203	2.168	2.146	なし
3-19	Eu	0.30	2	5.150	1.3445	2.241	2.191	2.168	薄黄
3-20	Gd	0.05	2	5.025	1.5455	2.184	2.143	2.119	なし
3-21	Gd	0.30	2	5.150	1.0885	2.247	2.214	2.177	なし

[0053] [表3-2]

サンプル	$\text{Ba}_{(1-x)}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$				直径 (mm)	屈折率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
3-22	Tb	0.05	2	5.025	1.4510	2.152	2.129	2.092	薄黄
3-23	Tb	0.10	2	5.050	1.3995	2.195	2.148	2.125	薄黄
3-24	Tb	0.30	2	5.150	1.2905	2.269	2.210	2.184	黄
3-25	Dy	0.05	2	5.025	1.3705	2.110	2.076	2.054	なし
3-26	Dy	0.10	2	5.050	1.4120	2.222	2.180	2.164	なし
3-27	Dy	0.30	2	5.150	1.3415	2.209	2.174	2.146	なし
3-28	Ho	0.05	2	5.025	1.4835	2.121	2.090	2.071	薄オレンジ
3-29	Ho	0.10	2	5.050	1.5335	2.138	2.103	2.091	薄オレンジ
3-30	Ho	0.30	2	5.150	1.3955	2.221	2.188	2.162	薄オレンジ
3-31	Er	0.02	2	5.010	0.8070	2.173	2.150	2.136	薄ピンク
3-32	Er(0.02)/Yb(0.01)	0.03	2	5.015	0.9600	2.221	2.159	2.143	薄ピンク
3-33	Er	0.05	2	5.025	1.3360	2.212	2.175	2.141	薄ピンク
3-34	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2	5.030	1.3915	2.208	2.154	2.136	薄ピンク
3-35	Er	0.15	2	5.075	1.1775	2.227	2.174	2.149	薄ピンク
3-36	Er(0.15)/Yb(0.01)	0.16	2	5.080	1.271	2.194	2.177	2.148	薄ピンク
3-37	Er	0.30	2	5.150	1.6585	2.053	2.023	2.004	ピンク
3-38	Er(0.3)/Yb(0.01)	0.31	2	5.155	1.3975	2.258	2.218	2.188	ピンク
3-39	Tm	0.05	2	5.025	1.4970	2.156	2.120	2.097	なし
3-40	Tm	0.30	2	5.150	1.3245	2.154	2.114	2.093	なし
3-41	Yb	0.05	2	5.025	1.4780	2.156	2.123	2.104	なし
3-42	Yb	0.10	2	5.050	1.2480	2.215	2.167	2.146	なし
3-43	Yb	0.30	2	5.150	1.3035	1.943	1.916	1.898	なし
3-44	Lu	0.05	2	5.025	1.4315	2.157	2.114	2.092	なし
3-45	Lu	0.35	2	5.175	1.4110	2.215	2.174	2.132	なし
3-46	Lu	0.45	2	5.225	1.1280	2.297	2.266	2.244	なし

[0054] 表3-1および表3-2に示すように、式 $\text{Ba}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$ で表されるサンプル3-1~3-46のガラスは、0.486 μm 、0.589 μm および0.658 μm の可視光域における屈折率が2.0以上であり、2.1以上の屈折率が得られる組成も含まれていた。また、1mm以上の直径が得られたサンプルもあった。なお、表において、M2の欄に2種類の元素が記載されているサンプルは、Baを置換する元素として2種類の元素を用いたことを示しており、括弧内の数値はそれぞれの元素の比率を示している。

以下の表についても、同様に表記する。

[0055] 本実施例のチタン系酸化物ガラスによれば、重い(原子番号が大きい)元素をM2として含むことによって、 x が増加するに従い屈折率が増加することが確認された。例えば、サンプル3-3, 3-5および3-7に示すように、 $M1 = Ba$ 、 $M2 = La$ 、かつ、 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ の波長 $0.589 \mu m$ における屈折率 n_d は、それぞれ、 $n_d = 2.202, 2.245, 2.286$ である。

[0056] ガラスの構造因子を考えると、例えばBaを置換するM2の含有量 x の上限は、BaとM2のイオン半径の差($r_{Ba} - r_{M2}$)と関連し、その差が小さくなるほど、 x が大きくなる。ガラス中の酸素の配数が8の場合、Baとランタノイド元素のイオン半径の差は次の関連式で示される。

$$\begin{aligned} r_{Ba} - r_{La} < r_{Ba} - r_{Ce} < r_{Ba} - r_{Pr} < r_{Ba} - r_{Nd} < r_{Ba} - r_{Sm} < r_{Ba} - r_{Eu} < r_{Ba} - r_{Gd} < r_{Ba} - r_{Tb} < r_{Ba} - r_{Dy} \\ < r_{Ba} - r_{Ho} < r_{Ba} - r_{Er} < r_{Ba} - r_{Tm} < r_{Ba} - r_{Lu} \end{aligned}$$

本実施例で得られたチタン系酸化物ガラスのサンプルにおいて、Baとのイオン半径の差が一番小さいLaの x の最大値は0.5(サンプル3-7)であり、Baとのイオン半径の差が一番大きいLuの x の最大値も0.5(サンプル1-20)であった。従って、全てのランタノイド元素の x の上限は、0.5とできることが示唆された。

[0057] (実施例4)

本実施例では、式 $La_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ ($y1=0$ であり、 $x, y2$ および z は上記の範囲)で表されるランタン・チタン系酸化物ガラスのサンプル4-1~4-7を作製した。各サンプルの組成は、表4に示すとおりである。なお、ガラス原料は実施例1と同様の方法で作製した。また、各サンプルのガラスの製造方法についても、実施例1と同様の装置および方法を用いた。

[0058] 作製された各サンプルについて、実施例1と同様の方法で直径および屈折率を測定し、さらに着色状態を目視によって観察した。結果は、表4に示されている。

[0059] [表4]

サンプル	$\text{La}_{(1-x)}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$				直径 (mm)	屈折率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
4-1	—	0.000	2.25	6.00	1.5065	2.360	2.312	2.287	なし
4-2	Ba	0.1	2.25	5.95	0.891	2.408	2.375	2.335	なし
4-3	Ba	0.2	2	5.400	1.5675	2.40	2.34	2.32	なし
4-4	Ba	0.3	2.25	5.85	0.9350	2.365	2.319	2.278	なし
4-5	Ba	0.4	2.25	5.80	0.982	2.304	2.272	2.225	なし
4-6	Er	0.05	2.25	6.00	1.1605	2.411	2.359	2.320	薄ピンク
4-7	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.25	6.00	1.1865	2.385	2.338	2.322	薄ピンク

[0060] 表4に示すように、式 $\text{La}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$ で表されるサンプル4-1～4-7のガラスは、0.486 μm 、0.589 μm および0.658 μm の可視光域における屈折率が2.2以上であり、非常に高い屈折率が得られた。また、1mm以上の直径が得られたサンプルもあった。

[0061] La_2O_3 の屈折率($n_d=2.57$ (参考文献を参照))は BaO の屈折率($n_d=1.88$ (参考文献を参照))よりも高いので、本実施例における $\text{M1}=\text{La}$ のチタン系酸化物ガラスは、 $\text{M1}=\text{Ba}$ のチタン系酸化物ガラスよりも、高い屈折率を示した。例えばサンプル4-2の $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_{5.95}$ ($\text{M1}=\text{La}$, $\text{M2}=\text{Ba}$, $x=0.1$, $y_2=2.25$, $z=5.95$)のチタン系酸化物ガラスでは、波長0.589 μm における本実施例の最高屈折率 $n_d=2.375$ が得られた。

[0062] (実施例5)

本実施例では、式 $\text{Nd}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$ ($y_1=0$ であり、 x 、 y_2 および z は上記の範囲)で表されるネオジム・チタン系酸化物ガラスのサンプル5-1～5-3を作製した。各サンプルの組成は、表5に示すとおりである。なお、ガラス原料は実施例1と同様の方法で作製した。また、各サンプルのガラスの製造方法についても、実施例1と同様の装置および方法を用いた。

[0063] 作製された各サンプルについて、実施例1と同様の方法で直径および屈折率を測定し、さらに着色状態を目視によって観察した。結果は、表5に示されている。

[0064] [表5]

サンプル	$\text{Nd}_{(1-x)}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$				直径 (mm)	屈折率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
5-1	-	0.00	2.00	5.50	1.0600	2.349	2.297	2.271	紫
5-2	Er	0.05	2.00	5.50	1.0485	2.383	2.356	2.329	紫
5-3	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.00	5.50	1.1120	2.425	2.388	2.333	紫

[0065] 表5に示すように、式 $\text{Nd}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$ で表されるサンプル5-1～5-3のガラスは、0.486 μm 、0.589 μm および0.658 μm の可視光域における屈折率が2.2以上であり、非常に高い屈折率が得られた。また、1mm以上の直径が得られた。

[0066] 本実施例のチタン系酸化物ガラスによれば、Baよりも重い元素NdをM1とすることによって、さらなる屈折率の向上が実現できることが示されている。特に、サンプル $\text{Nd}_{0.94}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{5.5}$ は、M2に複合元素Er, Ybを含むことにより、本実施例の最高の屈折率 $n_d=2.388$ が得られた。

[0067] (実施例6)

本実施例では、式 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ($x=0$, $y1=0$, $y2=2.25$, $z=6$)で表されるランタン・チタン系酸化物ガラスのサンプル6を作製した。

[0068] まず、 La_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを、 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ 組成(モル比率で、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:4.5$)を有するガラス原料が得られるような割合で混合し、約800℃で焼結させて、固形の粉末焼結体を準備した。この焼結体を、図1に示すガス浮遊炉2に入れて、流量調整器4で流量を調整した圧縮空気ガスのガス圧によって原料をガス浮遊炉2内で浮遊させた。浮遊した状態の原料に対してレーザービームを照射し、原料を融点(ここでは1450℃)以上の温度に加熱して、熔融させた。このとき、放射温度計11によって原料の温度を測定し、さらに撮影装置7で撮影された原料の熔融状態をモニター8で確認して、原料の蒸発と完全熔融との両方を考慮しながら加熱した。また、原料の浮遊状態をモニター8で観察してガス流量を調整し、熔融原料を安定浮遊させた。原料が完全に熔融した後、所定の時間熔融状態を保持して、熔融原料内の気泡を除去した。その後、レーザービームを遮断して熔融原料を急冷・凝固させた。

[0069] 図25に、得られたランタン・チタン系酸化物ガラスの光学顕微鏡写真を示す。本実

施例によれば、図25に示すような、直径約2mmの球形で、可視光線に対する透明度が良好なガラスが得られた。

[0070] 本実施例で得られたサンプルがガラスであることを、次の手法によって確認した。

[0071] まず、得られたサンプルについてDTAの測定を行ったところ、図26に示す結果が得られた。測定結果から明らかなように、このサンプルを加熱していくと、約810℃にガラス転移点が現れ、さらに加熱すると876℃で過冷却液体から結晶に転移する。したがって、このサンプルは、800℃程度まではガラス状態であると理解される。

[0072] また、サンプルのX線回折パターンを、(A) 上記方法で作製されたままのサンプル(室温)、(B) 上記方法で作製されたサンプルを790℃で1分間アニールしたもの、(C) 上記方法で作製されたサンプルを900℃でアニールしたもの、の3種類についてそれぞれ測定した。測定結果を図27A、図27Bおよび図27Cに示す。図27Cから明らかなように、サンプルを900℃でアニールしたものは、結晶に特有のシャープなピークを有する回折パターンを示しており、ガラスから結晶に変化していることがわかる。一方、上記方法で作製されたままのサンプルの回折パターン(図27A参照)は、790℃で1分間アニールしたものの回折パターン(図27B参照)と同様に、ガラス質に特有の散漫な曲線からなり、結晶の存在を示す急峻なピークは見られなかった。

[0073] 以上の結果から、本実施例において得られたサンプルは、ガラスであることが確認された。

[0074] 次に、サンプルについて、2種類の波長(632.8nmおよび1313nm)における屈折率を室温で測定した。測定結果は、表6に示すとおりである。なお、本実施例における屈折率の測定は、メトリコン社製の屈折率測定装置(Model 2010 Prism Coupler)を利用し、プリズムカップリング法によって測定した。測定精度は±0.001であった。

[0075] [表6]

波長(nm)	屈折率
1313	2.223
632.8	2.291

[0076] (実施例7)

本実施例では、式 $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$ (x=0、y1=0、y2=2.75、z=7)で表されるランタ

ン・チタン系酸化物ガラスのサンプル7を作製した。

[0077] まず、 La_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを、 $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$ 組成(モル比率で、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=1:5.5$)を有するガラス原料が得られるような割合で混合し、約800°Cで焼結させて、固形の粉末焼結体を準備した。この焼結体を用いて、実施例6と同様の方法でサンプルを作製した。このサンプルについて、実施例6と同様の手法(DTA測定およびX線回折パターン)で、ガラスであることを確認した。さらに、実施例6と同様の方法で波長632.8nmにおける屈折率を測定したところ、屈折率は2.313であった。

[0078] (実施例8)

本実施例では、式 $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$ ($x=0, y1=0.019, y2=3.21, z=7.9$)で表されるランタン・チタン系酸化物ガラスのサンプル8を作製した。

[0079] まず、 La_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを、 $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$ 組成(モル比率で、 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2=0.135:0.85:0.015$)を有するガラス原料が得られるような割合で混合し、約800°Cで焼結させて、固形の粉末焼結体を準備した。この焼結体を用いて、実施例6と同様の方法でサンプルを作製した。このサンプルについて、実施例6と同様の手法(DTA測定およびX線回折パターン)で、ガラスであることを確認した。さらに、実施例6と同様の方法で波長632.8nmにおける屈折率を測定したところ、屈折率は2.312であった。

[0080] (実施例9)

本実施例では、式 $\text{La}_{1-x}(\text{M}2)_x(\text{Ti}_{1-y1}(\text{M}3)_{y1}\text{O}_{y2})_z$ で表されるランタン・チタン系酸化物ガラスのサンプル9-1~9-22を作製した。各サンプルの組成は表7および表8に示すとおりであり、実施例6と同様の方法で作製した。これらのサンプルについて、実施例6と同様の手法(DTAおよびX線回折パターン)で確認したところ、表7および8に示すように、全てのサンプルがガラスであることが確認された。各サンプルの直径および目視によって確認した色も、表7および表8に示されている。また、表9に示す組成のサンプル9-23~9-25を実施例6と同様の方法で作製したが、ガラス化しなかった。

[0081] [表7]

サンプル	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	9-9	9-10	9-11
TiO ₂	57	80	82	82	82	82	82	82	82	82	82
La ₂ O ₃	18	20	18	14.5	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—
Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—
Ga ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9
BaO	—	—	—	3.5	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(La) _{1-x} (M2) _x (Ti _{1-y1} (M3) _{y1}) _{y2} O _z											
M2	—	—	—	Ba	Lu	Yb	Gd	Eu	Nd	Ga	—
M3	Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fe
x	0	0	0	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0
y1	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
y2	2.27	2	2.278	2.523	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.458
z	6.055	5.5	6.056	6.466	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.374
ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価(直径・着色)	2mm以上 透明	2mm 白濁	2mm以上	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 ピンク色	2mm以上 青色	2mm以上 黒色

[0082] [表8]

サンプル	9-12	9-13	9-14	9-15	9-16	9-17	9-18	9-19	9-20	9-21	9-22
TiO ₂	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	86
La ₂ O ₃	15	12	12	12	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	14
Lu ₂ O ₃	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—
(La) _{1-x} (M2) _x (Ti _{1-y1} (M3) _{y1}) _{y2} O _z											
M2	—	Lu	Yb	Gd	Al	Mg	Ca	Sr	Ba	—	—
M3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Zr	—
x	0	0.25	0.25	0.25	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	0	0
y1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.018	0
y2	2.833	2.833	2.833	2.833	2.833	2.982	2.982	2.982	2.982	3.2	3.071
z	7.167	7.167	7.167	7.167	7.167	7.439	7.439	7.439	7.439	7.907	7.643
ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価(直径・着色)	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 透明	2mm以上 透明	1mm程度 透明	1mm程度 透明	1mm程度 透明	1mm程度 透明	1mm程度 透明	2mm以上 透明	1mm程度 透明

[0083] [表9]

サンプル	9-23	9-24	9-25
TiO ₂	87.5	87.5	85
La ₂ O ₃	8.75	11.25	12
Lu ₂ O ₃	3.75	—	—
Yb ₂ O ₃	—	1.25	—
Sc ₂ O ₃	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—
Ga ₂ O ₃	—	—	—
ZrO ₂	—	—	3
Nb ₂ O ₅	—	—	—
SuO	—	—	—
(La) _{1-x} (M2) _x (Ti _{1-y1} (M3) _{y1}) _{y2} O _z			
M2	Lu	Yb	—
M3	—	—	Zr
x	0.17	0.13	0
y1	0	0	0.017
y2	4.268	3.431	3.6
z	8.5	8.5	8.833
ガラス化	×	×	×
評価	—	—	—

[0084] 表7および表8に示された結果より、ランタン・チタン系酸化物ガラスにおいて、チタンの一部を他の元素(M3)で置換した組成およびランタンの一部を他の元素(M2)で置換した組成についても、ガラス化が可能であることが確認された。

[0085] 表9に示された結果より、Tiの含有量と、Tiと置換される元素(M3)の含有量との合計が大きすぎる組成の場合、ガラス化が困難であることが確認された。

[0086] (実施例10)

本実施例では、式 $\text{SmTi}_{2.25} \text{O}_6$ (x=0, y1=0, y2=2.25, z=6)、式 $\text{CeTi}_{2.25} \text{O}_{6.5}$ (x=0, y1=0, y2=2.25, z=6.5)、式 $\text{PrTi}_{2.25} \text{O}_{6.3}$ (x=0, y1=0, y2=2.25, z=6.3)で表されるチタン系酸化物ガラスのサンプルを、実施例6と同様の方法で作製した。図28A、図28Bおよび図28Cに、得られたチタン系酸化物ガラスの光学顕微鏡写真を示す。図28A、図28Bおよび図28Cに示すように、本実施例の組成によっても、ガラス化が可能であることが確認された。なお、図28Aに示す組成 $\text{SmTi}_{2.25} \text{O}_6$ のガラスは、薄緑色で、直径1mm以下であった。図28Bに示す組成 $\text{CeTi}_{2.25} \text{O}_{6.5}$

のガラスは、黒色で、直径が1mm以下であった。図28Cに示す組成 $\text{PrTi}_{2.25}\text{O}_{6.3}$ のガラスは、緑色で、直径が1mm以下であった。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明のチタン系酸化物ガラスおよびその製造方法によれば、従来には実現できなかった、可視光域における屈折率が高いバルク状のガラスを得ることができる。さらに、本発明の製造方法によれば、このような屈折率が高いバルク状のガラスを、簡易かつ短時間で製造することが可能である。したがって、本発明は、レンズ等の光学部品に好適に利用できる。

請求の範囲

- [1] バルク状であつて、
 実質的に、式 $(M1)_{1-x} (M2)_x (Ti)_{1-y1} (M3)_{y1 y2 z} O$ で表される組成を有し、
 M1が、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、NaおよびCaから選ばれる1種の元素であり、
 M2が、Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、BiおよびAgから選ばれる少なくとも1種の元素であり、
 、
 M3が、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、SbおよびTeから選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつ、
 $x, y1, y2$ および z が、
 $0 \leq x \leq 0.5$ 、
 $0 \leq y1 < 0.31$ 、
 $1.4 < y2 < 3.3$ 、
 $3.9 < z < 8.0$ 、
 M1がBaの場合は $x + y1 \neq 0$ 、かつ、
 M1およびM2がBaの場合は $y1 \neq 0$
 の関係を満たす、チタン系酸化物ガラス。
- [2] M1が、Ba、La、Ce、Pr、Nd、SmおよびCaから選ばれる1種の元素である、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。
- [3] M1が、Ba、La、NdおよびCaから選ばれる1種の元素である、請求項2に記載のチタン系酸化物ガラス。
- [4] M1がBaであつて、
 $x, y1, y2$ および z が、
 $0 \leq x \leq 0.5$ 、
 $0 \leq y1 < 0.05$ 、
 $1.4 < y2 < 2.3$ 、
 $3.9 < z < 6.5$ 、

$x+y1 \neq 0$ 、かつ、

M2がBaの場合は $y1 \neq 0$

の関係を満たす、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。

[5] M1がBaであり、

M2が、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素であり、

x 、 $y1$ 、 $y2$ および z が、

$0 \leq x \leq 0.5$ 、

$0 \leq y1 < 0.05$ 、

$1.4 < y2 < 2.3$ 、

$3.9 < z < 6.5$ 、かつ、

$x+y1 \neq 0$

の関係を満たす、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。

[6] M1がLaであり、かつ、M3がZrである、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。

[7] 可視光域における屈折率が2.0以上である、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。

[8] 球形である、請求項1に記載のチタン系酸化物ガラス。

[9] 最小径が0.1mm以上の球形である、請求項8に記載のチタン系酸化物ガラス。

[10] 請求項1に記載のチタン系酸化物ガラスを製造する方法であって、

(a)所定の組成に調整した原料を空中に浮遊させて、浮遊した状態の前記原料を加熱して熔融させる工程と、

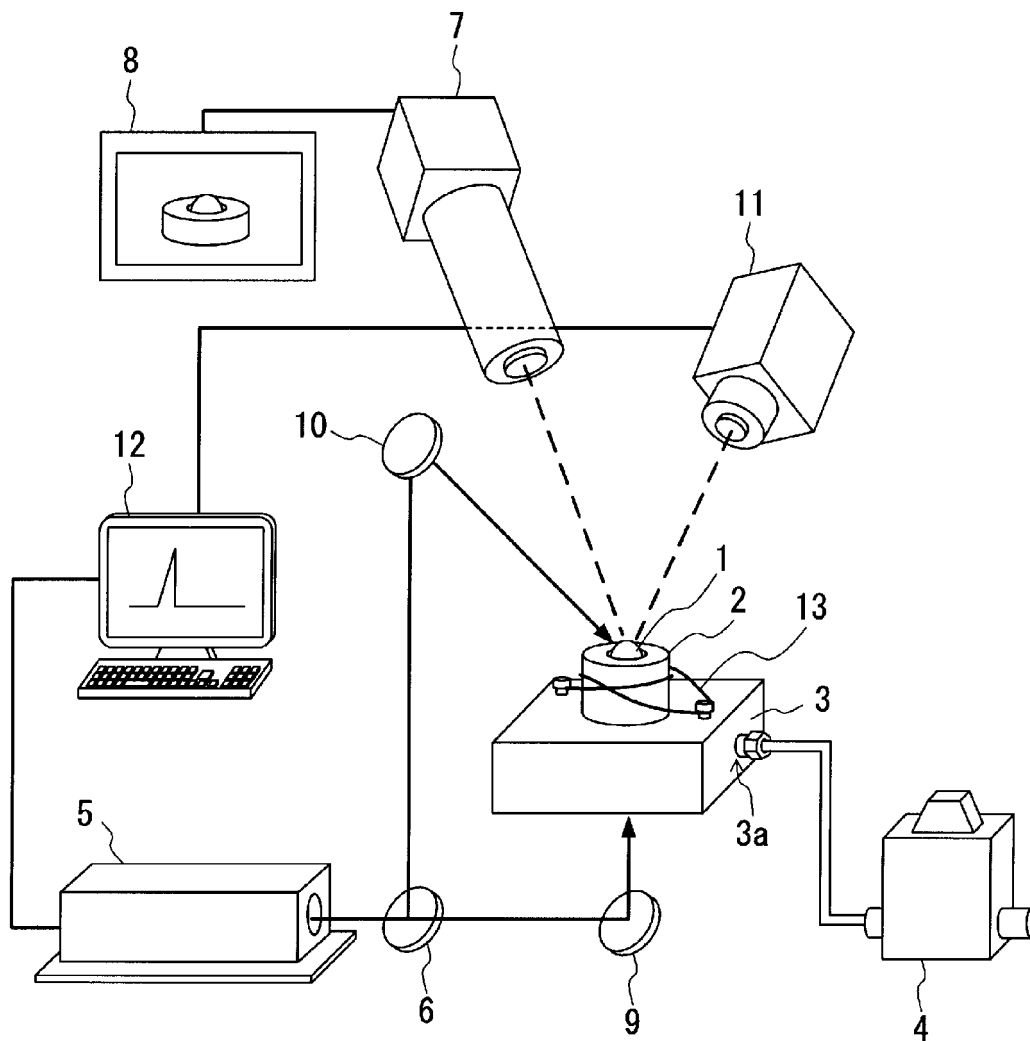
(b)熔融させた前記原料を冷却する工程と、

を含む、チタン系酸化物ガラスの製造方法。

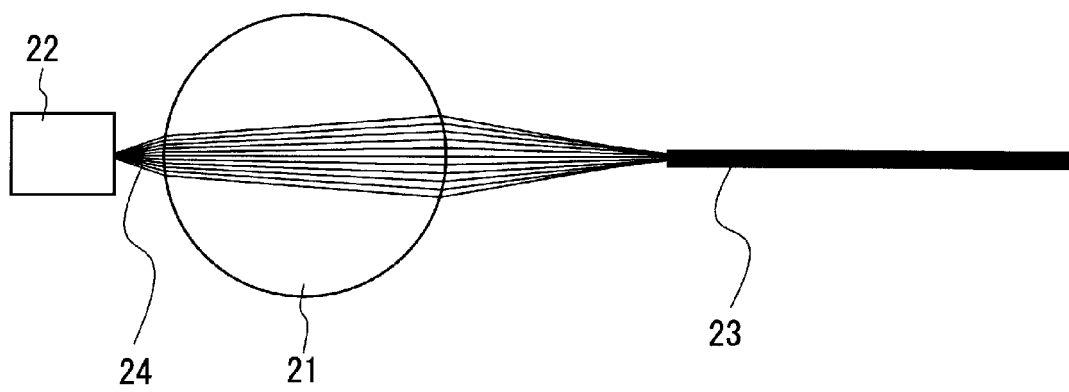
[11] 前記工程(a)と前記工程(b)との間に、

前記原料を、所定の時間、熔融状態に保持する工程を、さらに含む、請求項10に記載のチタン系酸化物ガラスの製造方法。

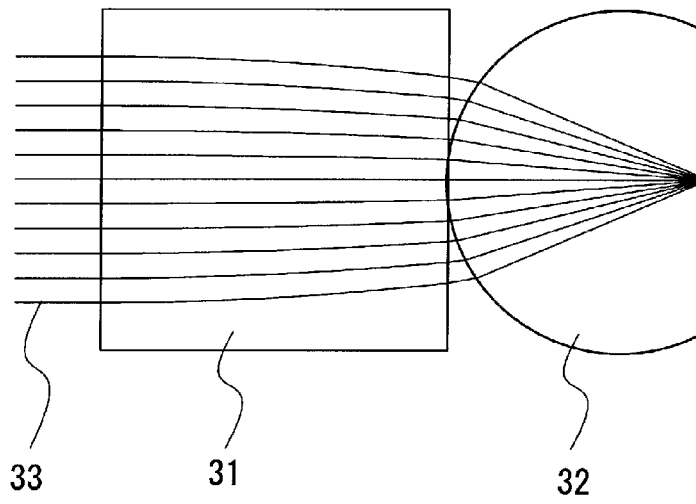
[図1]



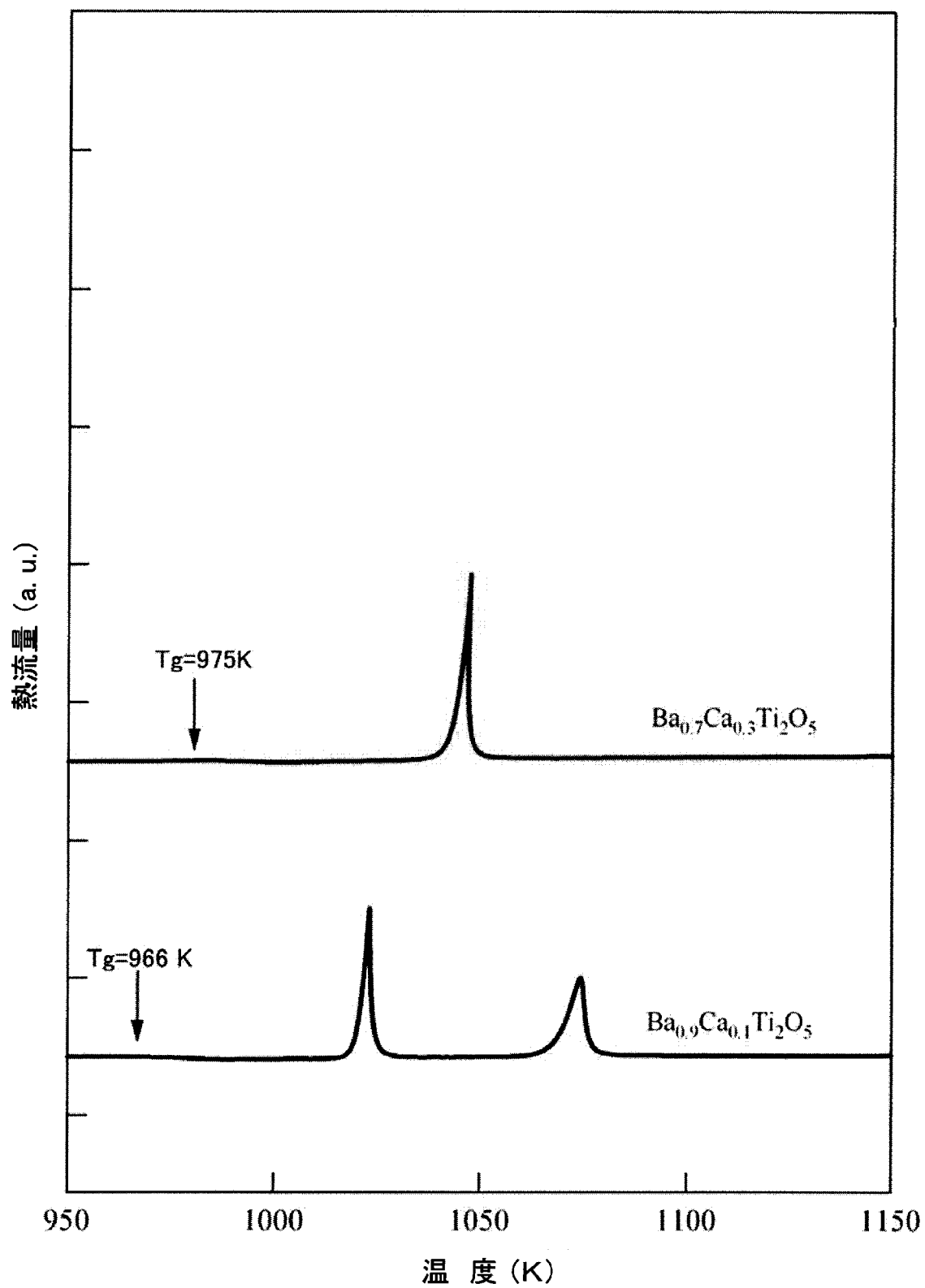
[図2]



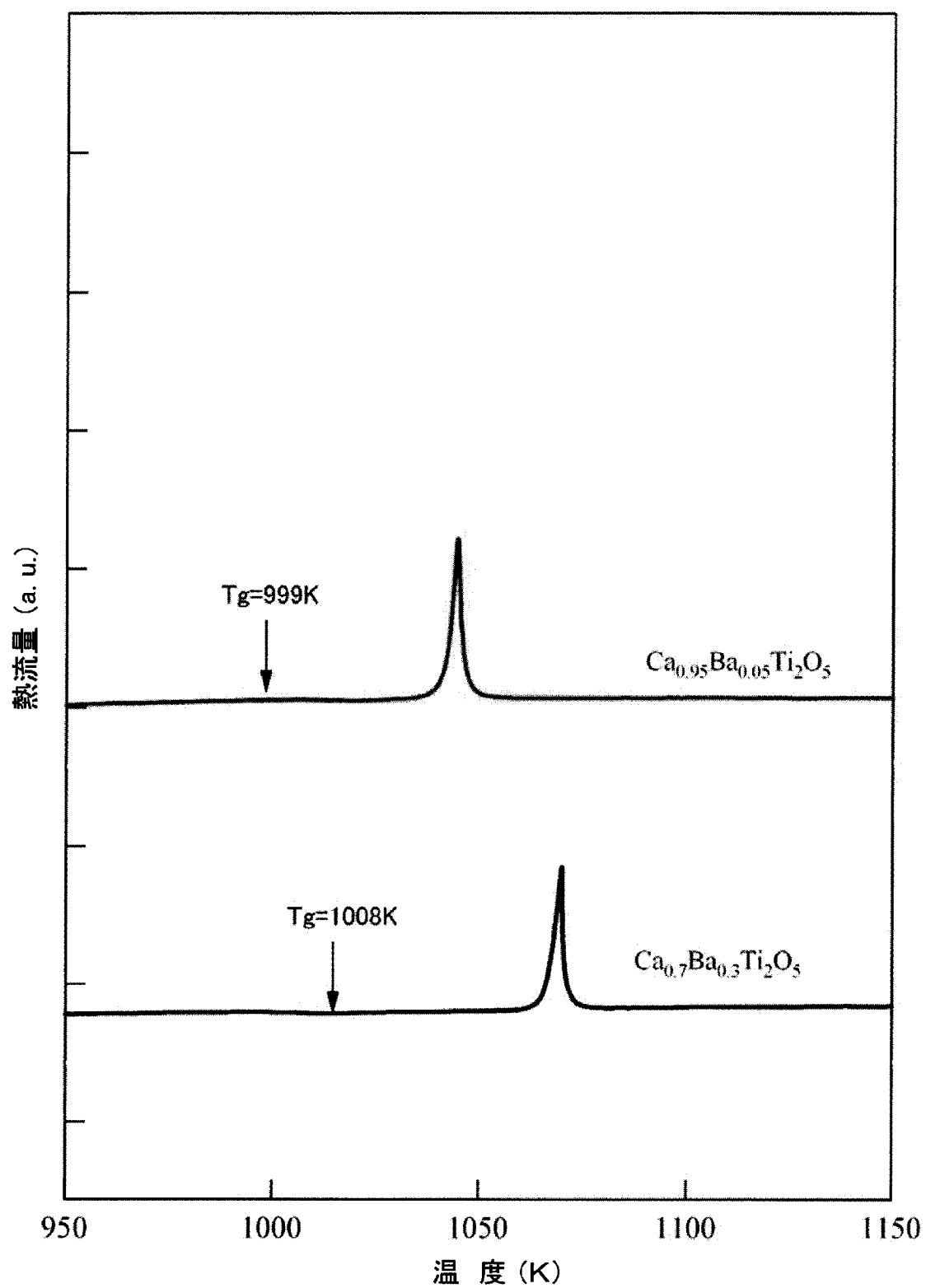
[図3]



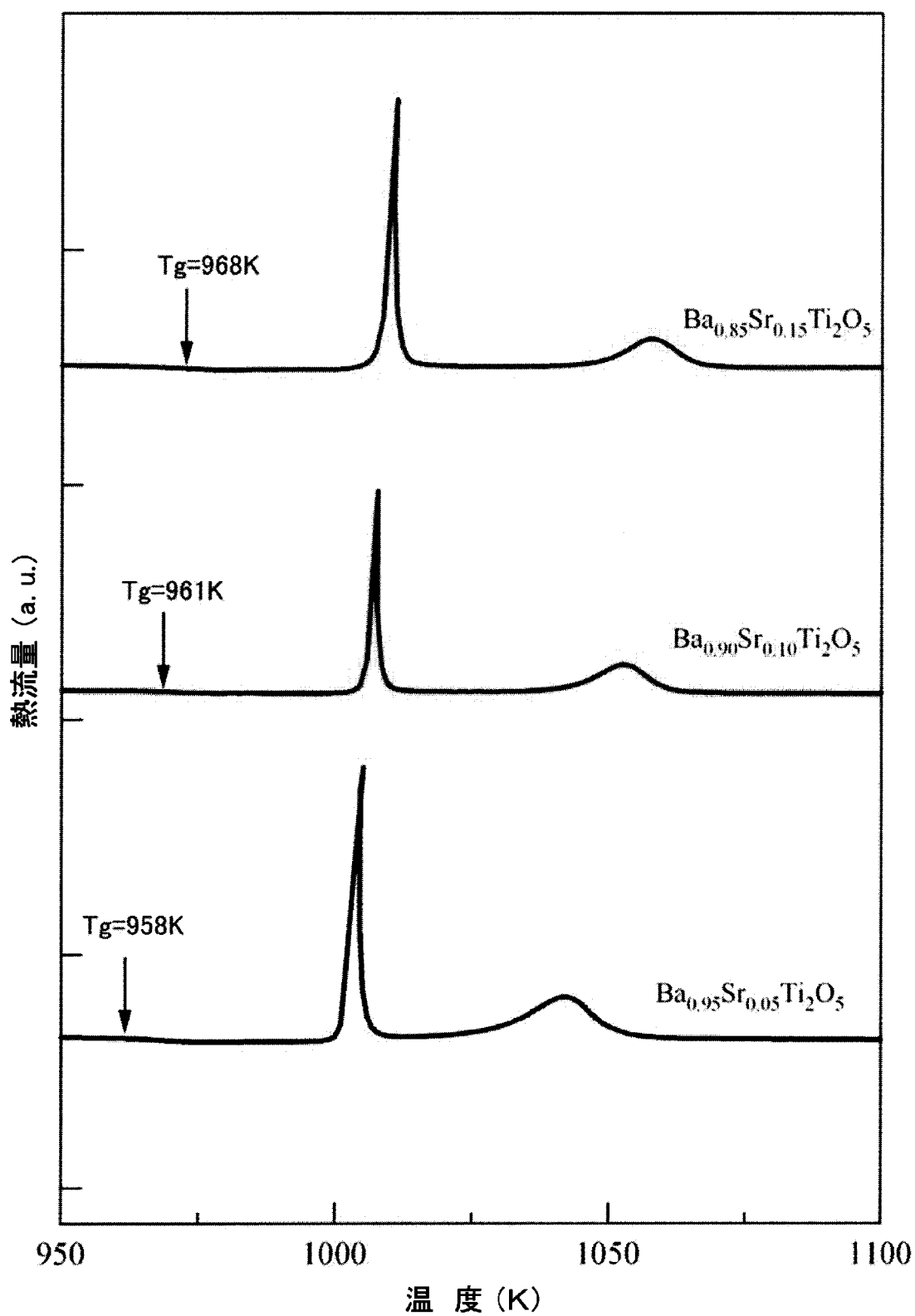
[図4]



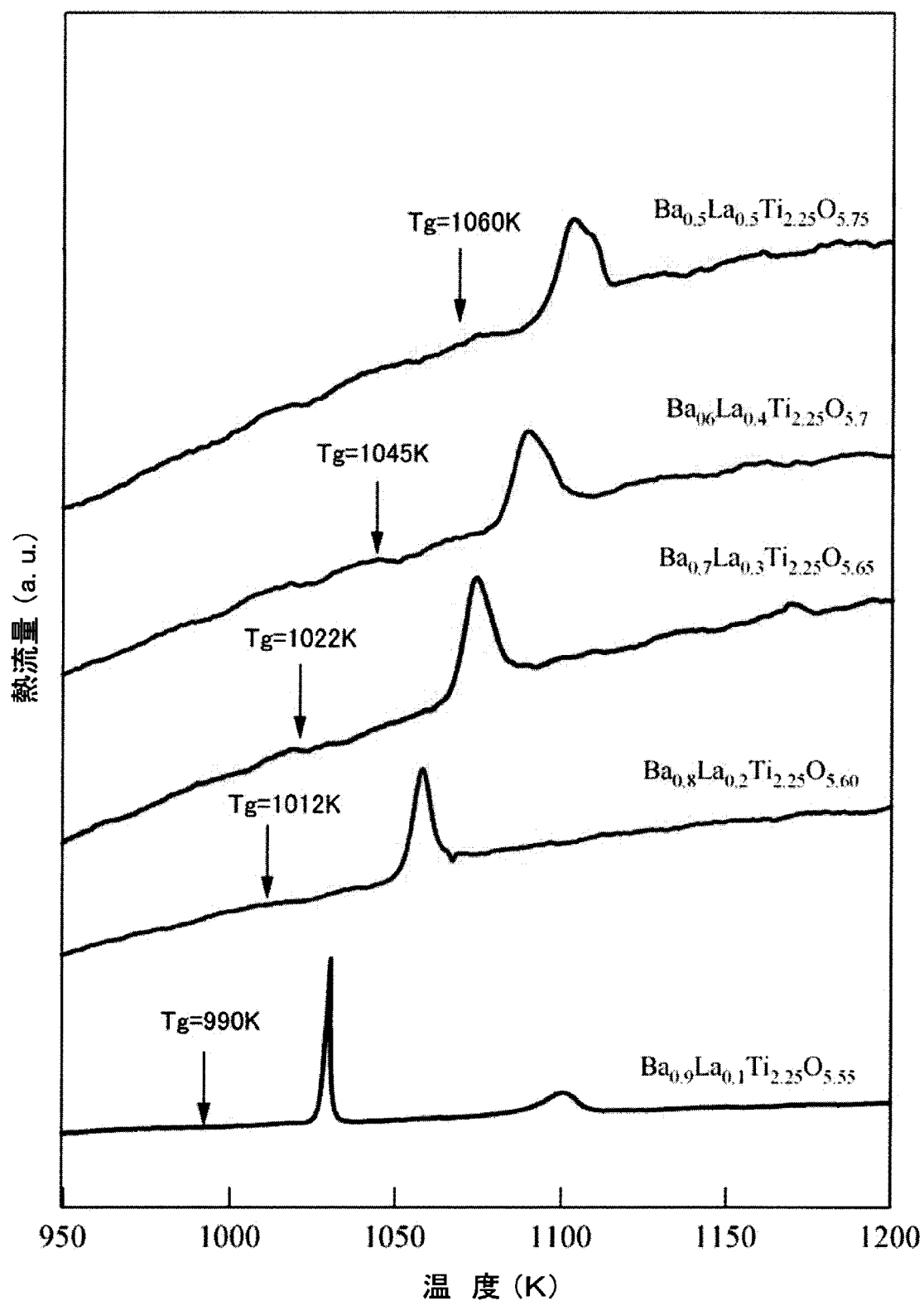
[図5]



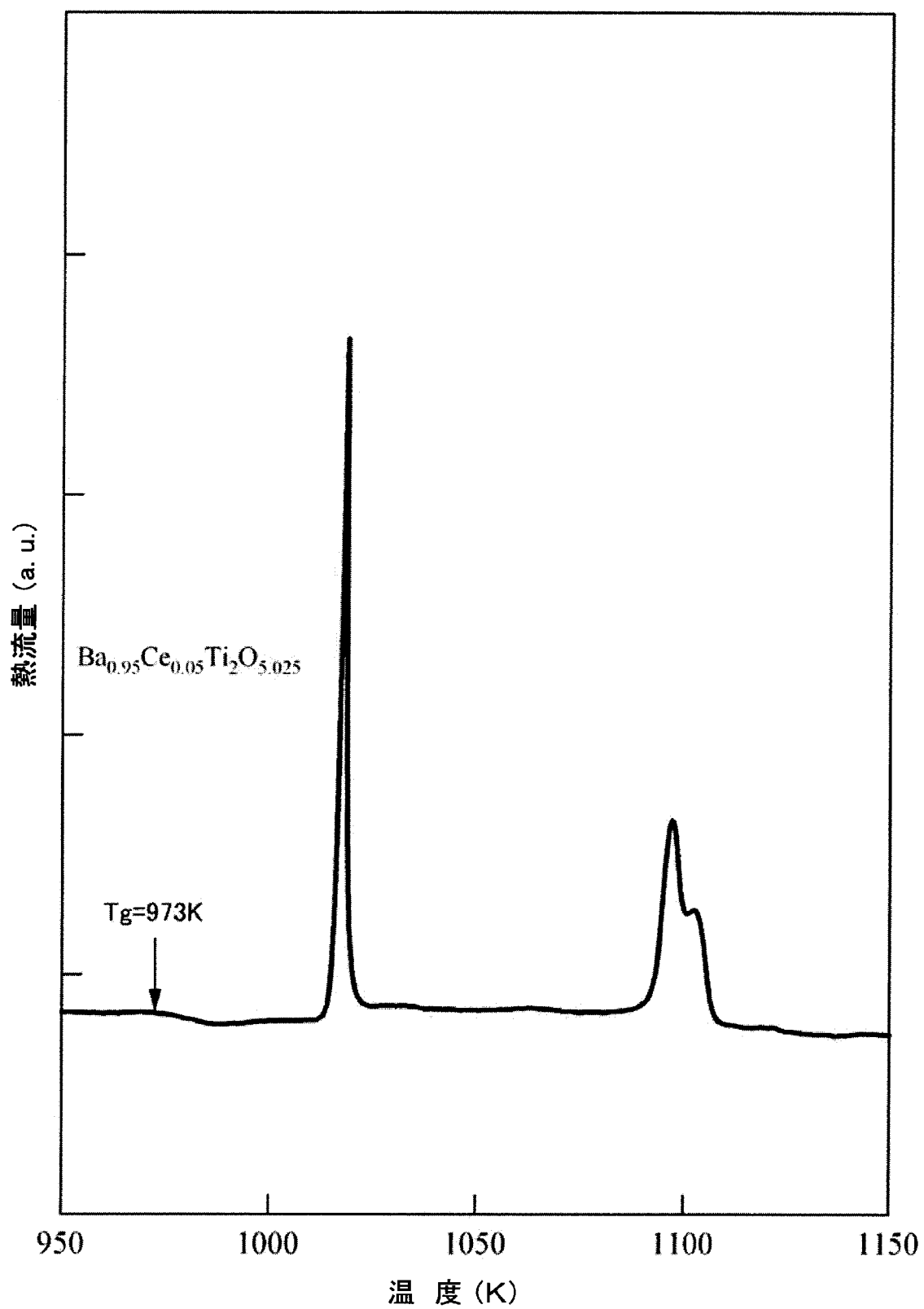
[図6]



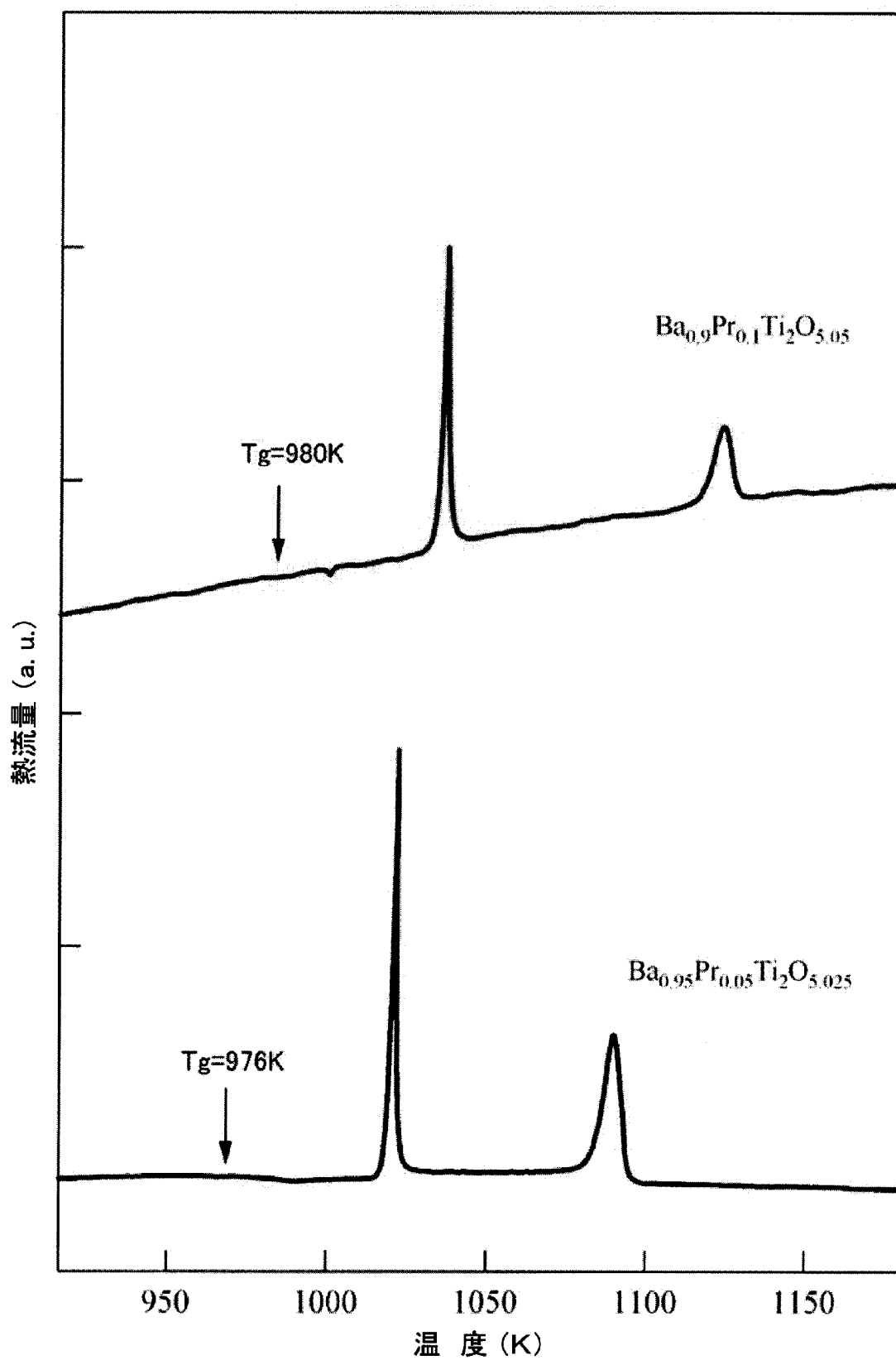
[図7]



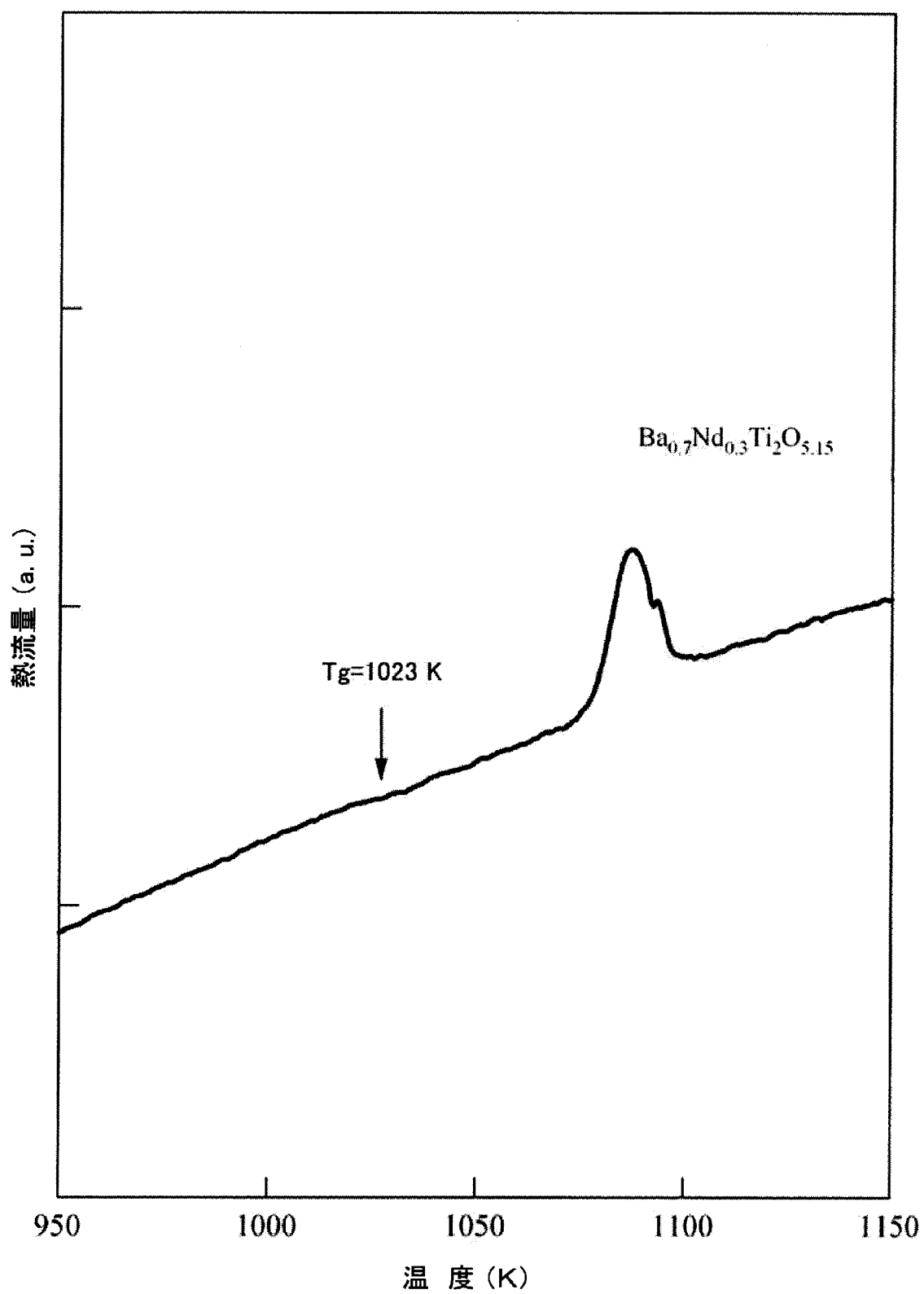
[図8]



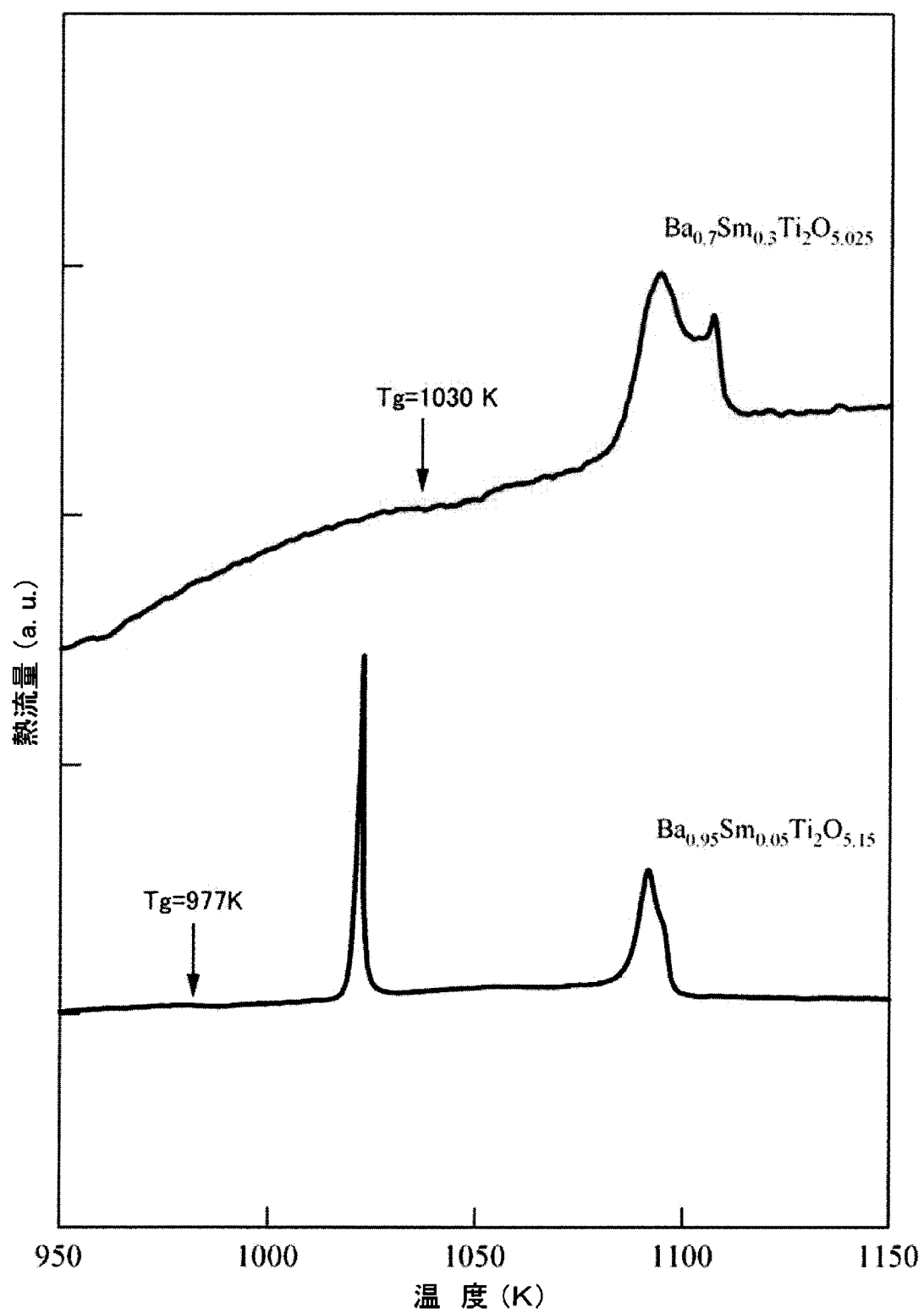
[図9]



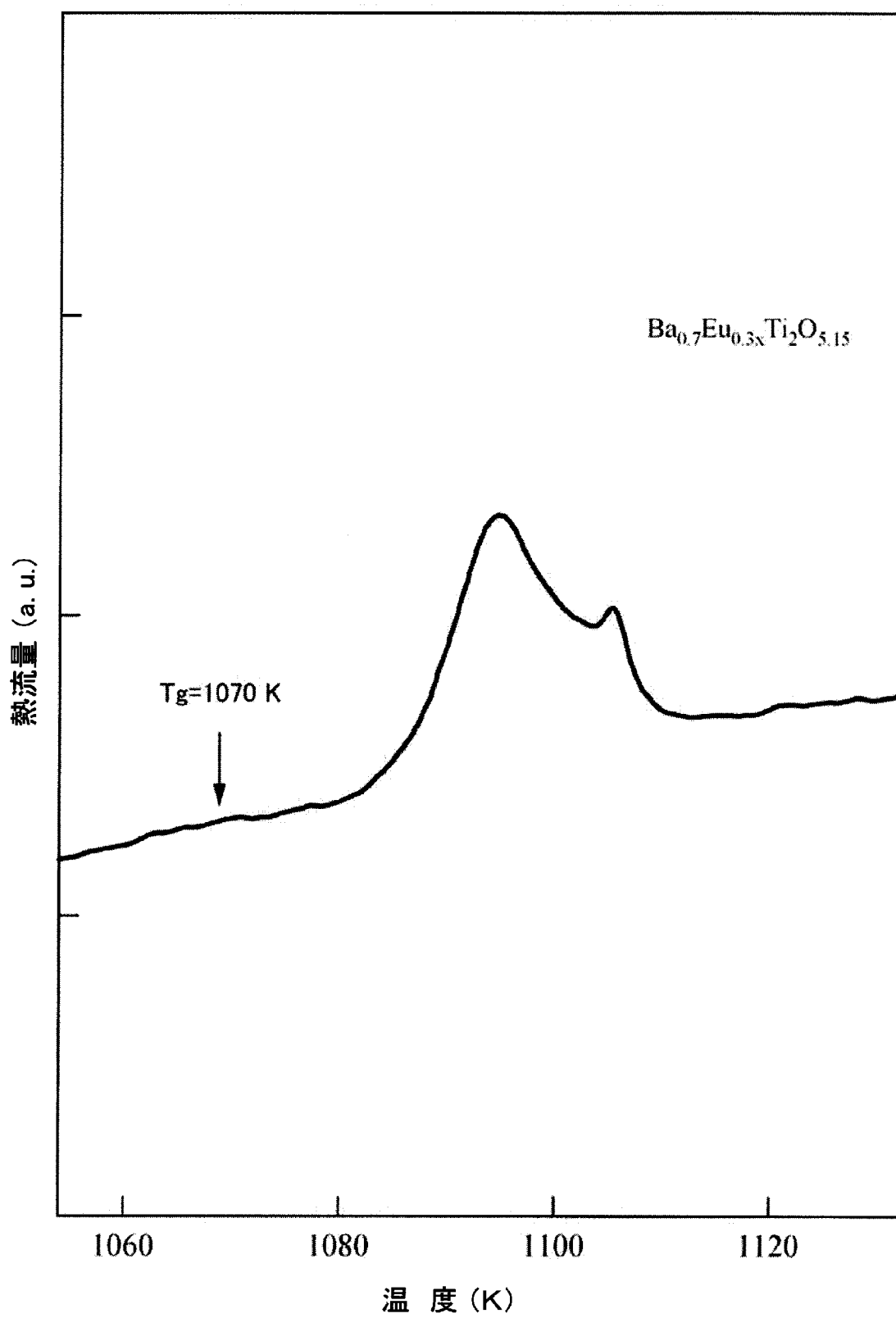
[図10]



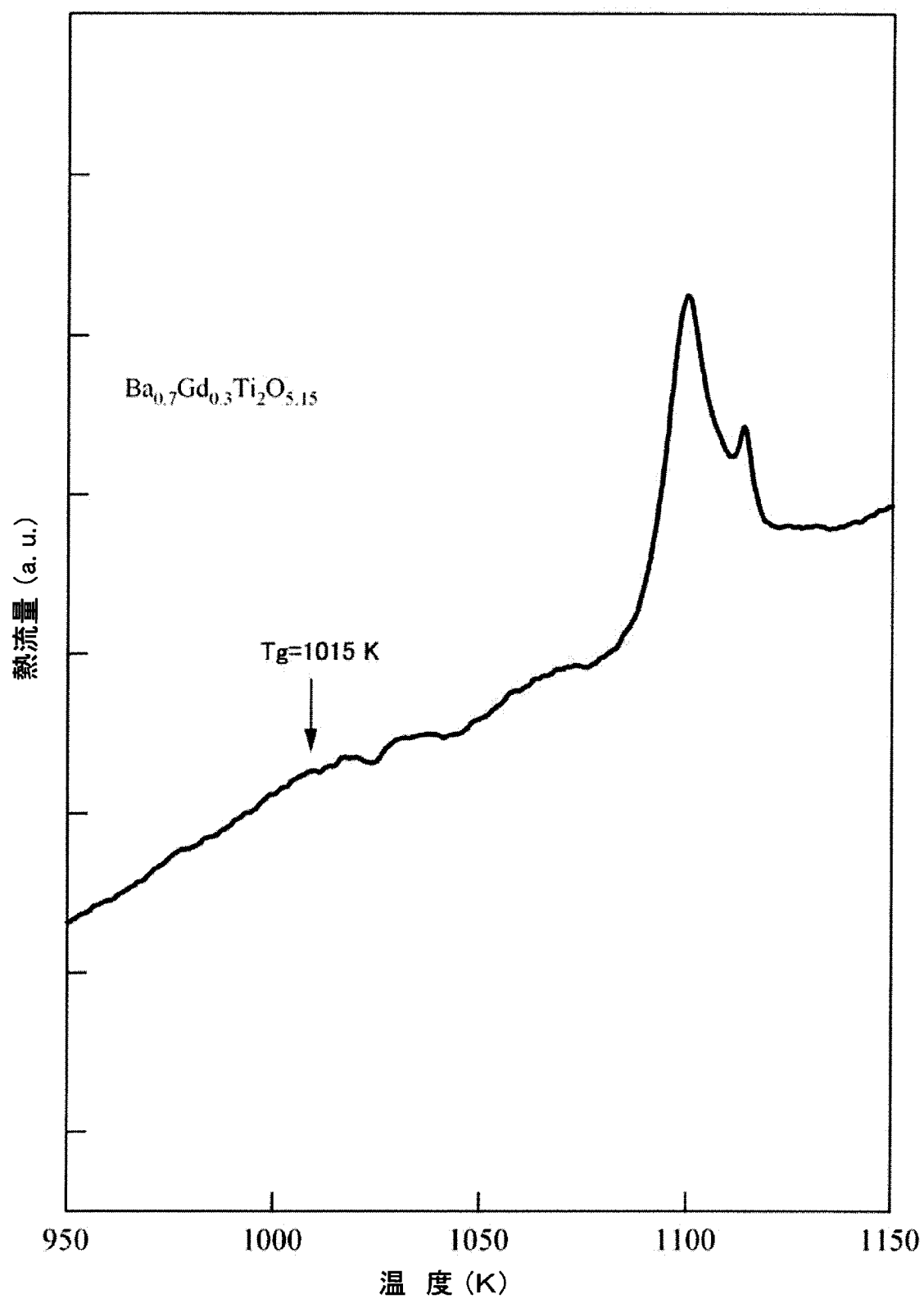
[図11]



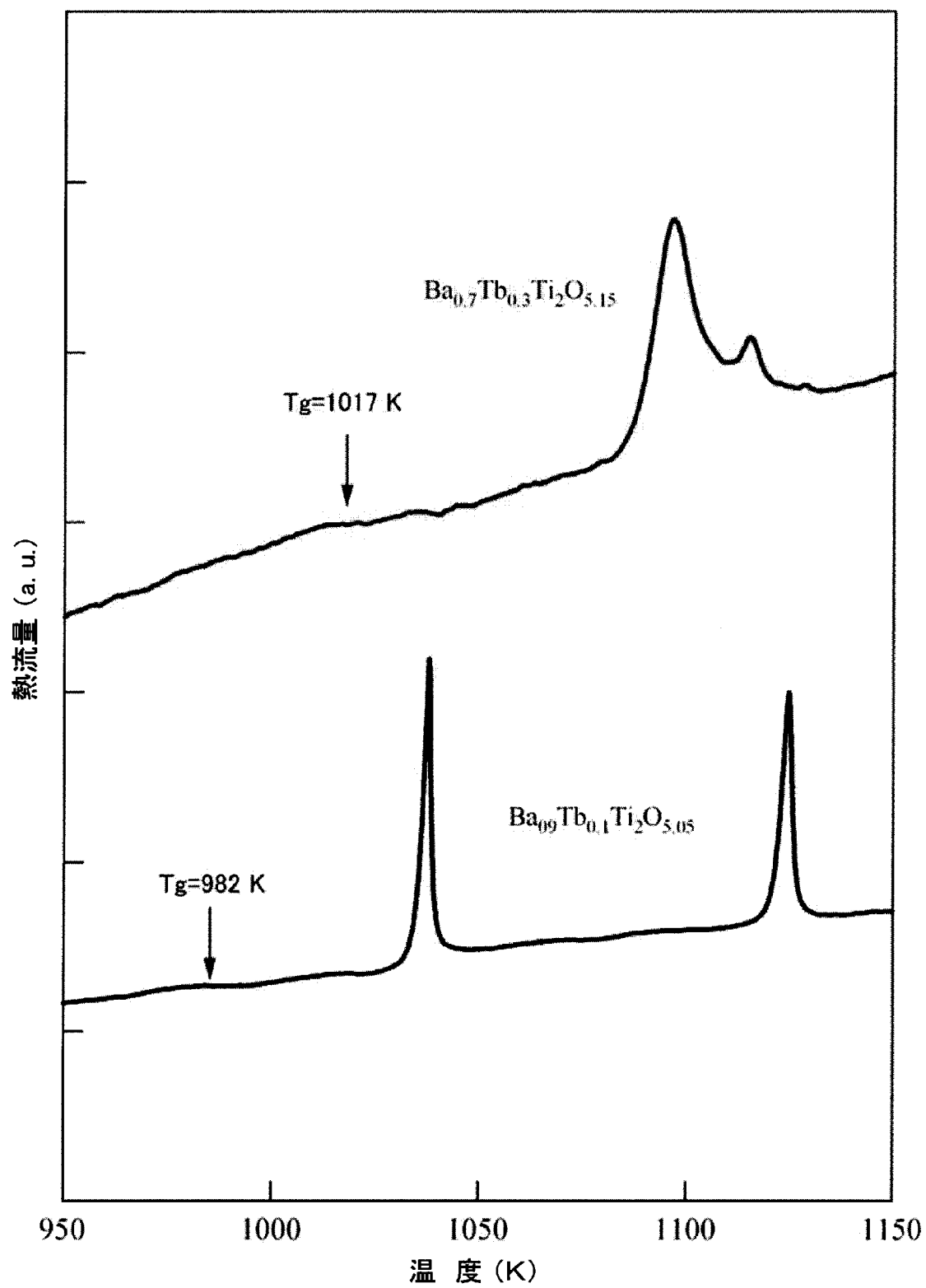
[図12]



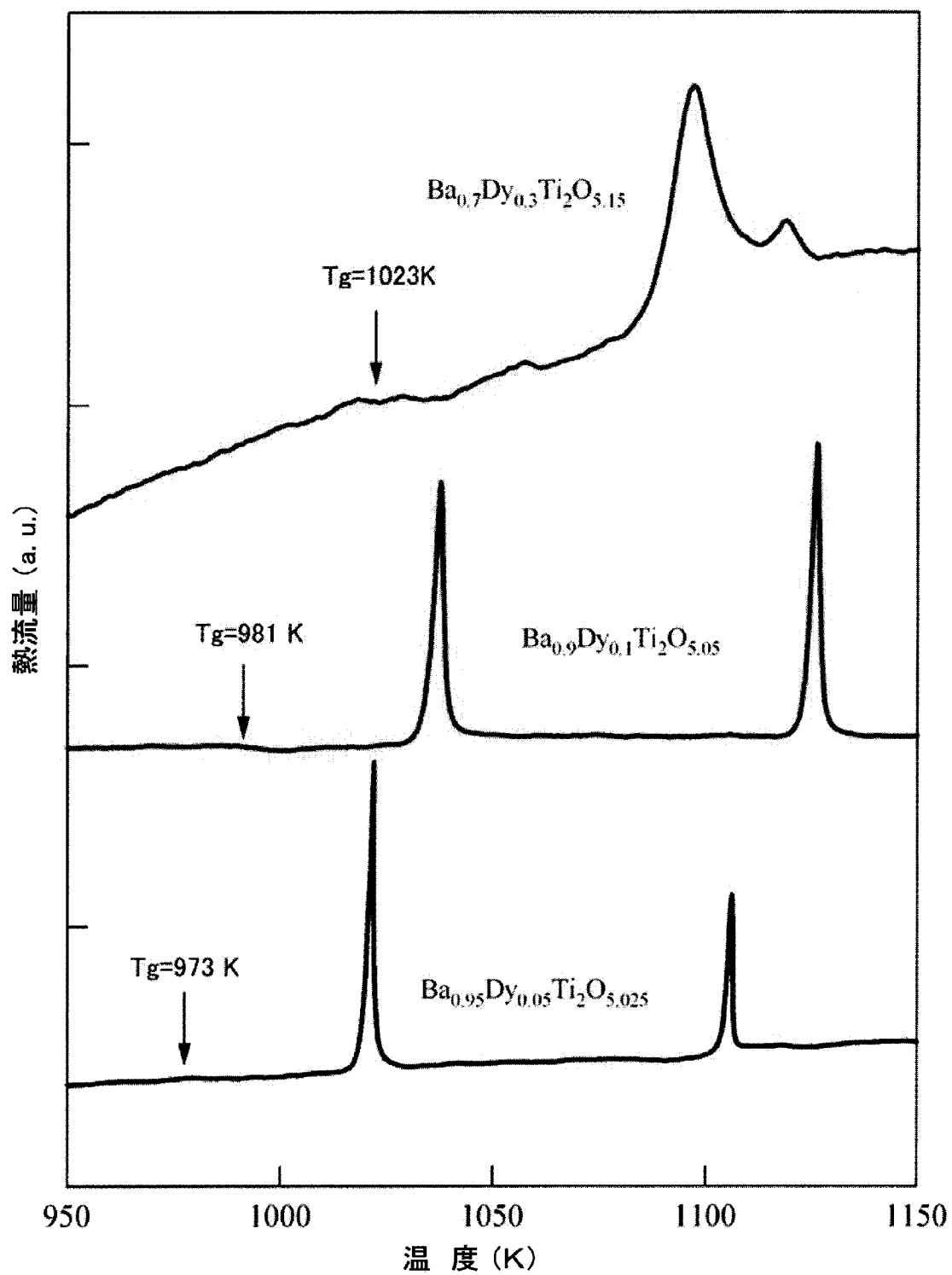
[図13]



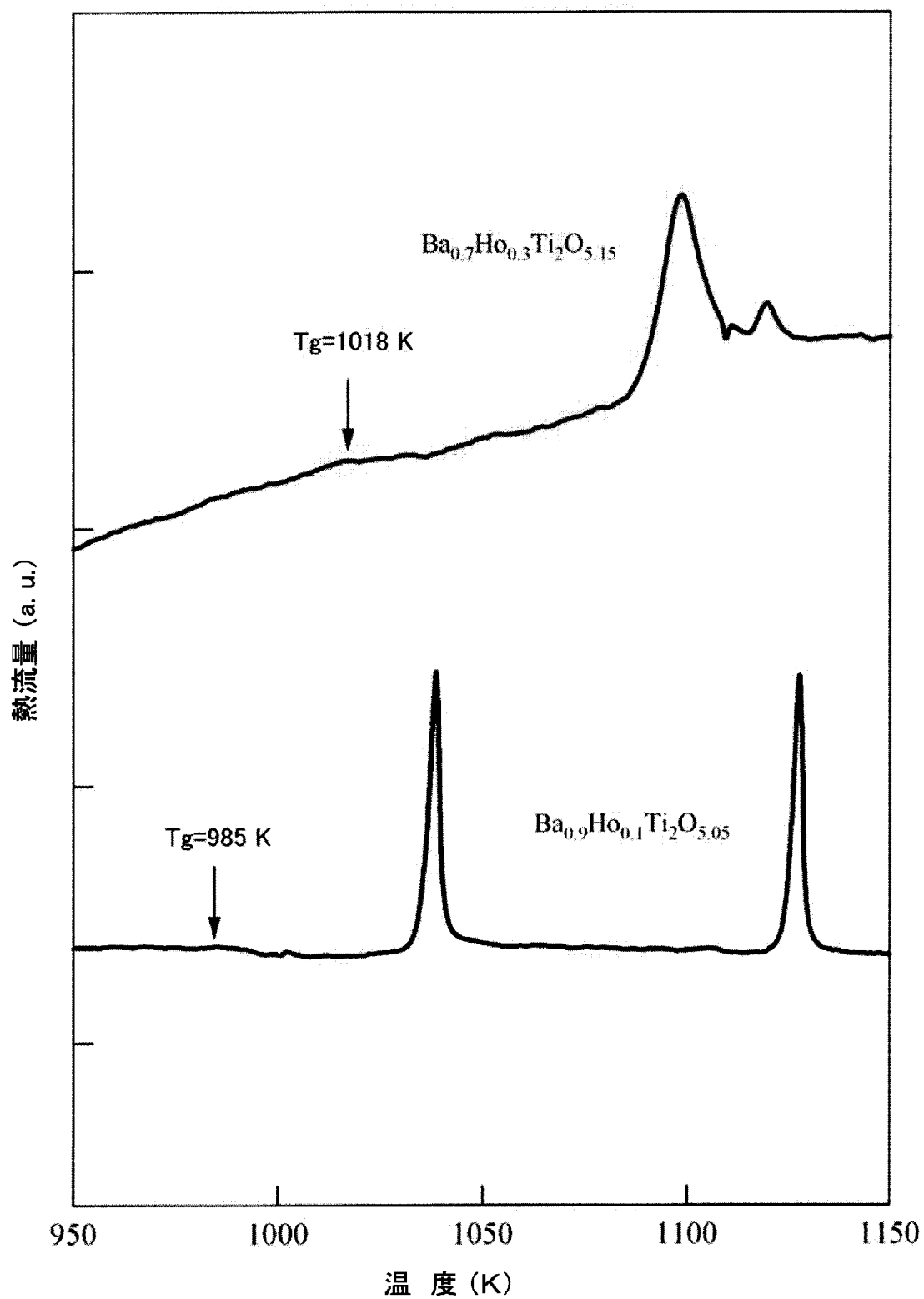
[図14]



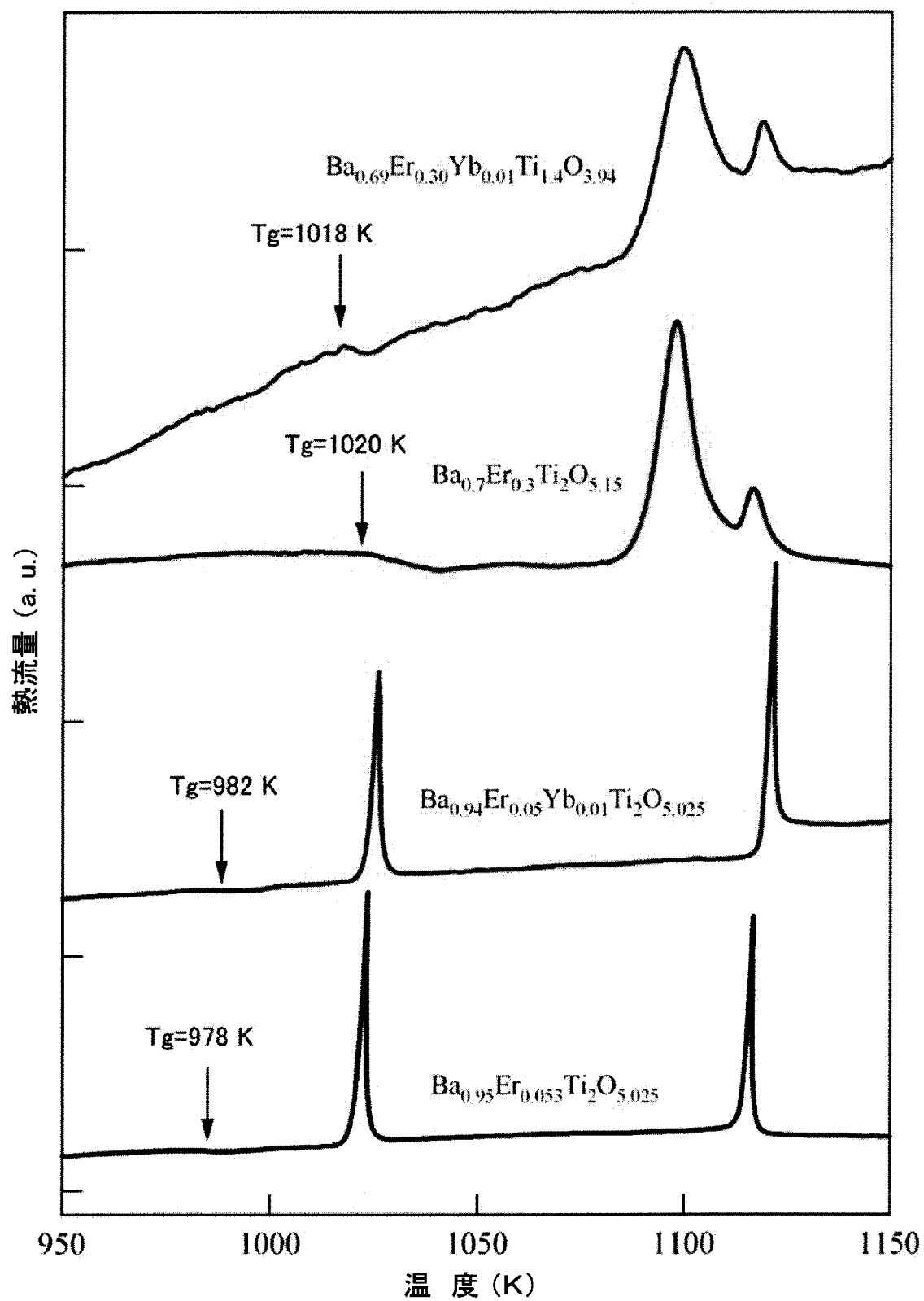
[図15]



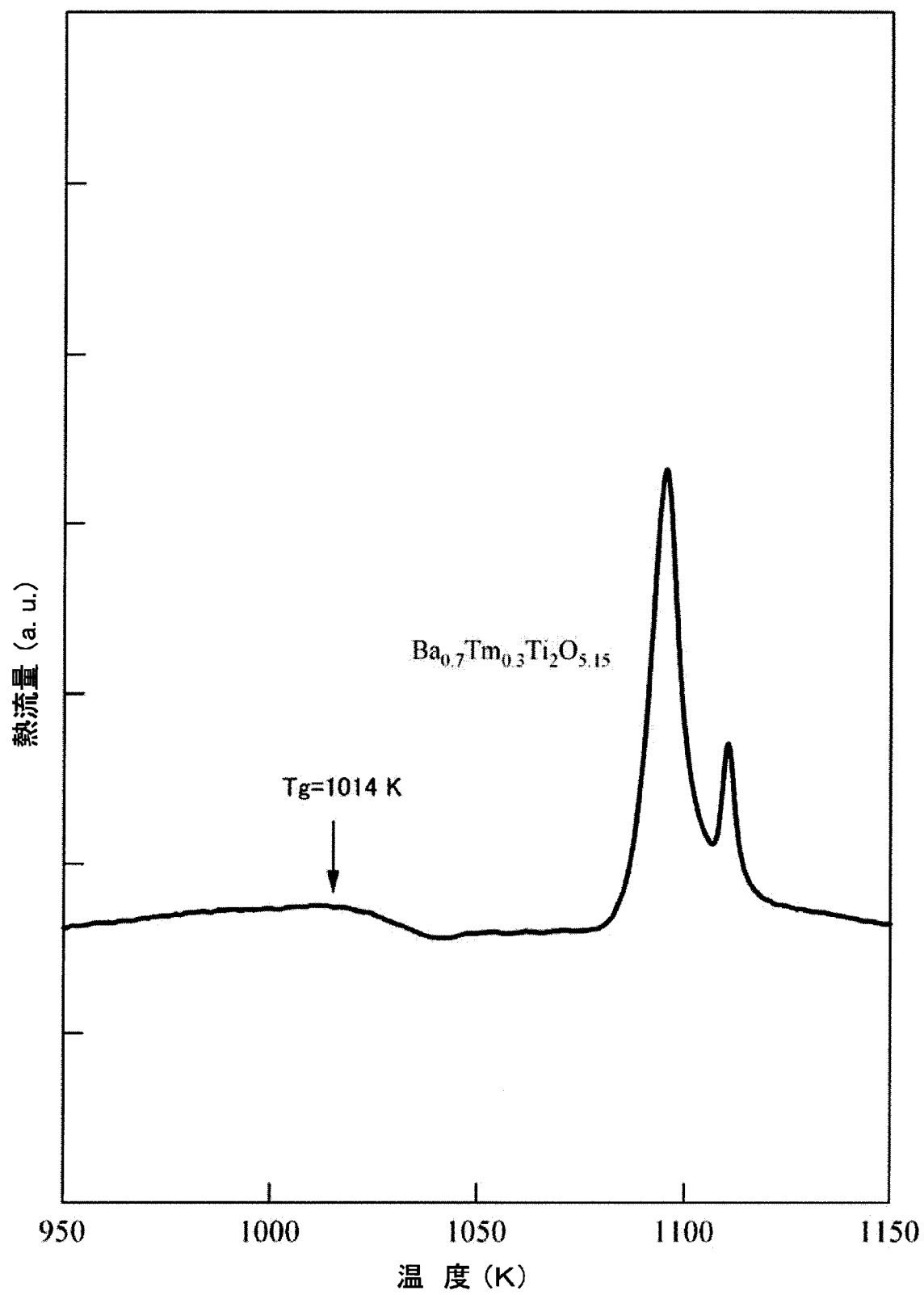
[図16]



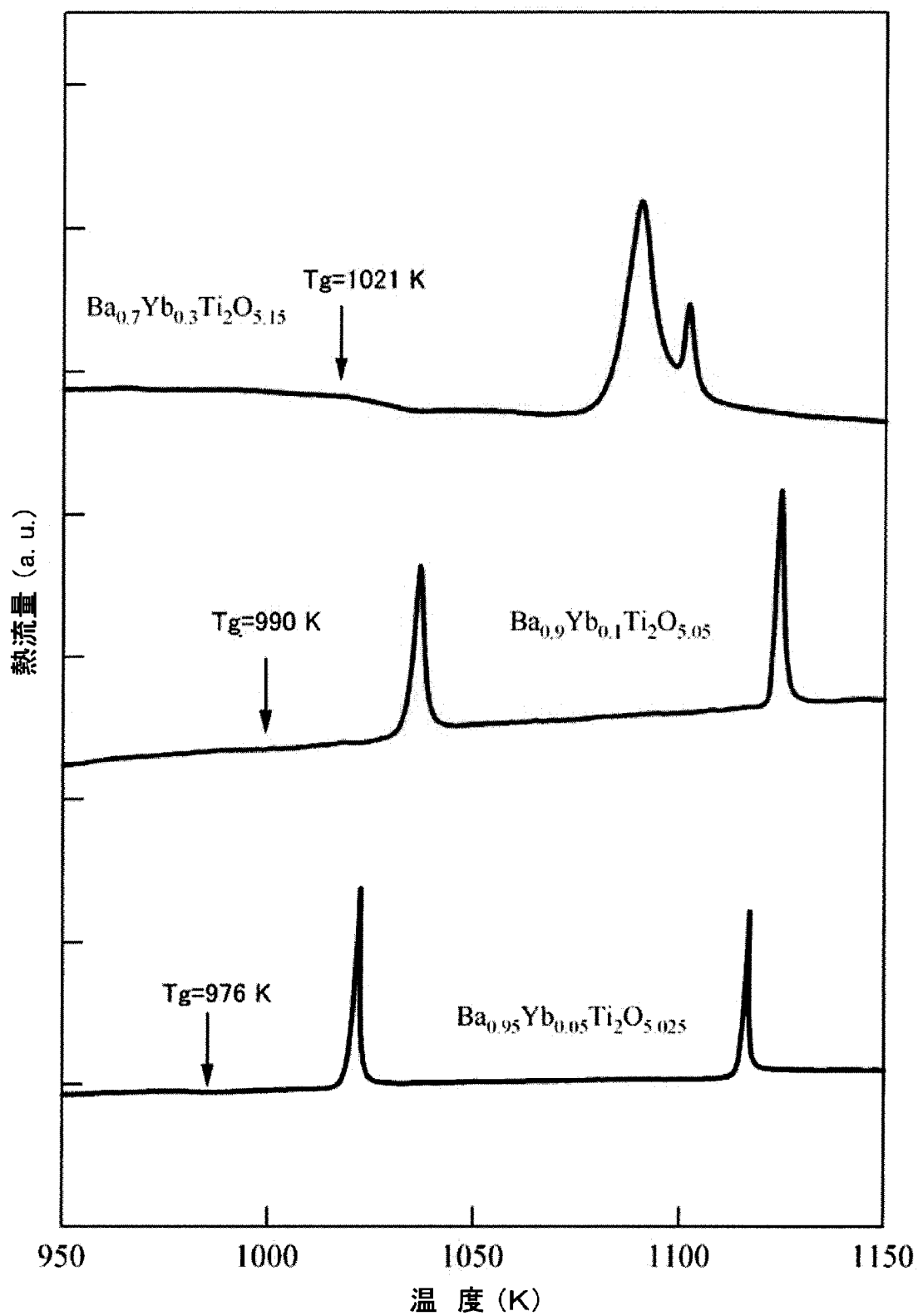
[図17]



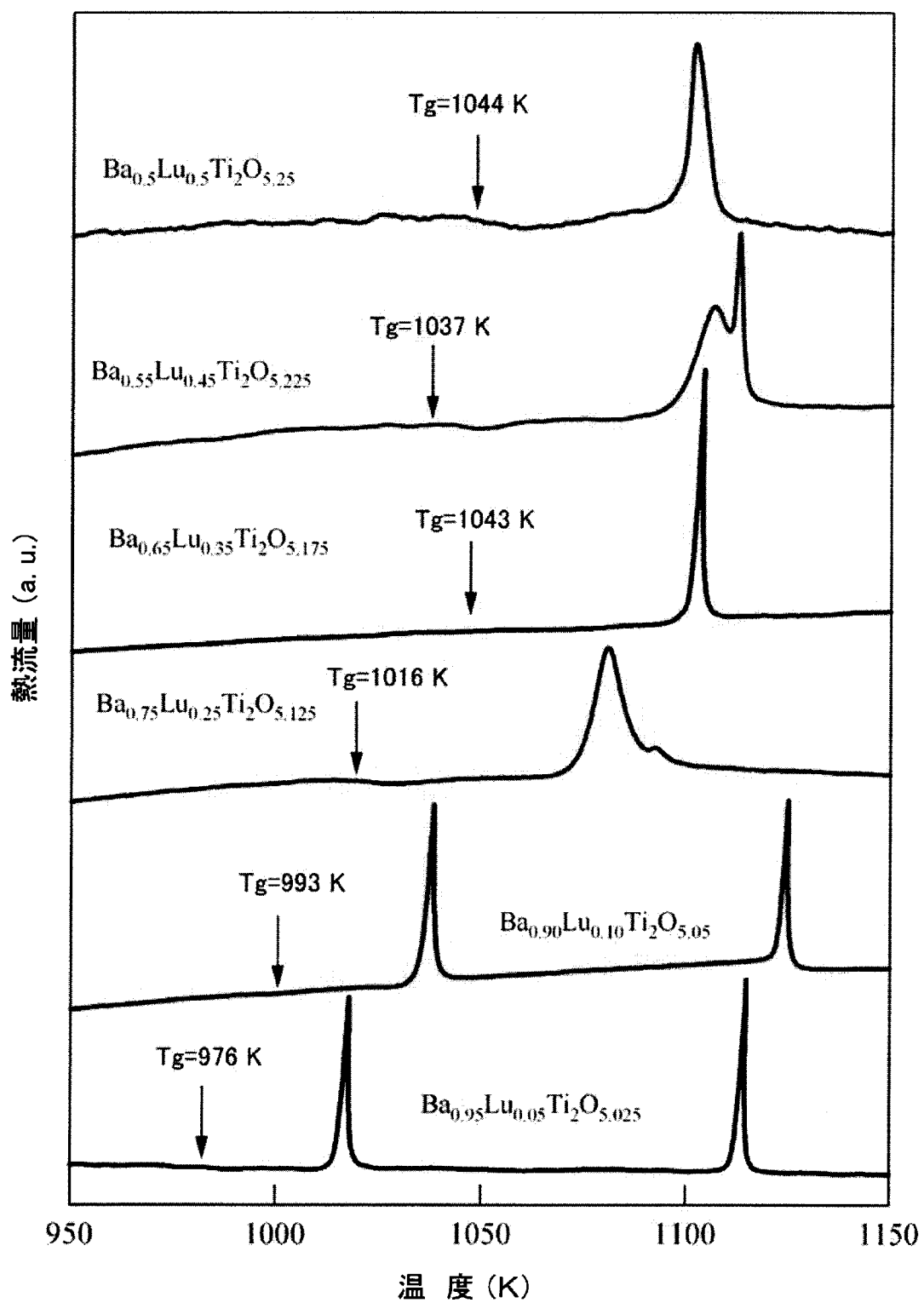
[図18]



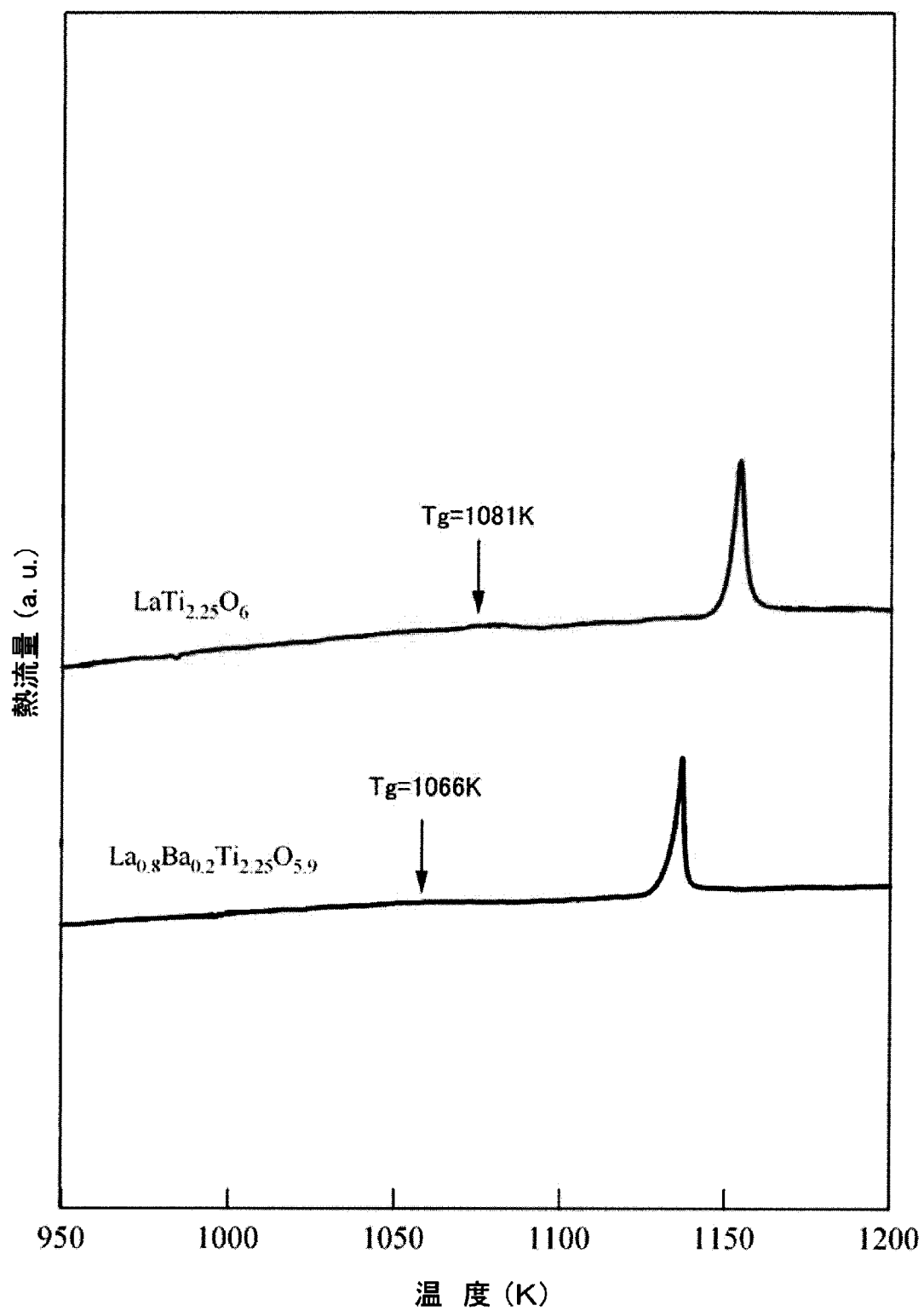
[図19]



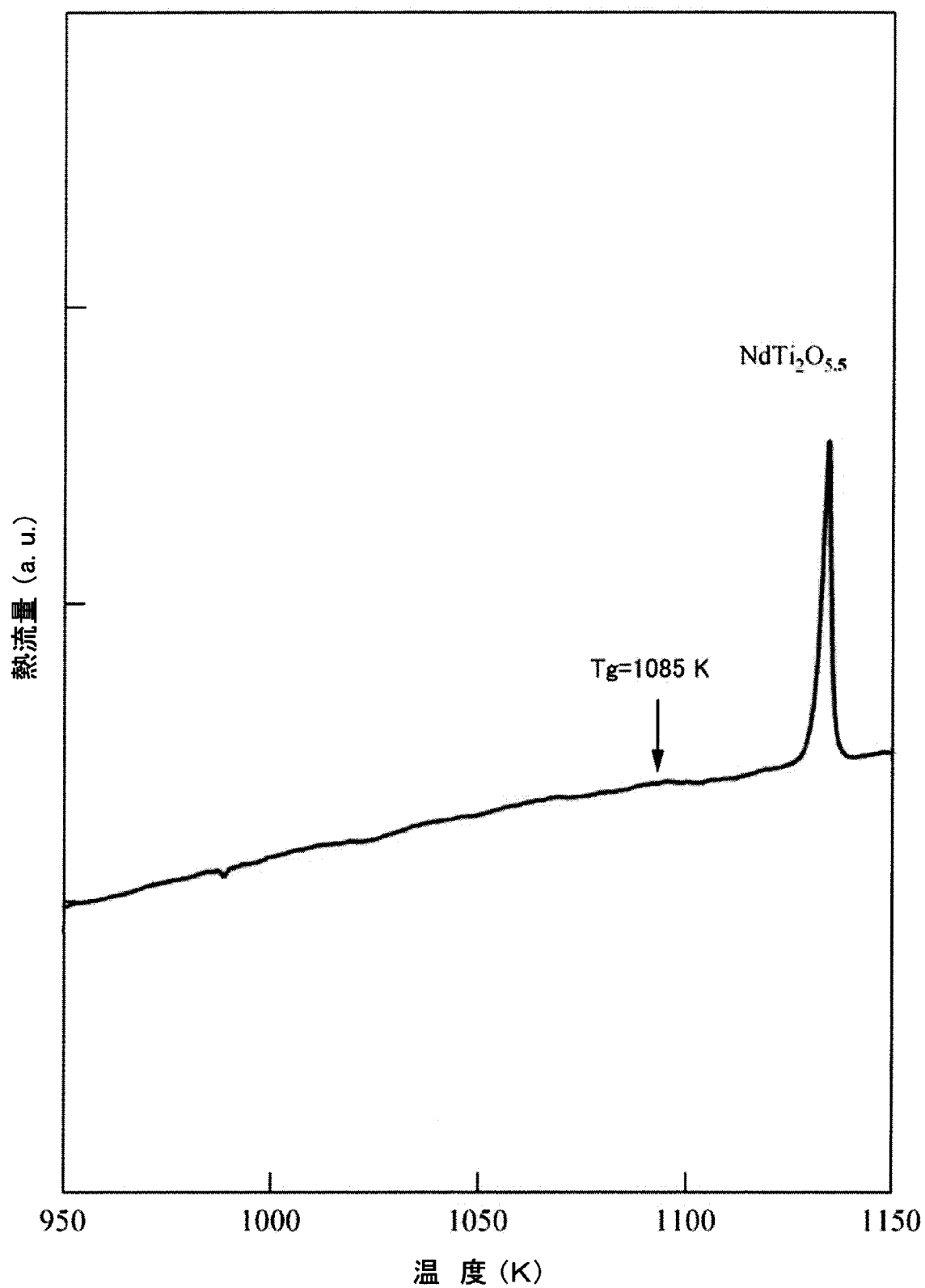
[図20]



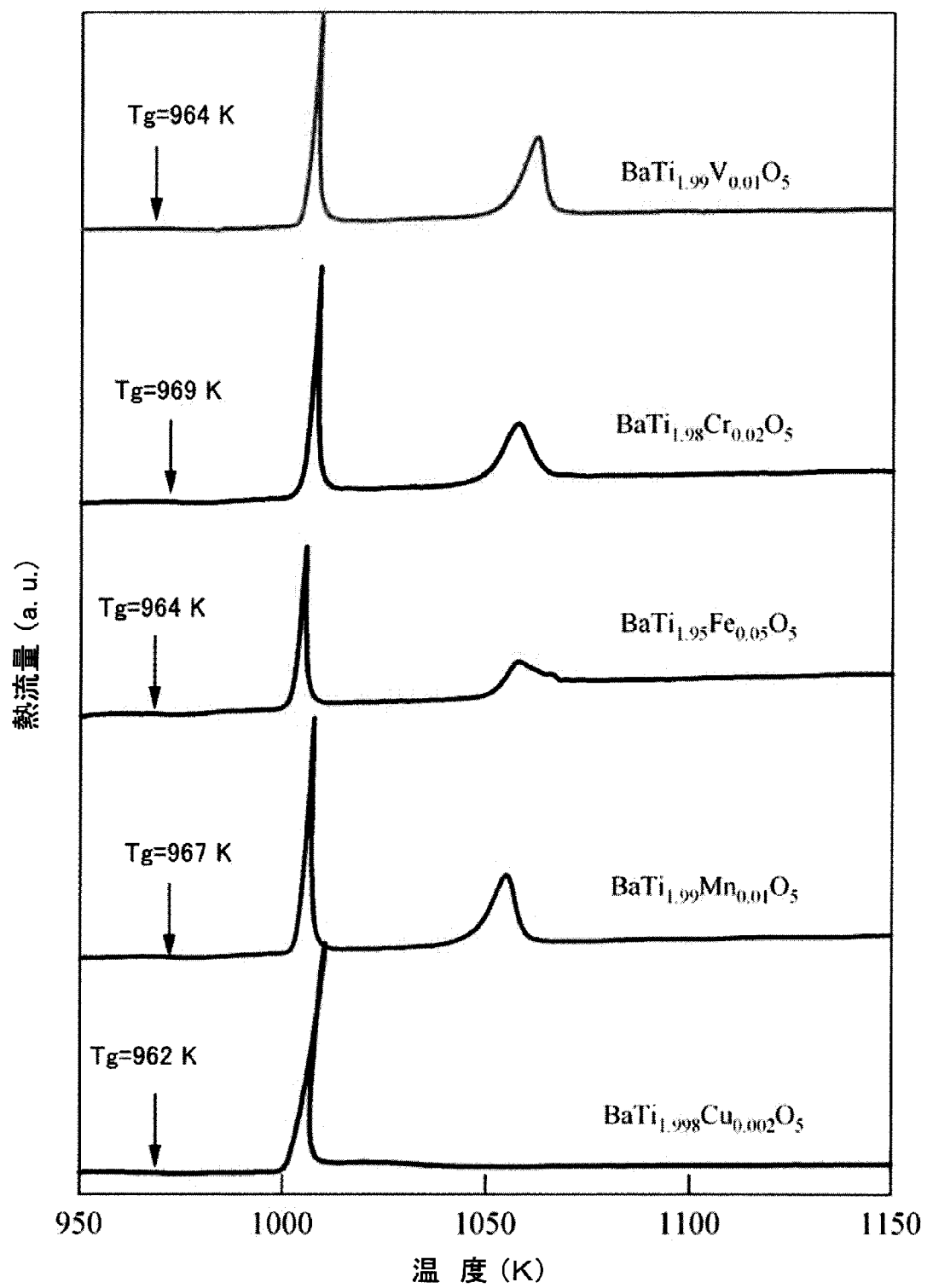
[図21]



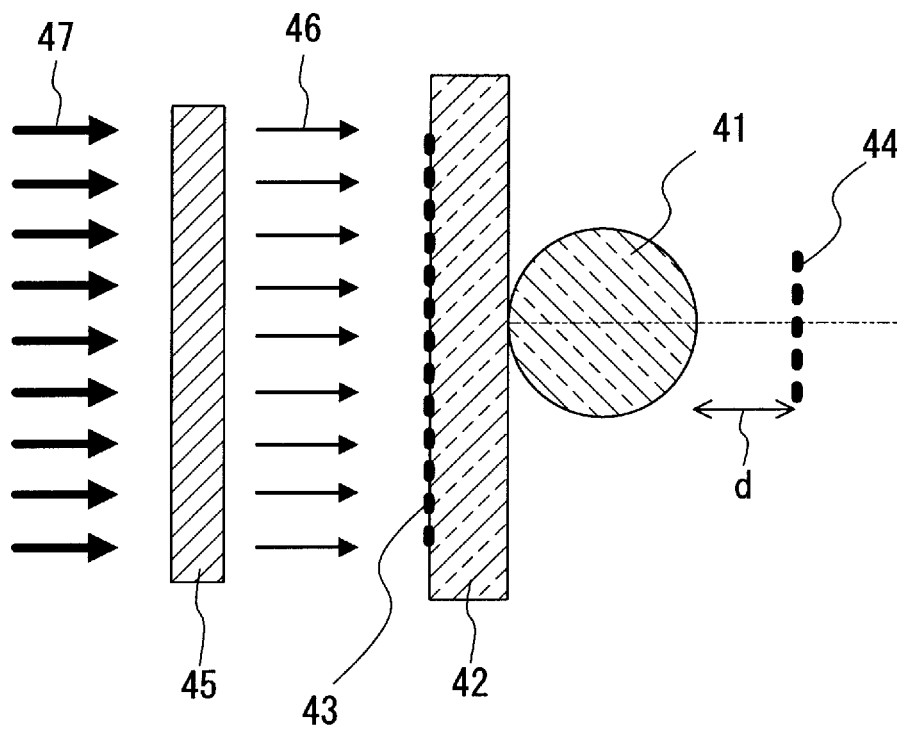
[図22]



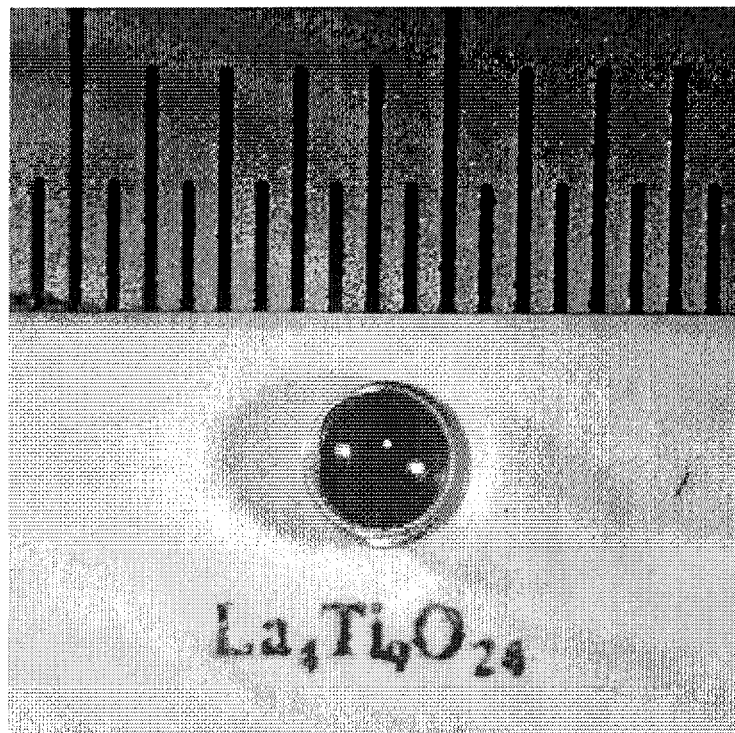
[図23]



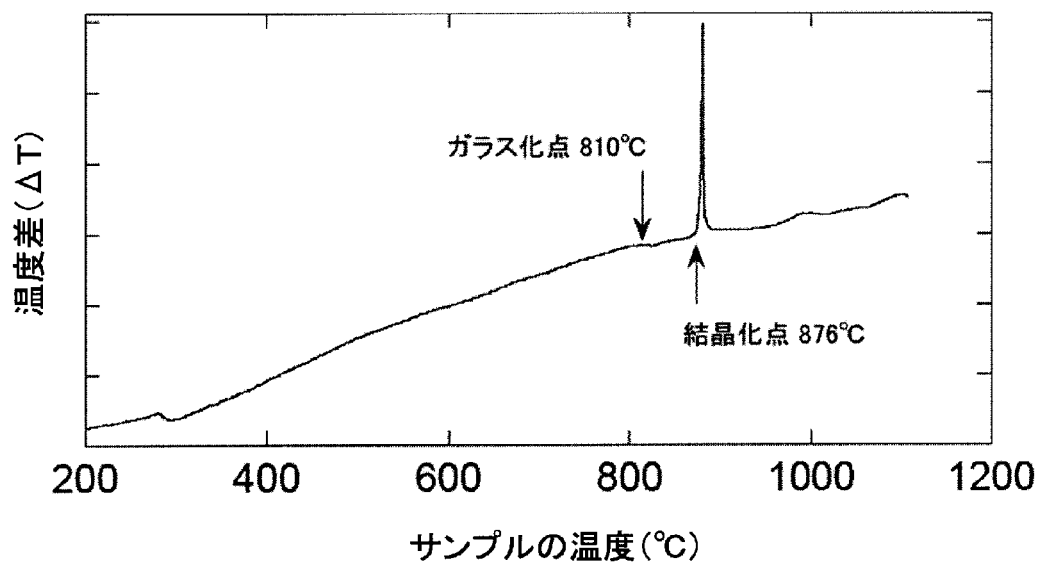
[図24]



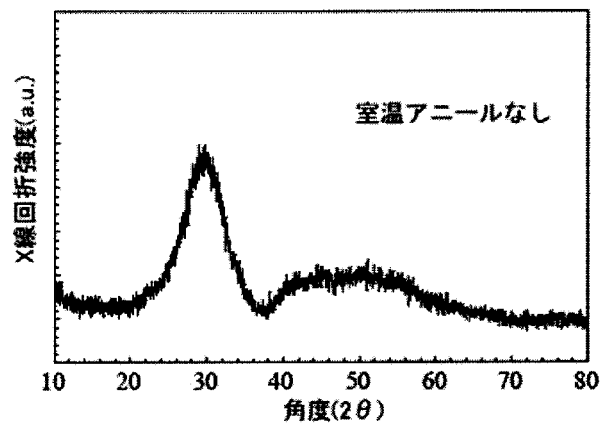
[図25]



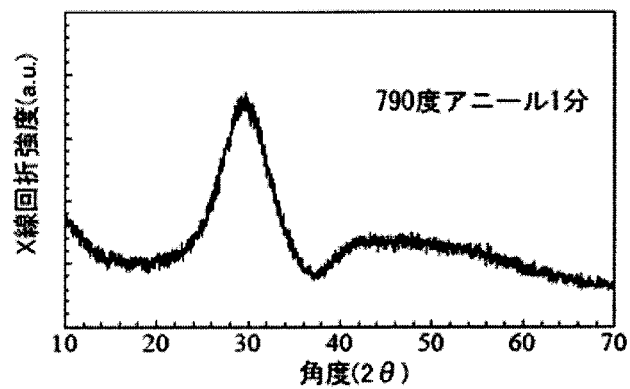
[図26]



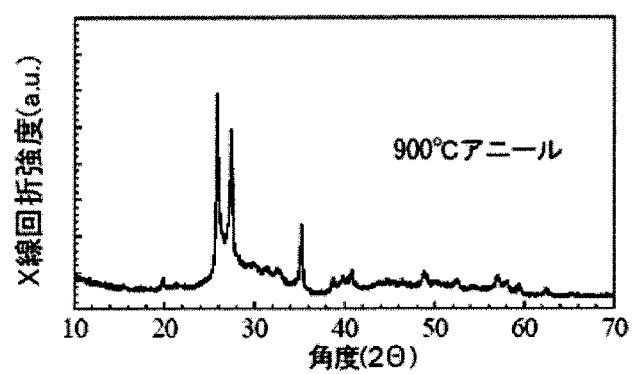
[図27A]



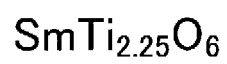
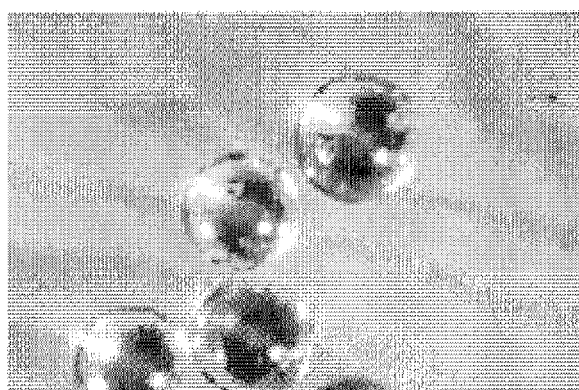
[図27B]



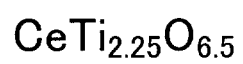
[図27C]



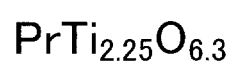
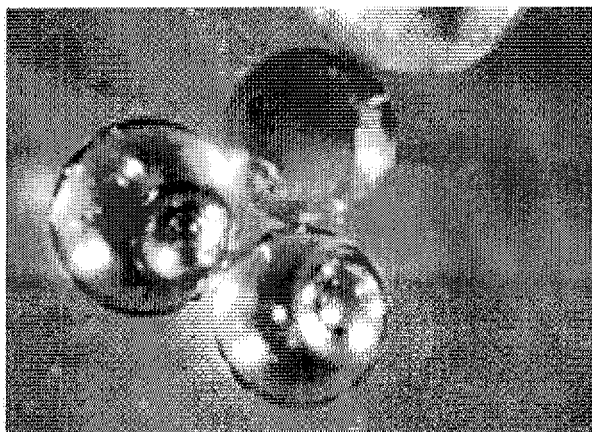
[図28A]



[図28B]



[図28C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/12(2006.01)i, C03B1/02(2006.01)i, C03C12/00(2006.01)i, G02B1/02(2006.01)i

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)

C03C3/12, C03B1/02, C03C12/00, G02B1/02

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y —	JP 42-22385 B1 (Katafuoto Corp.), 01 November, 1967 (01.11.67), Claim 1; page 4, right column, lines 36 to 38; table 2 (Family: none)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>
X Y —	JP 47-8317 B1 (Jenaer Glaswerk Schott & Gen.), 09 March, 1972 (09.03.72), Claim 1; tables on page 2 (Family: none)	1-9 <u>10, 11</u>
X Y —	JP 59-164650 A (Toshiba Glass Kabushiki Kaisha), 17 September, 1984 (17.09.84), Claims; tables 1, 2 (Family: none)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2007 (05.10.07)Date of mailing of the international search report
23 October, 2007 (23.10.07)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067854

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y —	JP 2005-104768 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0002], [0046]; table 1 (Family: none)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>
X Y —	WO 2005/061403 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 July, 2005 (07.07.05), Claim 1; table 1 (Family: none)	1-5, 7 <u>6, 10, 11</u>
Y	JP 2001-48586 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Par. No. [0017] (Family: none)	10, 11
P, X	JP 2006-248801 A (Dokuritsu Gyosei Hojin Uchu Koku Kenkyu Kaihatsu Kiko), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims 1 to 25 & US 2006/0205095 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/12(2006.01)i, C03B1/02(2006.01)i, C03C12/00(2006.01)i, G02B1/02(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C03C3/12, C03B1/02, C03C12/00, G02B1/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 Y	JP 42-22385 B1 (カタフオート・コーポレーション) 1967. 11. 01, 特許請求の範囲 1, 第 4 頁右欄第 36-38 行, 第 2 表 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>
X Y	JP 47-8317 B1 (イエーナー・グラスウエルク・シヨツト・ウント・ゲン) 1972. 03. 09, 特許請求の範囲 1, 第 2 頁の表 (ファミリーなし)	1-9 <u>10, 11</u>
X Y	JP 59-164650 A (東芝硝子株式会社) 1984. 09. 17, 特許請求の範囲, 表-1, 表-2 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>

☒ 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

0 5 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 3 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 T

3 3 8 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 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 <u>Y</u>	JP 2005-104768 A (日本電気硝子株式会社) 2005. 04. 21, 請求項 1-6, 段落【0002】, 【0046】, 表 1 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 <u>6, 10, 11</u>
X <u>Y</u>	WO 2005/061403 A1 (株式会社村田製作所) 2005. 07. 07, 請求の範囲 1, 表 1 (ファミリーなし)	1-5, 7 <u>6, 10, 11</u>
Y	JP 2001-48586 A (日新製鋼株式会社) 2001. 02. 20, 段落【0017】 (ファミリーなし)	10, 11
P, X	JP 2006-248801 A (独立行政法人宇宙航空研究開発機構) 2006. 09. 21, 請求項 1-25 & US 2006/0205095 A1	1-11