

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 23 日 (23.03.2006)

PCT

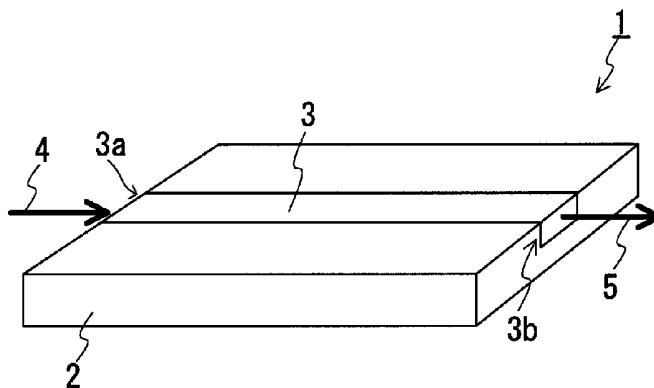
(10) 国際公開番号
WO 2006/030574 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03C 3/14, 4/00, G02F 1/37 (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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012238
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 1 日 (01.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-270993 2004 年 9 月 17 日 (17.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂口 浩一 (SAK-AGUCHI, Koichi) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

/ 続葉有 /

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR POLING AND NON-LINEAR OPTICAL GLASS MATERIAL, AND NON-LINEAR OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: ポーリング用ガラス組成物と非線形光学ガラス材料ならびに非線形光学素子



(57) Abstract: A glass composition for poling, which exhibits a non-linear optical effect by poling, has a glass transition temperature of 570°C or lower, has an OH concentration of not less than 100 and less than 1000 ppm on the mass basis, and has a concentration of a mono-valent cation except a hydrogen ion of 1/10 or less of the above OH concentration on the mass basis in terms of oxide. The above glass composition can exhibit a non-linear optical effect being equivalent to (or higher than) that of a silica glass, and also is excellent in formability.

/ 続葉有 /

WO 2006/030574 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ポーリングにより非線形光学効果を示し、ガラス転移温度が570℃以下であり、OH濃度が、質量分率で、100ppm以上1000ppm未満であり、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度が、酸化物換算した質量分率で、前記OH濃度の1/10以下である、ポーリング用ガラス組成物とする。このガラス組成物は、ポーリングにより、シリカガラスと同等（あるいは同等以上）の非線形光学効果を発現でき、かつ、成形性に優れている。

明 細 書

ポーリング用ガラス組成物と非線形光学ガラス材料ならびに非線形光学素子

技術分野

[0001] 本発明は、ポーリングにより非線形光学効果を示すポーリング用ガラス組成物と、そのガラス組成物をポーリングして得た非線形光学ガラス材料、ならびに、非線形光学素子に関する。

背景技術

[0002] 無機ガラス組成物は、通常、非線形光学効果を示さないが、上記ガラス組成物に周期的な分極構造を導入することにより、非線形光学効果が発現できることが知られている。非線形光学効果を示すガラス組成物(非線形光学ガラス材料)は、例えば、第2高調波発生(SHG:Second Harmonic Generation)現象を示すことから、光通信分野への応用が期待される。なお、SHGは、二次非線形光学効果により生じる。

[0003] 非線形光学効果を示す材料(非線形光学材料)としては、従来、誘電体結晶が存在する。しかし、誘電体結晶からなる非線形光学材料は、特異的な結晶構造が要求されるために安定した製造が難しく、また、実際に使用するにあたり、位相整合のための精密な光学調整が必須となる。非線形光学ガラス材料は、これら誘電体結晶よりも製造が容易であり、位相整合をより容易に行えることから、注目を集めている。

[0004] ガラス組成物に周期的な分極構造を導入する方法として、ガラス組成物への高電圧(高電場)の印加により、半永久的な分極構造を賦与する方法(ポーリング)が一般的である。特に、ガラス組成物を加熱しながら高電圧を印加する熱ポーリングが、分極構造の持続性、安定性に、より優れている。

[0005] これまで、光通信用光ファイバとして用いられるシリカガラスに関して、数多くのポーリングの研究が進められている。例えば、R. A. Myers, Optics Letters, vol. 16 (1991), p1732には、シリカガラスにおけるポーリングは、ガラス組成物中に不純物として含まれるナトリウムイオンの電場下における移動によることが示されている。現在、シリカガラスでは、ガラス組成物中の微量のナトリウムイオンの移動に伴い、ナトリウムイオン濃

度が相対的に減少した空乏層が形成され、形成された空乏層中に内部電界が発生することにより、非線形光学効果が生じるとの認識が確立している。

[0006] シリカガラスに対するポーリングの具体的な方法として、例えば、米国特許第5239407号公報には、シリカガラスを熱ポーリングすることにより、大きな二次非線形光学効果を得る方法が開示されている。国際公開第97/46906号パンフレットには、シリカガラスの光ファイバにおいて、大きな非線形電気光学効果を発生させるための方法が開示されており、特に、450℃以上の高温下および800V/ μ m以上の高電場下における熱ポーリングが効果的であることが示されている。特開平6(1994)-265946号公報には、OH基などを由来とするOH濃度が1000ppm以上のガラス組成物を用いることにより、非線形光学効果が大きい材料を得る方法が開示されており、当該公報の実施例には、シリカガラスについての結果が示されている。

[0007] しかし、シリカガラスは非常に粘性が大きく、非線形光学素子として種々のデバイス化を進める際に、様々な形状への成形性に課題がある。また、機械加工やレーザー光によるシリカガラスへの加工も難しい。

[0008] 本発明は、ポーリングにより、シリカガラスと同等あるいは同等以上の非線形光学効果を発現でき、かつ、成形性に優れるポーリング用ガラス組成物を提供することを目的とする。本発明は、また、上記ポーリング用ガラス組成物から形成した非線形光学ガラス材料および非線形光学素子を提供することを目的とする。

発明の開示

[0009] 本発明のポーリング用ガラス組成物は、ポーリングにより非線形光学効果を示し、ガラス転移温度が570℃以下であり、OH濃度が、質量分率で、100ppm以上1000ppm未満であり、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度が、酸化物換算した質量分率で、前記OH濃度の1/10以下である。

[0010] このガラス組成物は、ポーリングにより、シリカガラスと同等あるいは同等以上の非線形光学効果を発現でき、かつ、成形性に優れている。

[0011] 本発明の非線形光学ガラス材料は、上記本発明のポーリング用ガラス組成物を、ポーリングして得たガラス材料である。

[0012] 本発明の非線形光学素子は、上記本発明の非線形光学ガラス材料を備えている。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の非線形光学素子の一例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明のガラス組成物は、実質的に、 SiO_2 を含まなくてもよい。

[0015] 本発明のガラス組成物は、実質的に、 Al_2O_3 を含まなくてもよい。

[0016] 本発明のガラス組成物は、モル％で表示して、 ZnO :20～60%、 B_2O_3 :20～60%、全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算):0～50%を含むことが好ましい。

[0017] 本発明のガラス組成物では、全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算)の含有率が、0.1モル％以上であることが好ましく、0.5モル％以上であることがより好ましい。

[0018] 本発明のガラス組成物では、 $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{B}_2\text{O}_3)$ により示されるモル比が、0.4～0.6の範囲であることが好ましい。

[0019] 本発明のガラス組成物は、モル％で表示して、実質的に、 ZnO :20～60%、 B_2O_3 :20～60%、全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算):0～50%からなってもよい。

[0020] 本発明のガラス組成物では、全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算)の含有率が0.1モル％以上であり、波長450nmの光に対する吸収係数 α_{450} と、波長700nmの光に対する吸収係数 α_{750} との差 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{450} - \alpha_{750}$)が、 0.5cm^{-1} 未満であることが好ましい。

[0021] (ガラス転移温度)

本発明のポーリング用ガラス組成物では、そのガラス転移温度を 570°C 以下とする。ガラス転移温度(T_g)は、ガラスの粘性の指標となる温度である。ガラス組成物における T_g が 570°C 以下である場合、当該ガラス組成物に対して、通常の熔融成型法が適用できるため、本発明のガラス組成物は、成形性に優れる。また、製造時の熔融温度もシリカガラスより低くできる。なお、シリカガラスの T_g は、通常、 1200°C 程度以上である。

[0022] 本発明のガラス組成物における T_g の下限は特に限定されないが、 T_g が低すぎるとガラス構造の緩和が起こりやすく、ポーリング効果が減衰することから、例えば、 300°C 程度を下限とすればよい。

[0023] T_g は、例えば、ガラス組成物に対する熱膨張度の測定(例えば、熱機械分析装置(

TMA)による熱膨張率測定)や、示差熱分析測定(DSC)による熱分析測定などにより求めればよい。

[0024] (OH濃度)

ガラス組成物中には、水分などに由来するOH基が存在するが、本発明のガラス組成物では、主に、OH濃度を規定することにより、シリカガラスと同等(あるいは同等以上)の非線形光学効果を発現させることとした。

[0025] 本発明のガラス組成物をポーリングすると、ポーリングにより印加された電場勾配を駆動力として、OH基を由来とする水素イオンがガラス中を移動する。この水素イオンの移動に伴ってガラス組成物中に内部電界が形成され、非線形光学効果(主に二次非線形光学効果)が発現すると考えられる。また、水素イオンは、水素イオン以外の他の1価陽イオン(例えば、Naイオン)に比べて酸素原子との結合力が強いため、ポーリングによる移動後の水素イオンは拡散しにくく、形成された内部電界は、ポーリング後の時間経過に対しても安定である。即ち、本発明のガラス組成物をポーリングして得られた非線形光学ガラス材料および非線形光学素子は、安定性に優れている。

[0026] 本発明のポーリング用ガラス組成物では、そのOH濃度を、質量分率で、100ppm以上1000ppm未満とする。OH濃度が100質量ppm未満では、ポーリングにより移動する水素イオンの数が十分ではなく、シリカガラスと同等の非線形光学効果を発現するための内部電界の形成が十分に行われない。OH濃度が1000質量ppm以上になると、Tgが570℃以下である本発明のガラス組成物において、その耐久性が低下する。

[0027] OH濃度を上述の範囲とするためには、例えば、本発明のガラス組成物の原料(出発原料)の少なくとも一部に、適切な種類、量の水和物を用いればよい。

[0028] (1価陽イオンの濃度)

シリカガラスと同等(あるいは同等以上)の非線形光学効果を発現するためには、OH濃度の規定に加え、水素イオン以外の他の1価陽イオンの濃度の規定が重要となる。本明細書では、水素イオン以外の1価陽イオンとは、例えば、Li、Na、K、RbおよびCsなどのアルカリ金属元素のイオン、Cu、Ag、Au、Tlなどの遷移金属元素のイオンなどを意味する。

[0029] これらの1価陽イオンは、ポーリングによる電場勾配の下、ガラス組成物中を水素イオンよりも容易に移動できるため(上述したように、水素イオンに比べて、これらのイオンの酸素原子との結合力は弱い)、ポーリング中の水素イオンの移動を阻害すると考えられる。また、これらの1価陽イオンは、ポーリング後に形成された上記内部電界を打ち消す作用を有するため、発現する非線形光学効果が小さくなると考えられる。

[0030] 本発明のポーリング用ガラス組成物では、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度を、上記陽イオンを酸化物に換算した質量分率で(酸化物換算した質量分率で)、OH濃度の1/10以下とする。上記値がOH濃度の1/10を超えると、水素イオンによる内部電場の形成が阻害され、ポーリングにより発現する非線形光学効果が小さくなる。

[0031] 上記値の下限は特に限定されないが、例えば、OH濃度の1/1000程度である。

[0032] (好ましい組成)

本発明のポーリング用ガラス組成物の組成は、そのT_g、OH濃度、および、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度が上述した関係を満たす限り、特に限定されないが、例えば、以下に示す組成範囲が好ましい。

[0033] (SiO₂)

本発明のガラス組成物は、実質的にSiO₂を含まなくてもよい。なお、本明細書において「実質的に含まない」とは、その含有率が0.1モル%未満であることを意味している。

[0034] (Al₂O₃)

本発明のガラス組成物は、実質的にAl₂O₃を含まなくてもよい。

[0035] (好ましい組成範囲)

本発明のガラス組成物は、モル%で表示して、

ZnO 20～60%

B₂O₃ 20～60%

全ビスマス酸化物(Bi₂O₃換算) 0～50%

を含むことが好ましい。

[0036] 上記好ましい組成範囲における組成の限定理由について説明する。

[0037] (ビスマス酸化物)

本発明のガラス組成物はビスマス酸化物を含むが、本発明ではビスマスの価数によらず、 Bi_2O_3 換算した全ビスマス酸化物により、ビスマス酸化物の組成範囲を規定する。以下の説明において、「ビスマス酸化物の含有率」とは、「 Bi_2O_3 換算した全ビスマス酸化物の含有率」を示している。

[0038] ビスマス酸化物は、ガラス組成物の粘性を低下させ(即ち、 T_g を低下させ)、かつ、ガラス組成物を安定化させる作用を有する任意成分である。

[0039] ビスマス酸化物の含有率は、0.1モル%以上が好ましく(即ち、ビスマス酸化物を実質的に含むことが好ましく)、0.5モル%以上がより好ましく、5モル%以上がさらに好ましい。0.5モル%以上になると、ガラス組成物の粘性を低下させる作用が大きくなる。ビスマス酸化物の含有率が50モル%を超えると、ガラス組成物が着色し、光学用途として不適當となる。ビスマス酸化物の含有率は、25モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましい。

[0040] ビスマス酸化物は、ガラス組成物の屈折率を増大させる作用を有する。ガラス組成物の屈折率が大きくなると、得られる非線形光学効果を増大できる(屈折率が大きくなると、得られる三次非線形光学効果が増大する。二次非線形光学効果の大きさと三次非線形光学効果の大きさとの間には正の相関が見られるため、得られる二次非線形光学効果も増大すると考えられる)。

[0041] ビスマス酸化物の含有率が0.1モル%以上である場合、波長450nmの光に対する吸収係数 α_{450} と、波長700nmの光に対する吸収係数 α_{700} との差 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{450} - \alpha_{700}$) が、 0.5cm^{-1} 未満であることが好ましい。ポーリングによって、より大きい非線形光学効果が発現できるガラス組成物とすることができる。

[0042] $\Delta\alpha$ が上記の範囲である場合に、ポーリングにより発現する非線形光学効果が増大する理由は明確ではないが、ビスマス酸化物中におけるBiの電子状態が関与していると考えられる。

[0043] ビスマス酸化物を含むガラス組成物は、電子伝導性を有することがある。この現象は、異なる電子状態を有するBi(例えば、異なる価数を有するBiイオンともいえる)間を電子がホッピングすることにより生じると考えられる。ガラス組成物が電子伝導性を

有すると、ポーリング時に流れる電流が増加し、上述した、水素イオンの移動による内部電界の形成が阻害される。このため、本発明のガラス組成物では、その電子伝導性が小さいことが好ましい。

[0044] 発明者は、ビスマス酸化物を含むガラス組成物では、その電子伝導性と着色状態との間に相関がある(ガラス組成物の電子伝導性が、その着色状態に反映される)ことを見出した。これは、ガラスの着色状態に対しても、その電子伝導性と同様に、ビスマスの電子状態が寄与するからと考えられる。即ち、ビスマス酸化物を含むガラス組成物の着色を所定の範囲内とすることにより、ポーリングにより発現する非線形光学効果を増大できる。

[0045] ビスマス酸化物を含むガラス組成物は、紫外光域から可視光域、赤外光域にかけてなだらかな吸収スペクトルを有する場合が多い。上記ガラス組成物が着色すると、紫外光域および紫外光域寄りの可視光域の吸収量が、赤外光域および赤外光域寄りの可視光域の吸収量に比べて増大する傾向を示す。そこで発明者は、上述した $\Delta \alpha$ を規定し、 $\Delta \alpha$ が 0.5 cm^{-1} 未満の範囲が好ましいことを見出した。なお、 $\Delta \alpha$ が上述した範囲にある場合、ガラス組成物の着色自体が弱いことから、光学材料としての使用に適しているといえる。

[0046] ビスマス酸化物を含み、 $\Delta \alpha$ が上記範囲内にあるガラス組成物は、例えば、組成物を製造する際の熔融温度を制御し、得ることができる。組成が同じ条件では、熔融温度が高いほど、得られるガラス組成物の着色が強くなるとともに、電子伝導性が大きくなる傾向を示す。このため、ビスマス酸化物を含むガラス組成物を製造する際には、その組成にもよるが、例えば、 1000°C 以下の熔融温度(T_1)とすることが好ましく、 T_1 が 950°C 以下がより好ましく、 800°C 以下がさらに好ましい。 T_1 の下限は、得たいガラス組成物の融点(T_m)以上であれば特に限定されないが、例えば、 700°C である。

[0047] ただし、ガラス組成物の組成によっては、このような熔融温度において、熔融ガラスの粘性が高く、組成の均質化が不十分となったり、熔融時に発生した気泡が残存したりすることがある。このような場合には、最初に T_1 よりも高い温度 T_2 においてガラス原料を熔融させた後に、より低い温度である T_1 としてもよい。最初に T_2 とすることにより、組成の均質化および／または脱泡が促進でき、後に T_1 とすることにより、ガラス

組成物の着色および電子伝導性の発現を抑制できる。T2は、1200℃以下であることが好ましい。

[0048] 例えば、ガラス組成物の組成を、モル%で、全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算):12.5%、 ZnO :43.75%、 B_2O_3 :43.75%とする場合(この組成は、実施例におけるサンプル1および5～8に対応している)、T1を約800℃、T2を約1000℃とすればよい。実施例において、上記組成のガラス組成物に対する、その他のT1およびT2の例も挙げる。

[0049] (ZnO)

ZnO は、ガラス組成物の粘性を低下させ、かつ、ガラス組成物を安定化させる作用を有する必須成分である。含有率が20モル%未満では、これらの作用が十分ではなく、60モル%を超えると、ガラス組成物の安定性が低下する。

[0050] ZnO の含有率は、40モル%～60モル%の範囲がより好ましい。

[0051] (B_2O_3)

B_2O_3 は、ガラス網目構造を形成する必須成分である。含有率が20モル%未満では、製造時に失透が発生しやすくなるなど、均質なガラス組成物を得ることが困難となり、また、ガラス自体の形成が難しくなる。一方、含有率が60モル%を超えると、ガラス組成物の粘性が高くなり、成形性が低下する。また、耐久性が劣化する傾向を示す。

[0052] B_2O_3 の含有率は、40モル%～60モル%の範囲がより好ましい。

[0053] (B_2O_3 、 ZnO)

本発明のガラス組成物では、 $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{B}_2\text{O}_3)$ により示されるモル比が、0.4～0.6であることがより好ましく、より安定したガラス組成物を得ることができる。上記値が0.4未満では、ガラス組成物が分相しやすくなり、0.6を超えると、ガラス組成物の結晶化が起きやすくなる。

[0054] (その他の成分)

本発明のガラス組成物では、屈折率の制御、粘性の制御、製造時における耐失透性の向上などを目的として、上述した成分以外の成分を含んでもよい。

[0055] 具体的には、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる少なくとも1種の2価の酸化物を、合計10モル%以下、好ましくは、3モル%未満の範囲で含んでもよく、

Y_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 などの酸化物を、合計5モル%以下、好ましくは、3モル%未満の範囲で含んでいてもよい。

[0056] また、熔融時の清澄(脱泡)やビスマス酸化物の還元反応の抑制を目的として、 CeO_2 を5モル%以下、好ましくは、3モル%未満の範囲で含んでいてもよい。

[0057] また、清澄(脱泡)工程に用いられる清澄剤由来の成分である As_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SO_3 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 などを、合計1モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

[0058] その他、工業ガラス原料起源の不純物を、それぞれ0.1モル%未満の範囲で含んでいてもよい。0.1モル%未満の範囲で含む場合、ガラス組成物の物性に及ぼす影響は小さく、実質上問題とならない。即ち、これらの不純物は、実質的に含まないともいえる。

[0059] 本発明の非線形光学ガラス材料および非線形光学素子について説明する。

[0060] 本発明の非線形光学ガラス材料は、上述した本発明のガラス組成物をポーリングして得たガラス材料である。

[0061] ポーリングは、一般的な方法および条件で行えばよく、例えば、温度200℃～500℃程度の雰囲気下において、対象となるガラス組成物に、強さ $1 \times 10^6 \text{V/m} \sim 4 \times 10^7 \text{V/m}$ 程度の電場を印加することにより行えばよい。ただし、ガラス組成物のTg以下の温度で行う必要がある。その際、非線形光学素子として用いる形状に加工したガラス組成物(ガラス成形体)に対してポーリングを行ってもよく、この場合、本発明の非線形光学ガラス材料を含む非線形光学素子の製造がより容易となる。

[0062] 本発明の非線形光学素子は、上記本発明の非線形光学ガラス材料を備えている。このような非線形光学素子としては、例えば、波長変換器などがあり、光ファイバ状、光導波路状の非線形光学ガラス材料を備えている。

[0063] 図1に波長変換器の一例を示す。図1に示す波長変換器1は、基板2上に、本発明の非線形光学ガラス材料からなる光導波路3を備えており、一方の端面3aから光導波路3へ入射された信号光4は、光導波路3を透過する間に、その波長が非線形光学効果により変換され、他方の端面3bから波長変換光5として出射される。

実施例

[0064] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に

限定されない。

[0065] (実施例1)

実施例1では、以下の表1に示す組成を有するガラス組成物(実施例サンプルであるサンプル1～4、比較例サンプルであるサンプルAおよびB)を熔融実験により作製し、それぞれのガラス組成物の物性(OH濃度、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度(酸化物換算)、および、Tg)を測定した。その後、作製したガラス組成物をポーリングし、ポーリングにより発現した非線形光学効果の大きさ(二次非線形光学効果を反映するSHG強度)を評価した。

[0066] (サンプル作製方法)

各ガラス組成物サンプルにおける具体的な作製方法は以下の通りである。

[0067] –サンプル1～4(実施例)–

ガラス原料として、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)およびホウ酸($\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 3$ 水和物)の各試薬を用い、熔融時の質量は合計で400gとした。 B_2O_3 成分の原料としてホウ酸の3水和物を用いた理由は、作製するサンプル中のOH濃度を100質量ppm以上とするためである。

[0068] 次に、各試薬を、均一になるように十分に混合した後に、形成した混合物を白金製坩堝に投入し、電気炉で1000℃になるまで加熱し、熔融させて、そのまま1.5時間保持した。次に、形成した熔融ガラスを、ステンレス板状に流し出すことにより、室温まで急冷した(キャスト)後に、電気炉において徐冷(各々のガラス組成物のTgに30分間保持した後に、100℃/時間以下の降温速度にて室温まで冷却)して、ガラス組成物を得た。得られたガラス組成物は、切断および研磨し、直方体状(20mm×30mm×1mm)のサンプル1～4とした。

[0069] –サンプルA(比較例)–

最初に、ガラス原料として、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 3$ 水和物の代わりに酸化ホウ素(B_2O_3)を用い、徐冷を行わなかった以外は、サンプル1～4と同様にして、ガラス組成物を得た。次に、得られたガラス組成物を、1000℃にて再熔融させた後に急冷する操作を2度繰り返す、2度目の急冷の後に、サンプル1～4と同様に徐冷、切断および研磨を行って、直方体状のサンプルAとした。サンプルAのサイズは、サンプル1～4と同様である。

B_2O_3 成分の原料として B_2O_3 を用いた理由、ならびに、複数回の熔融および急冷を行った理由は、作製するサンプル中のOH濃度を、より確実に100質量ppm未満とするためである。

[0070] ーサンプルB(比較例)ー

最初に、得られるガラス組成物における Na_2O の含有率が6000質量ppmになるように、原料として炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)をさらに加えた以外は、サンプル1～4と同様に、直方体状のサンプルBを得た。サンプルBのサイズは、サンプル1～4と同様である。ただし、 Na_2O の含有率は、全ビスマス酸化物、ZnOおよび B_2O_3 の含有率の合計を100モル%としたときの外数である。

[0071] (物性測定)

上記のようにして作製した各ガラス組成物サンプルに対し、OH濃度、水素イオン以外の1価陽イオンの濃度(酸化物換算)、および、Tgを測定した。

[0072] OH濃度は、分光光度計を用いた赤外吸収スペクトル測定(IR測定)により得られたガラス組成物の吸収スペクトルから、波長2900nm近傍の吸収ピーク強度より求めた。上記波数範囲の吸収ピークは、ガラス組成物中に存在するOHに対応している。

[0073] 水素イオン以外の1価陽イオンの濃度(酸化物換算)は、化学分析法(誘導結合高周波プラズマ発光分析:ICP)により求めた。

[0074] Tgは、TMAによりガラス組成物の熱膨張曲線を算出し、算出した熱膨張曲線より求めた。

[0075] 各物性の測定結果を表1に示す。

[0076] (ポーリング)

物性の測定とは別に、上記のようにして作製した各ガラス組成物サンプルに対し、以下に示すポーリングを行った。

[0077] 最初に、各サンプルにおける20mm×30mmの面の双方に、Al(アルミニウム)電極を真空蒸着法により形成した。次に、形成した一対の電極と高電圧印加回路とを電氣的に接続した後に、サンプルを電気炉に収容して表1に示す各ポーリング温度にまで昇温し、昇温した温度に保持したまま、一対のAl電極間に4kVの電圧を印加した。電圧を印加してから5分後に、降温を開始し、サンプルが50℃になった段階で

電圧の印加を停止した。その後、自然放冷により室温まで冷却した。電圧を印加した時間(ポーリング時間)を表1に示す。

[0078] (SHG強度測定)

ポーリング後の各サンプルに対し、以下に示すSHG強度測定を行った。

[0079] 最初に、ポーリング後の各サンプルにおけるAl電極を化学的に溶解し、除去した。次に、メーカーフリンジ法により、波長1064nmの励起光を用いて、第2高調波である波長532nmの光の強度(SHG強度)を測定した。各サンプルのSHG強度の評価にあたっては、各サンプルと同様の形状を有するシリカガラス(Heraeus社製、Herasil 1)を準備し、準備したシリカガラスをポーリング(条件:ポーリング温度280℃、印加電圧4kV、電圧印加時間30分)した後に、同様のSHG強度測定を行うことにより得られたSHG強度を基準値とする相対値を用いた。評価結果を表1に示す。なお、上述のポーリング条件は、シリカガラスに対する一般的なポーリング条件である。

[0080] [表1]

サンプルNo.		1	2	3	4	A	B
組成 (モル%)	全ビスマス酸化物 (Bi_2O_3 換算)	12.5	6.3	25.0	0.0	25.0	6.3
	ZnO	43.75	46.85	37.5	55.0	37.5	46.85
	B_2O_3	43.75	46.85	37.5	45.0	37.5	46.85
物性	OH基の濃度 (質量ppm)	530	810	460	620	90	760
	1価陽イオン濃度 (質量ppm)	50	50	30	50	30	6000
	Tg (°C)	470	495	419	550	419	500
ポー リング 条件	ポーリング温度 (°C)	400	420	280	500	280	350
	印加電圧 (kV)	4	4	4	4	4	4
	ポーリング時間 (分)	5	30	5	15	5	5
SHG強度		1.54	1.22	0.46	0.81	検出限 界以下	検出限 界以下

※SHG強度は、シリカガラス (Heraeus 社製 Herasil 1) における値を1とする。

[0081] 表1に示すように、サンプル1～4のTgは570°C以下であり、成形性に優れることがわかった。

[0082] 比較例であるサンプルAおよびBでは、Tgは570°C以下であるものの、得られたSHG強度は非常に弱く、測定限界以下であった。サンプルAでは、OH濃度が100質量ppm未満であることが、サンプルBでは、OH濃度に対して、水素イオンを除く1価陽イオンの濃度が相対的に大きいことが、原因であると考えられる。

[0083] 一方、サンプル1～4では、上記シリカガラスにおけるSHG強度の最大1.54倍のSHG強度が得られており、ポーリングにより、シリカガラスと同等あるいは同等以上の非線形光学効果が得られた。なお、サンプル3のSHG強度が、他の実施例サンプルに比べて低いことが、これは、他の実施例サンプルに比べて、ポーリングの温度が低く、かつ、ポーリングの時間が短いためと考えられる。

[0084] (実施例2)

実施例2では、実施例1におけるサンプル1と同様の組成を有するが、作製時の熔融条件が異なるサンプル(サンプル5～8)を作製し、その物性測定と、ポーリング後のSHG強度評価を行った。また、波長450nmの光に対する吸収係数 α_{450} と、波長700nmの光に対する吸収係数 α_{700} とを測定し、 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{450} - \alpha_{700}$)を求めた。

[0085] サンプル5～8は、実施例1におけるサンプル1と同様に作製した。熔融温度は、以下の表2に示す。表2に示すように、サンプル5では、950℃において1.5時間の熔融を行った。サンプル6では、1000℃において1.5時間の熔融を行った後に、800℃において4時間の熔融を、サンプル7では、1000℃において1.5時間の熔融を行った後に、700℃において4時間の熔融を、サンプル8では、1100℃において1.5時間の熔融を行った。

[0086] 作製した各サンプルに対し、実施例1と同様に、各物性測定、ポーリング、および、ポーリング後のSHG強度測定を行った。また、 $\Delta\alpha$ は、各サンプルについて、サンプルの厚さを変化させて透過率を測定し、Lambert-Beer則から求めた吸収係数から算出した。これらの測定結果を表2に示す。なお、表2には、サンプル1に対する測定結果を同時に示す。

[0087] [表2]

サンプルNo.		1	5	6	7	8
組成 (モル%)	全ビスマス酸化物 (Bi_2O_3 換算)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	ZnO	43.75	43.75	43.75	43.75	43.75
	B_2O_3	43.75	43.75	43.75	43.75	43.75
熔融条件	T1/時間 (°C/時間)	1000/1.5	950/1.5	800/4	700/6	1100/1.5
	T2/時間 (°C/時間)	—	—	1000/1.5	1000/1.5	—
物性	OH基の濃度 (質量ppm)	530	630	510	520	510
	1価陽イオン濃度 (質量ppm)	50	50	50	50	50
	Tg (°C)	470	470	470	470	470
	$\Delta\alpha$ (cm^{-1})	0.3	0.29	0.08	0.05	2.8
SHG強度		1.54	1.73	1.85	1.54	0.72

※SHG強度は、シリカガラス（Heraeus社製Herasil 1）における値を1とする。

[0088] 表2に示すように、それぞれのサンプルにおいて、ポーリングにより、シリカガラスと同等あるいは同等以上の非線形光学効果の発現が確認された。特に、 $\Delta\alpha$ が 0.5cm^{-1} 以下であるサンプル5～7では、上記シリカガラスにおけるSHG強度の最大1.85倍のSHG強度が得られた。

[0089] 本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明によれば、ポーリングにより、シリカガラスと同等（あるいは同等以上）の非線形光学効果を発現でき、かつ、成形性に優れるポーリング用ガラス組成物を提供でき

る。

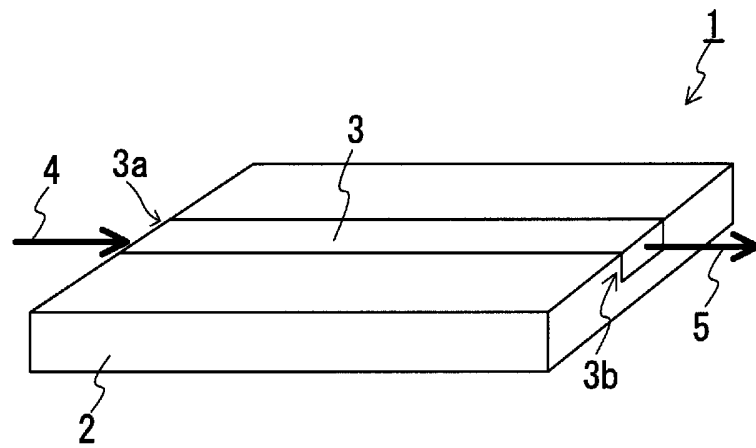
請求の範囲

- [1] ポーリングにより非線形光学効果を示し、
ガラス転移温度が570℃以下であり、
OH濃度が、質量分率で、100ppm以上1000ppm未満であり、
水素イオン以外の1価陽イオンの濃度が、酸化物換算した質量分率で、前記OH濃度の1/10以下である、ポーリング用ガラス組成物。
- [2] 実質的に、 SiO_2 を含まない請求項1に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [3] 実質的に、 Al_2O_3 を含まない請求項1に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [4] モル％で表示して、
 ZnO 20～60％、
 B_2O_3 20～60％、
全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算) 0～50％
を含む請求項1に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [5] 全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算)の含有率が、0.1モル％以上である請求項4に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [6] 全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算)の含有率が、0.5モル％以上である請求項4に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [7] $\text{ZnO}/(\text{ZnO}+\text{B}_2\text{O}_3)$ により示されるモル比が、0.4～0.6の範囲である請求項4に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [8] モル％で表示して、実質的に、
 ZnO 20～60％、
 B_2O_3 20～60％、
全ビスマス酸化物(Bi_2O_3 換算) 0～50％
からなる請求項1に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [9] 波長450nmの光に対する吸収係数 α_{450} と、波長700nmの光に対する吸収係数 α_{700} との差 $\Delta\alpha$ ($\Delta\alpha = \alpha_{450} - \alpha_{700}$) が、 0.5cm^{-1} 未満である請求項5に記載のポーリング用ガラス組成物。
- [10] 請求項1に記載のポーリング用ガラス組成物を、ポーリングして得た非線形光学ガ

ラス材料。

[11] 請求項10に記載の非線形光学ガラス材料を備える非線形光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C03C3/14, 4/00, G02F1/37				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C03C1/00-14/00, G02F1/37				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	Katsuhisa TANAKA et al., "Poling shita Tellurite Glass no 2-ji Hisenkei Kogaku Koka to Glass Kozo", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995.01, Vol.42, No.1, pages 55 to 60	1-11		
A	JP 09-197453 A (Japan Science and Technology Corp.), 31 July, 1997 (31.07.97), Full text (Family: none)	1-11		
A	JP 2002-287187 A (KDDI Submarine Cable Systems Inc.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-11		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 26 July, 2005 (26.07.05)		Date of mailing of the international search report 16 August, 2005 (16.08.05)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-258810 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), Full text & US 2001/0019991 A & US 6380109 B1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C03C3/14, 4/00, G02F1/37

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C03C1/00-14/00, G02F1/37

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

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
A	田中 勝久 (他6名), ポーリングしたテルライトガラスの2次非線形光学効果とガラス構造, 粉体および粉末冶金, 1995.01, 第42巻, 第1号, p.55-60	1-11
A	JP 09-197453 A (科学技術振興事業団) 1997.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-287187 A (ケイディディアイ海底ケーブルシステム株式会社) 2002.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ 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

26.07.2005

国際調査報告の発送日

16.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

永田 史泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

3342

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
A	JP 2000-258810 A (信越化学工業株式会社) 2000.09.22, 全文 & US 2001/0019991 A1 & US 6380109 B1	1-11