

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-519777

(P2016-519777A)

(43) 公表日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)		
G02B 6/02 (2006.01)	GO2B	6/02	4 2 1	2 H 03 8
C03C 3/093 (2006.01)	C03C	3/093		2 H 04 0
C03C 3/091 (2006.01)	C03C	3/091		2 H 04 2
C03C 3/089 (2006.01)	C03C	3/089		2 H 04 6
G02B 6/00 (2006.01)	GO2B	6/02	3 5 6 A	2 H 15 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2016-501446 (P2016-501446)	(71) 出願人	507359579 ショット コーポレーション SCHOTT CORPORATION アメリカ合衆国 ニューヨーク州 105 23, エルムズフォード, タクスター ロ ード 555 555 Taxter Road, El msford, NY 10523, U nited States of Ame rica 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト (74) 代理人
(86) (22) 出願日	平成26年3月12日 (2014.3.12)		
(85) 翻訳文提出日	平成27年11月11日 (2015.11.11)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/024241		
(87) 國際公開番号	W02014/165048		
(87) 國際公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)		
(31) 優先権主張番号	13/796,397		
(32) 優先日	平成25年3月12日 (2013.3.12)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光ファイバからの光をミー散乱させるための光学素子

(57) 【要約】

本発明は、ミー散乱により光学装置により伝送される光を分散又は散乱させるのに適している光学散乱素子に関する。該光学散乱素子は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の密度で、200 ~ 500 nmの粒度を有する分散相粒子又は200 ~ 500 nmのサイズを有する気孔を有する分相ホウケイ酸ガラス又は多孔質ホウケイ酸ガラスを含んでなる。該光学散乱素子は、ホウケイ酸ガラスを制御熱処理にかけて分相を誘導し、次いで、任意に、酸浸出で該相の1つを浸出することにより製造することができる。該光学散乱素子は、例えば、光ファイバ又は光ファイバの束の端部に結合することができる。本発明はまた、光を光学散乱素子により伝送することにより光を分散又は散乱させる方法に関する。

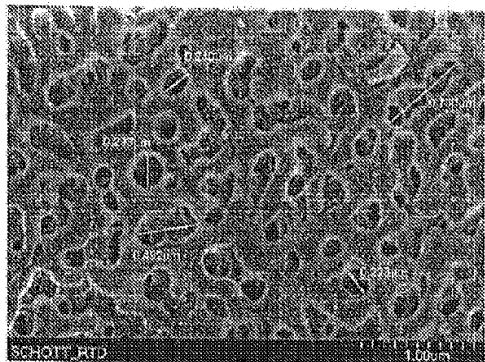


Figure 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの光ファイバと、前記少なくとも 1 つの光ファイバが作動状態である際に、前記少なくとも 1 つの光ファイバから放出された光を分散させる少なくとも 1 つのミー散乱光学素子とを含んでなる装置であって、前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm の粒度を有する分散相粒子、又は 200 ~ 700 nm のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラスを含んでなる、装置。

【請求項 2】

前記分相ガラス又は多孔質ガラスが、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 500 nm の粒度を有する分散相粒子、又は 200 ~ 500 nm のサイズを有する気孔を有する、請求項 1 記載の装置。 10

【請求項 3】

前記分相ガラス又は多孔質ガラスが、分相ホウケイ酸ガラス又は多孔質ホウケイ酸ガラスである、請求項 2 記載の装置。

【請求項 4】

前記分相ガラス又は多孔質ガラスが、分相アルカリホウケイ酸ガラス又は多孔質アルカリホウケイ酸ガラスである、請求項 2 記載の装置。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、分相ホウケイ酸ガラスを含んでなり、その際に、該分散相粒子が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で 200 ~ 500 nm の粒度を有する、請求項 2 記載の装置。 20

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、分相アルカリホウケイ酸ガラスを含んでなり、その際に、該分散相粒子が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で 200 ~ 500 nm の粒度を有する、請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、多孔質ホウケイ酸ガラスを含んでなり、その際に、ガラスが、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で 200 ~ 500 nm の孔径を有する気孔を有する、請求項 2 記載の装置。 30

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、多孔質アルカリホウケイ酸ガラスを含んでなり、その際に、ガラスが、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で 200 ~ 500 nm の孔径を有する気孔を有する、請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】

前記分散相粒子が、300 ~ 500 nm の粒度を有する、請求項 5 又は請求項 6 記載の装置。

【請求項 10】

前記分散相粒子が、300 ~ 450 nm の粒度を有する、請求項 5 又は請求項 6 記載の装置。 40

【請求項 11】

前記気孔が、300 ~ 500 nm の孔径を有する、請求項 7 又は請求項 8 記載の装置。

【請求項 12】

前記気孔が、300 ~ 450 nm の孔径を有する、請求項 7 又は請求項 8 記載の装置。

【請求項 13】

前記分散相粒子又は前記気孔が、 $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ の数密度を有する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 14】

前記分散相粒子又は前記気孔が、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ の数密度を有する、請求項 13 記載の装置。 50

【請求項 1 5】

前記装置が、前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子を通じて放出された光について $10^{-4} \sim 10^{-2} \mu\text{m}^2$ の散乱断面積を提供することができる、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 1 6】

前記装置が、 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ の散乱断面積を提供することができる、請求項 15 記載の装置。

【請求項 1 7】

前記少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、徐冷されたホウケイ酸ガラスを、制御熱処理を用いる分相にかけ、かつ任意に、該分相ホウケイ酸ガラスを、気孔を生成する酸浸出及び生じた気孔を清浄化する苛性浸出にかけることにより製造される、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の装置。 10

【請求項 1 8】

前記制御熱処理が、徐冷されたホウケイ酸ガラスを 500 ~ 800 の温度で 1 ~ 15 0 時間の期間にわたって加熱することを含んでなる、請求項 17 記載の装置。

【請求項 1 9】

前記制御熱処理が、徐冷されたホウケイ酸ガラスを 600 ~ 800 の温度で 1 ~ 15 0 時間の期間にわたって加熱することを含んでなる、請求項 17 記載の装置。

【請求項 2 0】

前記制御熱処理が、徐冷されたホウケイ酸ガラスを 650 ~ 750 の温度で 1 ~ 15 0 時間の期間にわたって加熱することを含んでなる、請求項 17 記載の装置。 20

【請求項 2 1】

前記制御熱処理が、徐冷されたホウケイ酸ガラスを 700 ~ 725 の温度で 1 ~ 15 0 時間の期間にわたって加熱することを含んでなる、請求項 17 記載の装置。

【請求項 2 2】

前記期間が 24 ~ 48 時間である、請求項 18 から 21 までのいずれか 1 項記載の装置。 30

【請求項 2 3】

前記期間が 48 ~ 80 時間である、請求項 18 から 21 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 2 4】

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、
 B_2O_3 15.00 ~ 40.00
 SiO_2 45.00 ~ 80.00
 R_2O 0.0 ~ 20.0
 R_2O_2 0.0 ~ 20.00
 Al_2O_3 0.0 ~ 10.00

(質量 % を基準とする) を含んでなり、ここで、 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 及び Cs_2O の合計であり、 R_2O_2 は、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 SrO 及び ZnO の合計であり、かつ R_2O_2 は、 TiO_2 、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計である、請求項 17 から 23 までのいずれか 1 項記載の装置。 40

【請求項 2 5】

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、徐冷されたアルカリホウケイ酸ガラスである、請求項 17 から 24 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 2 6】

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、 SiO_2 40 ~ 80 %、 B_2O_3 5 ~ 35 % 及び Na_2O 1 ~ 10 % (質量 % を基準とする) を含んでなる、請求項 17 から 23 までのいずれか 1 項記載の装置。

【請求項 2 7】

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、 SiO_2 45 ~ 65 %、 B_2O_3 20 ~ 30 % 及び Na_2O 2 ~ 8 % (質量%を基準とする)を含んでなる、請求項26記載の装置。

【請求項28】

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、 SiO_2 50 ~ 55 %、 B_2O_3 25 ~ 27 % 及び Na_2O 5 ~ 7 % (質量%を基準とする)を含んでなる、請求項27記載の装置。

【請求項29】

前記装置の各光ファイバが、その端部に結合された1つの前記ミー散乱光学素子を有する、請求項1から28までのいずれか1項記載の装置。

【請求項30】

前記装置が、光ファイバ束の形態の複数の前記光ファイバを含んでなり、かつ1つの前記ミー散乱光学素子が、前記光ファイバ束の端部に結合される、請求項1から28までのいずれか1項記載の装置。

10

【請求項31】

前記光学素子が球形を有する、請求項1から30までのいずれか1項記載の装置。

【請求項32】

請求項1から31までのいずれか1項記載の装置を製造する方法であつて、前記方法が、徐冷されたガラス(例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス)を、制御熱処理を用いる分相にかけて、かつ任意に、該分相ガラスを、気孔を生成する酸浸出及び生じた気孔を清浄化する苛性浸出にかけ、かつ生じるミー散乱光学素子を、前記光ファイバの端部又は光ファイバの束の端部に結合させることにより、前記ミー散乱光学素子を製造することを含んでなる、請求項1から31までのいずれか1項記載の装置を製造する方法。

20

【請求項33】

前記生じるミー散乱光学素子が、前記光ファイバの端部又は光ファイバの束の端部に、融着接続により結合される、請求項32記載の方法。

【請求項34】

前記生じるミー散乱光学素子が、前記光ファイバの端部又は光ファイバの束の端部に、光学的に澄明なシリコーン接着剤により結合される、請求項32記載の方法。

【請求項35】

前記生じるミー散乱光学素子が、前記光ファイバの端部又は光ファイバの束の端部に、ナノホイルにより結合される、請求項32記載の方法。

30

【請求項36】

請求項1から31までのいずれか1項記載の装置を製造する方法であつて、前記方法が、徐冷されたガラス光ファイバ(例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス)の少なくとも一部分を、制御熱処理を用いる分相にかけ、かつ任意に、前記光ファイバの生じる分相された領域の少なくとも一部を、気孔を生成する酸浸出及び生じた気孔を清浄化する苛性浸出にかけることを含んでなる、請求項1から31までのいずれか1項記載の装置を製造する方法。

【請求項37】

該光ファイバ全体が、分相にかけられ、次いで、その端部領域を除き、分相された光ファイバが、酸浸出にかけられて気孔を生成し、それにより多孔質領域と非多孔質端部とを有するファイバを形成し、次いで該光ファイバの多孔質領域が、気孔を閉じる熱処理にかけられて、分相された非多孔質端部を有する光ファイバを製造し、かつ前記端部が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で200 ~ 700 nm(例えば、200 ~ 500 nm)の粒度を有する分散相粒子を有するミー散乱光学素子である、請求項36記載の方法。

40

【請求項38】

光ファイバの端部のみが、分相にかけられ、次いで該光ファイバの分相された端部のみが、酸浸出にかけられて気孔を生成し、それにより非多孔質で分相されない領域と多孔質端部とを有するファイバを形成し、かつ前記多孔質端部が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で200 ~ 700 nm(例えば、200 ~ 500 nm)のサイズを有する気孔を有する

50

ミー散乱光学素子である、請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 3 9】

光ファイバ又は光ファイバ束と、前記光ファイバ又は光ファイバ束の末端部から放出された光を分散させるための、前記光ファイバ又は光ファイバ束の末端部に結合された光学散乱素子とを含んでなる内視鏡であって、該光学散乱素子が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、 $200 \sim 700 \text{ nm}$ の粒度を有する分散相粒子、又は $200 \sim 700 \text{ nm}$ のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラス（例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を含んでなる、内視鏡。

【請求項 4 0】

前記分相ガラス又は多孔質ガラスが、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の粒度を有する分散相粒子、又は $200 \sim 500 \text{ nm}$ のサイズを有する気孔を有する、請求項 3 9 記載の内視鏡。

【請求項 4 1】

光学装置により伝送される光を分散又は散乱させる方法であって、該光を、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、 $200 \sim 700 \text{ nm}$ の粒度を有する分散相粒子、又は $200 \sim 700 \text{ nm}$ のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラス（例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を含んでなる光学散乱素子により伝送することを含んでなる、

光を分散又は散乱させる方法。

【請求項 4 2】

前記分相ガラス又は多孔質ガラスが、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の粒度を有する分散相粒子、又は $200 \sim 500 \text{ nm}$ のサイズを有する気孔を有する、請求項 4 1 記載の方法。

【請求項 4 3】

前記光学装置が光ファイバである、請求項 4 1 記載の方法。

【請求項 4 4】

前記光学装置が光ファイバ束である、請求項 4 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光ファイバから伝送された可視光のミー散乱を調節することに関する。特に、本発明は、光を主に順方向に散乱させる、光ファイバの端部に取り付けることができる光学素子、そのような光学素子を製造する方法並びに照明、センサ及び医療機器の分野におけるそのような光学素子の使用に関する。

【0 0 0 2】

媒質、例えば光ファイバを通過する電磁放射線は、該媒質中の欠陥 / 不均質性との相互作用により散乱され、これは、異なる屈折率のかたまり、例えば粒子、泡、小滴又は密度のゆらぎですらある。該欠陥 / 不均質性が、光の動作波長の 10 分の 1 未満である場合には、該散乱は、Lord Rayleigh (John Strutt) の名が採られた、レイリー散乱と呼ばれる。例えば、空の青色は、大気中の気体分子の結果としてのレイリー散乱により引き起こされる。該欠陥 / 不均質性が、サイズが該波長に匹敵しうる、すなわち、波長の 10 % より大きい場合には、該散乱は、独国の物理学者 Gustav Mie の名が採られた、ミー散乱として知られている。ゆえに、例えば、大気中のエーロゾル及び汚染物質により誘導される光の散乱は、ミー散乱である。雲の白い外観は、ミー散乱の結果である。レイリー散乱及びミー散乱は、弾性光散乱の二つの形態であり、すなわち、光のエネルギー（ひいては波長及び周波数）が該散乱粒子との相互作用により実質的に変わらない。

【0 0 0 3】

散乱放射線の量と、該放射線がミー散乱の結果として散乱される方向とは、該粒子（フィーチャ）のサイズ及び組成、並びに該放射線の波長及び該媒質の屈折率に依存している。

10

20

30

40

50

【0004】

ミー散乱を誘導するのに適用できるサイズを有する粒子は、該放射線を予測できる方法で散乱させる。一般的に、該放射線は、該粒子のまわり全てに散乱される。該放射線のより多くが、該粒子の該放射源の反対側を向く側に散乱されるのに対し、一部の量の放射線は該放射源の方向に後方散乱される。

【0005】

本明細書において考慮される散乱のタイプである、ミー散乱は、順方向への散乱を効率よく誘導するのに相対的に大きなフィーチャ（数百nm）を使用する。これは、効率（すなわち、効率的な伝送）を維持しながら、照明目的の光学部品からの拡がりを増加させる（すなわち、それにより、より大きな面積を照明する）のに有用である。

10

【0006】

例えば、本発明に従い、光ファイバの端部から放出される光を散乱させるために、ミー散乱を誘導する光学素子を結合することができる。これに関して、該光学素子が、順方向への散乱を最適化するように設計されることが望ましい。ゆえに、本発明の一態様は、光ファイバからの可視光のミー散乱を誘導するための光学素子（散乱素子又は散乱光学部品）を提供することであり、その際に、該素子は、光ファイバ、例えば高シリカファイバの端部に取り付けられる際に、光を主に順方向に散乱させるナノスケールフィーチャから構成される。

【0007】

ゆえに、本発明に従い、順方向への散乱を最適化し（すなわち、この方向における増加された散乱断面積）、かつ逆方向への散乱を最小限にする一方で、同時に順方向における散乱光の所望の立体角に到達する（言い換えれば、該光ファイバからの良好な拡がりを維持する）ように設計される、多孔質ガラス又は分相ガラス製の光学素子が提供される。

20

【0008】

本発明の光学素子が、光ファイバを用いた使用のために一般的に記載される一方で、該素子は、光学装置により伝送される光を分散又は散乱させるあらゆる光学部品用途において使用することができる。ゆえに、本発明の他の態様に従い、光学装置により伝送される光を分散又は散乱させる方法が提供され、該方法は、該光を、順方向への散乱を最適化し（すなわち、この方向における増加された散乱断面積）、かつ逆方向への散乱を最小限にするように設計される多孔質ガラス又は分相ガラス製の光学素子により伝送する一方で、同時に良好な拡がりを維持する。

30

【0009】

ゆえに、本発明の一態様によれば、分相するガラス系〔例えば、古典的なホウケイ酸ガラス系；系 $K_2O - SiO_2$ 、 $K_2O - Li_2O - SiO_2$ 、 $K_2O - Na_2O - SiO_2$ 及び $K_2O - BaO - SiO_2$ (Kawamoto及びTomozawa, 1981, J. Amer. Ceram. Soc., vol. 64 (5), 289-292)；系 $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ (Zdaniewski, 1978, J. Amer. Ceram. Soc., vol. 61 (5-6), p. 199-204)；及び系 $CdF_2 - LiF - AlF_3 - PbF_2$ (Randa II et al., 1988, J. Amer. Ceram. Soc., vol. 71 (12), p. 1134-1141)〕から形成されるガラス組成物を、例えば制御熱処理による、分相法にかけ、それにより、該ガラス組成物が二相へ分離し、かつ任意に、浸出工程による該ガラス内部に開放気孔構造を生成する更なる手順にかけて、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ 、好ましくは $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 、特に好ましくは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ に達している数密度を有し、 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 、例えば、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 、好ましくは $300 \sim 500 \text{ nm}$ 、特に $300 \sim 450 \text{ nm}$ のオーダーの気孔を有するガラスを得ることにより製造された散乱光学素子が提供される。

40

【0010】

本発明の一態様によれば、ホウケイ酸ガラス（好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を溶融することにより製造される散乱光学素子が提供され、該ガラスは、徐冷された後に、十分に制御された熱処理を用いる分相にかけられ、それにより、該組成物は、シリカに富む相とホウ素に富む相とに分離し、かつ任意に、酸浸出工程及び気孔を清浄化する苛性浸出工程により該ガラス内部に開放気孔構造を生成する更なる手順にかけられて、 10^8

50

~ 10^{12} mm^{-3} 、好ましくは $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 、特に好ましくは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ に達している数密度を有し、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm、好ましくは 300 ~ 500 nm、特に 300 ~ 450 nm のオーダーの気孔を有するガラスが得られる。

【0011】

本発明の一態様によれば、少なくとも 1 つの光ファイバと、該少なくとも 1 つの光ファイバから放出された光を分散させる少なくとも 1 つのミー散乱光学素子とを含んでなる装置が提供され、その際に、該少なくとも 1 つのミー散乱光学素子が、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm の粒度を有する分散相粒子、又は 200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラス（例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を含んでなる。

10

【0012】

本発明の他の態様によれば、光ファイバ又は光ファイバ束と、該光ファイバ又は光ファイバ束の末端部から放出された光を分散させるための、前記光ファイバ又は光ファイバ束の末端部に結合された光学散乱素子とを含んでなる内視鏡が提供され、その際に、該光学散乱素子は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm の粒度を有する分散相粒子、又は 200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラス（例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を含んでなる。

20

【0013】

例えば、200 ~ 700 nm の、粒度、及び例えば、200 ~ 700 nm の、孔径への言及は、関連した気孔又は粒子が 200 ~ 700 nm の有効直径を有することを意味することが意図されている。そして、例えば、本発明に従う光学素子において、例えば、200 ~ 700 nm の、有効直径を有する粒子又は気孔の量、すなわち、数密度は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ 、（好ましくは $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 、特に好ましくは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ ）である。該光学素子は、200 ~ 700 nm の範囲外の有効直径を有する粒子又は気孔を含んでよいが、しかし、200 ~ 700 nm の有効直径を有する粒子又は気孔の数は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ （好ましくは $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 、特に好ましくは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ ）である。

30

【0014】

本発明の他の態様によれば、ミー散乱光学素子を有する光学装置を製造する方法が提供され、該方法は、徐冷されたガラス（例えばホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）を、制御熱処理を用いる分相にかけ、かつ任意に、該分相ガラスを、気孔を生成する酸浸出及び生成した気孔を清浄化する苛性浸出にかけることによりミー散乱光学素子を製造し、かつ生じたミー散乱光学素子を、光ファイバの端部又は光ファイバの束の端部に結合させることを含んでなる。

【0015】

更なる態様によれば、光学装置により伝送される光を分散又は散乱させる方法が提供され、該方法は、該光を、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm の粒度を有する分散相粒子、又は 200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm のサイズを有する気孔を有する、分相ガラス又は多孔質ガラス（例えば、ホウケイ酸ガラス又はアルカリホウケイ酸ガラス）を含んでなる光学散乱素子により伝送する。

40

【0016】

例えば、該光学散乱素子は、ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラスを溶融することにより製造することができ、該ガラスは、徐冷された後に、十分に制御された熱処理を用いる分相にかけられ、かつ任意に、酸浸出工程及び気孔を清浄化する苛性浸出工程により該ガラス内部に開放気孔構造を生成する更なる手順にかけられて、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ 、好ましくは $10^9 \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 、特に好ましくは $10^{10} \sim 10^{11} \text{ mm}^{-3}$ 。

50

³に達している数密度を有し、200～700 nm、例えば、200～500 nm、好ましくは300～500 nm、特に300～450 nmのオーダーの気孔を有するガラスが得られる。

【0017】

標準のミー散乱計算に基づいて、ファイバからの良好な拡がりを維持しながら順方向への散乱を最適化し、かつ逆方向への散乱を最小限にするのに必要とされるミー散乱は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ のおおよその数密度で直径200～700 nm、例えば、200～500 nmのオーダーのフィーチャ（散乱中心）で、かつ各相、例えば、シリカに富む相及びホウ素に富む相についてほぼ等しい体積分率で到達することができると考えられる。ミー散乱は原則的には、より大きなフィーチャサイズで起こすことができるけれども、本発明に従うフィーチャの好ましい上限は、約700 nmである。

10

【0018】

本発明に従い、その母体ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス（例えば、第1表に列挙された組成を参照）の熱処理は、ガラス中ガラス分相を誘導する。該相は、シリカに富む相及びホウ素に富む相として定義される。該熱処理を受けた後に、該母体ガラスは、次いで化学浸出することができる。該母体ガラスが化学浸出される場合には、該ホスト相又はバルク相は、該シリカに富む相であるとみなされ、かつ該ホウ素に富む相の除去から生じる気孔が、該散乱フィーチャであるとみなされる。

【0019】

フィーチャサイズ及び数密度のこの組合せは、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \mu\text{m}^2$ 、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ の散乱断面積を達成することができる。このセットの条件については、逆方向に散乱される光の量は、順方向に散乱される光の1%未満である。

20

【0020】

200～700 nm、例えば、200～500 nmのオーダーのナノスケールフィーチャと $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ に達している数密度とのそのような組合せを示すガラスを得るために、該ガラスは、十分に制御された熱加工プロファイルにかけられるべきである。例えば、商業的に入手可能な製品に関して、SCHOTT CoralPor^(商標)多孔質ガラスは、クロマトグラフィー媒体、比較電極液絡部、センサ用のホスト材料において、及びコーティングにおける添加剤（充填剤）としての用途を有するガラス製品である（James et al.、US 2013/0017387参照）。製造中に、CoralPor^(商標)多孔質ガラスは、注意深く制御された熱処理にかけられて、ガラス中ガラス分相を誘導する。この熱処理は最終的に、該材料中に存在する散乱フィーチャの最終サイズを規定する。結果として、該製造方法は、所望の基準、すなわち、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で200～700 nm、例えば、200～500 nmのフィーチャを満足する形態のCoralPor^(商標)多孔質ガラスを製造するように操作することができる。

30

【0021】

分相により多孔質ガラスを製造する方法は、知られている。Hood et al. (US 2,106,744)は、ホウケイ酸ガラスが熱処理にかけられて、二相、一方がシリカに富む相（不溶相）及び他方がアルカリ及び酸化ホウ素に富む相（可溶相）への分離を誘導する方法を開示する。該方法において、該金属酸化物は、炉中で溶融され、次いで、熱処理（例えば、525、3日間）にかけられて、この熱処理が、該ガラスを該二相へ分離することを引き起こし、このことは、該ガラスが、ミー散乱よりもむしろレイリー散乱を示唆する青みを帯びた乳光を得ることにより特徴付けられる。その後、熱処理されたガラスは、酸浴中に浸漬されて、該可溶相を浸出する。

40

【0022】

Haller et al. (US 3,549,524；US 3,758,284)は、クロマトグラフィーにより液体混合物の成分を分離するのに使用するための多孔質分離材料を記載する。該分離材料を製造するために、ベースのホウケイ酸ガラスは、熱処理にかけられて、二相に、すなわち、シリカに富む相とホウ素に富む相とに、分離する。熱処理されたガラスは次いで酸で処理されて、該ホウ素に富む相を浸出する。Haller et al.は、所望の孔径及びその狭い分布が

50

、特定の熱処理を通じて達成することができ、かつ孔径及び分布の依存性が、次の等式により表現されることを開示する： $r^n = k t e^{-m/T}$ 、ここで、 r は気孔半径であり、 k 、 m 及び n は定数であり、 T は熱処理（単位：ケルビン）であり、かつ t は時間である（単位：時）。該熱処理は、400 ~ 950 の温度で2時間 ~ 4週の期間にわたってよい。

【0023】

Hammel et al. (US 3,650,721) は、タバコの煙をろ過するのに適している微孔性ホウケイ酸ガラスを形成する方法を記載する。該ガラスは、該ガラス組成物を溶融し、次いで該ガラスを約450 ~ 約750 の温度で1時間以上の期間にわたって熱処理することにより、製造される。Hammel et al. は、より高い温度でより長い期間にわたる熱処理が、該ホウ酸塩に富む相の凝集を引き起こし、それにより、該浸出工程中のより大きな気孔の形成の結果となることを開示する。

10

【0024】

本発明に従い、該散乱光学素子は、例えば、ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラスを溶融することにより、製造することができ、該ガラスは、徐冷された後に、500 ~ 800 、例えば600 ~ 800 、好ましくは650 ~ 750 、より好ましくは700 ~ 725 の温度範囲内で、例えば、1 ~ 150 時間、例えば24 ~ 48 時間又は48 ~ 80 時間の期間にわたる、十分制御された熱処理を用いる分相にかけられる。例えば、与えられた組成物については、約200 nm のナノスケールフィーチャを達成するに使用される熱処理は、700 で20 ~ 26 時間の期間を含みうる。

20

【0025】

該条件は、使用される溶融パラメーター（すなわち、温度及び急冷法）及び組成に基づいて調節することができる。一般的に、使用される方法は、所望の相成長に依存している。例えば、該分相領域内部で、一般的に、より長い期間にわたる増加された温度は、より大きなフィーチャサイズをもたらすが、該フィーチャのサイズは、特定の組成にも依存している。

【0026】

この熱処理加工は、一部の用途にとって完結しているとみなすことができる。言い換えれば、一部の用途にとって、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ に達している数密度を有する 200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm のフィーチャの所望の結果を達成するのに、更なる加工工程は必要とされない。

30

【0027】

しかしながら、該方法は、該ガラス内部に開放気孔構造を生成する更なる手順も含むことができる。この開放気孔構造は、気孔を形成する（すなわち、開放気孔構造）酸浸出及び気孔を清浄化する苛性浸出の使用を含んでなる常用の化学浸出プロトコルを使用することにより得る ^ ことができる。最後に、全方法（分相及び化学浸出）にさらされたガラスは、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ に達している数密度で、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nm のオーダーの、水銀圧入ポロシメトリーにより測定される孔径であることが分かった。

【0028】

該酸浸出及び該気孔を清浄化する苛性浸出に適した酸及び苛性材料は、上記で引用された、US 2,106,744、US 3,549,524；US 3,758,284 及び US 3,650,721 に記載されている。ゆえに、例えば、適した酸は、無機酸、例えば塩酸、硫酸及び硝酸を含み、かつ適した苛性材料は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含む。

40

【0029】

該ベースガラスは、例えば、分相を生じさせるのに適したシリカ含有率及びホウ酸含有率と、ナノスケールフィーチャの所望の数密度を達成するのに十分なホウ酸含有率とを有するあらゆるホウケイ酸ガラスであってよい。好ましくは、該ホウケイ酸ガラスは、少なくとも一部のアルカリ金属水酸化物を含有する。例えば、本発明の実施態様に従い、該ベースガラス組成物は、（質量%を基準とする）：

50

B_2O_3 15.00 ~ 40.00
 SiO_2 45.00 ~ 80.00
 R_2O 0.0 ~ 20.0
 RO 0.0 ~ 20.00
 RO_2 0.0 ~ 10.00
 Al_2O_3 0.0 ~ 10.00

を含んでなり、ここで、 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O の合計であり（かつ好ましくは0より大きく）、 RO は、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 PbO 及び ZnO の合計であり、かつ RO_2 は、 TiO_2 、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計である。

10

【0030】

本明細書に記載される範囲に関して、全ての範囲は、少なくとも、該範囲の2つの端点、並びに該2つの端点の間の全ての値を含む。ゆえに、例えば、1 ~ 10の範囲は、少なくとも、1.0、1.5、2.0、2.8、3.0、3.1、4.0、4.2、5.0、5.3、6.0、7.0、7.7、8.0、9.0、9.9及び10.0の値を明白に開示するものとして理解されうる。

【0031】

該ホウケイ酸ベースガラス中で、 SiO_2 は、主網目形成成分として機能する。ゆえに、本発明の他の態様によれば、該ホウケイ酸ベースガラス組成物は、 SiO_2 45.0 0 ~ 80.00質量%、例えば、 SiO_2 45.00 ~ 75.00質量%、又は SiO_2 45.00 ~ 70.00質量%、又は SiO_2 45.00 ~ 65.00質量%、又は SiO_2 45.00 ~ 60.00質量%、又は SiO_2 50.00 ~ 60.00質量%を含有する。

20

【0032】

該ホウケイ酸ベースガラス中で、 B_2O_3 は、網目形成成分として及び生じる分相ガラス/多孔質ガラスのナノスケールフィーチャの主形成成分として、機能する。ゆえに、本発明の他の態様によれば、該ホウケイ酸ベースガラス組成物は、 B_2O_3 15.00 ~ 40.00質量%、例えば、 B_2O_3 20.00 ~ 35.00質量%、又は B_2O_3 20.00 ~ 30.00質量%を含有する。

30

【0033】

他の態様によれば、該ホウケイ酸ベースガラス組成物は、 R_2O 0.00 ~ 20.00質量%（好ましくは R_2O > 0.00 ~ 20.00質量%）（ここで、 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O の合計である）、例えば、 R_2O 1.00 ~ 15.00質量%、又は R_2O 1.00 ~ 10.00質量%、又は R_2O 2.00 ~ 8.00質量%を含有する。

【0034】

他の態様によれば、該ホウケイ酸ベースガラス組成物は、 RO (BaO 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 PbO 及び ZnO の合計) 0.00 ~ 20.00質量%、例えば、 RO 1.00 ~ 15.00質量%、又は RO 1.00 ~ 10.00質量%、又は RO 2.00 ~ 8.00質量%を含有する。該 RO 金属酸化物は、各相の屈折率を調節するのに使用することができる。

40

【0035】

他の態様によれば、該ホウケイ酸ベースガラス組成物は、 RO_2 (TiO_2 、 ZrO_2 及び HfO_2 の合計) 0.00 ~ 10.00質量%、例えば、 RO_2 0.00 ~ 8.00質量%、又は RO_2 1.00 ~ 8.00質量%、又は RO_2 0.00 ~ 5.00質量%、又は RO_2 1.00 ~ 5.00質量%を含有する。これらの金属酸化物は、化学的耐久性を高めるのに使用することができ、かつ各相の屈折率を調節するのに使用することができる。

【0036】

該ホウケイ酸ベースガラス組成物中で、 Al_2O_3 は一般的に、網目共形成成分(network

50

co-former)として作用し、かつ化学的耐久性を高めるのに使用することもできる。ゆえに、他の態様によれば、本発明によるホウケイ酸ベースガラス組成物は、 Al_2O_3 0.00 ~ 10.00質量%、例えば、 Al_2O_3 0.00 ~ 8.00質量%、又は Al_2O_3 1.00 ~ 8.00質量%、又は Al_2O_3 0.00 ~ 5.00質量%、又は Al_2O_3 1.00 ~ 5.00質量%、又は Al_2O_3 2.50 ~ 5.00質量%を含有する。

【0037】

更なる態様によれば、該ベースガラスは、James et al. (US2013/0017387) に記載されたガラス組成に従うガラスであってよい。このガラス組成は(質量%を基準として)： SiO_2 40 ~ 80%、 B_2O_3 5 ~ 35%及び Na_2O 1 ~ 10%、好ましくは SiO_2 45 ~ 65%、 B_2O_3 20 ~ 30%及び Na_2O 2 ~ 8%及びより好ましくは SiO_2 50 ~ 55%、 B_2O_3 25 ~ 27%及び Na_2O 5 ~ 7%を含んでなる。US 2013/0017387に開示されたように、該ガラスは、その他の成分、例えば、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及び/又は ZnO 及び任意に更なる成分、例えば、 Mg 、 Fe 、 Mn 、 Ce 、 Sn の酸化物、等を含むことができる。

10

【0038】

本発明による光学素子は、適したあらゆる方法、例えば融着接続、精密研磨による光学接觸、シリコーン接着剤、有機接着剤又は反応性ナノホイル(例えば米国のIndium Corporationから購入される)を介して、光ファイバ又は光ファイバ束に取り付けることができる。

20

【0039】

該散乱素子を光ファイバ又は光ファイバ束に取り付けるために、該ライトガイド(单一ファイバ又はファイバ束)の出力表面及び該散乱光学部品又は散乱素子の入力表面は調製(例えば、清浄化及び劈開)されなければならない。該表面が調製された後に、接合される該光学部品のフォーマット(例えば、サイズ、ジオメトリー)が考慮され、かつ接着の方法が選択される。一例において、散乱素子は、商業的に入手可能な融着接続器具を用いて单一光ファイバに取り付けられ、その際に、アーク融解が、光学接合部を生成するために使用される。第二例において、光学的に透明なシリコーン接着剤が、ファイバ束の表面に適用され、かつ該散乱素子は、該シリコーン接着剤を介して該表面に接着される。第三の例は、ナノホイルのフランジを使用し、該ナノホイルは、活性化される際に(例えば、電位を該ホイル全体に適用することにより)、局所領域に高温を発生させて、該ファイバを該散乱光学部品に接合する。

30

【0040】

例えば、本発明による光学素子は、内視鏡の一部を形成する单一光ファイバ又は光ファイバの束と一緒に使用することができる。ゆえに、更なる態様に従い、本発明は、光ファイバ又は光ファイバ束を含んでなる内視鏡に關し、その際に、該光ファイバ又は光ファイバ束の末端部(使用者から離れた端部)で、該光ファイバ又は光ファイバ束の末端部から放出された光を分散させる光学散乱素子が提供され、その際に、該光学散乱素子は、 10^8 ~ $10^{12} mm^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nmの粒度を有する分散相粒子、又は200 ~ 700 nm、例えば、200 ~ 500 nmのサイズを有する気孔を有する、分相ホウケイ酸ガラス又は多孔質ホウケイ酸ガラスを含んでなる。

40

【0041】

該光学素子は、球形を有することもでき、ひいては散乱球レンズとして機能することができる。そのような球レンズを用いると、光学設計者は、該ファイバの端部からの光学的出力を修正することができる。

本発明及び本発明の更なる詳細、例えば特徴及び付随の利点は、図面において図で示されている例示的な実施態様に基づいて、以下においてより詳細に説明され、かつ次のとおりである：

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】250 nmのオーダーの気孔を示す第1表の組成Aに由来する多孔質ガラスの走

50

査電子顕微鏡像（例2参照）。

【図2】220～290nmのオーダーの気孔を示す光ファイバの端部から調製された多孔質光学素子の走査電子顕微鏡像（例3参照）。

【実施例】

【0043】

該ベースガラスは、それらの金属酸化物の形態の成分を組み合わせ、かつ生じる混合物を、より良好な均質性のために白金攪拌装置を用いる攪拌の助けをかりて、溶融することにより製造することができる。該ガラスは、次いで、型中へ流し込まれ、かつ十分に徐冷されてその応力を除去することができる、それというのも、該液体が非晶質状態に冷えるからである。生じたガラススラブは、次いで、該ガラスの多様な性質を測定する器具を用いる使用に必要とされる形態へ成形されてよく、ファイバにドロー成形されてよく、又は多数のジオメトリーに機械加工されて光ファイバ又は光ファイバ束に接合してよい。

10

【0044】

次の第1A～1D表は、本発明で用いるために適したベースガラスの例を提示する。

【表1】

第1A表 酸化物の質量%基準のガラス組成

酸化物	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	52.40	52.77	50.93	56.85	54.85	56.85
B ₂ O ₃	25.99	25.87	25.73	30.31	30.31	30.31
Al ₂ O ₃	3.42	3.41	3.39			
Na ₂ O	5.92	5.89	5.86	6.90	6.90	6.90
CaO	5.14	5.12	5.09			
ZnO				3.00	4.00	2.00
TiO ₂	2.00		2.00			2.00
ZrO ₂	5.14	6.94	7.00	3.00	4.00	2.00

10

第1B表 酸化物の質量%基準のガラス組成

酸化物	G	H	I	J	K	L
SiO ₂	54.85	58.92	57.68	58.69	57.69	60.19
B ₂ O ₃	30.31	28.41	27.81	28.30	27.82	29.02
Al ₂ O ₃						
Na ₂ O	6.90	6.47	6.33	6.44	6.33	6.61
CaO						
ZnO	3.00	3.10	4.09	2.06	3.05	2.10
TiO ₂	2.00			1.33	1.97	
ZrO ₂	3.00	3.09	4.09	3.18	3.14	2.80

20

第1C表 酸化物の質量%基準のガラス組成

酸化物	M	N	O	P	Q	R
SiO ₂	56.86	57.47	53.28	50.61	52.70	52.12
B ₂ O ₃	27.43	27.72	26.43	26.23	26.14	25.86
Al ₂ O ₃						
Na ₂ O	6.24	6.31	6.02	5.97	5.95	5.89
CaO						
ZnO	5.41	5.49	5.23	5.20	5.18	5.12
TiO ₂			2.00	6.98	2.00	2.01
ZrO ₂	4.03	3.01	7.03	5.00	8.02	8.99

30

第1D表 酸化物の質量%基準のガラス組成

酸化物	S	T
SiO ₂	60.19	54.15
B ₂ O ₃	29.02	26.11
Al ₂ O ₃		3.45
Na ₂ O	6.61	5.68
CaO		
ZnO	2.10	5.17
TiO ₂		
ZrO ₂	2.08	5.18

40

【0045】

例1

ガラス中ガラス分相は、主に順方向へのミー散乱を誘導するための250nmのオーダーのフィーチャを該ガラス中に生成するのに使用される。プレートの形態の第1表からの

50

組成 A のベースガラスは、注意深く制御された熱処理にさらされ、その際に、該ベースガラスは、700 の浸漬温度に24時間さらされる。生じるガラスは、不透明であり、かつ色が白である。

【0046】

電磁スペクトルの可視領域 (400 ~ 800 nm) における該分相ガラスの提案されるミー散乱挙動を裏付けるために、ミー散乱の計算を、Bohren及びHuffman (Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-VCH, 1983, pp. 82-89) に概説されたアプローチを用いて実施した。550 nm の典型的な観察波長、300 nm のフィーチャサイズ及び分相された試料において実際に観察されたとおりの該二相の50% の体積割合、Huggins及びSunのモデル (J. Amer. Ceram. Soc., vol. 26, p 4-11, 1943) に基づく該二つのガラス質相について計算された屈折率 (1.53 及び 1.46) を仮定して、該分相ガラスの物質収支の考慮から評価される組成を用いて、計算は、 $3.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ のフィーチャ数密度、 $1.5 \times 10^{-3} \mu \text{m}^2$ の散乱断面積及び 523 cm^{-1} の散乱係数であることが分かった。更に、この詳細なパラメータセットについて、その前方散乱成分は、その後方散乱成分よりも100倍超強く、所望のフィーチャを、該出力結合された光の効率を増加させ、かつ該ファイバの熱負荷を低下させる。このシナリオ (550 nm、300 nm のフィーチャサイズ、該二相の50% の体積割合、及び計算された屈折率) が、分相ガラスを用いて到達することができる例として専ら意味していることに注意。

10

【0047】

例 2

第1表からの組成 A のプレートが製造され、かつ例1に記載されたのと同じ分相の熱処理にさらされる。分相された試料は、次いで、開放気孔構造を生成する酸洗浄 (例えば、10% 塩酸、95%) と、該多孔質マトリックス中のあらゆる残留材料を除去する塩基性洗浄 (例えば、0.5 N 水酸化ナトリウム、室温) とから構成される、化学浸出法にさらされる。この方法の生成物は、250 nm のオーダーの気孔を示す多孔質ガラスである (図1)。

20

【0048】

この例において、該ミー散乱は、該開放気孔構造、すなわち、該気孔 (平均孔径 約250 nm)、及び該シリカマトリックスと該空気の充填された気孔との間の屈折率の差を生じる、ナノスケールフィーチャのサイズの結果である。例1と同じセットの条件を仮定するが、しかし目下、1.50 及び 1.00 (該ボイドについて) の屈折率を用いて、計算されたミー散乱混濁係数は、波長 400 nm で約 2000 mm^{-1} 及び 800 nm で 850 mm^{-1} であり、より大きな屈折率差のために例1のガラスよりもはるかに大きい。

30

【0049】

上記で列挙された例に続いて、当業者は、多様なフォーマットの散乱光学素子を製造することができる。例えば、溶融物から、元のガラスが、プレート、ディスク、その他の不規則なジオメトリへと流しこまれてよく、又は光ファイバにドロー成形されてよい。

【0050】

更に、ガラス組成物、例えば第1表に見出されるものは、よく知られ、受け入れられた工業法を用いて、ドロー成形されて光ファイバを形成することができる。ここで、單一ファイバを使用することができる、その際に、多孔質ファイバは部分的に、Hood及びNordberg (US 2,106,744) により教示されるような気孔を閉じる熱処理にさらされて、例2に記載されるような散乱光学素子として作用する多孔質端部を有する高シリカファイバを製造することができる。ゆえに、本発明の更なる態様によれば、光ファイバと、ミー散乱光学素子とを含んでなる光学装置を製造する方法が提供され、該方法は、分相するガラス系 (例えば、ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス) から形成される多孔質ガラスを製造し、該ガラスを多孔質ファイバへとドロー成形し、かつドロー成形された多孔質ガラスを、気孔を閉じる熱処理にかけて多孔質端部を有する光ファイバを製造することを含んでなり、その際に、該多孔質端部は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200 ~ 700 nm (例えば、200 ~ 500 nm) のサイズを有する気孔を有するミー散乱光

40

50

学素子である。

【0051】

付加的に、ガラス組成物、例えば第1表に見出されるものから製造される単一ファイバは、熱処理にさらされて、ガラス中ガラス分相を誘導することができる。分相されたファイバは次いで、該ファイバの端部が分相されたままである（例えば、非多孔質である）ように、部分的に化学浸出することができる。該化学浸出手順により生成した気孔は、次いで、気孔を閉じる熱処理、例えばHood及びNordberg (US 2,106,744) により教示されたものを用いて閉じることができる。ここで、該ファイバ全体は、非多孔質であり、かつ2つの領域 高シリカの不散乱領域と、分相されたミー散乱領域と から構成される。ゆえに、本発明の他の態様によれば、光ファイバと、ミー散乱光学素子とを含んでなる光学装置を製造する方法が提供され、該方法は、分相するガラス系（例えば、ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）から形成されるガラスを製造し、該ガラスをファイバへとドロー成形し、該ファイバを制御熱処理にかけて分相を誘導し、分相されたファイバを、気孔を生成する酸浸出に部分的にかけて多孔質領域と非多孔質端部を有するファイバを形成し、かつ該ファイバの多孔質領域を、気孔を閉じる熱処理にかけて、分相された非多孔質端部を有する光ファイバを製造することを含んでなり、その際に、該非多孔質端部は、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200~700 nm（例えば、200~500 nm）の粒度を有する分散相粒子を有するミー散乱光学素子である。

10

【0052】

更に、ガラス組成物、例えば第1表に見出されるものは、光ファイバにドロー成形することができる。生じる光ファイバは、炉中へ部分的に挿入されて、一方の端部でのみ熱処理することができる。ここで、光をミー散乱することができる単一光ファイバが製造される。ゆえに、本発明の更なる態様によれば、光ファイバとミー散乱光学素子とを含んでなる光学装置を製造する方法が提供され、該方法は、分相するガラス系（例えば、ホウケイ酸ガラス、好ましくはアルカリホウケイ酸ガラス）から形成されるガラスを製造し、該ガラスをファイバへとドロー成形し、該ファイバの一方の端部を制御熱処理にかけて、該ファイバのその端部において分相を誘導し、かつ任意に、分相されたファイバ端部を、気孔を生成する酸浸出及び生じた気孔を清浄化する苛性浸出にかけて、該ファイバの処理された端部を、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、200~700 nm（例えば、200~500 nm）の粒度を有する分散相粒子、又は200~700 nm（例えば、200~500 nm）のサイズを有する気孔を有するミー散乱光学素子に変換することを含んでなる。

20

【0053】

選択的に、該ファイバ端部を炉中で加熱するのではなく、該単一光ファイバの端部は、高出力レーザーで照射されて、ガラス中ガラス分相を誘導することができる。

【0054】

多孔質ガラスの気孔を閉じるために、該ガラスは、多段階の熱処理にさらされる。最初に、該多孔質ガラスは、低温（約200）で維持されて、該ガラス内部に含まれる水を蒸発させる。次に、該温度は、ゆっくりと増加されて、該開放気孔構造を圧縮（すなわち、焼結）して、非多孔質ガラスを生成させる。ここでは、1000 を超える温度が使用される。

30

【0055】

本発明に従う、分相ガラス又は多孔質ガラスから構成される散乱光学素子は、照明、光学装置及びセンサの一般的な分野において商業的な価値を有する。例えば、本発明の散乱光学素子を光ファイバ又は光ファイバ束に取り付けることにより、生じるファイバ+散乱光学素子は、医療機器、例えば眼科手術において使用される光ファイバにおいて使用することができる。光学装置及びセンサの分野における本発明による散乱光学素子の2つの特定の利点は、該熱処理 / 浸出条件を変えることによるサイズ（例えば、200~700 nm）の範囲にわたる該散乱フィーチャの可変性及び該ガラス製品を多様なフォーマット（例えば、プレート、ファイバ等）において製造する能力である。

40

【0056】

50

例 3

第1表からの組成Aのファイバは、40ミクロンの公称直径にリドローされる。該ファイバの一方の端部は、次いで、700の2時間にわたる分相のための熱処理にさらされる。分相すると、該ファイバの該端部は、白色光で照射され、かつ光学顕微鏡を用いて観察する際に、不透明かつ乳光である。

【0057】

該試料の分相された部分は、次いで、開放気孔構造を生成する酸洗浄（例えば、10%塩酸、95）及び該多孔質マトリックス中のあらゆる残留材料を除去する塩基性洗浄（例えば、0.5N水酸化ナトリウム、室温）から構成される化学浸出法にさらされる。この方法の生成物は、220～290nmのオーダーの気孔を示す多孔質ガラスである（図2参照）。

10

【0058】

この例において、ミー散乱は、開放気孔構造、すなわち、該気孔（平均孔径 約255nm）、及び該シリカマトリックスと該空気の充填された気孔との間の屈折率の差を生じる、該ナノスケールフィーチャのサイズの結果である。例1と同じセットの条件（550nmの典型的な観察波長、300nmのフィーチャサイズ及び該二相の50%の体積割合）を仮定して、しかし目下、1.50（該ガラスについて）及び1.00（該ボイドについて）の屈折率を用いて、計算されたミー散乱混濁係数は、波長400nmで約2000mm⁻¹及び800nmで850mm⁻¹であり、より大きな屈折率の差のために例1のガラスよりもはるかに大きい。

20

【0059】

例4

第1表からの組成Aのファイバは、40±10ミクロンの直径にリドローされ、かつ200ミクロンの長さにカットされる。該カットファイバ（短い円柱の形態の）は、光ファイバに（例えば、融着接続により）取り付けられ、かつ該カットファイバは、675の2時間にわたる分相のための熱処理にさらされる。該カットファイバは、分相すると該光ファイバの端部で球を形成し、かつ白色光で照射されかつ光学顕微鏡を用いて観察する際に、乳光である。

30

【0060】

該球の形成は、該カットファイバの長さ、該分相の時間／温度及び該ガラスの表面張力／粘度の結果である。

【0061】

当業者にとって、該球状素子は、散乱球レンズとして機能することができる。例えば、長さが約1.3mmであり、かつ光ファイバの端部に取り付けられる組成Aのファイバの熱処理後に、約60ミクロン半径の球レンズが、該光ファイバの端部上に形成する。そのような球レンズは、ゆえに、光学設計者の要望による該ファイバの端部からの光学的出力を附加的に修正するのに使用することができる。

40

【0062】

本明細書に引用される全ての出願公開明細書、特許及び刊行物の全体の開示が、参照により本明細書に取り込まれる。

【0063】

前の例は、本発明の一般的に又は明確に記載される反応物及び／又は操作条件を前の例において使用されたものと置換することにより、類似の成功を収めて、繰り返すことができる。

【0064】

前記の説明から、当業者は、本発明の本質的な特性を容易に確認することができ、かつ、その精神及び範囲から逸脱することなく、本発明を多様に変更及び変形して多様な使用法及び条件に適合させることができる。

【図1】

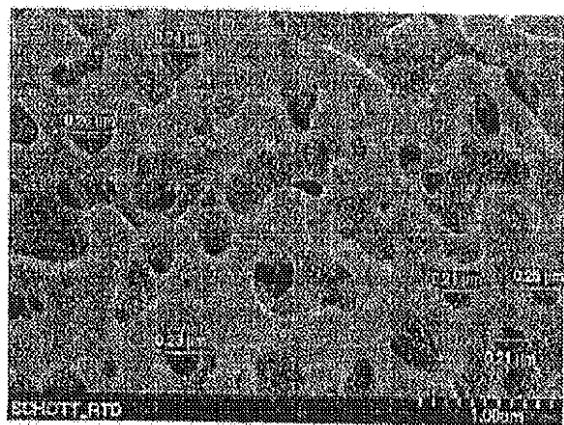


Figure 1

【図2】

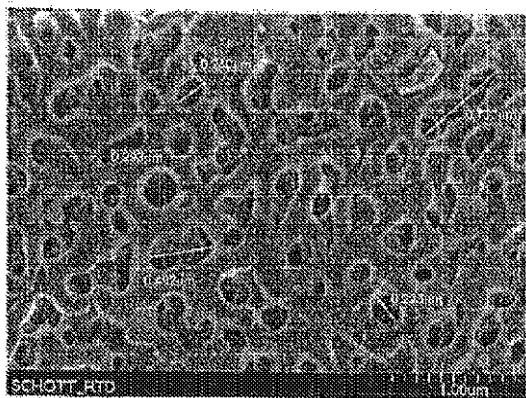


Figure 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/024241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61B1/00 C03C3/108 F21V8/00 G02B6/24 ADD.
--

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) A61B C03C G02B

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

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

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/094161 A1 (MAITLAND DUNCAN J [US]) 18 July 2002 (2002-07-18) the whole document -----	1-44
A	US 5 250 095 A (SIGEL JR GEORGE [US] ET AL) 5 October 1993 (1993-10-05) the whole document -----	1-44
A	WO 2013/010019 A2 (SCHOTT CORP [US]; JAMES III WILLIAM H [US]; PUCILOWSKI SALLY [US]; URR) 17 January 2013 (2013-01-17) pages 1,2 -----	1-44

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.

<input checked="" type="checkbox"/> 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

"V" 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
--

4 July 2014

15/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Albayrak, Charlotte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/024241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002094161 A1	18-07-2002	US 2002094161 A1 WO 02057686 A1	18-07-2002 25-07-2002
US 5250095 A	05-10-1993	NONE	
WO 2013010019 A2	17-01-2013	EP 2731919 A2 US 2013017387 A1 WO 2013010019 A2	21-05-2014 17-01-2013 17-01-2013

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)	
<i>G 0 2 B</i>	6/04	(2006.01)	G 0 2 B	6/00	3 3 1	3	K 2 4 3
<i>G 0 2 B</i>	6/032	(2006.01)	G 0 2 B	6/04	B	4	C 1 6 1
<i>A 6 1 B</i>	1/06	(2006.01)	G 0 2 B	6/02	3 7 6 B	4	G 0 6 2
<i>G 0 2 B</i>	5/02	(2006.01)	G 0 2 B	6/032	Z		
<i>G 0 2 B</i>	23/26	(2006.01)	A 6 1 B	1/06	A		
<i>F 2 1 V</i>	8/00	(2006.01)	G 0 2 B	5/02	B		
<i>F 2 1 S</i>	2/00	(2016.01)	G 0 2 B	23/26			
<i>C 0 3 C</i>	11/00	(2006.01)	F 2 1 V	8/00	2 6 0		
			F 2 1 S	2/00	6 1 0		
			C 0 3 C	11/00			

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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

(72)発明者 ウィリアム エイチ. ジェイムズ
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア サウス・アビントン・タウンシップ ラコニア サークル
8 3 2

(72)発明者 エリザベス チェイス
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア クラークスサミット エレクトリック ストリート 1 0 1

(72)発明者 マーク ジェイ. デイヴィス
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア クラークスサミット スターブリッジ ロード 1 0 1

(72)発明者 ポーラ ヴロウ
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ハーディング マウント ザイオン ロード 1 5 5 9

(72)発明者 サリー プシロウスキ
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ドゥリエー マカルパイン ストリート 1 1 9

(72)発明者 エリック エイチ. アールティ
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ドゥリエー キンバリー ドライブ 2 2 6

(72)発明者 プリアン モーガン
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ジェサップ リヴァー ストリート 1 4 4

F ターム(参考) 2H038 AA54 BA45

2H040 BA09 CA06 CA11
2H042 BA02 BA11 BA13 BA15 BA16 BA18
2H046 AA48 AC28 AD09 AD18
2H150 AA09 AB03 AB09 AB15 AB25 AB70 AC17 AC22 AC25 AF02
AF11 AF23 AF40 AF43 AH11 AH31 AH38 AH50
3K243 MA00
4C161 FF40 FF46 GG01 JJ06 NN01 QQ02
4G062 AA04 AA12 BB01 BB05 CC08 DA05 DA06 DA07 DB01 DB02
DB03 DC04 DC05 DD01 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01
EA02 EA03 EA04 EA10 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02
EC03 EC04 ED01 ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04
EF01 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01 FB02 FB03

专利名称(译)	用于来自光纤的米氏散射光的光学元件		
公开(公告)号	JP2016519777A	公开(公告)日	2016-07-07
申请号	JP2016501446	申请日	2014-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	公司出手 肖特股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	公司出手		
[标]发明人	ウィリアムエイチジェイムズ エリザベスチェイス マークジェイディヴィス ポーラヴロウ サリープシロウスキ エリックエイチアールティ ブリアンモーガン		
发明人	ウィリアムエイチ.ジェイムズ エリザベス.チェイス マーク.ジェイ.ディヴィス ポーラ.ヴロウ サリー.プシロウスキ エリック.エイチ.アールティ ブリアン.モーガン		
IPC分类号	G02B6/02 C03C3/093 C03C3/091 C03C3/089 G02B6/00 G02B6/04 G02B6/032 A61B1/06 G02B5/02 G02B23/26 F21V8/00 F21S2/00 C03C11/00		
CPC分类号	A61B1/00165 C03C3/089 C03C3/093 C03C11/005 C03C13/046 C03C2204/04 G02B6/0008 G02B6 /241 G02B6/0016		
FI分类号	G02B6/02.421 C03C3/093 C03C3/091 C03C3/089 G02B6/02.356.A G02B6/00.331 G02B6/04.B G02B6 /02.376.B G02B6/032.Z A61B1/06.A G02B5/02.B G02B23/26 F21V8/00.260 F21S2/00.610 C03C11/00		
F-TERM分类号	2H038/AA54 2H038/BA45 2H040/BA09 2H040/CA06 2H040/CA11 2H042/BA02 2H042/BA11 2H042 /BA13 2H042/BA15 2H042/BA16 2H042/BA18 2H046/AA48 2H046/AC28 2H046/AD09 2H046/AD18 2H150/AA09 2H150/AB03 2H150/AB09 2H150/AB15 2H150/AB25 2H150/AB70 2H150/AC17 2H150 /AC22 2H150/AC25 2H150/AF02 2H150/AF11 2H150/AF23 2H150/AF40 2H150/AF43 2H150/AH11 2H150/AH31 2H150/AH38 2H150/AH50 3K243/MA00 4C161/FF40 4C161/FF46 4C161/GG01 4C161 /JJ06 4C161/NN01 4C161/QQ02 4G062/AA04 4G062/AA12 4G062/BB01 4G062/BB05 4G062/CC08 4G062/DA05 4G062/DA06 4G062/DA07 4G062/DB01 4G062/DB02 4G062/DB03 4G062/DC04 4G062 /DC05 4G062/DD01 4G062/DE01 4G062/DE02 4G062/DE03 4G062/DE04 4G062/DF01 4G062/EA01 4G062/EA02 4G062/EA03 4G062/EA04 4G062/EA10 4G062/EB01 4G062/EB02 4G062/EB03 4G062 /EB04 4G062/EC01 4G062/EC02 4G062/EC03 4G062/EC04 4G062/ED01 4G062/ED02 4G062/ED03 4G062/ED04 4G062/EE01 4G062/EE02 4G062/EE03 4G062/EE04 4G062/EF01 4G062/EG01 4G062 /EG02 4G062/EG03 4G062/EG04 4G062/FA01 4G062/FA10 4G062/FB01 4G062/FB02 4G062/FB03 4G062/FC01 4G062/FC02 4G062/FC03 4G062/FD01 4G062/FE01 4G062/FF01 4G062/FG01 4G062 /FH01 4G062/FJ01 4G062/FK01 4G062/FL01 4G062/GA01 4G062/GA10 4G062/GB01 4G062/GC01 4G062/GD01 4G062/GE01 4G062/HH01 4G062/HH03 4G062/HH05 4G062/HH07 4G062/HH09 4G062 /HH11 4G062/HH13 4G062/HH15 4G062/HH17 4G062/HH18 4G062/HH20 4G062/JJ01 4G062/JJ03 4G062/JJ05 4G062/JJ07 4G062/JJ10 4G062/KK01 4G062/KK03 4G062/KK05 4G062/KK07 4G062 /KK10 4G062/MM02 4G062/NN01 4G062/NN34		
优先权	13/796397 2013-03-12 US		

摘要(译)

光学散射元件技术领域本发明涉及一种光学散射元件，该光学散射元件适合于通过米氏散射来使由光学装置透射的光散射或散射。该光散射元件的数密度为108至1012mm⁻³，并且具有200至500nm的粒径的分散相颗粒或具有200至500nm的孔的相分离的硼硅酸盐玻璃。或者，它包括多孔硼硅酸盐玻璃。可以通过对硼硅酸盐玻璃进行受控的热处理以引起相分离，然后可选地用酸浸出来浸出其中一个相来制造光学散射元件。光学散射元件可以例如耦合到光纤或光纤束的端部。本发明还涉及通过用光学散射元件透射光来分散或散射光的方法。

