

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6400072号  
(P6400072)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int.Cl.

F 1

|      |       |           |      |       |      |
|------|-------|-----------|------|-------|------|
| G02B | 6/02  | (2006.01) | G02B | 6/02  | 421  |
| C03C | 3/093 | (2006.01) | C03C | 3/093 |      |
| C03C | 3/091 | (2006.01) | C03C | 3/091 |      |
| C03C | 3/089 | (2006.01) | C03C | 3/089 |      |
| G02B | 6/00  | (2006.01) | G02B | 6/02  | 356A |

請求項の数 44 (全 17 頁) 最終頁に続く

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2016-501446 (P2016-501446)  |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年3月12日 (2014.3.12)        |
| (65) 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)          |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2014/024241             |
| (87) 国際公開番号   | W02014/165048                 |
| (87) 国際公開日    | 平成26年10月9日 (2014.10.9)        |
| 審査請求日         | 平成29年3月1日 (2017.3.1)          |
| (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)                        |

|           |  |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 507359579<br>ショット コーポレーション<br>SCHOTT CORPORATION<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 105<br>23, エルムズフォード, タクスター ロ<br>ード 555<br>555 Taxter Road, El<br>msford, NY 10523, U<br>nited States of Ame<br>rica<br>100114890 |
| (74) 代理人  | 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ<br>ンハルト<br>100099483   |
| (74) 代理人  | 弁理士 久野 琢也  |

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) 【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

20

際に、該分散相粒子が、 $10^8 \sim 10^{12}$  mm<sup>-3</sup> の数密度で 200 ~ 500 nm の粒度を有する、請求項 2 記載の装置。

**【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、 $10^8 \sim 10^{12}$  mm<sup>-3</sup> 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、 $10^8 \sim 10^{12}$  mm<sup>-3</sup> 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。 10

**【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、 $10^8 \sim 10^{12}$  mm<sup>-3</sup> 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。 11

**【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。 20

**【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、 $10^9 \sim 10^{11}$  mm<sup>-3</sup> 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。 21

**【請求項 14】**

前記分散相粒子又は前記気孔が、 $10^{10} \sim 10^{11}$  mm<sup>-3</sup> の数密度を有する、請求項 13 記載の装置。 30

**【請求項 15】**

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  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  μm<sup>2</sup> 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。 31

**【請求項 16】**

前記装置が、 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$  μm<sup>2</sup> 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。 32

**【請求項 17】**

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 16 までのいずれか 1 項記載の装置。 40

**【請求項 18】**

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 16 までのいずれか 1 項記載の装置。 41

**【請求項 19】**

前記光学素子が球形を有する、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載の装置。

**【請求項 20】**

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の装置を製造する方法であって、前記方法が、徐冷されたガラスを、制御熱処理を用いる分相にかけて、かつ任意に、該分散相ガラスを、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 50

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 19 までのいずれか 1 項記載の装置を製造する方法。

**【請求項 21】**

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 20 記載の方法。

**【請求項 22】**

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 20 記載の方法。

**【請求項 23】**

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 20 記載の方法。

**【請求項 24】**

前記徐冷されたガラスが、徐冷されたホウケイ酸ガラスである、請求項 20 から 23 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 25】**

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 24 記載の方法。

**【請求項 26】**

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 24 記載の方法。

**【請求項 27】**

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 24 記載の方法。

**【請求項 28】**

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 24 記載の方法。

**【請求項 29】**

前記期間が 24 ~ 48 時間である、請求項 25 から 28 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 30】**

前記期間が 48 ~ 80 時間である、請求項 25 から 28 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 31】**

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.00 ~ 40.00  
SiO<sub>2</sub> 45.00 ~ 80.00  
R<sub>2</sub>O 0.0 ~ 20.0  
RO 0.0 ~ 20.00  
RO<sub>2</sub> 0.0 ~ 10.00  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0 ~ 10.00

(質量 % を基準とする) を含んでなり、ここで、R<sub>2</sub>O は、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 及び Cs<sub>2</sub>O の合計であり、RO は、BaO、CaO、MgO、SrO 及び ZnO の合計であり、かつ RO<sub>2</sub> は、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 及び HfO<sub>2</sub> の合計である、請求項 24 から 30 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 32】**

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 24 から 31 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 33】**

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、SiO<sub>2</sub> 40 ~ 80 %、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 ~ 35 %

10

20

30

40

50

及び  $\text{Na}_2\text{O}$  1 ~ 10 % (質量%を基準とする) を含んでなる、請求項 24 から 30 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 34】**

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、 $\text{SiO}_2$  45 ~ 65 %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  20 ~ 30 % 及び  $\text{Na}_2\text{O}$  2 ~ 8 % (質量%を基準とする) を含んでなる、請求項 33 記載の方法。

**【請求項 35】**

前記徐冷されたホウケイ酸ガラスが、 $\text{SiO}_2$  50 ~ 55 %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  25 ~ 27 % 及び  $\text{Na}_2\text{O}$  5 ~ 7 % (質量%を基準とする) を含んでなる、請求項 34 記載の方法。

**【請求項 36】**

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の装置を製造する方法であって、前記方法が、徐冷されたガラス光ファイバ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 19 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  $200 \sim 700 \text{ nm}$  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。

**【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  $200 \sim 700 \text{ nm}$  のサイズを有する気孔を有するミー散乱光学素子である、請求項 36 記載の方法。

**【請求項 39】**

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を含んでなる、内視鏡。

**【請求項 40】**

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 39 記載の内視鏡。

**【請求項 41】**

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 42】**

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 41 記載の方法。

**【請求項 43】**

10

20

30

40

50

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】

【0001】

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。

10

【0002】

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。

20

【0003】

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。

【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。

30

【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。

【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。

40

【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。

【0008】

50

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。

#### 【 0 0 0 9 】

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、 $10^8 \sim 10^{12} mm^{-3}$  、好ましくは  $10^9 \sim 10^{11} mm^{-3}$  、特に好ましくは  $10^{10} \sim 10^{11} mm^{-3}$  に達している数密度を有し、 $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  、好ましくは  $300 \sim 500 nm$  、特に  $300 \sim 450 nm$  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。

#### 【 0 0 1 0 】

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、 $10^8 \sim 10^{12} mm^{-3}$  、好ましくは  $10^9 \sim 10^{11} mm^{-3}$  、特に好ましくは  $10^{10} \sim 10^{11} mm^{-3}$  に達している数密度を有し、 $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  、好ましくは  $300 \sim 500 nm$  、特に  $300 \sim 450 nm$  のオーダーの気孔を有するガラスが得られる。

#### 【 0 0 1 1 】

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、 $10^8 \sim 10^{12} mm^{-3}$  の数密度で、 $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  の粒度を有する分散相粒子、又は  $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  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。

#### 【 0 0 1 2 】

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、 $10^8 \sim 10^{12} mm^{-3}$  の数密度で、 $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  の粒度を有する分散相粒子、又は  $200 \sim 700 nm$  、例えば、 $200 \sim 500 nm$  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。

#### 【 0 0 1 3 】

例えば、 $200 \sim 700 nm$  の、粒度、及び例えば、 $200 \sim 700 nm$  の、孔径への言及は、関連した気孔又は粒子が  $200 \sim 700 nm$  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、 $20$

10

20

30

40

50

0 ~ 7 0 0 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、 $10^8$  ~  $10^{12}$  mm<sup>-3</sup>、(好ましくは $10^9$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup>、特に好ましくは $10^{10}$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup>)である。該光学素子は、2 0 0 ~ 7 0 0 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、2 0 0 ~ 7 0 0 nm の有効直径を有する粒子又は気孔の数は、 $10^8$  ~  $10^{12}$  mm<sup>-3</sup> (好ましくは $10^9$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup>、特に好ましくは $10^{10}$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup>)である。

#### 【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、 $10^8$  ~  $10^{12}$  mm<sup>-3</sup> の数密度で、2 0 0 ~ 7 0 0 nm、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 nm の粒度を有する分散相粒子、又は2 0 0 ~ 7 0 0 nm、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 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。

#### 【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、 $10^8$  ~  $10^{12}$  mm<sup>-3</sup>、好ましくは $10^9$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup>、特に好ましくは $10^{10}$  ~  $10^{11}$  mm<sup>-3</sup> に達している数密度を有し、2 0 0 ~ 7 0 0 nm、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 nm、好ましくは3 0 0 ~ 5 0 0 nm、特に3 0 0 ~ 4 5 0 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、 $10^8$  ~  $10^{12}$  mm<sup>-3</sup> のおよその数密度で直径2 0 0 ~ 7 0 0 nm、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 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7 0 0 nm である。

#### 【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、 $10^{-4}$  ~  $10^{-2}$  μm<sup>2</sup>、好ましくは $5 \times 10^{-3}$  ~  $5 \times 10^{-2}$  μm<sup>2</sup> 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。

#### 【0020】

2 0 0 ~ 7 0 0 nm、例えば、2 0 0 ~ 5 0 0 nm のオーダーのナノスケールフィーチ

10

20

30

40

50

ヤと  $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$  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<sup>商標</sup>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<sup>商標</sup>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<sup>商標</sup>多孔質ガラスを製造するように操作することができる。

#### 【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。

#### 【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、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。

#### 【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のに使用される熱処理は、700 で 20 ~ 26 時間の期間を含みうる。

#### 【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

10

20

30

40

50

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。

#### 【 0 0 2 6 】

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。

#### 【 0 0 2 7 】

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。

#### 【 0 0 2 8 】

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。

#### 【 0 0 2 9 】

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）：

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15.00 ~ 40.00 |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.00 ~ 80.00 |
| R <sub>2</sub> O               | 0.0 ~ 20.0    |
| R <sub>2</sub> O               | 0.0 ~ 20.00   |
| R <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 0.0 ~ 10.00   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.0 ~ 10.00   |

を含んでなり、ここで、R<sub>2</sub>Oは、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O及びCs<sub>2</sub>Oの合計であり（かつ好ましくは0より大きく）、R<sub>2</sub>Oは、BaO、CaO、MgO、SrO、PbO及びZnOの合計であり、かつR<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及びHfO<sub>2</sub>の合計である。

#### 【 0 0 3 0 】

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。

#### 【 0 0 3 1 】

該ホウケイ酸ベースガラス中で、SiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 45.00 ~ 80.00 質量%、例えば、SiO<sub>2</sub> 45.00 ~ 75.00 質量%、又はSiO<sub>2</sub> 45.00 ~ 70.00 質量%、又はSiO<sub>2</sub> 45.00 ~ 65.00 質量%、又はSiO<sub>2</sub> 45.00 ~ 60.00 質量%、又はSiO<sub>2</sub> 50.00 ~ 60.00 質量%を含有する。

#### 【 0 0 3 2 】

10

20

20

30

40

50

50

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。

#### 【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。  
10

#### 【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、 $R_O$  ( $BaO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SrO$ 、 $PbO$ 及び $ZnO$ の合計) 0.00 ~ 20.00 質量%、例えば、 $R_O$  1.00 ~ 15.00 質量%、又は $R_O$  1.00 ~ 10.00 質量%、又は $R_O$  2.00 ~ 8.00 質量%を含有する。該 $R_O$ 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。

#### 【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、 $R_O_2$  ( $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 及び $HfO_2$ の合計) 0.00 ~ 10.00 質量%、例えば、 $R_O_2$  0.00 ~ 8.00 質量%、又は $R_O_2$  1.00 ~ 8.00 質量%、又は $R_O_2$  0.00 ~ 5.00 質量%、又は $R_O_2$  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。  
20

#### 【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 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。  
30

#### 【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 $ZnO$ 及び任意に異なる成分、例えば、 $Mg$ 、 $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Ce$ 、 $Sn$ の酸化物、等を含むことができる。  
40

#### 【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触、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。

#### 【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(単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  
50

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単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。

#### 【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単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、 $10^8 \sim 10^{12} \text{ mm}^{-3}$ の数密度で、 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 、例えば、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の粒度を有する分散相粒子、又は $200 \sim 700 \text{ nm}$ 、例えば、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 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。

10

#### 【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。

20

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】 $250 \text{ nm}$ 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査電子顕微鏡像（例2参照）。

【図2】 $220 \sim 290 \text{ nm}$ 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）。

30

#### 【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。

#### 【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。

40

## 【表 1】

第 1 A 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 <sub>2</sub>               | 52.40 | 52.77 | 50.93 | 56.85 | 54.85 | 56.85 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 25.99 | 25.87 | 25.73 | 30.31 | 30.31 | 30.31 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.42  | 3.41  | 3.39  |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>               | 2.00  |       | 2.00  |       |       | 2.00  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 5.14  | 6.94  | 7.00  | 3.00  | 4.00  | 2.00  |

10

第 1 B 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 <sub>2</sub>               | 54.85 | 58.92 | 57.68 | 58.69 | 57.69 | 60.19 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30.31 | 28.41 | 27.81 | 28.30 | 27.82 | 29.02 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |       |       |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>               | 2.00  |       |       | 1.33  | 1.97  |       |
| ZrO <sub>2</sub>               | 3.00  | 3.09  | 4.09  | 3.18  | 3.14  | 2.80  |

20

第 1 C 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 <sub>2</sub>               | 56.86 | 57.47 | 53.28 | 50.61 | 52.70 | 52.12 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 27.43 | 27.72 | 26.43 | 26.23 | 26.14 | 25.86 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |       |       |       |       |       |
| Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>               |       |       | 2.00  | 6.98  | 2.00  | 2.01  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 4.03  | 3.01  | 7.03  | 5.00  | 8.02  | 8.99  |

30

第 1 D 表 酸化物の質量%基準のガラス組成

| 酸化物                            | S     | T     |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 60.19 | 54.15 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 29.02 | 26.11 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       | 3.45  |
| Na <sub>2</sub> O              | 6.61  | 5.68  |
| CaO                            |       |       |
| ZnO                            | 2.10  | 5.17  |
| TiO <sub>2</sub>               |       |       |
| ZrO <sub>2</sub>               | 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 250 nm 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。

50

## 【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 $523 \text{ cm}^{-1}$  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ーセットについて、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  $2000 \text{ mm}^{-1}$  及び 800 nm で 850  $\text{mm}^{-1}$  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ーへと流し込まれてよく、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、単一ファイバを使用することができ、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学素子である。40

## 【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50

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。30

#### 【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。

#### 【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】

##### 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50

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）。

#### 【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<sup>-1</sup>及び800nmで850mm<sup>-1</sup>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。

#### 【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。

#### 【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ます。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ます。

#### 【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】

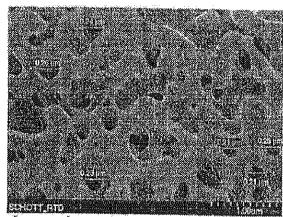


Figure 1

【図2】

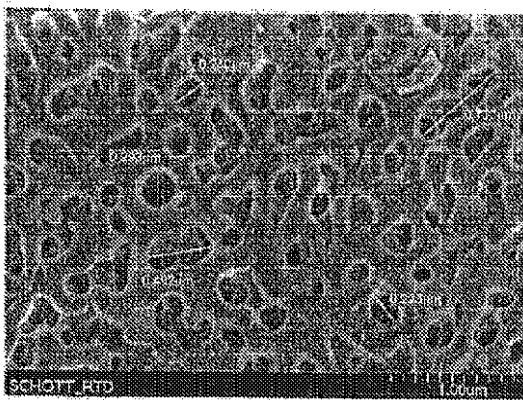


Figure 2

## フロントページの続き

|         |       |           | F I     |       |         |
|---------|-------|-----------|---------|-------|---------|
| G 0 2 B | 6/04  | (2006.01) | G 0 2 B | 6/00  | 3 3 1   |
| A 6 1 B | 1/07  | (2006.01) | G 0 2 B | 6/04  | B       |
| G 0 2 B | 5/02  | (2006.01) | G 0 2 B | 6/02  | 3 7 6 B |
| G 0 2 B | 23/26 | (2006.01) | A 6 1 B | 1/07  | 7 3 0   |
| F 2 1 V | 8/00  | (2006.01) | G 0 2 B | 5/02  | B       |
| F 2 1 S | 2/00  | (2016.01) | G 0 2 B | 23/26 |         |
| C 0 3 C | 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 |         |

- (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 ブリアン 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

審査官 山本 貴一

- (56)参考文献 特表2 0 1 1 - 5 1 4 5 5 1 (JP , A)  
 特開2 0 0 8 - 2 7 0 2 2 9 (JP , A)  
 特開2 0 0 5 - 2 1 5 1 6 9 (JP , A)  
 特開2 0 1 2 - 0 5 0 6 0 7 (JP , A)  
 特開2 0 0 2 - 2 7 4 8 6 0 (JP , A)  
 特開昭6 1 - 1 5 8 8 4 3 (JP , A)  
 米国特許出願公開第2 0 0 3 / 0 1 8 5 5 3 0 (US , A 1)

## (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 0 2 B 5 / 0 0 , 6 / 0 2 , 6 / 0 3 2 , 6 / 0 4 , 2 3 / 2 6  
 A 6 1 B 1 / 0 6  
 C 0 3 C 3 / 0 9 1 , 3 / 0 9 3 , 1 1 / 0 0  
 F 2 1 S 2 / 0 0  
 F 2 1 V 8 / 0 0

|                |   |         |            |
|----------------|---|---------|------------|
| 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        | <a href="#">JP6400072B2</a>   | 公开(公告)日 | 2018-10-03 |
| 申请号            | JP2016501446  | 申请日     | 2014-03-12 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 公司出手<br>肖特股份有限公司  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 公司出手  |         |            |
| 当前申请(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<br>エリザベスチェイス<br>マークジェイディヴィス<br>ポーラヴロウ<br>サリー・プシロウスキ<br>エリックエイチアールティ<br>ブリアンモーガン   |         |            |
| 发明人            | ウィリアム エイチ. ジェイムズ<br>エリザベス チェイス<br>マーク ジェイ. ディヴィス<br>ポーラ ヴロウ<br>サリー プシロウスキ<br>エリック エイチ. アールティ<br>ブリアン モーガン   |         |            |
| IPC分类号         | G02B6/02 C03C3/093 C03C3/091 C03C3/089 G02B6/00 G02B6/04 A61B1/07 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 /0016 G02B6/241  |         |            |
| 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 A61B1/07.730 G02B5/02.B G02B23/26 F21V8/00.260 F21S2/00.610 C03C11/00 |         |            |
| 优先权            | 13/796397 2013-03-12 US   |         |            |
| 其他公开文献         | JP2016519777A   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>   |         |            |

## 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，其适于通过米氏散射来分散或散射由光学装置透射的光。光学散射元件具有分散相颗粒，其数密度为 $10^8$ 至 $10^{12} \text{ mm}^{-3}$ 并且具有200至500nm的粒径或相分离的硼硅酸盐玻璃或多孔硼硅酸盐玻璃，其具有尺寸为200至500nm的孔。光学散射元件可以通过对硼硅酸盐玻璃进行受控热处理以诱导相分离，然后任选地用酸浸出其中一相来制备。光学散射元件可以耦合到例如光纤的末端或光纤束。本发明还涉及通过光学散射元件透射光来分散或散射光的方法。

(45)発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24)登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| (51)Int.Cl.             | F 1                  |
| G 0 2 B 6/02 (2006.01)  | G 0 2 B 6/02 4 2 1   |
| C 0 3 C 3/093 (2006.01) | C 0 3 C 3/093        |
| C 0 3 C 3/091 (2006.01) | C 0 3 C 3/091        |
| C 0 3 C 3/089 (2006.01) | C 0 3 C 3/089        |
| G 0 2 B 6/00 (2006.01)  | G 0 2 B 6/02 3 5 6 A |

請求項の数 44 (全 17 頁) 最終頁に続く

|             |                               |                         |           |
|-------------|-------------------------------|-------------------------|-----------|
| (21)出願番号    | 特願2016-501446 (P2016-501446)  | (73)特許権者                | 507359579 |
| (66)(22)出願日 | 平成26年3月12日 (2014.3.12)        | ショット コーポレーション           |           |
| (65)公表番号    | 特表2016-519777 (P2016-519777A) | SCHOTT CORPORATION      |           |
| (43)公表日     | 平成28年7月7日 (2016.7.7)          | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 105     |           |
| (86)国際出願番号  | PCT/US2014/024241             | 23, エルムズフォード, タクスター ロ   |           |
| (87)国際公開番号  | W02014/165048                 | ード 555                  |           |
| (87)国際公開日   | 平成26年10月9日 (2014.10.9)        | 555 Taxter Road, El     |           |
| 審査請求日       | 平成29年3月1日 (2017.3.1)          | msford, NY 10523, U     |           |
| (31)優先権主張番号 | 13/796,397                    | nited States of America |           |
| (32)優先日     | 平成25年3月12日 (2013.3.12)        | (74)代理人                 | 100114890 |
| (33)優先権主張国  | 米国(US)                        | 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ     |           |
|             |                               | ンハルト                    |           |
|             |                               | (74)代理人                 | 100099483 |
|             |                               | 弁理士 久野 琢也               |           |

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