

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-342045

(P2006-342045A)

(43) 公開日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C03C	4/08	(2006.01)	C O 3 C	4/08	2 H O 4 2
C03C	3/17	(2006.01)	C O 3 C	3/17	2 H O 4 8
C03C	3/19	(2006.01)	C O 3 C	3/19	4 G O 6 2
C03C	3/21	(2006.01)	C O 3 C	3/21	
C03C	3/23	(2006.01)	C O 3 C	3/23	
審査請求 未請求 請求項の数 40 O L 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2006-119795 (P2006-119795)	(71) 出願人	506139598
(22) 出願日	平成18年4月24日 (2006.4.24)		スコット コーポレイション
(31) 優先権主張番号	60/673,760		アメリカ合衆国, ニューヨーク 1052
(32) 優先日	平成17年4月22日 (2005.4.22)		3, エルムスフォード, タックスター ロード 555
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 銅 (I) 酸化物を含有するアルミノリン酸ガラス及び光フィルタリングにおけるその使用

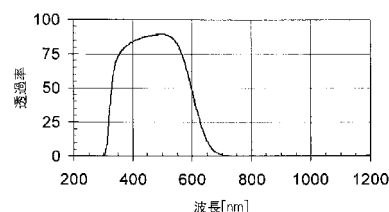
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 近赤外領域において急峻な吸収端部とともに低い透過率を有し、かつ可視領域における非常に均一な高い透明性、そして高温及び高湿度に対する暴露条件下における優れた化学的耐久性を有するフィルターガラス用アルミノリン酸ガラスを提供すること。

【解決手段】 ガラスを、酸化物基準で重量%で表して、65～80の P_2O_5 、4～20の Al_2O_3 、0～<5.5の B_2O_3 、0～2.1の La_2O_3 、0～2.1の Y_2O_3 、0～3の SiO_2 、>2～12.5の Li_2O 、0～6の Na_2O 、0～4の K_2O 、0～2.5の Rb_2O 、0～2.5の Cs_2O 、0～7.9の MgO 、0～5の CaO 、0～5の SrO 、0～10の BaO 、0～8の ZnO 、0～5の ZrO_2 、5～15の CuO 、そして0～0.5の V_2O_5 から構成し、また、アルカリ土類金属酸化物+ ZnO の総和 ($\Sigma R'O$) を<18とし、かつ $CuO+V_2O_5$ の総和を5～15とする。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分（重量％）を含んでなる銅含有アルミノリン酸ガラス組成物：

【化 1】

P_2O_5	65-80
Al_2O_3	4-20
SiO_2	0-5
B_2O_3	0- <5.5
Y_2O_3	0-2.1
La_2O_3	0-2.1
MgO	0-7.9
CaO	0-2.5
SrO	0-2.5
BaO	0-2.5
ZnO	0-8
$\Sigma R'O$	<18
Li_2O	$>2-12.5$
Na_2O	0-6
K_2O	0-4
Rb_2O	0-2.5
Cs_2O	0-2.5
$\Sigma R''_2O$	$>2-15$
$\Sigma R'''_2O_3$	4-24
CuO	5-15
V_2O_5	0-0.5
$\Sigma CuO + V_2O_5$	5-15

10

20

30

（上式において、

$\Sigma R'O$ は、 ZnO 及びすべてのアルカリ土類金属酸化物の総和であり、

$\Sigma R''_2O$ は、すべてのアルカリ金属酸化物の総和であり、そして

$\Sigma R'''_2O_3$ は、すべての R'''_2O_3 化合物の総和であり、式中、 R''' は、 Al 、 B 、 Y 又は La である）。

【請求項 2】

Cu の量は、5～12重量％である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 3】

Cu の量は、5～10.5重量％である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 4】

Cu の量は、5～7.5重量％である、請求項 1 に記載のガラス組成物。

40

【請求項 5】

0～0.3重量％の Sb_2O_3 を含有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物。

【請求項 6】

0～3.0重量％の CeO_2 を含有する、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物。

【請求項 7】

0～3.0重量％の MnO_2 を含有する、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物。

【請求項 8】

50

0～0.5重量%の Cr_2O_3 を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項9】

当該ガラスにおける CeO_2 、 MnO_2 及び Cr_2O_3 の合計量は、>0～5.5重量%の範囲である、請求項1～8のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項10】

0～0.3重量%の SO_3 を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項11】

0～0.5重量%の塩化物を含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のガラス組成物。 10

【請求項12】

Sb_2O_3 、 SO_3 及び塩化物の合計量は、>0～0.8重量%の範囲である、請求項1～11のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項13】

0～10重量%のフッ化物を含有する、請求項1～12のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項14】

P_2O_5 の含有量は、68～78重量%である、請求項1～13のいずれか1項に記載のガラス組成物。 20

【請求項15】

P_2O_5 の含有量は、71～78重量%である、請求項14に記載のガラス組成物。

【請求項16】

Al_2O_3 の含有量は、4～14重量%である、請求項1～15のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項17】

Al_2O_3 の含有量は、5～12重量%である、請求項16に記載のガラス組成物。

【請求項18】

B_2O_3 の含有量は、0～5重量%である、請求項1～17のいずれか1項に記載のガラス組成物。 30

【請求項19】

Y_2O_3 の含有量は、0～2.1重量%であり、かつ La_2O_3 の含有量は、0～2.1重量%である、請求項1～18のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項20】

Li_2O の含有量は、2.1～5.5重量%である、請求項1～19のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項21】

Li_2O の含有量は、2.1～5重量%である、請求項20に記載のガラス組成物。

【請求項22】

$\Sigma\text{R}'\text{O}$ の含有量は、0～8重量%である、請求項1～20のいずれか1項に記載のガラス組成物。 40

【請求項23】

$\Sigma\text{R}'\text{O}$ の含有量は、2～6重量%である、請求項22に記載のガラス組成物。

【請求項24】

MgO の含有量は、1.5～3.0重量%である、請求項1～23のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項25】

ZnO の含有量は、5～5.7重量%である、請求項1～24のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項26】

Al_2O_3 の含有量は、4～15重量%であり、かつ $\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、4～20重量%である、請求項1～25のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項27】

$\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、4～15重量%である、請求項1～26のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項28】

$\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、6～14重量%である、請求項1～27のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項29】

$\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、8～12重量%である、請求項28に記載のガラス組成物。 10

【請求項30】

$\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、8～14重量%である、請求項28に記載のガラス組成物。

【請求項31】

$\Sigma \text{R}'''_2\text{O}_3$ の含有量は、8～15重量%である、請求項1～27のいずれか1項に記載のガラス組成物。

【請求項32】

下記の成分、重量%：

【化2】

P_2O_5	74.6
Al_2O_3	8.1
ZnO	5.3
Li_2O	2.78
Na_2O	0.4
ZrO_2	3.5
CuO	5.5
Sb_2O_3	0.1

20

30

から本質的に構成されてなる銅(II)含有アルミノリン酸ガラス。

【請求項33】

1mm厚の試験片において490～560nmの波長範囲において測定したときの、反射ロスを含む最大透過率は、40%を上回り、1mm厚の試験片において600nmの波長において測定したときの、反射ロスを含む透過率は、少なくとも30%であり、そして1mm厚の試験片において700nmの波長において測定したときの、反射ロスを含む透過率は、2%を上回らない、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項34】

1mm厚の試験片において495～505nmの波長範囲において測定したときの、反射ロスを含む最大透過率は、>90%であり、1mm厚の試験片において600nmの波長において測定したときの、反射ロスを含む透過率は、47%±3%であり、そして1mm厚の試験片において700nmの波長において測定したときの、反射ロスを含む透過率は、<2%を上回らない、請求項1に記載のガラス組成物。 40

【請求項35】

1mm厚の試験片で測定したときに最大透過率を示す波長は、480～520nmである、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項36】

600nmのときに>40%の透過率を示し、かつ700nmのときに<1.5%の透過率を示す、請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項37】

50

請求項 1～36 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物をカラービデオカメラにおいて色補正フィルターとして使用することを含んでなる、カラービデオカメラにおいて色補正を行う方法。

【請求項 38】

請求項 1～36 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物を照明カラーディスプレイの遮光体として使用することを含んでなる、照明カラーディスプレイにおいて遮光を行う方法。

【請求項 39】

請求項 1～36 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物を迷走光フィルターとして使用することを含んでなる、迷走光の光フィルタリングを行う方法。

【請求項 40】

少なくとも 1 つの光源及び少なくとも 1 つの受光体の間で赤外光のフィルタリングを行うものであて、前記光源及び前記受光体の間に請求項 1～36 のいずれか 1 項に記載のガラス組成物を配置することを含んでなる、赤外光のフィルタリングを行う方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤外領域において低い透過率を示すガラスに関し、さらに詳しく述べると、銅(II)酸化物を含有するアルミノリン酸ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

赤外領域において低い透過率を示すガラスは、カラービデオカメラの色補正フィルター、照明カラーディスプレイ（例えば、航空機のコックピット）の遮光体（シールド）、モノクロメータの迷走光（ストレイ・ライト）フィルター、段階付きフィルター、プラスチック複合フィルターにおける無機要素、ゴーグル、そして CCD（電荷結合素子）及び CMOS（相補型金属酸化物半導体）カメラ及びデテクタ用途におけるフィルターガラスとして使用されている。

【0003】

一例を示すと、カラービデオカメラは、CCD（電荷結合素子）及び CMOS（相補型金属酸化物半導体）を固相イメージセンシングデバイスとして主として使用している。これらの固相イメージセンシングデバイスは、一般的には、近赤外領域に至る感度を有している。したがって、イメージセンシングデバイスに対して自然光が衝突した場合、形成される画像は、赤みを帯びたものとなる。そのため、この問題を回避するために、イメージセンシングデバイスに衝突されるべき光を最初に IR フィルターを通過させ、その IR フィルターによって近赤外領域の光を吸収することが行われている。

【0004】

IR フィルターとして使用されるガラスに関して、光の近 UV 領域及び可視領域（約 400～625 nm）においてできる限り高い透明性を有し、また、赤外領域（約 625 nm 超）においてできる限り低い透明性を有していることが望ましい。結果として、このガラスは、主として中性色である。例えば、ビデオカメラを使用する場合には、>700 nm 領域における入射光の強度を弱くして、CCD 及び（又は）CMOS によって引き起こされる記録の赤色化傾向を補正することが望ましい。

【0005】

さらに加えて、これらのガラスに関して、分光透過特性が湿った空気中でも変わらずに維持されることを保証するのに十分な耐候性を有していることが望ましい。さらに、特に大面積のフィルターを工業的に生産する場合であるが、低い熱膨張率を有していることも望ましい。したがって、IR フィルターとして使用するための IR 吸収性ガラスは、好ましくは、近赤外領域において急峻な吸収端部を有し、近 UV 及び可視光の透明領域において均一で高い透過率を有し、そして低い熱膨張率及び良好な耐候性を有している。

【0006】

銅(II)酸化物を含有するアルミノリン酸ガラス及び光学ガラスフィルターにおけるそれ

10

20

30

40

50

らのガラスの使用は、どちらともこの技術分野においてよく知られている。例えば、特許文献1は、フィルターガラスとして使用するのに好適な、銅(II)酸化物を含有するアルミノリン酸ガラスについて開示している。このアルミノリン酸ガラスは、近赤外領域において急峻な吸収端部を有するとともに透過率が低く、また、可視領域において均一で高い透明性を有している。このガラスは、酸化物基準で重量%で表して、67~77の P_2O_5 、8~13の Al_2O_3 、0~5.5の B_2O_3 、0~2.1の SiO_2 、0~2.5の Li_2O 、0~6の Na_2O 、0~14の K_2O 、0~2.5の Rb_2O 、0~2.5の Cs_2O 、3~14の Σ アルカリ金属酸化物、2.5~4.9の MgO 、0~2.5の CaO 、0~2.5の SrO 、0~2.5の BaO 、0~2.5の ZnO 、5未満の、 Σ アルカリ土類金属酸化物+ ZnO 、2~7.5の CuO 、0.001~0.5の V_2O_5 、そして2~7.5の $CuO+V_2O_5$ を有している。 10

【0007】

特許文献2は、良好な化学的耐性、非常に良好な耐不透明化性、350~550nmの範囲の波長における高い透過率、そして1.52~1.54の屈折率 n_d を有している銅(II)酸化物を含有するアルミノリン酸ガラスについて開示している。このアルミノリン酸ガラスは、(酸化物基準で重量%で表して)4~9の Al_2O_3 、67~75の P_2O_5 、0.5~6の BaO 、0.1~1の CaO 、0~4の MgO 、0~1の SrO 、0.2~1の ZnO 、3.5~7の $\Sigma BaO+CaO+MgO+SrO+ZnO$ 、1.5~5の Na_2O 、2.5~3.5の K_2O 、0.5~5の Li_2O 、5~13の $\Sigma Na_2O+K_2O+Li_2O$ 、0~1の SiO_2 、1~2.5の B_2O_3 、0.1~0.5の As_2O_3 、0~0.3の Cl^- 、0~1.3の F^- 、0.2~0.4の CeO_2 、そして0.06~0.125の $K_G = \Sigma Al_2O_3 + SiO_2 + CeO_2 / \Sigma P_2O_5 + B_2O_3$ を有している。 20

【0008】

また、特許文献3~11はCu含有ガラスとそれらのガラスの使用について開示しているので、あわせて参照されたい。

【0009】

- 【特許文献1】米国特許第5,713,212号明細書
- 【特許文献2】米国特許第5,750,448号明細書
- 【特許文献3】米国特許第6,225,244号明細書 30
- 【特許文献4】米国特許第5,668,066号明細書
- 【特許文献5】米国特許第5,242,868号明細書
- 【特許文献6】米国特許第5,227,343号明細書
- 【特許文献7】ドイツ特許公開公報第2908697号
- 【特許文献8】ドイツ特許公開公報第2926721号
- 【特許文献9】ドイツ特許公開公報第3229442号
- 【特許文献10】ドイツ特許公開公報第3414682号
- 【特許文献11】ドイツ特許第4031469号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、例えば、高められた温度及び高い相対湿度に対して暴露される条件下において優れた化学的耐性を有することに組み合わさって、近赤外領域において急峻な吸収端部とともに低い透過率を示し、かつ可視領域において非常に均一で高い透明性を示す、銅(I)酸化物を含有するリン酸塩ガラスに関する。 40

【0011】

したがって、本発明は、その1つの面において、近赤外領域における急峻な吸収端部、近UV及び可視光の透明領域における均一で高い透過率、低い熱膨張率及び良好な耐候性を有するIRフィルターとして使用するのに好適な、Cuを含有するIR吸収性のアルミノリン酸ガラスを提供することにある。 50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に従えば、下記の成分（重量％）を含んでなる銅含有アルミノリン酸ガラス組成物が提供される。

【0013】

【化1】

P_2O_5	65-80	
Al_2O_3	4-20 (例えば4-15)	
SiO_2	0-5	10
B_2O_3	0- <5.5	
Y_2O_3	0-2.1	
La_2O_3	0-2.1	
MgO	0-7.9	
CaO	0-2.5	
SrO	0-2.5	
BaO	0-2.5	
ZnO	0-8	
$\Sigma R'O$	<18	
Li_2O	$>2-12.5$	20
Na_2O	0-6	
K_2O	0-4	
Rb_2O	0-2.5	
Cs_2O	0-2.5	
$\Sigma R''_2O$	$>2-15$	
$\Sigma R'''_2O_3$	4-24 (例えば4-20又は4-15)	
CuO	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	
V_2O_5	0-0.5	
$\Sigma CuO + V_2O_5$	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	

30

【0014】

上式において、

$\Sigma R'O$ は、 ZnO 及びすべてのアルカリ土類金属酸化物の総和であり、

$\Sigma R''_2O$ は、すべてのアルカリ金属酸化物の総和であり、そして

$\Sigma R'''_2O_3$ は、すべての R'''_2O_3 化合物の総和であり、ここで、 R''' は、 Al 、 B 、 Y 又は La である。

【0015】

本発明の別の面に従うと、アルミノリン酸ガラスは、0～3.0重量％の CeO_2 、0～3.0重量％の MnO_2 、そして0～0.5重量％の Cr_2O_3 をさらに有しており、ここで、 CeO_2 、 MnO_2 及び Cr_2O_3 の合計量は、 $>0\sim5.5$ 重量％である。これに加えて、さもなければ別に、本発明の別の面に従うと、アルミノリン酸ガラスは、0～0.3重量％の Sb_2O_3 、0～0.3重量％の SO_3 、0～0.5重量％の塩化物、そして0～10重量％（例えば、0～3重量％及び0.05重量％）のフッ化物をさらに有しており、ここで、 Sb_2O_3 、 SO_3 及び塩化物の合計量は、 $>0\sim0.8$ 重量％である。フッ化物の含有量は、より多量であることができ、例えば、0～30重量％あるいは0～20重量％であることができる。

40

【0016】

本発明の別の面に従うと、カラービデオカメラの色補正フィルター、照明されるカラーディスプレイ（例えば、航空機のコックピット内のもの）の遮光体、モノクロメータの迷

50

走光フィルター、段階付きフィルター、プラスチック複合フィルターにおける無機要素、ゴーグルのレンズ、そしてCCD及びCMOSカメラあるいは光検出器（デテクタ）のためのフィルターガラスとして使用するためのガラスが提供される。このガラスは、下記の成分（重量％）を含んでなる銅含有アルミノリン酸ガラス組成物である。

【0017】

【化2】

P_2O_5	65-80	
Al_2O_3	4-20 (例えば4-15)	
SiO_2	0-5	10
B_2O_3	0-5.5	
Y_2O_3	0-2.1	
La_2O_3	0-2.1	
MgO	0-7.9	
CaO	0-2.5	
SrO	0-2.5	
BaO	0-2.5	
ZnO	0-8	
$\Sigma R'O$	<18	
Li_2O	>2-12.5	20
Na_2O	0-6	
K_2O	0-4	
Rb_2O	0-2.5	
Cs_2O	0-2.5	
$\Sigma R''_2O$	>2-15	
$\Sigma R'''_2O_3$	4-24 (例えば4-20又は4-15)	
CuO	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	
V_2O_5	0-0.5	
$\Sigma CuO + V_2O_5$	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	

30

【0018】

上式において、

$\Sigma R'O$ は、 ZnO 及びすべてのアルカリ土類金属酸化物の総和であり、

$\Sigma R''_2O$ は、すべてのアルカリ金属酸化物の総和であり、そして

$\Sigma R'''_2O_3$ は、すべての R'''_2O_3 化合物の総和であり、ここで、 R''' は、Al、B、Y又はLaである。

【0019】

本発明の別の面に従うと、上述のデバイスで使用するためのアルミノリン酸ガラスは、0～3.0重量％の CeO_2 、0～3.0重量％の MnO_2 、そして0～0.5重量％の Cr_2O_3 をさらに有しており、ここで、 CeO_2 、 MnO_2 及び Cr_2O_3 の合計量は、>0～5.5重量％である。これに加えて、さもなければ別に、本発明の別の面に従うと、上述のデバイスで使用するためのアルミノリン酸ガラスは、0～0.3重量％の Sb_2O_3 、0～0.3重量％の SO_3 、0～0.5重量％の塩化物、そして0～10重量％（例えば、0～3重量％及び0.05重量％）のフッ化物をさらに有しており、ここで、 Sb_2O_3 、 SO_3 及び塩化物の合計量は、>0～0.8重量％である。フッ化物の含有量は、より多量であることができ、例えば、0～30重量％あるいは0～20重量％であることができる。

40

【0020】

本発明の別の面に従うと、少なくとも1つの光源及び少なくとも1つの受光体の間で赤

50

外光のフィルタリングを行うための方法であって、その光源及び受光体の間にガラスを配置することを含んでなる方法が提供される。ここで使用されるガラスは、下記の成分（重量％）を含んでなる銅含有アルミノリン酸ガラス組成物である。

【0021】

【化3】

P_2O_5	65-80	
Al_2O_3	4-20 (例えば4-15)	
SiO_2	0-5	
B_2O_3	0-5.5	10
Y_2O_3	0-2.1	
La_2O_3	0-2.1	
MgO	0-7.9	
CaO	0-2.5	
SrO	0-2.5	
BaO	0-2.5	
ZnO	0-8	
$\Sigma R'O$	<18	
Li_2O	>2-12.5	
Na_2O	0-6	20
K_2O	0-4	
Rb_2O	0-2.5	
Cs_2O	0-2.5	
$\Sigma R''_2O$	>2-15	
$\Sigma R'''_2O_3$	4-24 (例えば4-20又は4-15)	
CuO	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	
V_2O_5	0-0.5	
$\Sigma CuO + V_2O_5$	5-15 (例えば5-12%、5-10.5%又は5-7.5%)	

30

【0022】

上式において、

$\Sigma R'O$ は、 ZnO 及びすべてのアルカリ土類金属酸化物の総和であり、

$\Sigma R''_2O$ は、すべてのアルカリ金属酸化物の総和であり、そして

$\Sigma R'''_2O_3$ は、すべての R'''_2O_3 化合物の総和であり、ここで、 R''' は、 Al 、 B 、 Y 又は La である。この方法によれば、上記のガラスによって、上記した少なくとも1つの受光体に対して衝突する上記した少なくとも1つの光源からの赤外光の量を減少させることができる。

【0023】

本発明の別の面に従うと、上述の方法で使用するためのアルミノリン酸ガラスは、0～3.0重量％の CeO_2 、0～3.0重量％の MnO_2 、そして0～0.5重量％の Cr_2O_3 をさらに有しており、ここで、 CeO_2 、 MnO_2 及び Cr_2O_3 の合計量は、>0～5.5重量％である。これに加えて、さもなければ別に、本発明の別の面に従うと、上述の方法で使用するためのアルミノリン酸ガラスは、0～0.3重量％の Sb_2O_3 、0～0.3重量％の SO_3 、0～0.5重量％の塩化物、そして0～10重量％（例えば、0～3重量％及び0.05重量％）のフッ化物をさらに有しており、ここで、 Sb_2O_3 、 SO_3 及び塩化物の合計量は、>0～0.8重量％である。フッ化物の含有量は、より多量であることができ、例えば、0～30重量％あるいは0～20重量％であることができる。

【0024】

50

本発明の種々のその他の特徴やそれらに付随するところの利点は、添付の図面との関連において考察したときにより良好に理解できるようになり、よって、より十分に認識することができるようになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明によるガラスは、赤外領域において低い透過率を有し、したがって、カラービデオカメラの色補正フィルター、照明されるカラーディスプレイ（例えば、航空機のコックピット内のもの）の遮光体、モノクロメータの迷走光フィルター、段階付きフィルター、プラスチック複合フィルターにおける無機要素あるいはゴーグルとして有用である。本発明のガラスは、CCD及びCMOSカメラあるいはデテクタの如き用途においてフィルターガラスとして使用したときにとりわけ有用である。なお、デテクタの場合、IR光が透過してそのデテクタに到達することをブロックする一方で、スペクトルの可視部分の光の最大量を同時に通過させることが望ましい。

10

【0026】

これらのガラスは、光の近UV領域及び可視領域（約450～625nm）においてできる限り高い透明性を有し、かつ赤外領域（約625nm超）においてできる限り低い透明性を有する。この場合において、ガラスは、主として中性色である。本発明のガラスについて、望ましい透過曲線の典型例を示したものは、図1である。

【0027】

特に、本発明によるアルミノリン酸ガラスは、好ましくは、1mm厚の試験片において490～560nmの波長範囲において測定したときに40%を上回る最大透過率（反射ロスを含む）を示し、1mm厚の試験片において600nmの波長において測定したときに少なくとも約30%の透過率（反射ロスを含む）を示し、そして1mm厚の試験片において700nmの波長において測定したときに約2%を上回らない透過率（反射ロスを含む）を示す。

20

【0028】

さらに、本発明によるアルミノリン酸ガラスは、1mm厚の試験片において495～505nmの波長範囲において測定したときに>約90%の最大透過率（反射ロスを含む）を示し、1mm厚の試験片において600nmの波長において測定したときに47%±3%の透過率（反射ロスを含む）を示し、そして1mm厚の試験片において700nmの波長において測定したときに<2%を上回らない透過率（反射ロスを含む）を示すことが特に有利である。

30

【0029】

最大透過率を示す波長（1mm厚の試験片で測定したとき）は、好ましくは480～550nmであり、さらに好ましくは480～520nmであり、特に490～510nmであり、とりわけ495～505nmである。

【0030】

好ましくは、600nmにおける透過率は、約35%よりも大であり、さらに好ましくは>40%であり、また、700nmにおける透過率は、好ましくは約2%未満であり、さらに好ましくは<1.5%である。

40

【0031】

したがって、本発明の1つの面において、本発明によるアルミノリン酸ガラスは、1mm厚の試験片においてかつ490～560nm、特に520～560nmの波長範囲において測定したときに40%を上回る最大透過率（反射ロスを含む）を有し、1mm厚の試験片において600nmの波長において測定したときに少なくとも約30%の透過率（反射ロスを含む）を有し、そして700nmの波長において約2%を上回らない、好ましくは約1.5%を上回らない透過率（反射ロスを含む）を有する。

【0032】

先に記載したように、これらのガラスは、好ましいことに高い耐候性を呈示し、よって、湿った空気中においてかつ高温にさらされた場合に分光透過特性が変化せずに維持され

50

るのを保証することができる。典型的な試験条件は、ガラスの試験片を90%相対湿度下に500時間までの期間について60℃の温度にさらすことである。本発明のガラスは、これらの試験条件にさらした後、そのガラスの表面をブレミッシュ（斑点）、カブリ又は表面領域を覆った薄膜、ピッチング（穴あき）又はガラスから溶解しかつガラス表面で再凝固したガラス成分の堆積に関して目視により観察したときに、顕著な化学的劣化の兆候を示すことはない。もしもこの条件が満たされるならば、フィルター表面の光学的品質の低下によって透過特性が著しく低下させられることはない。

【0033】

通常、リン酸塩系のガラス組成物は、良好な化学的耐久性を有していないことが知られている。しかしながら、驚くべきことに、本発明のガラスは、耐久性において著しい改良をもたらすことができる。これらのガラスが500時間の期間で60℃の温度及び90%の相対湿度の試験条件下において改良された耐久性を示す理由は完全には理解されるに至ってはいないが、酸素とともに高度の共有結合性を有する結合を形成可能なガラス変性剤（例えば、Al、Zn、Ca、Mg及びLi）を使用したことに起因するものと考察される。

【0034】

本発明のガラスは、リンをベースとしたものである。本発明のガラスにおいてその基本のガラス形成性酸化物としてリンを使用することによって、ガラス中に組み込まれる着色剤に由来する所望とする透過性能を達成することが可能となる。より一般的に使用されているケイ酸塩タイプのガラスは、着色剤を組み込んだ場合、許容し得る透過曲線をもたらすことがない。一般的に、本発明のガラスは、65～80重量%（例えば、68～78重量%又は71～78重量%）、例えば65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、77、78、79又は80重量%の P_2O_5 含有量を有している。さらに好ましいものを挙げると、 P_2O_5 含有量が68重量%を上回り、さらに好ましくは70重量%を上回り、さらにまた好ましくは72重量%を上回るガラスである。

【0035】

さらに加えて、一般的に、これらのガラスは、4～20重量%、好ましくは4～15重量%（例えば、5～12重量%、4～14重量%、8～12重量%）、例えば4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14重量%の Al_2O_3 含有量を有している。好ましいものを挙げると、 Al_2O_3 含有量が5重量%を上回り、さらに好ましくは6重量%を上回り、さらにまた好ましくは8重量%を上回るガラスである。なぜなら、これらのガラスは、改良された化学的耐久性を特徴とするからである。

【0036】

さらに加えて、これらのガラスは、<5.5重量%まで（例えば、1.5～5重量%）、特に0～5重量%、とりわけ0～4重量%の B_2O_3 もまた含有することができる。また、これらのガラスは、 Y_2O_3 及び（又は） La_2O_3 をそれぞれ2.1重量%までの量で含有することができる。

【0037】

一般的に、本発明のガラスは、4～15重量%（例えば、6～14重量%、8～12重量%、8～14重量%又は8～15重量%）、例えば4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15重量%の $\Sigma R'''_2O_3$ 含有量を有している。ここで、 $\Sigma R'''_2O_3$ は、すべての R'''_2O_3 化合物の総和であり、また、 R''' は、Al、B、Y及びLaである。好ましいものを挙げると、 $\Sigma R'''_2O_3$ 含有量が5重量%を上回り、さらに好ましくは6重量%を上回り、さらにまた好ましくは8重量%を上回るガラスである。なぜなら、これらのガラスは、改良された化学的耐久性を特徴とするからである。 R''' についての好ましいカチオンは、Alである。

【0038】

本発明のガラスにおいて使用されるアルカリ金属酸化物は、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O 及び Cs_2O であり、好ましくは Na_2O 及び Li_2O である。これらのア

ルカリ金属酸化物を合計した量 ($\Sigma R'{}_2O$ 、式中の R' は、 Na 、 K 、 Li 、 Rb 及び Cs である) は、 $>2 \sim 15$ 重量%、例えば 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 又は 15 重量%、好ましくは $>2 \sim 10$ 重量% である。例えば、ガラスは、 $>2 \sim 4.5$ 重量% の $R'{}_2O$ 含有量を有することができる。これらの添加剤は、本発明の組成物の融解性を高めることができる。これらのガラスは、好ましくは、 $>2 \sim 15$ 重量% (例えば、 $0.6 \sim 3.8$ 重量%、 $2.1 \sim 5.5$ 重量%、 $2.1 \sim 5$ 重量%) の Li_2O 含有量、 $0 \sim 6$ 重量% の Na_2O 含有量、 $0 \sim 4$ 重量% の K_2O 含有量、そしてそれぞれ $0 \sim 2.5$ 重量% の Rb_2O 及び Cs_2O 含有量を有している。

【0039】

本発明のガラスにおいて使用されるアルカリ金属酸化物は、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO である。しかしながら、これらのアルカリ金属酸化物と互換的に ZnO を使用することができる。 CaO 、 SrO 及び BaO は、それぞれ、 $0 \sim 2.5$ 重量% の濃度で用いられる。 MgO 及び ZnO は、より多量に使用することができ、例えば、 MgO は、 $0 \sim 7.9$ 重量% であり、 ZnO は、 $0 \sim 8$ 重量% である。概して、アルカリ金属酸化物及び ZnO の総和 ($\Sigma R'O$ 、式中の R' は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 及び Zn である) は、 <18 重量% (例えば、 $0 \sim 8$ 重量% 又は $2 \sim 6$ 重量%)、例えば、 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 11 、 12 、 13 、 14 、 15 又は 16 重量% である。好ましくは、 MgO 及び ZnO は、それらの金属酸化物の合計した濃度で表して、例えば $0 \sim 16$ 重量%、例えば、 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 11 、 12 、 13 、 14 、 15 又は 16 重量% で、好ましくは $0 \sim 15$ 重量% 及びそれ以上で、好ましくは $0 \sim 10$ 重量% で用いられる。例えば、 MgO 含有量は、 $0 \sim 3$ 重量% (例えば、 $1.5 \sim 3.0$ 重量%) であることができ、かつ (あるいは) ZnO 含有量は、 $0 \sim 6$ 重量% (例えば、 $5 \sim 5.7$ 重量%) であることができる。さらに好ましくは、 MgO は、 $>0 \sim 7.9$ 重量% の濃度で用いられる。これらの添加剤は、本発明のガラスの化学的耐久性を高めることができる。

【0040】

本発明の別の面に従うと、ガラスの BaO 含有量は、好ましくは、 <0.5 重量%、特に <0.4 重量%、とりわけ <0.3 重量% である。本発明のその他の面に従うと、 CaO 含有量は <0.1 重量% 及び (又は) ZnO 含有量は $5 \sim 8$ 重量% である。本発明のさらに別の面に従うと、 MgO 含有量は、少なくとも 2.5% であり、あるいは ZnO 含有量は、少なくとも 5% である。

【0041】

CuO 含有量は、赤外領域において吸収を得るため、例えば、 $5 \sim 7.5$ 重量% (例えば、 $5 \sim 6.5$ 重量%) である。しかしながら、より大きい CuO 含有量もまた可能である。したがって、 CuO 含有量は、 $5 \sim 15$ 重量%、例えば $5 \sim 12$ 重量% 又は $5 \sim 10.5$ 重量% であることができる。さらに、 $0.001 \sim 0.5$ 重量% の V_2O_5 を任意に添加した場合、IR 領域におきる吸収端部の急峻性に影響を与えることができ、極めて有利である。高い V_2O_5 含有量を適用したときには可視領域において吸収が発生し得るので、本発明のガラスに対して V_2O_5 を添加する場合には、 $0.001 \sim 0.1$ 重量% を上回らない量で、特に $0.001 \sim 0.05$ 重量% を上回らない量で V_2O_5 を添加することが好ましい。しかしながら、 CuO 及び V_2O_5 の合計量は、通常、 15 重量% を上回ることがなく、好ましくは、 12 重量% を上回ることがない (例えば、 10.5 又は 7.5 重量% を上回ることがない)。

【0042】

赤外領域における吸収について説明すると、 $+2$ の原子価状態の銅イオンの存在が重要である (例えば、必須というわけではないが、 $+5$ の原子価状態のバナジウムイオンの存在との関連において)。したがって、ガラスは、この技術分野において公知な手法によって、酸化条件下において融解させることが好ましい。このプロセスは、例えば、硝酸塩をバッチに添加することによって達成することができる。完成後のガラスに関してみた場合、 5.5 重量% までの量で NO_3 を、特に $1.5 \sim 5.5$ 重量% の量で NO_3 を混入する

ことによって、良好な結果を得ることができる。酸化工程を安定化するため、任意ではあるが、ガラスに対して酸化剤、例えば MnO_2 、 Cr_2O_3 又は CeO_2 を含ませることができる。 CeO_2 を添加することが有利であるが、なぜなら、この方法の場合、近UV領域においてしばしば望まれている吸収を達成することができるからである。 CeO_2 は、ガラス中で、3重量%までの量で、好ましくは0.05~2.5重量%の量で存在させることができる。 MnO_2 は、3重量%までの量で、好ましくは1重量%までの量で存在させることができ、また、 Cr_2O_3 は、0.5重量%までの量で、好ましくは0.1重量%までの量で存在させることができる。 Cr_2O_3 はスペクトルの可視領域において吸収を引き起こすので、それが使用されるのはわずかな場合に限られている。酸化剤である CeO_2 、 MnO_2 及び Cr_2O_3 の合計量は、5.5重量%を上回るべきものではなく、また、合計含有量は、3重量%よりも多量ではないこと、特に1重量%よりも多量でないことが有利である。

10

【0043】

必要に応じて、常用の清澄剤、例えば Sb_2O_3 、ハロゲン、例えばF又はCl、又は SO_3 を用いてガラスを清澄化することができる。しかしながら、この場合、清澄化剤は、いくつかの酸化工程において生成し得るより高い原子価状態及びより低い原子価状態のイオン、例えばより低い原子価状態の方向ではCu、Ce及びVイオン、の間の平衡に悪影響を及ぼすものであってはならない。そのために、着色性イオン、酸化剤及び清澄剤の濃度は、最高の結果が得られるように調整されるべきであり、また、かかる調整は、いくつかの単純な試験溶融物を使用して常法に従って行うことができる。

20

【0044】

一般的に有利な結果は、それぞれ0.3重量%の量の Sb_2O_3 及び SO_3 ならびに0.5重量%までの量のハロゲン化物(Cl、F)を使用することによって達成することができる。しかし、清澄剤の添加量は、合計して0.8重量%を上回るべきではなく、通常、最高で0.5重量%の量で十分である。

【0045】

以上、CuOを単独で含有するかもしれない、IRフィルタリング性能を与えるための着色剤としての V_2O_5 と組み合わせて含有するものとしてガラスを一般的に説明したけれども、CuO/CuO- V_2O_5 結合体との関連においてあるいはその代わりとして、その他の着色剤を使用することもまた可能である。その他の着色剤としては、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Nd_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、CoO及びNiOを挙げることができる。なお、これらの化合物は、それぞれ、2重量%までの量で使用するすることができる。

30

【0046】

上述の説明及び以下に記載する実施例において、温度はすべて、補正をすることなく℃で示されている。また、特に断りのある場合を除いて、部及びパーセント(%)はすべて、重量基準である。

【0047】

上述の説明及び以下において引用するすべての出願、特許及び刊行物は、それを参照することで、その記載内容のすべてをこの明細書に記載したものとする。

【実施例】

40

【0048】

以下に記載するガラスの実施例において、組成物は、酸化物の重量%で示してあり、また、60℃の温度及び90%の相対湿度に500時間にわたって暴露した後に観察されたガラス表面の品質を支持するため、下記の第1表において説明するコードシステムが使用されている。

【0049】

ブルーエムエレクトリック社(Blue M Electric)のモデルFRS-136環境試験室で、60℃の温度及び90%の相対湿度で500時間の期間についての2種類の化学耐久性試験を連続して行い、本発明のガラスの特徴付けを実施した。特徴づけの内容は、下記の第1表に記載する通りである。

50

【0050】

【表1】

第1表: 温度60℃及び相対湿度90%で500時間の暴露の後のガラス品質を指示するためのコーディングシステム

コード1－いかなる表面欠陥も観察されず。
コード2－マーキングの如き点がごく僅かに観察された。薄膜の形成やカブリ発生領域はなし。いかなる大きな欠陥も実質的に存在しない。
コード3－1つもしくはそれ以上のカブリ発生領域が僅かに存在するか、もしくは薄膜形成の存在が認められた。
コード4－表面の大半が、薄膜及び（又は）カブリ発生領域で覆われた。
コード5－表面が影響を受け、1つもしくはそれ以上の領域で固体堆積物の存在が認められた。

10

20

【0051】

好ましくは、本発明によるガラス組成物は、最高で3、特に最高で2、とりわけ最高で1のコード値を有している。

【0052】

本発明のガラスは、常法に従って、それぞれの成分の適当量をバッチで混合し、次いで、そのバッチを溶融シリカ又は白金製の坩堝に装填し、そして、選ばれた組成物及び成分に応じて、例えば1000℃から1500℃のような高温まで誘導加熱を行うことによって、作製することができる。溶融シリカの坩堝を使用するに付随して、概略、本発明のガラス中にSiO₂を0.2～5重量%の濃度で混入することが行われる。好ましくは、ガラス組成物のSiO₂含有量は、0～3重量%である。次いで、公称1200℃の温度を上回る温度で、ここでも再び組成及びしたがって溶融粘度に依存して、一般的には2～4時間にわたってガラスを清澄化することができ、また、その際、酸素及び（又は）窒素ガスのバブリング及び攪拌を等間隔で実施する。その後、一般的には、スチール製の金型にガラスを注型し、転移温度＋約20℃で約2時間にわたってアニールし、引き続いて、30℃/時間の割合で室温まで冷却する。これらの手法を、下記の第2表に示す実施例において繰り返した。

30

40

【0053】

【表 2】

第2表
温度60℃及び相対湿度90%で500時間の暴露の後の本発明例の組成物の耐久性コード

酸化物	CuP-1	CuP-2	CuP-3	CuP-4	CuP-5	CuP-6
P ₂ O ₅	75.05	71.22	71.88	70.87	68.00	68.93
Al ₂ O ₃	5.46	11.33	5.83	5.75	5.31	10.96
B ₂ O ₃	4.00	1.91	2.04	2.01	2.04	1.85
Li ₂ O	3.77	3.77	4.03	3.97	3.67	0.65
Na ₂ O	0.37	0.37	0.39	0.39	0.36	6.57
MgO			3.65			
CaO				5.01		
BaO					9.53	
ZnO	5.61	5.62	6.00	5.91	5.46	5.44
ZrO ₂						
CuO	5.65	5.66	6.04	5.95	5.50	5.48
Sb ₂ O ₃	0.09	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13
ΣR'O	5.61	5.62	9.65	10.92	14.99	5.44
ΣR' ' ₂ O	4.14	4.14	4.42	4.36	4.03	7.22
ΣR' ' ' ₂ O ₃	9.46	13.24	7.87	7.76	7.35	12.81
コード	2	2	5	5	4	3
酸化物	CuP-7	CuP-8	CuP-9	CuP-10	CuP-11	CuP-12
P ₂ O ₅	74.69	73.21	74.61	72.87	76.25	77.89
Al ₂ O ₃	5.43	8.18	8.14	8.15	5.69	9.88
B ₂ O ₃	3.41				2.37	
Li ₂ O	3.75	3.68	2.76	2.34	2.36	3.24
Na ₂ O	0.37	0.36	0.35	0.36	0.36	0.36
MgO				1.78	1.80	2.91
CaO						
BaO						
ZnO	5.59	5.47	5.31	5.45	5.50	
ZrO ₂	1.01	3.45	3.35	3.44		
CuO	5.63	5.51	5.35	5.49	5.54	5.59
Sb ₂ O ₃	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
ΣR'O	5.59	5.47	5.31	7.23	7.3	2.91
ΣR' ' ₂ O	4.12	4.04	3.13	2.70	2.72	3.6
ΣR' ' ' ₂ O ₃	8.84	8.18	8.14	8.15	8.06	9.88
コード	3	2	1	3	3	1

【0054】

ガラスを溶融させ、基本的な光学的及び物理的性質ならびに60℃の温度及び90%の相対湿度で500時間にわたって暴露したときの耐久性に関して特徴付けを実施した。これらの性質は、下記の第3表にまとめた通りである。なお、第3表において、%Tは、透過率(%)を指し、Tgは、ガラス転移温度を指し、また、CTEは、記載した温度範囲における線熱膨張係数を指している。CTE値は、10⁻⁷/Kの単位で与えられている

10

20

30

40

50

。【0055】

【表3】

第3表
本発明例の組成物の光学的及び物理的性質

酸化物	CuP-1	CuP-2	CuP-3	CuP-4	CuP-5	CuP-6
nd (30C/hr.)	1.54008	1.54438	1.54526	1.55084	1.55301	1.54020
nm@max%T	540	536.9	537.0	540.7	552.6	5363
max%T	58.13	54.95	55.93	52.02	41.50	55.20
%T@600nm	40.12	29.2	29.73	30.05	30.14	32.66
%T@700nm	1.24	0.3	0.21	0.28	0.68	0.57
密度	2.67	2.714	2.717	2.738	2.862	2.758
CTE (20-300℃)	96	89.7	98.3	100.7	106.3	93.2
CTE (50-250℃)	95.7	88.4	95.4	97.9	104.4	93.2
Tg	375	417	399	389	385	423
コード	2	2	5	5	4	3
酸化物	CuP-7	CuP-8	CuP-9	CuP-10	CuP-11	CuP-12
nd (30C/hr.)	1.54468	1.54630	1.54572	1.54402	1.54079	1.53839
nm@max%T	530	530	540	520	530	540
max%T	58.46	65.38	57.53	77.31	64.6	56.45
%T@600nm	33.92	35.01	34.68	39.74	37.17	32.63
%T@700nm	0.44	0.41	0.57	0.49	0.57	0.46
密度 [gm/cm ³]	2.700	2.725	2.719	2.727	2.697	2.651
CTE (20-300℃)	94.3	85.5	88.0	81.2	90.2	87.8
Tg	406	422	442	443	427	459
コード	3	2	1	3	3	1

【0056】

加工（切断、磨砕及び研磨）の間における生産性及び歩留まりを高めるため、CTE（20～300℃）は、低い値であることが好ましい。したがって、本発明によるガラスの場合、そのCTE（20～300℃）は、好ましくは約 $110 \times 10^{-7} / K$ 未満であり、さらに好ましくは $< 100 \times 10^{-7} / K$ であり、最も好ましくは $< 90 \times 10^{-7} / K$ である。

【0057】

Tg値がより低い場合、処理時間（アニーリング）を促進することができ、したがって、本発明によるガラスの場合、そのTgは、好ましくは約480℃未満であり、特に460℃未満である。

【0058】

上記した実施例は、それらの実施例において使用したものに代えて、本発明による一般もしくは特に記載される反応体及び（又は）実施条件を適用することによって繰り返すことができ、同様な成果を得ることができる。

【0059】

以上の説明から、当業者であるならば、本発明の本質的な特徴部分を容易に認めることができ、また、本発明を種々の用途や条件に適合させるため、本発明の精神及び範囲を逸

10

20

30

40

50

脱することなく、種々の変更及び改良を施すことができる。

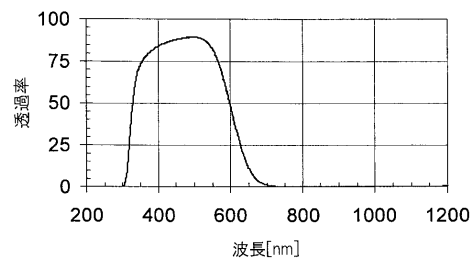
【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】 本発明のガラスについての望ましい透過曲線を示したグラフである。

【図1】

図1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 3 C	3/247	(2006.01)	C 0 3 C 3/247	
G 0 2 B	5/00	(2006.01)	G 0 2 B 5/00	B
G 0 2 B	5/22	(2006.01)	G 0 2 B 5/22	

(72)発明者 ジョセフ エス. ハイデン
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 4 1 1, クラークス サミット, フォックス ラン サー
 クル 1 0 7

(72)発明者 サリー プシロウスキー
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 7 0 9, ルザーン, ウォルナット ストリート 4 6 8

F ターム(参考) 2H042 AA06 AA09 AA15 AA22 AA26
 2H048 CA05 CA12 CA17
 4G062 AA01 AA04 BB09 BB16 BB17 DA01 DA02 DA03 DB03 DB04
 DC01 DC02 DC03 DD06 DD07 DE01 DE02 DE03 DF01 EA03
 EA04 EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03
 EE01 EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01
 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FF02 FG01 FH01 FJ01 FJ02
 FJ03 FK01 FL01 FL02 FL03 GA01 GB01 GB02 GC01 GD01
 GE01 GE02 GE03 HH01 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ06 JJ07
 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN01 NN07

【外国語明細書】
2006342045000001.pdf