(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/194780 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/089 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065617

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 26 日(26.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-109626 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015) JP
特願 2015-156903 2015 年 8 月 7 日(07.08.2015) JP
特願 2015-255893 2015 年 12 月 28 日(28.12.2015) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 坂上 貴尋(SAKAGAMI Takahiro); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻３５８３番地の５ ＡＧＣテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP). 白鳥 誠(SHIRATORI Makoto); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻３５８３番地の５ ＡＧＣテクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番１号 ＰＭＯ神田司町 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

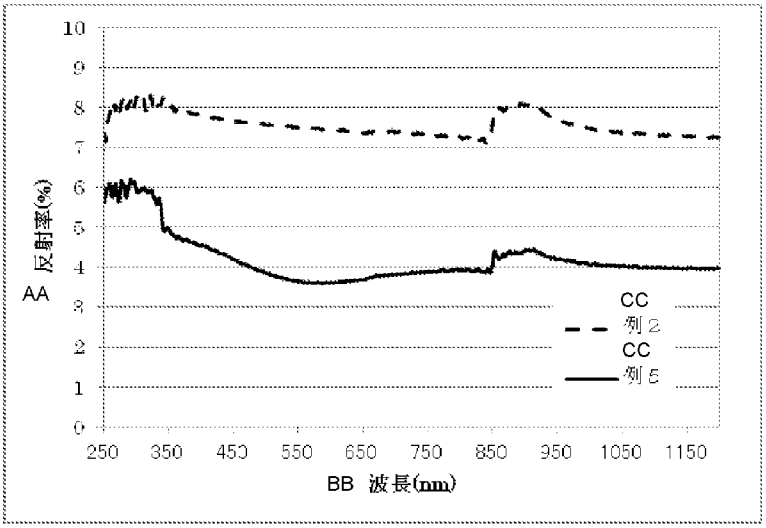
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ULTRAVIOLET LIGHT-TRANSMITTING GLASS

(54) 発明の名称 : 紫外線透過ガラス



AA Reflectance (%)
BB Wavelength (nm)
CC Example

(57) **Abstract**: An ultraviolet light-transmitting glass which contains, in molar percentage based on oxides, 55-80% of SiO_2, 12-27% of B_2O_3, 4-20% of R_2O (wherein R represents an alkali metal selected from the group consisting of Li, Na and K) in total, 0-3.5% of Al_2O_3, 0-5% of R'O (wherein R' represents an alkaline earth metal selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba) in total, 0-5% of ZnO and 0-10% of ZrO_2, and which has a transmittance of 70% or more at a wavelength of 254 nm in terms of a spectral transmittance of a plate having a thickness of 0.5 mm. Consequently, the present invention provides a glass having high ultraviolet light transmittance, especially high deep ultraviolet light transmittance.

(57) 要約: 酸化物基準のモル百分率表示で、ＳｉＯ２を５５～８０%、Ｂ２Ｏ３を１２～２７%、Ｒ２Ｏ（Ｒは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択されるアルカリ金属。）を合計で４～２０%、Ａｌ２Ｏ３を０～３．５%、Ｒ′Ｏ（Ｒ′は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択されるアルカリ土類金属。）を合計で０～５%、ＺｎＯを０～５%、ＺｒＯ２を０～１０%含有し、板厚０．５mmにおける分光透過率で波長２５４ｎmの透過率が７０%以上である紫外線透過ガラス。紫外線、特に深紫外光の透過率が高いガラスを提供する。

WO 2016/194780 A1

明　細　書

発明の名称 ： 紫外線透過ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、紫外領域の波長の光の透過率が高い紫外線透過ガラスに関する。

背景技術

[0002] 紫外線の発光光源として、低圧水銀ランプや高圧水銀ランプが従来から知られている。近年、小型で低コストの紫外線ＬＥＤ（紫外線発光ダイオード）が普及し、水殺菌装置、紫外線硬化型樹脂の硬化装置、紫外線センサー等の様々な用途の利用が増えている。

[0003] このような紫外線光源を備える装置に用いられるガラスとして、従来、紫外線を効率よく透過させる石英ガラスがある。しかしながら、石英ガラスは、製造コストが高いという問題がある。

他方、石英ガラス以外の紫外線を効率よく透過させるガラスとして、リン酸塩ガラスやホウケイ酸ガラスが知られている（例えば、特許文献１，２参照。）。

しかしながら、これらのガラスは、波長４００ｎｍ以下の光、特に波長２００～２８０ｎｍの光（以下、深紫外光ということがある。）の透過率が低く、改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６２－０２７３４６号公報

特許文献2：特開昭６０－０４６９４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、紫外線、特に深紫外光の透過率が高いガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ガラス組成を特定の範囲とすることで、深紫外光の透過率の高いガラスが得られることを見出した。

[0007] すなわち、本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、SiO_2を５５～８０％、B_2O_3を１２～２７％、R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）を合計で４～２０％、Al_2O_3を０～３．５％、Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で０～５％、ＺｎＯを０～５％、ZrO_2を０～１０％含有し、板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上であることを特徴とする。

[0008] また、本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、SiO_2を５５～８０％、B_2O_3を１２～２７％、R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）を合計で４～２０％、Al_2O_3を０～３．５％、Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で０～５％、ＺｎＯを０～５％、Ta_2O_5を０～５％含有し、板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上であることを特徴とする。

[0009] 本発明の紫外線透過ガラスは、Ta_2O_5を０．０１～２％含有することが好ましい。

[0010] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Al_2O_3を実質的に含有しないことが好ましい。

[0011] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択されるアルカリ土類金属を示す。）を実質的に含有しないことが好ましい。

[0012] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Fe_2O_3　０．００００５～０．０１％および／またはTiO_2　０．０００１～０．０２％をさらに含有しても

よい。

[0013] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Cr_2O_3、NiO、CuO、CeO_2、V_2O_5、WO_3、MoO_3、MnO_2、CoOのいずれも実質的に含有しないことが好ましい。

[0014] また、本発明の紫外線透過ガラスは、Clを実質的に含有しないことが好ましい。

[0015] また、本発明の紫外線透過ガラスは、波長２５０～１２００ｎｍの光の平均反射率において、表面の平均反射率が内部の平均反射率に比べて３％以上低いことが好ましい。

[0016] また、本発明の紫外線透過ガラスは、表面のSiO_2含有量が内部に比べて高く、かつ表面のB_2O_3含有量が内部に比べて低いことが好ましい。

[0017] また、本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線照射試験において、以下の式で求められる波長２５４ｎｍの透過率の劣化度が１０％以下であることが好ましい。

劣化度（％）＝［（Ｔ0－Ｔ1）／Ｔ0］×１００

（式中、Ｔ0は、両面を光学研磨した肉厚０．５ｍｍのガラス基板の波長２５４ｎｍにおける初期透過率であり、Ｔ1は、前記のガラス基板に波長２５４ｎｍの紫外線を５ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度で１００時間照射した後の、波長２５４ｎｍにおける透過率である。）

[0018] また、本発明の紫外線透過ガラスは、板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長３６５ｎｍの透過率が８０％以上であることが好ましい。

[0019] また、本発明の紫外線透過ガラスは、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数が３０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、紫外線、特に深紫外光の透過率の高いガラスを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]例５のガラスおよび例２のガラスにおいて、波長２５０ｍ～１２００ｎ

mの光のガラス表面の反射率（実測値）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0023] 本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、SiO_2を５５～８０％、B_2O_3を１２～２７％、R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）を合計で４～２０％、Al_2O_3を０～３．５％、Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で０～５％、ＺｎＯを０～５％、ZrO_2を０～１０％含有する。

[0024] また、本発明の紫外線透過ガラスは、酸化物基準のモル百分率表示で、SiO_2を５５～８０％、B_2O_3を１２～２７％、R_2Oを合計で４～２０％、Al_2O_3を０～３．５％、Ｒ´Ｏを合計で０～５％、ＺｎＯを０～５％、Ta_2O_5を０～５％含有する。

以下、本発明の紫外線透過ガラスを構成する各成分について説明する。なお、以下の各成分の説明において、「％」は、特に断りのない限り「モル％」を示す。

[0025] SiO_2は、ガラスの骨格を構成する成分であり必須である。５５％未満ではガラスとしての安定性が低下する、または耐候性が低下する。SiO_2の含有量は、好ましくは５５．５％以上であり、より好ましくは５６％以上である。SiO_2の含有量が８０％超では、ガラスの粘性が増大し、溶融性が著しく低下する。SiO_2の含有量は、好ましくは７７％以下、典型的には７５％以下である。

[0026] Al_2O_3は、ガラスの耐候性を向上させる成分である。Al_2O_3を含有する場合、３．５％超では、ガラスの粘性が高くなり、均質な溶融が困難になる。Al_2O_3の含有量は、好ましくは３．３％以下、典型的には３％以下である。最も好ましくはAl_2O_3を含有しない。

[0027] 本発明においては、Al_2O_3を実質的に含有しないことが良い理由を以下

に述べる。

ガラスにおける深紫外光の透過率は、ガラスの非架橋酸素量に依存し、非架橋酸素量が多いと深紫外光の透過率が低くなると考えられる。そして、Al_2O_3は、ガラスの非架橋酸素量を減らす成分であり、Al_2O_3を含有することで深紫外光の透過率の高いガラスが得られると従来は考えられていた。しかしながら、本発明者らは、Al_2O_3やその他のガラス組成条件を変えて試験をしたところ、従来の技術常識に反して、Al_2O_3の含有量を極力少なくする、好ましくは含有しないことで、深紫外光の透過率が高いガラスが得られるという、新たな知見を見出した。そのメカニズムは詳細にはわかっていないが、下記の理由が考えられる。

[0028] Al_2O_3は、ガラス中のアルカリ金属成分を伴ってガラスの網目構造を形成することで、結果的に非架橋酸素を減らすと言われている。しかしながら、ガラスはアモルファス状態であるため、ガラス構造のゆらぎが生じると考えられる。すなわち、Al_2O_3を増加させることで平均的に非架橋酸素量は減少する傾向にあるが、一方でアモルファス状態特有の構造のゆらぎにより、網目構造を形成しないＡｌ成分が修飾酸化物（構造欠陥）として存在する割合が増加する可能性も、否定できない。このような網目構造を形成しないＡｌ成分に起因する構造欠陥が、紫外域の光の吸収帯を形成し、紫外線透過能が低下すると考えられる。

なお、本発明において、特定の成分を実質的に含有しないとは、意図して添加しないという意味であり、原料等から不可避的に混入し、所期の特性に影響を与えない程度の含有を排除するものではない。

[0029] B_2O_3は、深紫外光の透過率を向上させる成分であり、必須である。１２％未満では深紫外光の透過率向上について有意な効果が得られないおそれがある。B_2O_3の含有量は、好ましくは１３％以上であり、典型的には１４％以上である。B_2O_3の含有量が２７％超では、揮散による脈理が発生し、歩留まりが低下するおそれがある。B_2O_3の含有量は、好ましくは２６％以下、典型的には２５％以下である。

[0030] R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）は、ガラスの溶融性を向上させる成分であり、必須である。ΣR_2O（ΣR_2Oは、Li_2O、Na_2OおよびK_2Oの含有量の合計をいう。）が４％未満では、溶融性が悪い。ΣR_2Oは好ましくは４．５％以上、典型的には５％以上である。ΣR_2Oが２０％超では、耐候性が低下する。ΣR_2Oは好ましくは１８％以下、典型的には１６％以下である。

[0031] Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）は、溶融性を向上させる成分であり、必須ではないが必要に応じて含有することができる。Ｒ´Ｏを含有する場合、ΣＲ´Ｏ（ΣＲ´Ｏは、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯの含有量の合計量をいう。）が５％超では、耐候性が低下する。ΣＲ´Ｏの含有量は、好ましくは４％以下、典型的には３％以下である。Ｒ´Ｏは、原料中に深紫外光の透過率低下の原因となるFe_2O_3やTiO_2を比較的多く含有することから、実質的に含有しないことが好ましい。

[0032] ＺｎＯは、ガラスの耐候性を向上させ、紫外線照射試験における劣化度を低減させる成分であり、必要に応じて含有することができる。ＺｎＯを含有する場合、その含有量が５％超では、ガラスの失透特性が悪化する。ＺｎＯの含有量は、好ましくは４．５％以下、典型的には４％以下である。

[0033] ZrO_2は、ガラスの耐候性を向上させ、紫外線照射試験における劣化度を低減させる成分であり、必須ではないが、必要に応じて含有することができる。ZrO_2を含有する場合、ZrO_2の含有量が１０％超では、ガラスの溶融性が悪化するおそれがある。ZrO_2の含有量は、好ましくは９％以下、典型的には８％以下である。

[0034] Ta_2O_5は、ガラスの耐候性を向上させ、紫外線照射試験における劣化度を低減させる、すなわちガラスの紫外線による着色を抑制する成分であり、必須ではないが、必要に応じて含有することができる。Ta_2O_5を含有する場合、その含有量が５％超では、溶融性が悪化するおそれがある。また、０．０１％未満ではガラスの紫外線による着色を抑制する効果が十分に得られ

ない。Ta_2O_5の含有量は、好ましくは０．０１％以上であり、より好ましくは０．０３％以上であり、特に好ましくは０．０５％以上である。また、Ta_2O_5を含有する場合、その含有量は、好ましくは３％以下であり、より好ましくは２％以下である。

[0035] ZrO_2やTa_2O_5のように、紫外線照射試験における劣化度を低減させる成分、すなわちガラスの紫外線による着色を抑制する成分として、SnO_2、Sb_2O_5、Ag_2O、Nb_2O_5を、紫外線による着色抑制効果が得られる範囲で、また所望の紫外光透過率が得られる範囲で含有することもできる。これらを含有する場合、いずれか１種でもよく、複数含有してもよい。

[0036] Fe_2O_3は、ガラス中に存在することで、深紫外光を吸収して透過率を低下させる成分である。しかしながら、ガラス原料や製造プロセスからの混入を完全に回避することは非常に難しい。よって、０．００００５～０．０１％の範囲で含有してもよい。Fe_2O_3の含有量が０．００００５％未満であると、精製された高コストのガラス原料を用いるなど、ガラス製造のためのコストが高くなるため、好ましくない。Fe_2O_3の含有量は、典型的には０．０００１％以上である。Fe_2O_3の含有量が０．０１％超であると、深紫外光の透過率が低くなりすぎて好ましくない。Fe_2O_3の含有量は、好ましくは０．００６５％以下、典型的には０．００５％以下である。

[0037] TiO_2は、Fe_2O_3と同様に、ガラス中に存在することで、深紫外光を吸収して透過率を低下させる成分である。しかしながら、ガラス原料や製造プロセスからの混入を完全に回避することは非常に難しい。よって、０．０００１～０．０２％の範囲で含有してもよい。TiO_2の含有量が０．０００１％未満であると、精製された高コストのガラス原料を用いるなど、ガラス製造のためのコストが高くなるため好ましくない。TiO_2の含有量は、典型的には０．０００３％以上である。TiO_2の含有量が０．０２％超であると、深紫外光の透過率が低くなりすぎて好ましくない。TiO_2の含有量は、好ましくは０．０１５％以下、典型的には０．０１％以下である。

[0038] Cr_2O_3、NiO、CuO、CeO_2、V_2O_5、WO_3、MoO_3、MnO_2

およびＣｏＯは、いずれもガラス中に存在することで、深紫外光を吸収して透過率を低下させる成分である。よって、これらの成分は、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。

[0039] ＣｌＩは、後述する紫外線照射試験の波長３６５ｎｍにおける劣化度を、特に増大させるおそれがあるため、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。

[0040] 本発明のガラスは、その他に、清澄を目的として、フッ素成分やSO_3を含有してもよい。

[0041] 本発明の紫外線透過ガラスは、板厚０．５ｍｍの分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上のものである。深紫外光を活用する装置にこのような光学特性を備える紫外線透過ガラスを用いることで、装置を効率良く運用することができる。板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％未満であると、装置を効率良く運用することができず、好ましくない。波長２５４ｎｍの透過率は、好ましくは７２％以上であり、より好ましくは７５％以上であり、特に好ましくは８０％以上である。

[0042] 本発明の紫外線透過ガラスは、板厚０．５ｍｍの分光透過率において、波長３６５ｎｍの透過率が８０％以上であってもよい。このような光学特性を備える紫外線透過ガラスを、波長３６５ｎｍの紫外光を活用する装置に用いることで、装置を効率良く運用することができる。板厚０．５ｍｍの分光透過率において、波長３６５ｎｍの透過率が８０％未満であると、装置を効率良く運用することができず、好ましくない。波長３６５ｎｍの透過率は、好ましくは８２％以上であり、より好ましくは８５％以上であり、特に好ましくは９０％以上である。

[0043] 本発明の紫外線透過ガラスは、波長２５０～１２００ｎｍの光の平均反射率において、表面の平均反射率が内部の平均反射率と比べて３％以上低いことが好ましい。ガラス組成において、Al_2O_3含有量が少ないと、ガラスを研磨加工や洗浄することでガラス表面が改質され、ガラス内部の屈折率と比

較してガラス表面の屈折率が低くなる傾向がある。これにより、ガラス内部（ガラスが改質されていない箇所）の反射率と比較し、ガラス表面の反射率が低くなり、結果として、波長２５０～１２００ｎｍの光の透過率が向上する。ガラス表面の平均反射率とガラス内部の平均反射率との差が３％未満であると、前述の効果が期待できない。

[0044] 本発明の紫外線透過ガラスは、ガラス内部に比べてガラス表面のSiO_2含有量が高く、ガラス内部に比べてガラス表面のB_2O_3含有量が低いことが好ましい。SiO_2の屈折率は、他のガラス成分と比較して低い。そのため、ガラス内部に比べてガラス表面のSiO_2含有量を高くすることで、ガラス内部の屈折率と比較して、ガラス表面の屈折率を低くすることができる。また、B_2O_3は、ガラス中でリング構造を形成し、クラスターとして存在するものがあるため、ガラス表面から脱離し易く、ガラス表面のSiO_2含有量を高くすることに寄与する。このようなガラスにより、波長２５０～１２００ｎｍの光の平均反射率において、ガラス表面の平均反射率がガラス内部の平均反射率と比べて３％以上低い紫外線透過ガラスを得ることができる。なお、ガラス内部とは、光が透過する方向のガラスの中心部をいう。

[0045] 本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線ソラリゼーション（紫外線の暴露に起因するガラスの着色）が抑制されたものであることが好ましい。具体的には、以下の紫外線照射試験において、波長２５４ｎｍの透過率の劣化度が１０％以下であることが好ましい。

紫外線照射試験においては、ガラスサンプルを一辺３０ｍｍ角の板状にカットし、厚さが０．５ｍｍとなるよう両面光学研磨加工した試料を、理化学用高圧水銀ランプを用いて、波長２５４nmにおける紫外線照射強度が約５ｍＷ／ｃｍ^{2}の条件で１００時間紫外線を照射する。そして、波長２５４ｎｍにおける透過率（Ｔ1）を測定し、紫外線照射前の波長２５４ｎｍにおける初期透過率（Ｔ0）からの低下率として、以下の式で劣化度が求められる。

劣化度(％)＝［（Ｔ0－Ｔ1）／Ｔ0］×１００

[0046] また、本発明の紫外線透過ガラスは、前述の紫外線照射試験と同様の条件

で紫外線照射をした場合の、波長３６５ｎｍの透過率の劣化度が、１０％以下であることが好ましい。なお、波長３６５ｎｍの透過率の劣化度は、以下の式で求められる値である。

劣化度(％)＝［（Ｔ2－Ｔ3）／Ｔ2］×１００

ここで、Ｔ3は、理化学用高圧水銀ランプを用いて、波長２５４ｎｍにおける紫外線照射強度が約５ｍＷ／ｃｍ^{2}の条件で１００時間紫外線を照射した後の、波長３６５ｎｍにおける透過率であり、Ｔ2は、前記紫外線照射前の波長３６５ｎｍにおける初期透過率である。

[0047] 本発明の紫外線透過ガラスは、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数が３０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であることが好ましい。紫外線透過ガラスを、例えば紫外線光源装置に用いる場合、光源を気密封止するため、パッケージ材に紫外線透過ガラスを貼り付ける。紫外線光源は発光に伴い温度が上昇するため、紫外線透過ガラスとパッケージ材との熱膨張係数の差が大きいと、剥離や破損が生じ、気密状態を維持できないおそれがある。パッケージ材は、耐熱性を考慮して、ガラス、結晶化ガラス、セラミックス、アルミナ等の材質からなるものが用いられており、これらのパッケージ材と紫外線透過ガラスとの熱膨張係数の差を小さくするため、紫外線透過ガラスは、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数が３０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であることが好ましい。紫外線透過ガラスの平均熱膨張係数が前述の範囲外である場合、パッケージ材との熱膨張係数の差が大きくなり、紫外線光源装置の使用に際して前述の懸念がある。

[0048] また、紫外線透過ガラスと、当該紫外線透過ガラスと接合する部材との、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数の差は、２０×１０$^{-7}$／℃以下であることが好ましく、１０×１０$^{-7}$／℃以下であることがより好ましく、５×１０$^{-7}$／℃以下であることが最も好ましい。

なお、本発明において、熱膨張係数は示差膨張計を用いて測定した。昇温速度１０℃／分で加熱し、０～３００℃での平均線膨張係数を算出した。

[0049] 本発明の紫外線透過ガラスは、蛍光性（蛍光発光性）を実質的に有しない

ことが好ましい。なお、蛍光性を実質的に有しないガラスとは、以下で説明する蛍光強度（任意単位）が３．５×１０^{2}を超えないガラスであることをいう。すなわち、全く蛍光が発せられないガラスが最も好ましいが、全く蛍光が発せられないガラスを製造することは、現実には不可能である。そのため、僅かに蛍光が発せられるが、その蛍光強度（波長６００ｎｍ～８００ｎｍにおける蛍光強度の最大値（任意単位））が３．５×１０^{2}を超えない、蛍光強度が非常に低いガラスを、蛍光性を実質的に有しないガラスという。

[0050] 本発明において、ガラスの蛍光強度は、以下の装置を用いて測定する。幅４０ｍｍ、高さ４０ｍｍ、厚み０．５ｍｍのガラス板（試料）に対して、顕微ラマン分光計を用い、波長５３２ｎｍの励起光を照射し、試料から発生した蛍光を、励起光の反射や散乱光を除去する光学フィルタを介して分光器（日本分光社製、ＦＰ－８５００）により受光することで、微弱な蛍光を測定評価することができる。そして、得られた蛍光データを評価することで蛍光強度を得る。ここで、試料から発生する蛍光は、波長５３２ｎｍの励起光がガラス表面から侵入する深さ約２０μｍまでの領域において発生するものである。なお、分光器は、試料を透過した励起光を直接受光しないように、励起光と直交する方向に配置される。

[0051] 本発明の紫外線透過ガラスは、前記した蛍光強度（波長６００ｎｍ～８００ｎｍにおける蛍光強度の最大値、任意単位）が３．５×１０^{2}以下であることが好ましい。このようなガラスとすることで、例えば、細胞観察での可視光を励起光とした蛍光測定において、ガラスからの発光が少なく、バックグランド光等のノイズが抑制される。そのため、細胞の蛍光発光が微弱な場合であっても、バンドパスフィルタ等を用いることなく、観察が可能となる。紫外線透過ガラスの蛍光強度は、３×１０^{2}以下であることがより好ましく、２×１０^{2}以下であることがさらに好ましい。

[0052] 次に、本発明の紫外光透過ガラスの製造方法について説明する。

まず、所望の組成の各成分を構成するためのガラス原料を準備する。本発明で用いるガラス原料は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、フ

ッ化物、塩化物など、いずれの形態の化合物も用いることができる。

[0053] 次いで、これらの原料を、所望の組成を有するガラスとなるように調合し、溶融槽に投入する。溶融槽は、白金族金属、白金族金属の合金、耐火物から選択される材料の容器である。本発明において、白金族金属とその合金の容器とは、白金（Ｐｔ）、イリジウム（Ｉｒ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、およびそれらの合金からなる群から選択される金属または合金からなる容器であり、高温溶融に耐用できるものである。

[0054] 前記溶融槽で溶解されたガラスを、下流側に配置された脱泡槽や撹拌槽で泡と脈理の除去を行うことで、ガラス欠点の少ない、均質化された高品質のガラスを得ることができる。上述のガラスは、ノズル等を介して流出させ、金型に鋳込成型を行ったり、ロールアウトし、板状に引き出して所定の形状に成形する。徐冷したガラスに、スライス、研磨加工等を施し、所定の形状のガラスが得られる。

[0055] 本発明の紫外線透過ガラスは、紫外線光源を用いる装置（例えば、ＵＶ－ＬＥＤ、ＵＶレーザー等）、ＵＶ剥離を前提とした半導体ウエハ製造用のサポート基板、および発光管等に好適に用いることができる。前記装置としては、例えば、紫外線硬化型樹脂組成物の硬化装置や紫外線センサーの光源カバーガラス、水殺菌装置などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の紫外線透過ガラスは、板状に限らず、管状や成形体など、用途に応じて適宜の形状で用いることができる。

[0056] 例えば、ＵＶ－ＬＥＤデバイスは、光源となるＵＶ－ＬＥＤチップが、樹脂や金属、セラミックス等の基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電気的に接続されている。そして、光出射側窓材として、ＵＶ透過性のある透明材料が用いられ、光出射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。ＵＶ－ＬＥＤデバイスは、ＵＶ発光とともに発熱も同時に起こしており、基材と透明材料との熱膨張係数に大きな差異がある場合、基材と透明材料との接合部分で割れやクラックが発生してしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材との熱膨張係数の差異を改善することができ、かつ良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないＵＶ－ＬＥＤデバイスを提供することができる。

[0057] 例えば、ＵＶセンサーは、ＵＶ波長に感度のある光センサーチップが、樹脂や金属、セラミックス等の基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電気的に接続されている。そして、光入射側窓材として、ＵＶ透過性のある透明材料が用いられ、光入射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。ここで、基材と透明材料との熱膨張係数に大きな差異があると、各部材に割れやクラック発生を引き起こしてしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材との熱膨張係数の差異を改善することができ、良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないＵＶセンサーを提供することができる。

[0058] 例えば、ＵＶレーザデバイスは、光源となるＵＶレーザが、金属やＡＩＮ等のセラミックスなどの基材で構成されたパッケージの、凹部あるいは平面上に設置され、電気的に接続されている。そして、光出射側窓材として、ＵＶ透過性のある透明材料が用いられ、光出射側窓材と基材とは、気密に封止された構造になっている。ＵＶレーザデバイスでは、ＵＶ発光と同時に発熱も起きており、基材と透明材料との熱膨張係数に大きな差異があると、基材と透明材料との接合部分で割れやクラックが発生してしまい、製品信頼性を著しく低下させてしまう。

しかし、透明材料として、本発明の熱膨張係数が制御された紫外線高透過ガラスを用いることで、基材との熱膨張係数の差異を改善することができ、良好な耐候性も有していることから、長期間使用しても可視域の透過率を低

下させることがなく、製品の割れやクラック発生も少ないＵＶレーザデバイスを提供することができる。

[0059] 例えば、水殺菌には、ＵＶ－ＬＥＤがライン状に配列された基板を、ＵＶ透過性があるガラス管の中に封入した光源が用いられる。ここで、ガラス管として本発明のガラスを管成形したものを用いることで、深紫外光の透過率が高く、殺菌性の高い管状ＵＶ－ＬＥＤ光源を提供することができる。

なお、水殺菌に使用される光源は、水中に浸漬された状態または水に触れる状態で使用されるため、光源から発せられる熱によって加熱される管の内表面と、水に接する管の外表面との温度差が大きくなることがある。そのため、ヒートショックによるガラス管の破損を防止する観点から、管を構成するガラスは熱膨張係数が低いことが望ましく、本発明のガラスはこの点でも好適である。

本発明のガラスをこの用途に用いる場合、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数が７０×１０$^{-7}$／℃以下であることが好ましく、６０×１０$^{-7}$／℃以下であることがより好ましく、５０×１０$^{-7}$／℃以下であることがさらに好ましい。

[0060] また、水殺菌には、ＵＶ－ＬＥＤがライン状に配列されたＵＶ－ＬＥＤアレイを、複数のガラス板の間に取り付けた光源が用いられる。ここで、ガラス板として本発明のガラスを板成形したものを用いることで、深紫外光の透過率が高く、殺菌性の高い板状ＵＶ－ＬＥＤアレイを提供することができる。

[0061] 例えば、紫外光の発光管には、ガラス管中に紫外線光源を取り付けたものが用いられる。ここで、ガラス管として本発明のガラスを管成形したものを用いることで、深紫外光の透過率が高い発光管を提供することができる。

[0062] 例えば、半導体ウエハの製造工程では、シリコン（Ｓｉ）のバックグラインド用途などにサポート基板が利用されている。サポート基板を用いてシリコン基板をより薄膜化することで、携帯電話やデジタルＡＶ機器およびＩＣカード等において、チップの小型化および薄型化の要求に貢献している。現

状、半導体ウエハのバックグラインド用途などに用いられるサポート基板には、再生Ｓｉ基板が多く採用されているが、バックグラインド後の剥離方法が熱処理や物理処理に限定されるため、処理時間が長くなり、歩留まりも悪いなどの課題を抱えている。

[0063] 本発明の熱膨張係数を制御できるＵＶ高透過ガラスをサポート基板として用いることで、前記課題を解決できる。すなわち、熱膨張係数をシリコンと合わせたガラス基板を、サポート基板として用い、紫外線硬化樹脂（紫外吸収性の構造を有する化合物）等によりシリコン基板と貼り合わせてから、バックグラインド加工をする。そして、バックグラインド後は、高強度の紫外線に暴露して、前記紫外線硬化樹脂の接着性を低下させることで、サポート基板の容易かつ迅速な剥離が可能になる。さらに、処理時間も短くなり、歩留まり向上にも貢献できる。

[0064] さらに、本発明の紫外線透過ガラスは、細胞培養容器や、細胞を観察、測定するための部材（生体分析用器具）に好適に用いることができる。細胞培養分野において、細胞を観察する手法として、蛍光タンパク質を所望の細胞に発現させたり、蛍光色素を導入して、その蛍光を観察する手法が用いられている。本発明の紫外線透過ガラスは、ガラス自体の発する蛍光が小さいため、容器や部材として用いる場合に発する蛍光が小さく、細胞から発せられる微弱な蛍光を高い精度で測定することができる。このような容器や部材としては、カバーガラス、スライドガラス、細胞培養用ディッシュ、ウエルプレート、マイクロプレート、細胞培養容器、分析チップ（バイオチップ、マイクロ化学チップ）、マイクロ流路デバイス等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

実施例

[0065] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。例１～例２２および例２４～例４１は本発明の実施例であり、例２３は比較例である。各例に用いる試料は、次のようにして作成した。

[0066] まず、表１～表４に記載のガラス組成となるようにガラス原料を調合し、

このガラス原料調合物を、白金坩堝を用いてモリブデンシリサイドを発熱体とした電気炉で、１３００～１６５０℃の温度で５時間溶融・撹拌・清澄を行った。この溶融物を鋳鉄の金型に鋳込み成形し、徐冷を行い、８００ｇのガラス試料（ガラスブロック）を得た。また、このガラスブロックにスライス、研磨加工等を行い、所定形状（２５ｍｍ×２５ｍｍ×０．５ｍｍ）のガラス板を得た。

[0067] 得られたガラスブロックおよびガラス板について、板厚０．５ｍｍにおける波長２５４ｎｍの光の透過率、板厚０．５ｍｍにおける波長３６５ｎｍの光の透過率、紫外線照射試験における波長２５４ｎｍ、波長３６５ｎｍの透過率の劣化度、０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数の各測定を行った。これらの結果を、表１～表４の下欄に示す。なお、測定結果が「－」となっているものは、未測定であることを示す。

[0068]

[表1]

ガラス組成(mol%)	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
SiO_2	73.00	70.50	71.94	71.94	71.72	69.90	70.29	70.50	69.12	69.12	66.50	64.08
Al_2O_3	1.50	1.70	1.73	1.73	0.00	1.73	1.69	0.00	1.67	1.67	1.70	1.55
Fe_2O_3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
TiO_2	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005
Li_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na_2O	5.50	7.60	7.76	5.71	7.73	7.76	7.58	9.30	7.45	7.45	11.60	12.23
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B_2O_3	19.50	20.00	18.37	20.41	20.35	20.41	19.94	20.00	19.61	19.61	20.00	21.94
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO_3	0.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射前	77.33	75.04	72.67	76.00	87.40	77.62	76.9	86.6	71.2	76.9	76.2	76.5
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射後	78.38	74.21	72.80	75.75	82.57	77.54	76.4	81.9	71.0	75.6	73.9	71.9
波長254nmの 劣化度[%]	−1.35	1.10	−0.18	0.33	5.53	0.10	0.65	5.49	0.31	1.67	2.95	5.95
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射前	93.69	91.78	91.54	92.30	94.43	91.68	92.14	91.4	91.3	91.2	91.0	91.9
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射後	86.87	89.28	89.29	91.33	92.65	90.11	83.30	88.5	89.0	89.0	87.0	86.8
波長365nmの 劣化度[%]	7.29	2.72	2.47	1.05	1.89	1.72	9.60	3.20	2.57	2.47	4.42	5.55
0～300℃の 平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}$/℃]	40.3	48.2	49.6	42.5	46.9	49.0	−	−	49.1	50.3	62.9	64.7

[0069]

[表2]

ガラス組成(mol%)	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23
SiO_2	70.29	69.12	65.08	70.63	72.64	66.63	66.63	69.12	64.76	64.43	69.12
Al_2O_3	0.00	1.67	0.00	1.70	1.71	0.70	0.20	1.67	0.00	0.00	3.63
Fe_2O_3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
TiO_2	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0006	0.0004
Li_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na_2O	7.58	7.45	12.43	7.61	1.42	11.62	11.62	7.45	12.36	12.30	7.45
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	5.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B_2O_3	19.94	19.61	22.29	20.04	17.02	20.04	20.04	19.61	22.17	22.06	19.61
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00	0.00
ZrO_2	1.99	1.96	0.00	0.00	0.00	1.00	1.50	0.00	0.51	1.01	0.00
SnO_2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO_3	0.20	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.20	0.20	0.20
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射前	82.6	74.6	80.15	75.5	77.8	79.4	81.7	76.6	82.5	82.15	68.37
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射後	81.4	74.3	75.40	76.2	76.2	75.4	77.6	75.0	77.8	77.96	-
波長254nmの 劣化度[%]	1.47	0.48	5.92	-0.91	2.06	5.03	4.97	2.02	5.77	5.10	-
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射前	92.7	91.9	91.65	92.2	91.8	91.8	91.1	92.45	91.25	91.36	-
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射後	91.3	91.1	86.33	90.5	89.6	86.9	87.1	91.20	87.45	87.22	-
波長365nmの 劣化度[%]	1.50	0.88	5.80	1.93	2.47	5.38	4.42	1.36	4.16	4.53	-
0～300℃の 平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}$/℃]	44.5	46.9	62.8	-	52.2	62.1	61.4	47.5	62.0	61.0	-

[0070]

[表3]

ガラス組成 (mol%)	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31	例32
SiO_2	64.65	64.00	66.67	63.43	63.17	61.59	63.40	62.81	62.19
Al_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe_2O_3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ti_2O	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
Li_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	0.48	0.00	0.00	0.00
Na_2O	11.99	11.87	12.37	12.11	12.06	11.76	12.10	11.99	11.87
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.57	0.24	1.07	0.12	0.56	0.56
B_2O_3	22.14	21.92	18.67	21.72	21.63	21.09	21.71	21.51	21.30
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00
ZrO_2	0.00	2.00	2.08	1.96	1.96	3.81	0.49	2.93	3.88
Ta_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO_2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO_3	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射前	83.72	78.12	79.82	84.44	83.13	83.06	85.33	82.04	81.86
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射後	78.26	73.51	76.43	80.96	80.11	80.27	81.93	80.29	80.30
波長254nmの劣化度[%]	6.51	5.90	4.25	4.11	3.64	3.35	3.98	2.13	1.90
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射前	91.73	90.94	91.08	91.29	90.91	90.72	91.36	91.18	90.66
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射後	88.68	88.22	87.73	88.27	88.16	88.18	88.96	89.04	89.03
波長365nmの劣化度[%]	3.33	2.99	3.68	3.31	3.02	2.80	2.63	2.34	1.79
0～300℃の平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}$/℃]	64.4	62.3	64.2	67.8	68.0	68.8	67.5	67.2	66.2

[0071]

[表4]

ガラス組成 (mol%)	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40	例41
SiO_2	61.59	60.99	61.29	61.59	59.54	61.29	62.88	65.01	73.64
Al_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.71
Fe_2O_3	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ti_2O	0.0006	0.0004	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006
Li_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	1.78
Na_2O	11.76	11.64	11.22	10.79	10.43	11.70	10.36	12.41	0.42
K_2O	0.55	0.55	0.55	0.55	0.53	1.06	0.53	0.00	5.42
B_2O_3	21.09	20.89	20.99	21.09	20.39	20.99	20.25	22.26	17.02
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO_2	4.82	5.73	5.76	5.79	8.92	3.79	5.56	0.00	0.00
Ta_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.23	0.10	0.00
SnO_2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO_3	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.00
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射前	82.29	82.40	82.86	82.61	81.25	76.29	79.45	81.41	83.15
透過率[%] (@波長254nm) 紫外線照射後	80.89	81.23	81.52	81.62	80.71	76.71	79.27	80.67	81.08
波長254nmの 劣化度[%]	1.71	1.41	1.62	1.20	0.67	-0.56	0.23	0.91	2.49
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射前	90.83	91.05	91.06	91.05	90.67	91.13	91.03	91.41	91.74
透過率[%] (@波長365nm) 紫外線照射後	89.22	89.32	89.03	89.37	89.82	90.45	90.85	90.69	90.77
波長365nmの 劣化度[%]	1.78	1.90	2.23	1.84	0.94	0.75	0.20	0.79	1.06
0～300℃の 平均熱膨張係数 [$\times 10^{-7}$/℃]	65.6	64.8	63.2	61.9	59.6	67.2	60.1	62.8	51.3

[0072] ガラスの透過率は、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：Ｖ－５７０）により測定した。

[0073] 紫外線照射試験における透過率の劣化度は、厚さが０．５ｍｍとなるように両面光学研磨加工した所定形状（２５ｍｍ×２５ｍｍ×０．５ｍｍ）のガラスについて、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製、型番：Ｖ－５７０）により、波長２５４ｎｍおよび波長３６５ｎｍの光の透過率を測定した。次に、理化学用高圧水銀ランプ（東芝社製、型番：Ｈ－４００Ｐ）を用いて、波長２５４ｎｍにおける紫外線照射強度が約５ｍＷ／ｃｍ^{2}の条件で１００時間紫外線を照射した後、再度前記ガラスの透過率を測定した。そして、紫外線照射前後の波長２５４ｎｍおよび波長３６５ｎｍにおける透過率の変化を比較した。

なお、それぞれの波長における劣化度（％）（＝［（紫外線照射前の透過率－紫外線照射後の透過率）／紫外線照射前の透過率］×１００）が、１０％以上の場合を、「変化あり」、１０％未満の場合を「変化なし」とした。実施例である例１～例２２および例２４～例４１のガラスは、いずれも紫外線照射前後の透過率の変化が少なかった。

[0074] 熱膨張係数は、０℃と３００℃におけるガラスの伸びの差を測定し、これらの長さの変化量から０～３００℃での平均線膨張係数を算出した。

具体的な測定方法は以下のとおりである。測定対象のガラスを円形断面のガラス棒（長さ：１００ｍｍ、外径：４～６ｍｍ）に加工する。次いで、ガラスを石英製のホルダに保持し、０℃で３０分間保持した後、マイクロゲージで長さを測定する。次いで、３００℃の電気炉にガラスを入れ、３０分間保持した後、マイクロゲージで長さを測定する。測定したガラスの０℃と３００℃との伸びの差から熱膨張係数を算出する。なお、白金製の棒（長さ：１００ｍｍ、外径：４．５ｍｍ、熱膨張係数：９２．６×１０$^{-7}$／℃）についても同様に、０℃と３００℃の伸びの差を用いた熱膨張係数の測定を行い、白金製の棒の熱膨張係数が９２．６×１０$^{-7}$／℃からずれていた場合、ずれた量を用いてガラスの熱膨張係数の測定結果に対して補正を行う。

[0075] 例１～例２２および例２４～例４１の各ガラスは、板厚０．５ｍｍにおける波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上で、かつ板厚０．５ｍｍにおける波

長３６５ｎｍの透過率が８０％以上であり、高い紫外線透過率を有することがわかる。一方、例２３のガラスは、板厚０．５ｍｍにおける波長２５４ｎｍの透過率が７０％未満と、紫外線透過率が低かった。

[0076] 次に、実施例のガラスについて、波長２５０～１２００ｎｍの光に対するガラス内部の平均反射率とガラス表面の平均反射率とを比較した。

具体的には、例２および例５のガラスについて、ガラス表面の組成を蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ装置（リガク社製、装置名：ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ２））により分析した。次いで、ガラスを中心で割断し、板厚方向中心部（内部）の組成を湿式分析法により分析した。ガラス表面および内部における組成の分析結果を、表５に示す。また、ガラス内部の屈折率を測定し、それから計算される反射率を求めた。また、例５のガラスの各波長における実測の反射率を求めた。それらの結果を表６に示す。

なお、表６において、ｎｄはｄ線（波長５８７．６ｎｍ）の屈折率、ｎＣはＣ線（波長６５６．３ｎｍ）の屈折率、ｎＦはＦ線（波長４８６．１ｎｍ）の屈折率をそれぞれ示す。

[0077] [表5]

wt%	例5		例2	
	ガラス内部	ガラス表面	ガラス内部	ガラス表面
SiO_2	70.2	83.4	67.4	65.8
Al_2O_3	0	0	2.76	2.98
Fe_2O_3	3ppm	0.007	0.003	0.009
Na_2O	7.78	6.95	7.49	8.44
B_2O_3	22.1	9.6	22.1	22.7
SO_3	30ppm	0.01	0.25	0.009

[0078]

[表6]

屈折率		波長 (nm)	①反射率(%) 両面屈折率からの計算値	②反射率(%) 両面実測値	反射率の差(%) (①-②)
nd	1.4839	587.6	7.59	3.62	3.97
nC	1.4816	656.3	7.53	3.73	3.80
nF	1.4890	486.1	7.72	3.97	3.75

[0079] 表６に示すように、例５のガラスでは、ガラス内部の屈折率から計算される反射率に比べて、実測値で示されるガラス表面の反射率が低い。そのため、表１に示すように、波長２５４ｎｍの透過率が８５％超と非常に高い。これは、表５に示すように、SiO_2含有量がガラス内部に比べてガラス表面が高く、B_2O_3含有量がガラス内部に比べてガラス表面が低いため、ガラス表面が低屈折率層となり、波長２５０ｍ～１２００ｎｍの光の平均反射率が低くなったと考えられる。例５のガラスおよび例２のガラスの波長２５０ｍ～１２００ｎｍの光のガラス表面の反射率（実測値）を、図１に示す。例２のガラスは、ガラス表面が低屈折率層となっていないため、例５のガラスと比較して反射率が高い。なお、例８のガラスも波長２５４ｎｍの透過率が８５％超と非常に高く、例５のガラスと同様に、ガラス表面が低屈折率層となっていると考えられる。

[0080] 次に、実施例のガラスについて、温度変化が生じた場合にも、ガラスと接合部材との接着状態が維持できるか否かを確認した。表７に示すように、実施例および比較例の各ガラスを、所定の熱膨張係数（０～３００℃の温度範囲における平均線膨張係数）を備える接合部材とガラスフリットを用いて接着した。次いで、ガラスと接合部材とが接着された状態で５００℃の電気炉に投入し、３０分間加熱した後、電気炉から取り出し常温雰囲気にて急冷した。そして、ガラスと接合部材との接着状態を調べ、ガラスの割れの有無を確認した。ガラスに割れが発生したものは「×」、割れが発生していないものは「○」とした。

[0081]

[表7]

	実施例	実施例	比較例	比較例
ガラスの種類	例15のガラス	例15のガラス	石英ガラス	ソーダライムガラス
ガラスの0～300℃の温度範囲の平均熱膨張係数[×10^{-7}/℃]	62.8	62.8	5	85
接合部材の種類	ホウケイ酸ガラス	LTCC	LTCC	ホウケイ酸ガラス
接合部材の0～300℃の温度範囲の平均熱膨張係数[×10^{-7}/℃]	63	60	60	48
ガラスと接合部材との平均熱膨張係数の差[×10^{-7}/℃]	0.2	2.8	55	37
ガラスの割れの有無	○	○	×	×

※LTCC：Low Temperature Co-fired Ceramics

[0082] 表７に示すように、ガラスと接合部材との平均熱膨張係数の差異が大きいと、両者に温度変化が生じた際に、ガラスに割れが発生した。これに対して、ガラスの平均熱膨張係数が３０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃の範囲内であって、かつガラスと接合部材との平均熱膨張係数の差が２０×１０$^{-7}$／℃以下である場合には、両者に温度変化が生じた際に、ガラスに割れが発生しなかった。

[0083] 次に、実施例（例１５、例２９、例４１）および比較例のガラスについて、蛍光特性を測定し評価した。比較例としては、Ｓｃｈｏｔｔ社製のＤ２６３Ｍ（商品名）を用いた。

[0084] 測定は以下のように行った。すなわち、顕微ラマン分光計を用い、波長５３２ｎｍの励起光を試料に照射し、試料から発生した蛍光を、励起光の反射や散乱光を除去する光学フィルタを介して分光器により受光した。そして、蛍光強度と波長との関係を測定した。なお、分光器は、試料を透過した励起光を直接受光しないように、励起光と直交する方向に配置した。各ガラスの蛍光強度と波長の測定データより、波長６００～８００ｎｍにおける蛍光強度の最大値を蛍光特性の指標とした。蛍光特性の評価結果を、波長６００～

８００ｎｍにおいて蛍光強度が最大値を示す波長とともに、表８に示す。

[0085] [表8]

	例15	例29	例41	比較例(D263M)
蛍光強度(a.u.)	1.2×10^2	1.2×10^2	1.0×10^2	4.0×10^2
波長	685nm	685nm	660nm	720nm

[0086] 表８から、実施例の紫外線透過ガラスは、比較例のガラス（Ｄ２６３Ｍ）と比べて蛍光性が低いことがわかる。したがって、本発明の紫外線透過ガラスは、蛍光測定に供する細胞培養容器や細胞を観察、測定するための部材（生体分析用器具）に、好適に用いることができる。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、紫外線、特に深紫外光の透過率の高いガラスを得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を５５～８０％、

B_2O_3を１２～２７％、

R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）を合計で４～２０％、

Al_2O_3を０～３．５％、

Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で０～５％、

ＺｎＯを０～５％、

ZrO_2を０～１０％含有し、

板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上であることを特徴とする紫外線透過ガラス。

[請求項2] 酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2を５５～８０％、

B_2O_3を１２～２７％、

R_2O（Rは、Ｌｉ、Ｎａ、およびＫからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ金属を示す。）を合計で４～２０％、

Al_2O_3を０～３．５％、

Ｒ´Ｏ（Ｒ´は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、およびＢａからなる群より選択される少なくとも１種のアルカリ土類金属を示す。）を合計で０～５％、

ＺｎＯを０～５％、

Ta_2O_5を０～５％含有し、

板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長２５４ｎｍの透過率が７０％以上であることを特徴とする紫外線透過ガラス。

[請求項3] Ta_2O_5を０．０１～２％含有することを特徴とする、請求項１

または２に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項4] Al_2O_3を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項１ないし３のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項5] R´O（R´は、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択されるアルカリ土類金属を示す。）を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項１ないし４のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項6] Fe_2O_3 ０．００００５～０．０１％および／またはTiO_2 ０．０００１～０．０２％をさらに含有することを特徴とする、請求項１ないし５のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項7] Cr_2O_3、NiO、CuO、CeO_2、V_2O_5、WO_3、MoO_3、MnO_2、CoOのいずれも実質的に含有しないことを特徴とする、請求項１ないし６のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項8] Clを実質的に含有しないことを特徴とする、請求項１ないし７のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項9] 波長２５０～１２００ｎｍの光の平均反射率において、表面の平均反射率が内部の平均反射率に比べて３％以上低いことを特徴とする、請求項１ないし８のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項10] 表面のSiO_2含有量が内部に比べて高く、かつ表面のB_2O_3含有量が内部に比べて低いことを特徴とする、請求項１ないし９のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項11] 紫外線照射試験において、以下の式で求められる、波長２５４ｎｍの透過率の劣化度が１０％以下であることを特徴とする、請求項１ないし１０のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

劣化度（％）＝［（T0－T1）／T0］×１００

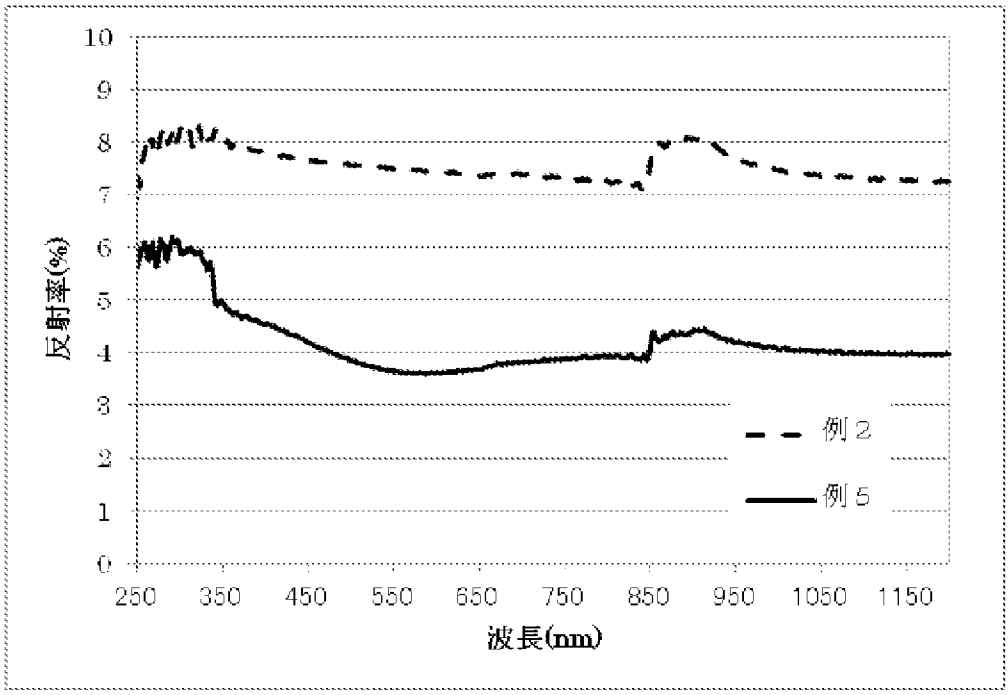
（式中、T0は、両面を光学研磨した肉厚０．５ｍｍのガラス基板の波長２５４ｎｍにおける初期透過率であり、T1は、前記のガラス基板に波長２５４ｎｍの紫外線を５ｍW／ｃｍ^{2}の強度で１００時間照

射した後の、波長２５４ｎｍにおける透過率である。）

[請求項12] 板厚０．５ｍｍにおける分光透過率において、波長３６５ｎｍの透過率が８０％以上であることを特徴とする、請求項１ないし１１のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[請求項13] ０～３００℃の温度範囲の平均熱膨張係数が、３０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であることを特徴とする、請求項１ないし１２のいずれか１項に記載の紫外線透過ガラス。

[図1]


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
反射率(%)
250
350
450
550
650
750
850
950
1050
1150
波長(nm)
例２
例５

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C3/089(2006.01)i, *C03C3/091*(2006.01)i, *C03C3/093*(2006.01)i, *C03C3/097*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C3/089, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-77144 A (Hoya Glass Works, Ltd.), 01 May 1985 (01.05.1985), page 2, upper left column, line 9 to page 3, lower left column, line 4; examples; fig. 1, 2 (Family: none)	1,2,4-13 3
X Y	JP 45-17795 B1 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 18 June 1970 (18.06.1970), page 3, left column, lines 11 to 19; page 4, left column, line 8 to right column, line 8; fig. 3 (Family: none)	1,2,4-13 3

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 August 2016 (17.08.16)	30 August 2016 (30.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 30-3939 B1 (Matsushita Electronics Corp.), 09 June 1955 (09.06.1955), page 1, left column, line 14 to right column, line 21 (Family: none)	1,2,6-8, 11-13 3 4,5,9,10
Y	JP 2006-89342 A (Asahi Techno Glass Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraph [0042] (Family: none)	3
A	JP 2002-114536 A (Sumita Optical Glass, Inc.), 16 April 2002 (16.04.2002), (Family: none)	1-13
A	JP 2015-74589 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 20 April 2015 (20.04.2015), (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６５６１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C3/089(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C3/089, C03C3/091, C03C3/093, C03C3/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

INTERGLAD

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 60-77144 A（株式会社保谷硝子）1985.05.01, 第２頁左上欄第９行－第３頁左下欄第４行、実施例、第１図、第２図（ファミリーなし）	1,2,4-13 3
X Y	JP 45-17795 B1（東京芝浦電気株式会社）1970.06.18, 第３頁左欄第１１行－１９行、第４頁左欄第８行－右欄第８行、第３図（ファミリーなし）	1,2,4-13 3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．０８．２０１６	３０．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　５３７１
吉野　涼
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 30-3939 B1（松下電子工業株式会社）1955.06.09, 第１頁左欄第１４行－右欄第２１行（ファミリーなし）	1,2,6-8, 11-13
Y		3
A		4,5,9,10
Y	JP 2006-89342 A（旭テクノグラス株式会社）2006.04.06, ［００４２］（ファミリーなし）	3
A	JP 2002-114536 A（株式会社住田光学ガラス）2002.04.16, （ファミリーなし）	1-13
A	JP 2015-74589 A（日本電気硝子株式会社）2015.04.20, （ファミリーなし）	1-13