

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/018273 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/22 (2006.01) *C03C 4/08* (2006.01)
C03C 3/247 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071158
- (22) 国際出願日: 2016年7月19日(19.07.2016)
- (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 2015-146620 2015年7月24日(24.07.2015) 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: 白鳥 誠 (SHIRATORI, Makoto); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 A G C テクノグラス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 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: NEAR-INFRARED CUTOFF FILTER GLASS

(54) 発明の名称: 近赤外線カットフィルタガラス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide near-infrared cutoff filter glass, having the excellent optical characteristics of high transmittance of light in the visible region and low transmittance of infrared light, and excellent devitrification resistance, even if the copper component concentration in the glass is increased with thinner glass sheets. Provided is near-infrared cutoff filter glass characterized by containing, expressed as cation percents, 30 to 50% of P^{5+} , 5 to 20% of Al^{3+} , 20 to 40% of R^{+} (R^{+} represents the total amount of Li^{+} , Na^{+} and K^{+}), 5 to 30% of R^{2+} (R^{2+} represents the total amount of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Zn^{2+}), 3 to 15% of Cu^{2+} , and containing, expressed as anion percents, 30 to 90% of O^{2-} , 10 to 70% of F^{-} , wherein $(Li^{+} + Na^{+} + K^{+}) / (P^{5+} + Al^{3+})$ is 0.45 to 1.0; and $(Sr^{2+} + Ba^{2+} + Cu^{2+}) / (Al^{3+} + Mg^{2+} + Ca^{2+})$ is 0.5 to 1.0.

(57) 要約: 本発明は、ガラスの薄板化に伴いガラス中のCu成分の濃度が高くなっても、可視域の光の透過率が高く近赤外の光の透過率が低い光学特性に優れ、且つ耐失透性に優れた近赤外線カットフィルタガラスの提供を目的とする。カチオン%表示で、 P^{5+} : 30~50%、 Al^{3+} : 5~20%、 R^{+} : 20~40% (ただし、 R^{+} は、 Li^{+} 、 Na^{+} 、及び K^{+} の含量を表す)、 R^{2+} : 5~30% (ただし、 R^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の含量を表す)、 Cu^{2+} : 3~15%、を含有すると共に、アニオン%表示で、 O^{2-} : 30~90%、 F^{-} : 10~70%、を含み、 $(Li^{+} + Na^{+} + K^{+}) / (P^{5+} + Al^{3+})$ が0.45~1.0であり、且つ $(Sr^{2+} + Ba^{2+} + Cu^{2+}) / (Al^{3+} + Mg^{2+} + Ca^{2+})$ が0.5~1.0であることを特徴とする、近赤外線カットフィルタガラス。

WO 2017/018273 A1

明 細 書

発明の名称：近赤外線カットフィルタガラス

技術分野

[0001] 本発明は、デジタルスチルカメラやカラービデオカメラなどの色補正フィルタに使用され、特に可視域の光の透過性に優れた近赤外線カットフィルタガラスに関する。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ等に使用されるCCDやCMOSなどの固体撮像素子は、可視領域から1200nm付近の近赤外領域にわたる分光感度を有している。したがって、そのままでは良好な色再現性を得ることができないので、赤外線を吸収する特定の物質が添加された近赤外線カットフィルタガラスを用いて視感度を補正している。この近赤外線カットフィルタガラスは、近赤外域の波長を選択的に吸収し、かつ高い耐候性を有するように、フツリン酸塩系ガラスにCuOを添加した光学ガラスが開発され、使用されている。これらガラスとしては、特許文献1～特許文献3に組成が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平1－219037号公報
特許文献2：特開2004－83290号公報
特許文献3：特開2004－137100号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 固体撮像素子を用いたカメラ等は、小型化・薄型化が進展している。それに伴い撮像デバイス及びその搭載機器も同様に小型化・薄型化が求められている。フツリン酸塩系ガラスにCuOを添加した近赤外線カットフィルタガラスを薄板化する場合、光学特性に影響を与えるCu成分の濃度を高める必

要がある。しかしながら、ガラス中のCu成分の濃度を高めると、赤外線側の光学特性は、所望となるものの、可視域の光の透過率が低下してしまうという問題があった。

[0005] さらに、Cu成分の濃度が高まると、ガラス成形時に失透が生じるリスクが高くなる。失透が生じることによって、生産性が極端に悪化するおそれがある。

[0006] 本発明は、ガラスの薄板化に伴いガラス中のCu成分の濃度が高くなっても、可視域の光の透過率が高く、且つ耐失透性に優れた近赤外線カットフィルタガラスの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ガラス中の Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 P^{5+} 、 Al^{3+} の含有量の関係性（すなわち、 $(\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{P}^{5+} + \text{Al}^{3+})$ ）、及び Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の含有量の関係性（すなわち、 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) / (\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ ）を厳密に制御することで、耐失透性及び光学特性が従来より優れた近赤外線カットフィルタガラスが得られることを見出した。

[0008] 本発明の近赤外線カットフィルタガラスは、

カチオン％表示で、

P^{5+} 30～50％、

Al^{3+} 5～20％、

R^+ 20～40％（ただし、 R^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の合量を表す）、

R'^{2+} 5～30％（ただし、 R'^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の合量を表す）

Cu^{2+} 3～15％、

を含有すると共に、

アニオン％表示で、

O^{2-} 30～90％、

F^- 10～70%、

を含み、

$(Li^+ + Na^+ + K^+) / (P^{5+} + Al^{3+})$ が0.45～1.0であり、

且つ $(Sr^{2+} + Ba^{2+} + Cu^{2+}) / (Al^{3+} + Mg^{2+} + Ca^{2+})$ が0.5～1.0であることを特徴とする。

[0009] また、本発明の近赤外線カットフィルタガラスの一実施態様においては、Mg及びSの少なくとも1種を含まないことを特徴とする。

[0010] また、本発明の近赤外線カットフィルタガラスの一実施態様においては、板厚0.05～0.25mmにおいて、透過率が50%となる波長が600～650nmであり、且つ波長400nmにおける透過率が70%以上であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、可視域の光の透過率が高く、近赤外の光の透過率が低い光学特性に優れ、且つ耐失透性に優れた近赤外線カットフィルタガラスを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に係る近赤外線カットフィルタガラス（以下、本発明のガラスとも称する。）は、

カチオン%表示で、

P^{5+} 30～50%、

Al^{3+} 5～20%、

R^+ 20～40%（ただし、 R^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の含量を表す）、

R'^{2+} 5～30%（ただし、 R'^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の含量を表す）、

Cu^{2+} 3～15%、

を含有すると共に、

アニオン%表示で、

O^{2-} 30～90%、

F^{-} 10～70%、

を含み、

$(Li^{+} + Na^{+} + K^{+}) / (P^{5+} + Al^{3+})$ が0.45～1.0であり、

且つ $(Sr^{2+} + Ba^{2+} + Cu^{2+}) / (Al^{3+} + Mg^{2+} + Ca^{2+})$ が0.5～1.0であることを特徴とする。

[0013] 本発明のガラスを構成する各成分の含有量（カチオン%、アニオン%表示）を上記のように限定した理由、並びにその他の成分の好ましい範囲及び理由について、以下に説明する。

[0014] 本明細書において、特記しない限り、カチオン成分の各含有量、合計含有量は、カチオン%表示とし、アニオン成分の各含有量、合計含有量は、アニオン%表示とする。

なお、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

[0015] P^{5+} は、ガラスを形成する主成分（ガラス形成酸化物）であり、近赤外領域のカット性を高めるための必須成分であるが、30%未満ではその効果が十分得られず、50%を超えるとガラスが不安定になり、耐候性が低下するため好ましくない。好ましくは30～48%、より好ましくは32～46%、さらに好ましくは34～44%である。

[0016] Al^{3+} は、ガラスを形成する主成分（ガラス形成酸化物）であり、耐候性を高めるなどのための必須成分であるが、5%未満ではその効果が十分得られず、20%を超えるとガラスが不安定になり、また近赤外領域カット性が低下するため好ましくない。好ましくは6～18%、より好ましくは6.5～15、さらに好ましくは7～13%である。なお、 Al^{3+} の原料として、 Al_2O_3 や $Al(OH)_3$ を用いることは、溶解温度上昇や未熔融物の発生、及び F^{-} の仕込み量が減少してガラスが不安定になるため好ましくなく、 AlF_3 を用いることが好ましい。

- [0017] R^+ （ただし、 R^+ は、含有される Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ のアルカリ金属イオンの含量を表す）は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための必須成分であるが、20%未満ではその効果が十分得られず、40%を超えるとガラスが不安定になるため好ましくない。好ましくは20～38%、より好ましくは22～37%、さらに好ましくは24～36%である。なお、 R^+ は、含有される Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の含量、つまり、 $Li^++Na^++K^+$ であることをいう。また、 R^+ としては、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の少なくともいずれか1種以上が用いられる。
- [0018] Li^+ は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための必須成分であり、5～40%含有するのが好ましい。 Li^+ の含有量が5%未満ではその効果が十分得られず、40%を超えるとガラスが不安定になるため好ましくない。より好ましくは、8～38%、さらに好ましくは、10～35%、特に好ましくは15～30%である。
- [0019] Na^+ は、必須成分ではないが、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分であり、含有する場合、5～40%が好ましい。 Na^+ を含有する場合、5%未満ではその効果が十分得られず、40%を超えるとガラスが不安定になるため好ましくない。より好ましくは5～35%、さらに好ましくは6～30%である。
- [0020] K^+ は、必須成分ではないが、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、などのための成分であり、含有する場合、0.1～30%が好ましい。 K^+ を含有する場合、0.1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定になるため好ましくない。より好ましくは0.5～25%、さらに好ましくは0.5～20%である。
- [0021] R'^{2+} （ただし、 R'^{2+} は、含有される Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} のアルカリ土類金属イオンの含量を表す）は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる、ガラ

スの強度を高めるなどのための必須成分である。5%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定になる、近赤外領域のカット性が低下する、ガラスの強度が低下するなどのため好ましくない。好ましくは5~28%、より好ましくは7~25%、さらに好ましくは9~23%、もっとも好ましくは10~20%である。なお、 R'^{2+} は、含有される Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の含量、つまり、 $Mg^{2+}+Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}+Zn^{2+}$ であることをいう。また、 R'^{2+} としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の少なくともいずれか1種以上が用いられる。

[0022] Mg^{2+} は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスの強度を高めるなどのための成分であり、含有する場合、1~30%の範囲で含有するのが好ましい。しかし、 Mg^{2+} は、ガラスを不安定にし、失透性を悪化させる傾向があり、特にCu濃度を高く設定する必要がある場合には含有しないことが好ましい。 Mg^{2+} を含有する場合、1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが極端に不安定になる、ガラスの溶解温度が上がるなどのため好ましくない。より好ましくは1~25%、さらに好ましくは1~20%である。

[0023] Ca^{2+} は、必須成分ではないものの、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる、ガラスの強度を高めるなどのための成分であり、含有する場合、1~30%が好ましい。 Ca^{2+} を含有する場合、1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定となり、失透性が悪化するなどのため好ましくない。より好ましくは1~25%、さらに好ましくは1~20%である。

[0024] Sr^{2+} は、必須成分ではないものの、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分であり、含有する場合、1~30%が好ましい。 Sr^{2+} を含有する場合、1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定となり失透性が悪化する、ガラスの強度が低下するなどのため、好ましくない。より好ま

しくは1～25%、さらに好ましくは1～20%である。

[0025] Ba^{2+} は、必須成分ではないものの、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分であり、含有する場合、1～30%が好ましい。 Ba^{2+} を含有する場合、1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定となり失透性が悪化する、ガラスの強度が低下するなどのため、好ましくない。より好ましくは1～25%、さらに好ましくは1～20%である。

[0026] Zn^{2+} は、必須成分ではないものの、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスの化学的耐久性を高めるなどの効果があり、含有する場合、1～30%が好ましい。 Zn^{2+} を含有する場合、1%未満ではその効果が十分得られず、30%を超えるとガラスが不安定となり失透性が悪化する、ガラスの溶解性が悪化するため好ましくない。より好ましくは1～25%、さらに好ましくは1～20%である。

[0027] Cu^{2+} は、近赤外線カットための必須成分であるが、3%未満であるとガラスの肉厚を薄くした際にその効果が十分に得られず、15%を超えると可視域透過率が低下するため好ましくない。好ましくは3.2～12%、より好ましくは3.3～10%、さらに好ましくは3.4～9%である。

[0028] Ce^{4+} と Sb^{3+} は、必須成分ではないが、共に透過率向上のための成分である。

Ce^{4+} 及び Sb^{3+} の両者を含有する場合、その含量は、0.1～4%の範囲が好ましい。0.1%未満では所望の効果を得ることができない。また、4%を超えると、透過率の低下及び安定性の低下が生じるため好ましくない。より好ましくは、0.2～2.5%、さらに好ましくは0.3～2.0%、特に好ましくは0.4～1.5%である。

[0029] Ce^{4+} は、必須成分ではないものの、透過率を向上するための成分である。 Ce^{4+} は、 Cu^{2+} よりも酸化還元電位が高く、イオン化傾向が低い。両元素が共存する場合、イオン化傾向が高い Cu^{2+} が酸化されやすく、波長400nm付近の透過率を下げる Cu^{+} の生成を抑制する効果がある。 Ce^{4+} を含

有する場合、その含有量は、0.01～4%の範囲が好ましい。0.01%未満では、Ce量が少なすぎて所望の効果を得ることができない。また、4%を超えるとCe成分による紫外域の吸収が可視域にかかり、波長400nm付近の透過率が低下する。より好ましくは0.01～3%、さらに好ましくは0.05～3%、特に好ましくは0.08～2.5%、最も好ましくは0.1～2%である。

[0030] Sb^{3+} は、必須成分ではないものの、 Cu^{2+} よりも酸化還元電位が高く、 Ce^{4+} と同様の効果がある。ガラスの酸化性を高め、 Cu^{+} イオンの濃度増加を抑制することで、可視域透過率を高める効果がある。その含有量は、0～1%の範囲が好ましい。 Sb^{3+} を含有する場合、その含有量が1%を超えるとガラスの安定性が低下するため好ましくない。より好ましくは0.01～0.8%、さらに好ましくは0.05～0.5%、もっとも好ましくは、0.1～0.3%である。

[0031] 本発明のガラスは、Sを実質的に含有しないことが好ましい。Sは、清澄剤としての効果があるが、ガラスの失透性を悪化させるため好ましくない。

[0032] O^{2-} は、ガラスを安定化させるため、可視域透過率を高めるため、強度や硬度や弾性率といった機械的特性を高めるため、紫外線透過率を低下させるためなどの必須成分であるが、30%未満であるとその効果が十分得られず、90%を超えるとガラスが不安定となるため、また耐候性が低下するため、好ましくない。好ましくは30～80%、より好ましくは30～75%である。

[0033] F^{-} は、ガラスを安定化させるため、また耐候性を向上させるための必須成分であるが、10%未満であるとその効果が十分得られず、70%を超えると可視域透過率が低下する、強度や硬度や弾性率といった機械的特性が低下する、揮発性が高くなり脈理が増加するなどのおそれがあるため好ましくない。好ましくは10～50%、より好ましくは15～40%である。

[0034] 本発明において、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 P^{5+} 、 Al^{3+} の含有量の関係性（すなわち、 $(\text{Li}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}) / (\text{P}^{5+} + \text{Al}^{3+})$ ）を調整することで

、可視光透過率を所望の値とすることを見出した。ここにおいて、 $(\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$ は、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の含量をいい、また $(\text{P}^{5+} + \text{Al}^{3+})$ は、 P^{5+} 及び Al^{3+} の含量をいう。 $(\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{P}^{5+} + \text{Al}^{3+})$ が0.45未満では、熔融温度が上昇し可視域の透過率が低下する。逆に、1.0超では、ガラスが不安定となり、耐候性が悪化するため好ましくない。好ましくは0.47～0.9、より好ましくは0.50～0.85、さらに好ましくは0.52～0.8である。

[0035] 本発明において、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の含有量の関係性（すなわち、 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) / (\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ ）を調整することで、耐失透性に優れることを見出した。ここにおいて、 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$ は、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 及び Cu^{2+} の含量をいい、また $(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ は、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の含量をいう。失透試験においてガラス中に確認された異物を解析した所、 $\text{Cu}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{P}-\text{O}$ 系の化合物であることが判明し、これを抑制するには Al 増加と Sr 、 Ba 低減（低減した分は、 Mg 、 Ca に置換する。特に Ca に置換することが好ましい。）が有効であることが確認された。 Cu は、必須成分であり、低減はできないが、上記のパラメータを調整することで失透の抑制が可能となる。 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) / (\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ が0.5未満では、ガラスが不安定となり、1.0超では、失透を抑制する効果が得られず、好ましくない。好ましくは0.55～0.98、より好ましくは0.58～0.96、さらに好ましくは0.6～0.95である。

[0036] 一般的にガラス中に不純物として混入する Fe^{3+} は、 Cu^{2+} よりも酸化還元電位が低いため、 Cu^{2+} が還元されやすくなる。 Fe^{3+} のように、 Cu^{2+} より酸化還元電位が低い成分が共存すると、 Cu^+ が生成しやすくなり、透過率の低下につながるため、好ましくない。このような成分としては、 Fe^{3+} 以外に、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Mn^{2+} などがあり、ガラス中へのコンタミネーションを極力避けることが好ましい。具体的には、上記成分

が含有される場合、その含有量の含量は、好ましくは0.05%未満、より好ましくは0.03%未満、さらに好ましくは0.02%未満である。

[0037] 本発明のガラスは、 PbO 、 As_2O_3 、 V_2O_5 、 LaF_3 、 YF_3 、 YbF_3 、 GdF_3 を実質的に含有しないことが好ましい。 PbO は、ガラスの粘度を下げ、製造作業性を向上させる成分である。また、 As_2O_3 は、幅広い温度域で清澄ガスを発生できる優れた清澄剤として作用する成分である。しかし、 PbO 及び As_2O_3 は、環境負荷物質であるため、できるだけ含有しないことが望ましい。 V_2O_5 は、可視領域に吸収をもつため、可視域透過率が高いことが要求される固体撮像素子用近赤外線カットフィルタガラスにおいては、できるだけ含有しないことが望ましい。 LaF_3 、 YF_3 、 YbF_3 、 GdF_3 は、ガラスを安定化させる成分であるものの、原料が比較的高価であり、コストアップにつながるので、できるだけ含有しないことが望ましい。ここで、実質的に含有しないとは、原料として意図して用いないことを意味しており、原料成分や製造工程から混入する不可避不純物については含有していないとみなす。

[0038] 本発明のガラスは、ガラスを形成する陽イオンをもった硝酸塩化合物や硫酸塩化合物を、そのガラスの製造の際に、酸化剤あるいは清澄剤として添加することができる。酸化剤は、ガラス中の Cu^{+} イオンの生成を抑制することで透過率の低下を抑制する効果がある。硝酸塩化合物や硫酸塩化合物の添加量は、ガラス原料混合物に対し外割添加で0.5～10質量%が好ましい。添加量が0.5質量%未満では透過率改善の効果がなく、10質量%を超えるとガラスの形成が困難になる。より好ましくは1～8質量%であり、一層好ましくは3～6質量%である。硝酸塩化合物としては、 $Al(NO_3)_3$ 、 $LiNO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 等がある。硫酸塩化合物としては、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 、 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 $ZnSO_4$ 、 $CuSO_4$ 等がある。

[0039] また、本発明のガラスは、板状体であって、板厚0.05～0.25mmにした場合、透過率50%となる波長が600～650nmであることが好ましい。このような条件とすることで、薄型が要求されるセンサーにおいて所望の光学特性を実現することが可能となる。さらに、板厚0.05～0.25mmにした場合、波長400nmにおける透過率が70%以上とすることで、より優れた光学特性を有した近赤外線カットフィルタとなる。

[0040] 透過率の値は、肉厚0.05～0.25mmの値となるように換算を行った。板厚の換算は、以下の式1を用いて行った。なお、 T_{i1} は、測定サンプルの透過率、 t_1 は、測定サンプルの肉厚、 T_{i2} は、換算値の透過率、 t_2 は、換算する肉厚（本発明の場合0.05～0.25）を指す。ここで、透過率については表裏面の反射ロスを除いて算出した。

[0041] [数1]

$$T_{i2} = T_{i1}^{\frac{t_2}{t_1}} \quad \dots \text{式 1}$$

[0042] なお、本発明の近赤外線カットフィルタガラスは、撮像デバイスやその搭載機器の小型化・薄型化に対応するため、ガラスの肉厚が薄い状態の板状体であっても良好な分光特性が得られる。ガラスの肉厚としては、好ましくは1mm以下、より好ましくは0.8mm以下、さらに好ましくは0.6mm以下、最も好ましくは0.4mm以下である。またガラスの肉厚の下限値は、特に限定はされないが、ガラス製造時や撮像装置に組み込む際の搬送において破損しがたい強度を考慮すると、好ましくは0.05mm以上、より好ましくは0.07mm以上、さらに好ましくは0.1mm以上である。

[0043] 本発明のガラスは、ガラス表面に反射防止膜や赤外線カット膜、紫外線及び赤外線カット膜などの光学薄膜を設けてもよい。これらの光学薄膜は、単層膜や多層膜よりなるものであって、蒸着法やスパッタリング法などの公知の方法により形成することができる。

[0044] 本発明の近赤外線カットフィルタガラスは、次のようにして作製することができる。

まず得られるガラスが上記組成範囲になるように原料を秤量、混合する。この原料混合物を白金ルツボに収容し、電気炉内において700～1000℃の温度で加熱溶解する。十分に攪拌・清澄した後、金型内に鋳込み、徐冷した後、切断・研磨して所定の肉厚の平板状に成形する。上記製造方法において、ガラス溶解中のガラスの最も高い温度を950℃以下にすることが好ましい。ガラス溶解中のガラスの最も高い温度が950℃を超えると、Cu⁺イオンの酸化還元平衡状態がCu⁺側に偏って透過率特性が悪化したり、フッ素の揮散が促進されガラスが不安定になり、好ましくない。上記温度は、より好ましくは900℃以下、さらに好ましくは850℃以下である。また、上記温度は低くなりすぎると、溶解中に結晶化が発生する、溶け落ちに時間がかかるなどの問題が生じるため、好ましくは700℃以上、より好ましくは750℃以上である。

実施例

[0045] 本発明の実施例と比較例のガラスとを表1～表2に示す。例1～12は、本発明の実施例であり、例13～14は、本発明の比較例である。

[0046] これらガラスは、表1及び2に示す組成（カチオン%、アニオン%）となるよう原料を秤量・混合し、内容積約400ccの白金ルツボ内に入れて、800～920℃の温度で2時間溶融、清澄、攪拌後、およそ300～500℃に予熱した縦50mm×横50mm×高さ20mmの長方形のモールドに鋳込み後、約1℃/分で徐冷してサンプルとした。

これらガラスサンプルを加工、研磨することにより、表1、2に記載の肉厚の板状体のガラスを得た。

[0047] なお、各ガラスの原料としては、それぞれ下記のものを使用した。

- ・ P⁵⁺の場合は、H₃PO₄及び／またはAl(PO₃)₃。
- ・ Al³⁺の場合は、AlF₃及び／またはAl(PO₃)₃。
- ・ Li⁺の場合は、LiF、LiNO₃及び／またはLiPO₃。
- ・ Mg²⁺の場合は、MgF₂及び／またはMgO及び／またはMg(P₂O₃)₂。

- ・ Sr^{2+} の場合は、 SrF_2 及び／または $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ 。
- ・ Ba^{2+} の場合は、 BaF_2 及び／または $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 。
- ・ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} の場合は、フッ化物及び／またはメタリン酸塩。
- ・ Ce^{4+} の場合は、 CeO_2 。
- ・ Sb^{3+} の場合は、 Sb_2O_3 。
- ・ Cu^{2+} の場合は、 CuO 。

表1 および表2 において、左欄のガラスの成分を示している欄において、 P^{5+} から S の成分の割合は、カチオン％表示であり、その下の F^- と O^{2-} の成分の割合はアニオン％表示である。

表1 及び表2 において、 R^+ は、含有される Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ のアルカリ金属イオンの合計の含有量を示し、また R'^{2+} は、含有される Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} のアルカリ土類金属イオンの合計の含有量を示す。

[0048] [表1]

	1	2	3	4	5	6	7
P^{5+}	43.0	37.0	38.6	37.2	36.9	39.8	37.0
Al^{3+}	9.1	11.3	12.2	10.7	11.2	8.0	10.6
Li^+	23.9	22.4	22.2	20.7	21.6	21.1	20.6
Na^+	0.0	11.9	8.2	11.4	12.0	13.9	11.3
R^+	23.9	34.3	30.4	32.1	33.6	35.0	31.9
Mg^{2+}	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0
Ca^{2+}	4.4	4.2	5.7	5.8	5.6	4.1	5.7
Sr^{2+}	5.5	3.0	2.0	1.9	1.9	0.0	1.8
Ba^{2+}	5.7	5.1	4.1	3.9	4.0	5.1	3.8
R^{2+}	18.9	12.3	11.8	11.6	11.5	12.2	11.3
Cu^{2+}	5.1	5.1	6.5	8.4	6.4	5.0	9.2
Ce^{4+}	0.0	0.0	0.5	0.0	0.4	0.0	0.0
Ce+Sb	0.0	0.0	0.5	0.0	0.4	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F^-	14.0	22.8	20.7	22.0	21.4	22.3	21.5
O^{2-}	86.0	77.2	79.3	78.0	78.6	77.7	78.5
$(\text{Sr}^{2+}+\text{Ba}^{2+}+\text{Cu}^{2+})/(\text{Al}^{3+}+\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+})$	0.97	0.85	0.70	0.86	0.73	0.67	0.91
$(\text{Li}^++\text{Na}^++\text{K}^+)/(\text{P}^{5+}+\text{Al}^{3+})$	0.46	0.71	0.60	0.67	0.70	0.73	0.67
失透	○	○	○	○	○	○	○
肉厚	0.23	0.23	0.15	0.10	0.11	0.20	0.08
IR半値	616	625	631	639	647	632	643
%T400	79.0	88.1	88.8	85.9	88.8	89.4	85.0

[0049] [表2]

	8	9	10	11	12	13	14
P^{5+}	36.8	38.1	42.1	40.3	37.5	38.0	28.5
Al^{3+}	11.3	11.0	9.0	9.6	11.5	10.0	15.0
Li^+	21.6	21.3	29.5	26.3	22.7	21.3	18.5
Na^+	11.8	11.6	0.0	0.0	12.0	12.6	0.0
R^+	33.4	32.9	29.5	26.3	34.7	33.9	18.5
Mg^{2+}	0.0	0.0	0.0	3.4	0.0	0.0	4.0
Ca^{2+}	6.2	6.9	5.9	4.9	4.2	3.9	10.0
Sr^{2+}	1.9	1.9	2.5	5.9	3.0	3.0	11.0
Ba^{2+}	4.0	3.0	5.7	6.3	5.2	5.0	6.0
R^{2+}	12.1	11.8	14.1	20.4	12.4	11.9	31.0
Cu^{2+}	6.4	6.2	5.3	3.5	4.0	6.2	7.0
Ce^{4+}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ce+Sb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F ⁻	23.3	21.0	16.1	14.1	22.8	23.2	40.0
O^{2-}	76.7	79.0	83.9	85.9	77.2	76.8	60.0
$(Sr^{2+}+Ba^{2+}+Cu^{2+})/(Al^{3+}+Mg^{2+}+Ca^{2+})$	0.70	0.62	0.91	0.88	0.78	1.02	0.83
$(Li^++Na^++K^+)/(P^{5+}+Al^{3+})$	0.69	0.67	0.58	0.53	0.71	0.71	0.43
失透	○	○	○	○	○	×	○
肉厚	0.15	0.20	0.15	0.21	0.17	0.21	0.21
IR半値	634	622	639	642	640	619	611
%T400	87.1	85.8	87.6	84.4	89.0	85.9	67.2

[0050] 以上のようにして作製したガラスの、失透性、透過率50%となる波長、及び波長400nmにおける透過率について、評価、測定した。なお、表1及び2において、透過率50%となる波長は、「IR半値」として、また波長400nmにおける透過率は、「%T400」として表記した。

[0051] 失透性の評価は、ガラスを800～900℃で2時間熔融後、700℃に温度を下げて1時間保持し、流し出したガラスを光学顕微鏡で観察、失透が確認されなかったものを○、失透が一つでも確認されたものを×として評価を行った。

[0052] 表1～2より、本発明の実施例において、失透性に問題がなく、且つ波長400nmの透過率が高いガラスが得られた。比較例である例13では、失透性に問題が生じている。これは、 $(Sr^{2+}+Ba^{2+}+Cu^{2+})/(Al^{3+}+Mg^{2+}+Ca^{2+})$ が1.0超となっているためである。比較例である例14では、波長400nmにおける透過率が低下している。これは、 $(Li^++Na^++K^+)/(P^{5+}+Al^{3+})$

$(Na^{+} + K^{+}) / (P^{5+} + Al^{3+})$ が 0.45 未満となっているためである。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、薄板化に伴い Cu 成分の含有量が多い場合であっても、ガラスの可視域の光の透過率が高く、且つ耐失透性に優れた近赤外線カットフィルタガラスを得ることができ、このガラスは、小型化・薄型化する撮像デバイスの近赤外線カットフィルタ用途に極めて有用である。

なお、2015年7月24日に出願された日本特許出願2015-146620号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1]

カチオン%表示で、

P^{5+} 30～50%、

Al^{3+} 5～20%、

R^{+} 20～40%（ただし、 R^{+} は、 Li^{+} 、 Na^{+} 、及び K^{+} の
含量を表す）、

R'^{2+} 5～30%（ただし、 R'^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} の含量を表す）、

Cu^{2+} 3～15%、

を含有すると共に、

アニオン%表示で、

O^{2-} 30～90%、

F^{-} 10～70%、

を含み、

$(Li^{+}+Na^{+}+K^{+}) / (P^{5+}+Al^{3+})$ が0.45～1.0であ
り、

且つ $(Sr^{2+}+Ba^{2+}+Cu^{2+}) / (Al^{3+}+Mg^{2+}+Ca^{2+})$ が
0.5～1.0であることを特徴とする、近赤外線カットフィルタガ
ラス。

[請求項2]

Mg 及び S の少なくとも1種を含まないことを特徴とする、請求項
1に記載の近赤外線カットフィルタガラス。

[請求項3]

板厚0.05～0.25mmにおいて、透過率が50%となる波長
が600～650nmであり、且つ波長400nmにおける透過率が
70%以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の近赤外
線カットフィルタガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/22(2006.01)i, C03C3/247(2006.01)i, C03C4/08(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)

G02B5/22, C03C3/247, C03C4/08

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-162409 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), paragraphs [0002], [0050], [0052]; fig. 2 (Family: none)	1-3
X Y	WO 2010/119964 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0001], [0038] (Family: none)	1-2 3
X Y	JP 2004-83290 A (Hoya Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), paragraphs [0001], [0091] & US 2004/0082460 A1 paragraphs [0001], [0228] & CN 1508087 A & CN 1927751 A	1-2 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
07 October 2016 (07.10.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-132077 A (Hoya Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0001], [0052] to [0053], [0074] (Family: none)	1-3
X Y	JP 2015-78086 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 23 April 2015 (23.04.2015), paragraphs [0002], [0037] (Family: none)	1-2 3
P,X	JP 2016-60671 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 25 April 2016 (25.04.2016), paragraphs [0001], [0037]; example 2 (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/22(2006.01)i, C03C3/247(2006.01)i, C03C4/08(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. G02B5/22, C03C3/247, C03C4/08

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）

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	J P 2011-162409 A（旭硝子株式会社）2011.08.25、段落[0002]、[0050]、[0052]、図2（ファミリーなし）	1-3
X	WO 2010/119964 A1（旭硝子株式会社）2010.10.21、段落[0001]、[0038]	1-2
Y	（ファミリーなし）	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

07.10.2016

国際調査報告の発送日

25.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中山 佳美

20

3911

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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 Y	J P 2004-83290 A (HOYA株式会社) 2004. 03. 18、段落 [0001]、[0091] & US 2004/0082460 A1 段落 [0001]、[0228] & CN 1508087 A & CN 1927751 A	1-2 3
X	J P 2011-132077 A (HOYA株式会社) 2011. 07. 07、段落 [0001]、[0052] - [0053]、[0074] (ファミリーなし)	1-3
X Y	J P 2015-78086 A (日本電気硝子株式会社) 2015. 04. 23、段落 [0002]、[0037] (ファミリーなし)	1-2 3
P、X	J P 2016-60671 A (日本電気硝子株式会社) 2016. 04. 25、段落 [0001]、[0037] 実施例2 (ファミリーなし)	1-2