

(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8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/125792 A1

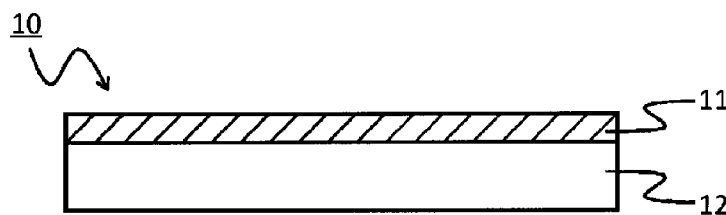
- (51) 国際特許分類:
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03B 25/02 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053055
- (22) 国際出願日: 2016年2月2日(02.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-022719 2015年2月6日(06.02.2015) JP
特願 2015-241303 2015年12月10日(10.12.2015) 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: 野村 周平(NOMURA Shuhei); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小野 和孝(ONO Kazutaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 大井 好晴(OOI Yoshiharu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 保高 弘樹(HOTAKA Hiroki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: SELECTIVELY LIGHT-TRANSMITTING GLASS AND LAMINATED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 光選択透過型ガラスおよび積層基板

[図1A]



(57) Abstract: The present invention provides an optical filter that: reduces the size and profile of a color module; has little strain when laminated to a semiconductor substrate; has excellent uniformity of optical characteristics; and has high productivity. This selectively light-transmitting glass 10 comprises a glass substrate 12 and a selectively light-transmitting layer 11 on at least one main surface of the glass substrate 12, and has: an average thermal expansion coefficient $\alpha_{50/100}$ at 50-100°C of 2.70-3.20 ppm/°C; an average thermal expansion coefficient $\alpha_{200/300}$ at 200-300°C of 3.45-3.95 ppm/°C; a value $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$, being the average thermal expansion coefficient $\alpha_{200/300}$ at 200-300°C divided by the average thermal expansion coefficient $\alpha_{50/100}$ at 50-100°C, of 1.20-1.30; and an alkali metal oxide content of 0%-0.1%.

(57) 要約: 本発明は、カメラモジュールの小型化、低背化が実現でき、半導体基板との積層時の歪が少なく、光学特性の均一性に優れ、かつ生産性の高い光学フィルタを実現する。本発明による光選択透過型ガラス10は、ガラス基板12と、ガラス基板12の少なくとも一方の主面に光選択透過層11を備え、ガラス基板12は、50°C~100°Cでの平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が2.70ppm/°C~3.20ppm/°Cであり、200°C~300°Cでの平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が3.45ppm/°C~3.95ppm/°Cであり、200°C~300°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ を50°C~100°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が、1.20~1.30であり、アルカリ金属酸化物の含有量が0%~0.1%である。

WO 2016/125792 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光選択透過型ガラスおよび積層基板

技術分野

[0001] 本発明は、光選択透過型ガラスおよび積層基板に関する。

背景技術

[0002] 固体撮像素子を用いた撮像装置（代表的にはカメラモジュール）には、特定の範囲の波長を透過・遮断する光学フィルタ（例えば光選択透過型ガラス）が用いられている。例えば、カラー画像生成のためのカラーフィルタや、可視光を透過し近赤外光を遮断する感度補正用光学フィルタなどの撮像装置用の光学フィルタが挙げられる。

[0003] 感度補正用光学フィルタとしては、例えば、フツリン酸塩系ガラスやリン酸塩系ガラス等にCuO等を添加した近赤外線を選択的に遮断する光学フィルタが知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／034386号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 撮像装置の小型化、低背化が要求されるにともない、撮像装置における光学部品の薄型化や部品点数削減が求められている。撮像装置を小型化する手段として、固体撮像素子と、光学フィルタと、を一体化する検討がなされている。

[0006] 固体撮像素子は、1～4 μ m□サイズの画素で、数十万～数百万個2次元配列されたCMOSやCCD構造の光検出器アレイを有する。さらに、固体撮像素子は、カラー画像生成のため光検出器の入射側に画素毎、RGBモザイクカラーフィルタを有し、その上に、画素毎に入射光を光検出器の受光面に集光する樹脂マイクロレンズを有する。

[0007] 例えば、固体撮像素子と光選択透過型ガラスを一体化する場合、光選択透過型ガラスの小片を個々に一体化する工程を経ると生産性が低い。これに対し、シリコン基板の状態、RGBモザイクカラーフィルタと樹脂マイクロレンズを固体撮像素子毎に形成する基板プロセスの一環として、基板（ウェハ）状態の光選択透過型ガラスを一体化すると生産性が向上できる。

[0008] シリコン基板に光選択透過型ガラスを構成するガラス基板を貼合する場合、接着層として熱可塑性樹脂が用いられることが多い。この場合、高温でシリコン基板とガラス基板が接着されるが、高温で固着したガラス基板とシリコン基板を冷却する際、ガラス基板とシリコン基板との間での熱膨張係数の差があると、ガラス基板、シリコン基板それぞれに応力が発生する。その結果、シリコン基板および光選択透過型ガラスに機械的な歪が生じて得られる積層基板が反り、積層基板製造プロセスにて不具合が生じたり、光選択透過型ガラスに光学的な歪が生じる恐れがある。

[0009] また、カバーガラスにRGBモザイクカラーフィルタを形成する場合、カラーフィルタと光検出器アレイとのパターンずれが起きることが懸念される。特に、近年、生産性の向上のためシリコン基板のサイズが直径200mmを超えるようになってきており、より熱膨張係数のミスマッチによる機械的な歪、あるいはそれによる光学的な歪が大きくなる懸念があった。

[0010] 本発明は、シリコン基板と積層して得られる積層基板の変形や光学的な歪が抑制できる光選択透過型ガラスを提供することを目的とする。または、本発明は、変形や歪の発生が抑制された積層基板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

[0011] 本発明は、ガラス基板と、

前記ガラス基板の少なくとも一方の主面に、近赤外線および可視光線のうち、近赤外線、可視光線、青の波長域の可視光線、赤の波長域の可視光線、および緑の波長域の可視光線の群から選ばれる少なくとも一を選択的に透過する光選択透過層を備え、

前記ガラス基板は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が $2.70\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 3.20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、

$200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が $3.45\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 3.95\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、

$200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ を $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が、 $1.20\sim 1.30$ であり、

アルカリ金属酸化物の含有量が酸化物基準のモル百分率表示で $0\%\sim 0.1\%$ である、光選択透過型ガラスであることを特徴とする。

[0012] また、本発明は、シリコン基板上に備えられた固体撮像素子と、上記の光選択透過型ガラスと、を有する、積層基板を提供する。

本明細書において、数値範囲を示す「 $\sim$ 」とは、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。以下本明細書において、特に明記しない限りは、「 $\sim$ 」は、同様の意味をもって使用される。

また、本明細書において、特に明記しない限りは、ガラス基板およびその製造方法における各成分の含有量の説明で用いる％表示は、酸化物基準のモル百分率表示（モル％）を表す。

発明の効果

[0013] 本発明は、シリコン基板と積層して積層基板とした場合に変形や歪の発生が抑制できる光選択透過型ガラスが提供できる。または、本発明は、変形や歪の発生が抑制された積層基板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]図1 Aは、光選択透過型ガラスの例を概略的に示す断面図である。

[図1B]図1 Bは、光選択透過型ガラスの他の例を概略的に示す断面図である。
。

[図1C]図1 Cは、光選択透過型ガラスの他の例を概略的に示す断面図である。
。

[図2]図2は、積層基板の例を概略的に示す斜視図である。

[図3A]図3 Aは、積層基板の例を概略的に示す断面の拡大図である。

[図3B]図3 Bは、積層基板の他の例を概略的に示す断面の拡大図である。

[図4]図4は、誘電体多層膜からなる反射層の分光透過率を示すグラフ（入射角： 0° ）である。

[図5]図5は、カメラモジュールの例の要部を概略的に示す断面図である。

[図6]図6は、アルカリ金属酸化物の含有量の影響を表すSIMS測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスについて、図1 A～図1 Cを用いて説明する。本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスの用途は特に限定されないが、例えば、近赤外線を遮断し可視光線を選択的に透過する近赤外線カットフィルタ、可視光線を遮断し近赤外線を透過する近赤外線透過フィルタ、青の波長域の可視光線、赤の波長域の可視光線、および緑の波長域の可視光線の群から選ばれる少なくとも一を選択的に透過するカラーフィルタ等が挙げられる。

[0016] 図1 Aは、平行平面形状のガラス基板12の片面に、光選択透過層11を有する光選択透過型ガラス10を示す。

[0017] （ガラス基板）

ガラス基板12は、少なくとも波長 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視光に対して透明なガラス材料からなる。さらに、ガラス基板12の表面は、固体撮像素子の解像度劣化を招く散乱光の発生や透過波面収差が抑制できるような表面平坦性を有していればよく、片面だけでなく両面が鏡面加工されてもよい。

[0018] ガラス基板12は、 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が、 $2.70\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 3.20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。 $\alpha_{50/100}$ は $2.80\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $2.90\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $2.91\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $2.92\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましい。また、 $\alpha_{50/100}$ は、 $3.10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $3.00\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$

℃以下がより好ましく、 $2.96 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $2.94 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が特に好ましい。

[0019] $\alpha_{50/100}$ が上記範囲であれば、ガラス基板とシリコン基板との熱膨張係数の差が小さいため、プロセスマージンは確保しつつ、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪を小さくすることができる。

[0020] ここで、 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ とは、JIS R 3102（1995年）で規定されている方法で測定した、熱膨張係数を測定する温度範囲が $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である平均熱膨張係数である。

[0021] また、ガラス基板12は、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が $3.45 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.95 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。 $\alpha_{200/300}$ は、 $3.55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $3.65 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $3.66 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $3.68 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が最も好ましい。 $\alpha_{200/300}$ は、 $3.85 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $3.75 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $3.73 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $3.71 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が最も好ましい。

[0022] $\alpha_{200/300}$ が上記範囲であれば、ガラス基板をシリコン基板と貼り合わせ際のプロセスマージンは確保しつつ、シリコン基板との熱膨張係数の差に起因する残留歪の発生などの不良を有意に抑制することができる。また、 $\alpha_{200/300}$ が $3.55 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.85 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であれば、シリコン基板との熱膨張係数の差が十分に小さくなるため、熱膨張係数の差に起因する不良をより抑制することができる。

[0023] ここで、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ とは、JIS R 3102（1995年）で規定されている方法で測定した、熱膨張係数を測定する温度範囲が $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ である平均熱膨張係数である。

[0024] ガラス基板12は、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ を $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が $1.20 \sim 1.30$ である。上述の範囲であれば、シリコン基板との

熱膨張係数の差が小さいため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪が小さい。 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ は、1.24～1.27が好ましい。

[0025] ガラス基板12は、アルカリ金属酸化物の含有量が0%～0.1%である。ここで、アルカリ金属酸化物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などである。アルカリ金属酸化物の含有量が0.1%以下であれば、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程において、アルカリイオンがシリコン基板に拡散しにくい。アルカリ金属酸化物の含有量は、0.05%以下が好ましく、0.02%以下がより好ましく、実質的に含まないことがさらに好ましい。ここで、アルカリ金属酸化物を実質的に含まないとは、アルカリ金属酸化物を全く含まないこと、またはアルカリ金属酸化物を製造上不可避免的に混入した不純物として含んでいてもよいことを意味する。

[0026] ガラス基板12は、下記の組成が好ましい。

SiO_2 : 50%～75%、
 Al_2O_3 : 6%～16%、
 B_2O_3 : 0%～15%、
 MgO : 0%～15%、
 CaO : 0%～13%、
 SrO : 0%～11%、
 BaO : 0%～9.5%

[0027] SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分である。 SiO_2 の含有量が50%以上であれば、耐熱性、化学的耐久性、耐候性が良好となる。 SiO_2 の含有量が75%以下であれば、ガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに熔融性が良好となる。 SiO_2 の含有量は、60%以上が好ましく、64%以上がより好ましい。また SiO_2 の含有量は、70%以下が好ましく、68%以下がより好ましい。

[0028] Al_2O_3 の含有量が6%以上であれば、耐候性、耐熱性、化学的耐久性が良好となり、ヤング率が高くなる。 Al_2O_3 の含有量が16%以下であれば

、ガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、失透しにくくなる。 Al_2O_3 の含有量は、8%以上が好ましく、11%以上がより好ましい。また Al_2O_3 の含有量は14%以下が好ましい。

[0029] B_2O_3 は必須成分ではないが、含有することによりガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、失透しにくくなる。 B_2O_3 の含有量が15%以下であれば、ガラス転移温度を高くすることができ、ヤング率が高くなる。 B_2O_3 の含有量は、3%以上がより好ましい。また、 B_2O_3 の含有量は、12%以下が好ましく、6%以下がより好ましい。

[0030] MgO は必須成分ではないが、含有することによりガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、耐候性が向上し、ヤング率が高くなる。 MgO の含有量が、15%以下であれば、失透しにくくなる。 MgO の含有量は、4%以上が好ましく、6%以上がより好ましい。また、 MgO の含有量は、10%以下が好ましく、9.5%以下がより好ましく、9%以下がさらに好ましい。

[0031] CaO は必須成分ではないが、含有することによりガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、耐候性が向上する。 CaO の含有量が13%以下であれば、失透しにくくなる。 CaO の含有量は、4%以上が好ましい。また、 CaO の含有量は、10%以下が好ましく、8%以下がより好ましい。

[0032] SrO は必須成分ではないが、含有することによりガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、耐候性が向上する。 SrO の含有量が11%以下であれば、失透しにくくなる。 SrO の含有量は、0.5%以上が好ましい。また、 SrO の含有量は、8%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。

[0033] BaO は必須成分ではないが、含有することによりガラス溶解時の粘性が高くなり過ぎずに溶融性が良好となり、耐候性が向上する。 BaO の含有量が9.5%以下であれば、失透しにくくなる。 BaO の含有量は、3%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。

[0034] ガラス基板12は、 CaO 、 SrO 、および BaO の合計含有量が、7%以上が好ましい。 CaO 、 SrO 、および BaO の合計含有量が7%以上であれば、失透しにくくなる。 CaO 、 SrO 、および BaO の合計含有量は7.5%以上がより好ましく、8.0%以上がさらに好ましい。

[0035] ガラス基板12は、 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{の含有量}) \geq (\text{MgOの含有量})$ が好ましい。 $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{の含有量}) \geq (\text{MgOの含有量})$ であれば、ガラス基板の平均熱膨張係数をシリコン基板の平均熱膨張係数に合わせやすく、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪が小さい。

[0036] ガラス基板12は、失透粘性 (η_{TL}) が、 $10^{3.8} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましい。失透粘性が $10^{3.8} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、安定して成形をすることができる。失透粘性は $10^{4.0} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $10^{4.2} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。

[0037] ガラス基板12は、CMOSセンサーの光学フィルタの基板として用いる場合に、撮影する像の色再現性をより高めるためには、透過率が高い方が良いため、酸化物基準の質量百万分率表示で、 Fe_2O_3 の含有量が、200 ppm以下が好ましい。 Fe_2O_3 の含有量は、150 ppm以下がより好ましく、100 ppm以下がさらに好ましく、50 ppm以下が特に好ましい。

[0038] ガラス基板12は、熱伝導率を高くし、溶融性を良好とするためには、酸化物基準の質量百万分率表示で、 Fe_2O_3 を、200 ppmを超えて1000 ppm以下含有することが好ましい。 Fe_2O_3 の含有量が200 ppmを超えていれば、ガラス基板の熱伝導率を高くし、溶融性を良好とすることができる。 Fe_2O_3 の含有量が1000 ppm以下であれば、可視光の吸収が強くなり過ぎない。

[0039] Fe_2O_3 の含有量は300 ppm以上がより好ましく、400 ppm以上がさらに好ましく、500 ppm以上が特に好ましい。 Fe_2O_3 の含有量は800 ppm以下がより好ましく、700 ppm以下がさらに好ましく、600 ppm以下が特に好ましい。

[0040] ガラス基板 12 は、清澄剤として、例えば、 SnO_2 、 SO_3 、 Cl 、および F などを含むさせてもよい。

[0041] ガラス基板 12 は、耐候性、溶解性、失透性、紫外線遮蔽、赤外線遮蔽、紫外線透過、赤外線透過等の改善のために、例えば、 ZnO 、 Li_2O 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 P_2O_5 、 Ga_2O_3 、 I_2O_5 、 In_2O_5 、 Ge_2O_5 等を含むさせてもよい。

[0042] ガラス基板 12 は、ガラスの化学的耐久性向上のため、ガラス中に ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 を含量で 2% 以下含むさせてもよく、好ましくは 1% 以下、より好ましくは 0.5% 以下で含むさせる。これらのうち Y_2O_3 、 La_2O_3 および TiO_2 は、ガラスのヤング率向上にも寄与する。

[0043] ガラス基板 12 は、環境負荷を考慮すると、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を実質的に含むしないことが好ましい。また、安定してフロート成形することを考慮すると、 ZnO を実質的に含むしないことが好ましい。

[0044] ガラス基板 12 は、 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{100/200}$ は $3.13 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.63 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ が好ましく、 $3.23 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.53 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ がより好ましい。 $\alpha_{100/200}$ が上記範囲であれば、シリコン基板との熱膨張係数の差が小さいため、プロセスマージンは確保しつつ、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留応力を小さくすることができる。

[0045] $\alpha_{100/200}$ は $3.33 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $3.34 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $3.35 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が最も好ましい。また、 $\alpha_{100/200}$ は $3.43 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $3.41 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $3.38 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が最も好ましい。

[0046] ここで、 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{100/200}$ とは、JIS R 3102 (1995 年) で規定されている方法で測定した、熱膨張係数を測定する温度範囲が $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ である平均熱膨張係数である。

[0047] ガラス基板 12 は、ヤング率が、 80 GPa 以上が好ましい。ヤング率が

80 GPa以上であれば、ガラス基板を製造する際の徐冷工程において発生するガラス基板の反りや割れを抑制することができる。また、シリコン基板や周辺部材等との接触による破損を抑制することができる。ヤング率は81 GPa以上がより好ましく、82 GPa以上がさらに好ましく、84 GPa以上が特に好ましい。

[0048] また、ヤング率は、100 GPa以下が好ましい。ヤング率が100 GPa以下であれば、ガラスが脆くなる事を抑制し、ガラス基板の切削、ダイシング時の欠けを抑えることができる。ヤング率は90 GPa以下がより好ましく、87 GPa以下がさらに好ましい。

[0049] ガラス基板12は、厚さが、1.0 mm以下が好ましい。厚さが1.0 mm以下であれば、イメージセンサを小型にすることができる。厚さは、0.8 mm以下がより好ましく、0.7 mm以下がさらに好ましく、0.5 mm以下が特に好ましい。

[0050] また、厚さは、0.1 mm以上が好ましい。厚さが0.1 mm以上であれば、シリコン基板や周辺部材等との接触による破損を抑制することができる。また、光選択透過型ガラスの自重たわみを抑えることができる。厚さは、0.2 mm以上がより好ましく、0.3 mm以上がさらに好ましい。

[0051] ガラス基板12は、面積が0.01 m²以上が好ましい。面積が0.01 m²以上であれば、大きいシリコン基板を用いることができ、多数のイメージセンサを作成することができる。面積は0.02 m²以上であってもよく、0.03 m²以上であってもよく、0.04 m²以上であってもよく、0.05 m²以上であってもよい。

[0052] また、本発明の一実施形態であるガラス基板12は、 $\alpha_{200/300}$ が3.45 ppm/°C～3.95 ppm/°Cであり、 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が、1.20～1.30であるため、面積が0.01 m²以上であってもシリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留応力が小さい。面積は、0.1 m²以下が好ましい。面積が0.1 m²以下であれば光選択透過型ガラスの取り扱いが容易になり、シリコン

基板や周辺部材等との接触による破損を抑制することができる。面積は、 0.08 m^2 以下がより好ましく、 0.06 m^2 以下がさらに好ましい。

[0053] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、密度が 2.60 g/cm^3 以下が好ましい。密度が 2.60 g/cm^3 以下であれば、光選択透過型ガラスが軽量である。また、光選択透過型ガラスの自重によるたわみを低減することができる。密度は 2.55 g/cm^3 以下がより好ましく、 2.50 g/cm^3 以下がさらに好ましい。

[0054] 密度は、 2.20 g/cm^3 以上が好ましい。密度が 2.20 g/cm^3 以上であれば、ガラスのビッカース硬度が高くなり、ガラス表面に傷をつき難くすることができる。密度は 2.30 g/cm^3 以上がより好ましく、 2.40 g/cm^3 以上がさらに好ましく、 2.45 g/cm^3 以上が特に好ましい。

[0055] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、ガラス基板に含まれる欠点の密度が 1 個/cm^2 以下が好ましい。ガラス基板に含まれる欠点とは、ガラス基板の表面や内部に存在する泡、キズ、白金等の金属異物、および未熔融原料などであり、大きさが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下のものを指す。欠点が 1 mm より大きければ、目視で容易に判別でき、欠点を有する基板の除外は容易である。欠点が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より小さければ、欠点が十分に小さいため、CMOSセンサーやLCOSのカバーガラスとして適用した場合でも素子の特性に影響を及ぼす恐れが無い。

[0056] 従来の半導体組立工程では、光選択透過型ガラスを切断した後に組立工程を行っていたため、ガラス基板に欠点があった場合、組立工程の初期で欠点がある基板を除外できた。一方でウェハレベルパッケージでは、組立工程の最後に積層基板の個片化を行うため、ガラス基板に欠点があった場合、欠点があるガラス基板を除外できるのは組立工程の最後となる。このようにウェハレベルパッケージでは、ガラス基板の欠点の密度が増加した場合のコスト増加が大きくなるため、高品質の欠点管理が求められる。欠点の密度は 0.1 個/cm^2 以下がより好ましく、 0.01 個/cm^2 以下がさらに好ましい。

。

- [0057] ガラス基板中に、脈理に代表される屈折率の不均一があると、撮影した像、あるいは投影される像が歪み、写真または映像の品質が低下してしまう。そのため、ガラス基板中には、屈折率の不均一がないことが好ましい。また、ガラス基板中に脈理がある場合、屈折率差は 10^{-4} 以内が好ましく、 10^{-5} 以内がより好ましい。
- [0058] ガラス基板の形状は、円形であっても楕円形であっても矩形であってもよい。貼り合わせるシリコン基板の形に合わせるために、ガラス基板の端にノッチがあってもよいし、ガラス基板が円形の場合、ガラス基板の外周の一部が直線であってもよい。
- [0059] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、ガラス転移点(T_g)が、 700°C 以上が好ましい。ガラス転移点(T_g)が 700°C 以上であれば、熱処理工程でガラス基板の寸法変化を少なく抑えることができる。ガラス転移点(T_g)は 720°C 以上がより好ましく、 740°C 以上がさらに好ましい。
- [0060] ガラス基板は、仮想粘度が、 $10^{11.0}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^{14.1}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ が好ましい。ガラス基板の仮想粘度を $10^{11.0}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^{14.1}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ とするためには、ガラス板の成形後の冷却速度を、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 1200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 相当とする必要がある。仮想粘度が $10^{11.0}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^{14.1}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ であれば、ガラス基板の平均熱膨張係数がシリコン基板の平均熱膨張係数に近くなり、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留応力が小さい。ガラス基板の仮想粘度は $10^{12.1}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10^{13.1}\text{d}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ （冷却速度 $10^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 相当）が好ましい。
- [0061] ガラスの仮想粘度(η)は下記(式4) (G. W. Scherer, Relaxation in Glass and Composites, Wiley, New York (1986), p. 159) にて算出することができる。

[0062] [数1]

$$\log_{10} \eta = 12.3 - \log_{10} |q| \quad (\text{式 4})$$

[0063] ここで、 η の単位は $\text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、 q は想定冷却速度で単位は $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ である。

想定冷却速度 q は、次の方法によりガラス基板から求められる。厚さ1mm以下の一枚のガラス基板から複数のガラス板小片を切り出す。たとえばガラス板小片として1センチメートル角の小片を切り出す。切り出した複数のガラス板小片を、それぞれ、様々な冷却速度 V にて熱処理、冷却し、それぞれのガラス板個片の物性値を測定する。冷却開始温度は冷却速度の影響を受けない十分高い温度が好ましい。典型的には $T_g + 50^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。

[0064] 測定を実施する物性値は、特に制限はないが、密度や、密度と密接な関係にある物性値（例えば屈折率）などが好ましい。 x 軸に冷却速度（ $\log_{10} V$ ）をとって、 y 軸にそれぞれの熱処理を施したガラス板個片の物性値をとり検量線Aを作成する。熱処理を実施していないガラス板個片の物性値から、作成した検量線Aにより、そのガラス基板の想定冷却速度 q が求められる。

[0065] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、粘度が $10^2 \text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_2 ）が、 1800°C 以下が好ましい。 T_2 は、 1750°C 以下がより好ましく、 1700°C 以下がさらに好ましく、 1650°C 以下が特に好ましい。

[0066] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、粘度が $10^4 \text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_4 ）が、 1350°C 以下が好ましい。 T_4 は、 1300°C 以下がより好ましく、 1275°C 以下がさらに好ましく、 1250°C 以下が特に好ましい。なお、他の物性確保の容易性を考慮すると、粘度が $10^4 \text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_4 ）は 1100°C 以上である。

[0067] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、失透温度が、 1325°C 以

下が好ましい。1300℃以下がより好ましく、1275℃以下がさらに好ましく、1250℃以下が特に好ましい。ガラス失透温度とは、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

[0068] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、

$0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0344 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が2.70~3.20、

$0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1621 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1900 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2180 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0391 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が3.13~3.63、

$0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0195 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0323 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.1015 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1686 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1990 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2179 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0312 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が3.45~3.95、および

$0.0111 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0250 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0078 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0144 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.0053 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.0052 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.0013 \times (\text{BaOの含有量}) - 0.0041 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が1.20~1.30を満たすことが好ましい。

[0069] ここで、SiO₂の含有量、Al₂O₃の含有量、B₂O₃の含有量、MgOの含有量、CaOの含有量、SrOの含有量、およびBaOの含有量は、得ら

れたガラスに含有される各成分の含有量、 η は仮想粘度（単位： $\text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）である。

[0070] これらを満たせば、プロセスマージンは確保しつつ、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪を小さくしやすい。

[0071] $0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0344 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ は、2.80以上がより好ましく、2.90以上がさらに好ましく、2.91以上が特に好ましく、2.92以上が最も好ましい。

[0072] また、 $0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0344 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ は、3.10以下がより好ましく、3.00以下がさらに好ましく、2.96以下が特に好ましく、2.94以下が最も好ましい。

[0073] $0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1621 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1900 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2180 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0391 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ は、3.23以上がより好ましく、3.33以上がさらに好ましく、3.34以上が特に好ましく、3.35以上が最も好ましい。

[0074] また、 $0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgOの含有量})$

含有量) + 0.1621 × (CaOの含有量) + 0.1900 × (SrOの含有量) + 0.2180 × (BaOの含有量) + 0.0391 × (12.3 + log₁₀60 - log₁₀η) は、3.53以下がより好ましく、3.43以下がさらに好ましく、3.41以下が特に好ましく、3.38以下が最も好ましい。

[0075] 0.0177 × (SiO₂の含有量) + 0.0195 × (Al₂O₃の含有量) + 0.0323 × (B₂O₃の含有量) + 0.1015 × (MgOの含有量) + 0.1686 × (CaOの含有量) + 0.1990 × (SrOの含有量) + 0.2179 × (BaOの含有量) + 0.0312 × (12.3 + log₁₀60 - log₁₀η) は、3.55以上がより好ましく、3.65以上がさらに好ましく、3.66以上が特に好ましく、3.68以上が最も好ましい。

[0076] また、0.0177 × (SiO₂の含有量) + 0.0195 × (Al₂O₃の含有量) + 0.0323 × (B₂O₃の含有量) + 0.1015 × (MgOの含有量) + 0.1686 × (CaOの含有量) + 0.1990 × (SrOの含有量) + 0.2179 × (BaOの含有量) + 0.0312 × (12.3 + log₁₀60 - log₁₀η) は、3.85以下がより好ましく、3.73以下がさらに好ましく、3.65以下が特に好ましく、3.71以下が最も好ましい。

[0077] さらに、0.0111 × (SiO₂の含有量) + 0.0250 × (Al₂O₃の含有量) + 0.0078 × (B₂O₃の含有量) + 0.0144 × (MgOの含有量) + 0.0053 × (CaOの含有量) + 0.0052 × (SrOの含有量) + 0.0013 × (BaOの含有量) - 0.0041 × (12.3 + log₁₀60 - log₁₀η) は、1.24以上がより好ましい。

[0078] また、0.0111 × (SiO₂の含有量) + 0.0250 × (Al₂O₃の含有量) + 0.0078 × (B₂O₃の含有量) + 0.0144 × (MgOの含有量) + 0.0053 × (CaOの含有量) + 0.0052 × (SrOの含有量) + 0.0013 × (BaOの含有量) - 0.0041 × (12.3

+ $\log_{10} 60 - \log_{10} \eta$) は、1.27以下がより好ましい。

[0079] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、フッ酸水溶液(HF)に対する重量減少量(以下、HF重量減少量とも記す)が0.05 (mg/cm²) /分以上、0.20 (mg/cm²) /分以下が好ましい。ここで、HF重量減少量とは、ガラス基板を25℃、5質量%フッ酸水溶液に浸漬した際の、単位面積および単位時間当たりの減少量((mg/cm²) /分)である。

[0080] 本発明の一実施形態であるガラス基板12は、シリコン基板と貼り合わせた後、光学フィルタとしてデバイスに組み込まれる。このような場合、デバイスを小型化するために、ガラス基板をスリミングすることが好ましい。そのため、ガラス基板は、スリミングレートが高い方が好ましい。ガラス基板のスリミングレートの指標として、HF重量減少量を用いることができる。

[0081] HF重量減少量が0.05 (mg/cm²) /分以上であれば、スリミング工程の生産性が良好になり好ましい。HF重量減少量が0.20 (mg/cm²) /分以下であれば、スリミング工程でガラス基板に生じる、エッチング深さが不均一となってガラス基板表面の平滑性が損なわれるなどの不良を防止できるため好ましい。

[0082] HF重量減少量は、0.07 (mg/cm²) /分以上より好ましく、0.09 (mg/cm²) /分以上がさらに好ましく、0.11 (mg/cm²) /分以上が特に好ましい。また、HF重量減少量は、0.18 (mg/cm²) /分以下がより好ましく、0.16 (mg/cm²) /分以下がさらに好ましく、0.14 (mg/cm²) /分以下が特に好ましい。

[0083] また、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスは、プロジェクション用途のディスプレイデバイス、例えばLCOSの光学フィルタとして適用できる。このような場合に、ガラス基板の光弾性定数が高いと、デバイスのパッケージング工程やデバイス使用時に発生する応力によってガラス基板が複屈折性を有してしまう。その結果、デバイスに入射した光に色変化が生じ、色ムラなどの画質不良が生じる恐れがある。

[0084] このような画質不良を防ぐため、本発明の一実施形態であるガラス基板1

2は、光弾性定数が $31\text{ nm}/(\text{MPa} \cdot \text{cm})$ 以下が好ましく、 $30.5\text{ nm}/(\text{MPa} \cdot \text{cm})$ 以下がより好ましく、 $30\text{ nm}/(\text{MPa} \cdot \text{cm})$ 以下がさらに好ましく、 $29.5\text{ nm}/(\text{MPa} \cdot \text{cm})$ 以下が特に好ましい。

[0085] また、ガラス基板の α 線放出量は、 $0.5\text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下が好ましく、 $0.3\text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下が特に好ましく、 $0.05\text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下が最も好ましい。なお、単位のCはカウント数の意味である。

[0086] 例えば、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスを固体撮像素子のカバーガラスに適用する。この場合、ガラス基板から発生する α 線が固体撮像素子に入射すると、 α 線のエネルギーによって正孔－電子対が誘起され、これが原因となって瞬間的に画像に輝点や白点が生じるソフトエラーが起こるおそれがある。そこで、 α 線放出量の少ないガラス基板を用いることで、このような不具合を防止しやすくなる。なお、ガラス基板の原料として、放射性同位元素の含有量が少なく、 α 線放出量の少ない高純度原料を使用すれば、 α 線放出量を低減することができる。また、ガラスの溶融・清澄工程において、放射性同位元素がガラス製造設備の炉材などから溶融ガラス中に混入しないようにすれば、 α 線放出量を効果的に低減することができる。また、「 α 線放出量」は、ガスフロー比例計数管測定装置等で測定することができる。

[0087] 次に、本発明の一実施形態であるガラス基板の製造方法について説明する。

本発明の一実施形態であるガラス基板を製造する場合、ガラス原料を加熱して溶融ガラスを得る溶解工程、溶融ガラスから泡を除く清澄工程、溶融ガラスを板状にしてガラスリボンを得る成形工程、およびガラスリボンを室温状態まで徐冷する徐冷工程を経る。

[0088] 溶解工程は、得られるガラス板の組成となるように原料を調製し、原料を溶解炉に連続的に投入し、好ましくは $1450^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ 程度に加熱し

て溶融ガラスを得る。

- [0089] 原料には酸化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、塩化物などのハロゲン化物なども使用できる。溶解や清澄工程で溶融ガラスが白金と接触する工程がある場合、微小な白金粒子が溶融ガラス中に溶出し、得られるガラス板中に異物として混入してしまう場合があるが、硝酸塩原料の使用はこの白金異物の溶出を防止する効果がある。
- [0090] 硝酸塩としては、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウムなどを使用できる。硝酸ストロンチウムを使用することがより好ましい。原料粒度も溶け残りが生じない程度の数百ミクロンの大きな粒径の原料から、原料搬送時の飛散が生じない、二次粒子として凝集しない程度为数ミクロン程度の小さな粒径の原料まで適宜使用できる。造粒体の使用も可能である。原料の飛散を防ぐために原料含水量も適宜調整可能である。 $\beta\text{-OH}$ 、 Fe の酸化還元度またはレドックス $[\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})]$ などの溶解条件も適宜調整、使用できる。
- [0091] 次に、清澄工程は、上記溶解工程で得られた溶融ガラスから泡を除く工程である。清澄工程としては、減圧による脱泡法を適用してもよい。また、ガラス基板は、清澄剤として SO_3 や SnO_2 を用いることができる。 SO_3 源としては、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選ばれる少なくとも1種の元素の硫酸塩が好ましく、アルカリ土類金属の硫酸塩がより好ましく、中でも、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SrSO_4 、および BaSO_4 が、泡を大きくする作用が著しく、特に好ましい。
- [0092] 減圧による脱泡法における清澄剤としては Cl や F などのハロゲンを使用するのが好ましい。 Cl 源としては、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選ばれる少なくとも1種の元素の塩化物が好ましく、アルカリ土類金属の塩化物がより好ましく、中でも、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が、泡を大きくする作用が著しく、かつ潮解性が小さいため、特に好ましい。 F 源としては、 Al 、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba から選ばれた少なくとも1種の元素のフッ化物が好ましく、アルカリ土類金属のフッ化物がよ

り好ましく、中でも、 CaF_2 がガラス原料の溶解性を大きくする作用が著しく、より好ましい。

[0093] 次に、成形工程は、上記清澄工程で泡を除いた溶融ガラスを板状にしてガラスリボンを得る工程である。成形工程としては、溶融ガラスを溶融金属上に流して板状にしてガラスリボンを得るフロート法が適用される。

[0094] 次に、徐冷工程は、上記成形工程で得られたガラスリボンを室温状態まで徐冷する工程である。徐冷工程としては、ガラスリボンを、粘度が $10^{13} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度から $10^{14.5} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度になるまでの平均冷却速度が R となるように室温状態まで徐冷する。徐冷したガラスリボンを切断後、ガラス基板を得る。

[0095] ガラス基板の製造方法では、得られるガラス基板の組成と、徐冷工程におけるガラスリボンの平均冷却速度 R （単位： $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）とが、次の条件（１）～条件（４）を満たす。

[0096] 条件（１）：

$$0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0344 \times \log_{10} R \text{が} 2.70 \sim 3.20$$

[0097] 条件（２）：

$$0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1621 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1900 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2180 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0391 \times \log_{10} R \text{が} 3.13 \sim 3.63$$

[0098] 条件（３）：

$$0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0195 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0323 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.1015 \times (\text{MgOの含有量})$$

) + 0.1686 × (CaOの含有量) + 0.1990 × (SrOの含有量)
) + 0.2179 × (BaOの含有量) + 0.0312 × log₁₀R が 3.45 ~ 3.95

[0099] 条件 (4)

0.0111 × (SiO₂の含有量) + 0.0250 × (Al₂O₃の含有量)
) + 0.0078 × (B₂O₃の含有量) + 0.0144 × (MgOの含有量)
) + 0.0053 × (CaOの含有量) + 0.0052 × (SrOの含有量)
) + 0.0013 × (BaOの含有量) - 0.0041 × log₁₀R が 1.20 ~ 1.30

[0100] 好ましくは、次の条件 (1) ~ 条件 (4) を満たす。

条件 (1) :

0.0177 × (SiO₂の含有量) - 0.0173 × (Al₂O₃の含有量)
) + 0.0377 × (B₂O₃の含有量) + 0.0771 × (MgOの含有量)
) + 0.1543 × (CaOの含有量) + 0.1808 × (SrOの含有量)
) + 0.2082 × (BaOの含有量) + 0.0344 × log₁₀R が 2.80 ~ 3.10

[0101] 条件 (2) :

0.0181 × (SiO₂の含有量) + 0.0004 × (Al₂O₃の含有量)
) + 0.0387 × (B₂O₃の含有量) + 0.0913 × (MgOの含有量)
) + 0.1621 × (CaOの含有量) + 0.1900 × (SrOの含有量)
) + 0.2180 × (BaOの含有量) + 0.0391 × log₁₀R が 3.23 ~ 3.53

[0102] 条件 (3) :

0.0177 × (SiO₂の含有量) + 0.0195 × (Al₂O₃の含有量)
) + 0.0323 × (B₂O₃の含有量) + 0.1015 × (MgOの含有量)
) + 0.1686 × (CaOの含有量) + 0.1990 × (SrOの含有量)
) + 0.2179 × (BaOの含有量) + 0.0312 × log₁₀R が 3.55 ~ 3.85

[0103] 条件（４）

$0.0111 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0250 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0078 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0144 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.0053 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.0052 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.0013 \times (\text{BaOの含有量}) - 0.0041 \times \log_{10} R$ が $1.24 \sim 1.27$

[0104] ここで、 SiO_2 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 MgO の含有量、 CaO の含有量、 SrO の含有量、および BaO の含有量は、得られたガラスに含有される各成分の含有量である。条件（１）～条件（４）を満たすことで、熱処理工程でシリコン基板およびガラス基板自体に発生する残留歪を小さくすることができるガラス基板を製造することができる。

[0105] 以上説明した本発明の一実施形態であるガラス基板にあっては、アルカリ金属酸化物の含有量が 0.1% 以下であるため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程において、アルカリイオンがシリコン基板に拡散しにくい。また、 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が $2.70 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が $3.45 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.95 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ を $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300} / \alpha_{50/100}$ が、 $1.20 \sim 1.30$ であるため、シリコン基板との熱膨張係数の差が小さく、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪が小さい。

[0106] 本発明は上記実施形態に限定されない。本発明の目的を達成できる範囲での変形や改良等は本発明に含まれる。

[0107] 例えば、本発明に係るガラス基板を製造する場合、成形工程で、フュージョン法やプレス成形法などを適用して熔融ガラスを板状にしてもよい。

[0108] また、本発明の一実施形態であるガラス基板を製造する場合、白金坩堝を用いてもよい。白金坩堝を用いた場合、溶解工程は、得られるガラス基板の組成となるように原料を調製し、原料を入れた白金坩堝を電気炉に投入し、

好ましくは $1450^{\circ}\text{C}\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱して白金スターラーを挿入し1～3時間攪拌し熔融ガラスを得る。

[0109] 成形工程は、熔融ガラスを例えばカーボン板状に流し出し板状にする。徐冷工程は、板状のガラスを室温状態まで徐冷し、切断後、ガラス基板を得る。

[0110] また、切断して得られたガラス基板を、例えば $T_g + 50^{\circ}\text{C}$ 程度となるように加熱した後、室温状態まで徐冷してもよい。このようにすることで、仮想粘度 η を調節することができる。

[0111] (光選択透過層)

光選択透過層11は、近赤外線および可視光線のうち、近赤外線、可視光線、青の波長域の可視光線、赤の波長域の可視光線、および緑の波長域の可視光線の群から選ばれた少なくとも一を選択的に透過する層である。光選択透過層11は、上記群から選ばれた三以下を選択的に透過する層であることが好ましい。

[0112] 光選択透過層11は、具体的には、(1)近赤外線、(2)可視光線、(3)青の波長域の可視光線、(4)赤の波長域の可視光線、(5)緑の波長域の可視光線、(6)近赤外線および青の波長域の可視光線、(7)近赤外線、青の波長域の可視光線および赤の波長域の可視光線、(8)近赤外線、青の波長域の可視光線および緑の波長域の可視光線、(9)近赤外線および赤の波長域の可視光線、(10)近赤外線、赤の波長域の可視光線および緑の波長域の可視光線、(11)近赤外線および緑の波長域の可視光線、(12)青の波長域の可視光線および赤の波長域の可視光線、(13)青の波長域の可視光線および緑の波長域の可視光線、または、(14)赤の波長域の可視光線および緑の波長域の可視光線、を選択的に透過すればよい。

[0113] ここで、各光の波長は、近赤外線： $780\text{nm}\sim 1200\text{nm}$ 、可視光線： $380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ 、赤の波長域の可視光線： $600\text{nm}\sim 780\text{nm}$ 、緑の波長域の可視光線： $500\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 、青の波長域の可視光線： $380\text{nm}\sim 500\text{nm}$ とする。

- [0114] また、「選択的に透過する」とは、各波長範囲において、外部透過率として最大で80%以上透過することを意味する。外部透過率は、入射光のうち、反射や吸収によって透過されない成分以外の透過光の透過率であり、市販のダブルビーム型近赤外可視分光光度計などを用いて測定することができる。また、微細な領域の外部透過率は、顕微鏡を付属させた顕微分光光度計を用いて測定することもできる。
- [0115] 光選択透過層11は、近赤外線カットフィルタ用途または近赤外線透過フィルタ用途の場合は、光選択透過層11は吸収層および／または反射層で構成されるのが好ましい。カラーフィルタ用途の場合は、吸収層で構成されるのが好ましい。
- [0116] 吸収層は、例えば、透過させたくない波長の光を吸収する吸収色素と、透明樹脂と、を含有する層で形成すればよい。吸収色素は、複数種類含有されてもよい。
- [0117] 反射層は、例えば、屈折率の異なる2種以上の誘電体薄膜を積層した誘電体多層膜で形成すればよい。反射層の反射作用、具体的には誘電体多層膜の干渉作用により、透過させたくない波長の光を反射させる。反射層は、吸収層では実現しにくい、よりシャープな光選択透過性を与えることができる。例えば、近赤外線カットフィルタ用途の場合、光選択透過層11を反射層で構成することで、吸収層で構成した場合に比べて可視光透過率を高くすることができる。
- [0118] 光選択透過層11は矩形あるいは多角形などに分割されていてもよい。分割された光選択透過層11それぞれの光吸収特性は、例えば赤・緑・青の光に対応するように異なってもよい。また、光選択透過層11がブラックマトリクス等の遮光部によって分割されていてもよい。
- [0119] 図1Bは、ガラス基板12の両面に、光選択透過層11a、11bを形成した光選択透過型ガラス20を示す。図1Bにおいて、光選択透過層11a、11bそれぞれの光選択透過特性は同じでもよいし、異なってもよい。

[0120] また、近赤外線カットフィルタや近赤外線透過フィルタ用途の場合、光選択透過型ガラスは、吸収層に加えて誘電体多層膜からなる反射層を備える構成であってもよい。例えば近赤外線カットフィルタ用途の場合、吸収層に加えて反射層を備えることで、吸収層 1 1 1 だけでは十分に遮断できない近紫外光および近赤外光を反射作用により遮断できる。同様に、近赤外線透過フィルタ用途の場合は、近紫外線および可視光線を遮断できる。

[0121] 図 1 C には、吸収層 1 1 1 からなる光選択透過層に加えて、反射層 1 1 2 a、1 1 2 b、1 1 2 c を形成した光選択透過型ガラス 3 0 を示す。光選択透過型ガラス 3 0 は、上記反射層 1 1 2 a、1 1 2 b がガラス基板 1 2 の片面または／および両面に備えられたり、吸収層 1 1 1 からなる光選択透過層の表面に反射層 1 1 2 c が備えられたりしてもよい。

[0122] なお、光選択透過型ガラス 3 0 は、反射防止膜を備えてもよく、また、光選択透過層の密着性や信頼性を向上するためのシランカップリング剤による表面処理を施したり、誘電体膜を備えたりしてもよい。光選択透過型ガラス 3 0 の表面に位置する 1 1 2 a、1 1 2 c の一方は、接着剤によりシリコン基板と接合されるため、接着剤の屈折率を考慮して設計するとよい。

[0123] なお、光選択透過型ガラス 3 0 は、固体撮像素子が形成されたシリコン基板と接合され、画素に近接した位置に配置される。そのため、反射層 1 1 2 a、1 1 2 b、1 1 2 c 中に異物や微小欠陥があると、それらが直接、画素欠陥となり得るため、その大きさや発生数の許容レベルは、非接合タイプの光学フィルタにおける反射層より厳しい場合が多い。したがって、光選択透過型ガラス 3 0 は、品質レベルに応じて、反射層 1 1 2 a、1 1 2 b、1 1 2 c を備えることが好ましい。

[0124] また、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスは、固体撮像素子を保護するカバーガラスの機能も含むと、撮像装置の小型化、薄型化が期待できる。なお、ガラス基板は、不純物として α 線放出性元素（放射性同位元素）が含まれると、 α 線を放出して固体撮像素子にソフトエラーを引き起こすおそれがあるので、 α 線放出性元素含有量が少ない高純度のガラス原料を使

用するとよい。ガラス原料は、 α 線放出性元素のうち、U、Thの含有量が、20ppb以下が好ましく、5ppb以下がより好ましい。また、光選択透過型ガラスは、固体撮像素子に近接する片面に α 線を遮蔽する膜を設けてもよい。

[0125] (光選択透過層の具体例)

光選択透過層11を構成する吸収層および反射層の具体例を示す。

一例として、光選択透過層11が近赤外線を吸収し、可視光線を透過する吸収層で構成される例を説明する。

光選択透過層11を構成する吸収層は、吸収色素として近赤外線吸収色素(A)(以下、「色素(A)」ともいう。)と透明樹脂(B)とを含有する層であり、典型的には、透明樹脂(B)に色素(A)が均一に溶解または分散してなる層である。光選択透過層11は、さらに近紫外線吸収色素(U)(以下、「色素(U)」ともいう。)を含有するとよい。

[0126] なお、図1A～図1Cの光選択透過型ガラスにおいて、光選択透過層11(吸収層111)が、さらに色素(U)を含有する場合も、1層で構成されるように図示するが、この構成に限らない。例えば、光選択透過層11が色素(A)と透明樹脂(B)とを含有し、色素(U)を含まない場合、図1A～図1Cに図示しない近紫外線吸収層を別途設ける構成でもよい。即ち、近紫外線吸収層は、色素(U)と透明樹脂を含有し、独立した層として設けられてもよい。

[0127] この場合、近紫外線吸収層は、ガラス基板12の両主面のうち、光選択透過層11側に設けてもよく、光選択透過層11側と対向する側に設けてもよく、その位置関係に制限はない。ただし、近紫外線吸収層を別途設ける構成であっても、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラスは、光選択透過層11がさらに色素(U)を含有する構成の光学特性と同じ光学特性が得られる。また、光選択透過層11が、色素(A)と透明樹脂(B)、さらに色素(U)を含有する場合でも、色素(U)と透明樹脂(B)を含有する近紫外線吸収層を別途設けてもよい。以下、本発明の一実施形態である光選択透

過型ガラスは、色素（U）を含有する場合、光選択透過層 11 に色素（U）が含有される構成として説明をする。

[0128] <近赤外線吸収色素（A）>

色素（A）は、可視光域（波長 380 nm～780 nm）の光を透過し、近赤外線域（波長 780 nm～1200 nm）の光を吸収する能力を有すれば特に制限されない。なお、本発明における色素は顔料、すなわち分子が凝集した状態でもよい。

[0129] 色素（A）としては、例えば、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ジチオール金属錯体系化合物、ジイモニウム系化合物、ポリメチン系化合物、フタリド化合物、ナフトキノン系化合物、アントラキノン系化合物、インドフェノール系化合物、スクアリリウム系化合物等が挙げられる。

[0130] <近紫外線吸収色素（U）>

近紫外線吸収色素（U）は、波長 430 nm 以下の光を吸収する能力を有すれば特に制限されない。

[0131] 色素（U）の具体例としては、オキサゾール系、メロシアニン系、シアニン系、ナフタルイミド系、オキサジアゾール系、オキサジン系、オキサゾリジン系、ナフタル酸系、スチリル系、アントラセン系、環状カルボニル系、トリアゾール系等が挙げられる。

[0132] なお、色素（A）は、光選択透過層 11 中において、透明樹脂（B）100 質量部に対して、0.1～30 質量部含有されるのが好ましく、0.5～25 質量部含有されるのがより好ましく、1～20 質量部含有されるのが特に好ましい。

[0133] 光選択透過層 11 中における色素（U）の含有量は、透明樹脂（B）100 質量部に対して、0.01～30 質量部含有されるのが好ましく、0.05～25 質量部含有されるのがより好ましく、0.1～20 質量部含有されるのが特に好ましい。

[0134] また、光選択透過層 11 は、色素（A）および透明樹脂（B）、任意成分

の色素（U）以外に、光吸収剤、色調補正色素、近紫外線吸収剤、レベリング剤、帯電防止剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、分散剤、難燃剤、滑剤、可塑剤等を含有してもよい。また、後述する光選択透過層 11 を形成する際に用いる塗工液に添加する成分、例えば、シランカップリング剤、熱もしくは光重合開始剤、重合触媒に由来する成分等が挙げられる。吸収層における、これらその他の任意成分の含有量は、透明樹脂（B）100質量部に対して、それぞれ15質量部以下含有されるのが好ましい。

[0135] 光選択透過層 11 の膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満では、光吸収能を十分に発現できないおそれがある。また、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 超では膜の平坦性が低下し、吸収率のバラツキが生じるおそれがある。膜厚は、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲にあれば、十分な光吸収能と膜厚の平坦性を両立できる。なお、近紫外線吸収層を別途設ける場合でも近紫外線吸収層の膜厚は、上記の範囲を満たせばよい。

[0136] 光選択透過層 11 は、例えば、色素（A）および、透明樹脂（B）または透明樹脂（B）の原料成分、さらに任意に色素（U）を溶媒に分散し、溶解させて調製した塗工液を、ガラス基板 12 上に塗工し、乾燥させ、さらに必要に応じて硬化させて製造できる。光選択透過層 11 をこのような方法で成膜することで、所望の膜厚で均一に製造できる。光選択透過層 11 が上記任意成分を含む場合、塗工液が該任意成分を含有する。

[0137] ガラス基板 12 上に上記塗工液を塗工した後、乾燥させることで該ガラス基板 12 上に光選択透過層 11 が形成される。塗工液が透明樹脂（B）の原料成分を含有する場合には、さらに硬化処理を行う。反応が熱硬化の場合は乾燥と硬化を同時に行うことができるが、光硬化の場合は、乾燥と別に硬化処理を設ける。

[0138] <透明樹脂（B）>

透明樹脂（B）は、具体的に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリパラフェニレン樹脂

、ポリアリーレンエーテルフォスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、およびポリエステル樹脂が挙げられる。透明樹脂（B）としては、これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0139] 他の例として、光選択透過層11が近赤外線を反射し、可視光線を透過する反射層で構成される例を説明する。

光選択透過層11を構成する反射層は、上述のように誘電体多層膜で形成される。例えば、屈折率が2.0以上の高屈折率層および屈折率が1.7以下の低屈折率層を有する誘電体多層膜で形成される。高屈折率層は、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、またはこれらの複合酸化物から選択することができる。低屈折率層は、 SiO_2 、 MgF_2 、 Al_2O_3 、またはこれらの複合酸化物から選択することができる。

[0140] 光選択透過層11（反射層）は、図1Bに示すように、ガラス基板の両面に設けられていてもよい。誘電体多層膜による光選択透過層11は、ガラス基板上に数十層におよぶ光学薄膜を積層するため、特にガラス基板の厚みが薄い場合には膜応力によるガラス基板の反りが発生することがあるが、ガラス基板両面の膜応力がほぼ等しくなるようにガラス基板の両面に誘電体多層膜を成膜することにより反りを緩和することができる。

[0141] 光選択透過層11（反射層）を構成する誘電体多層膜の膜厚の基本的な設計として、高屈折率層と低屈折率層とが交互にそれぞれ同じ光学的膜厚で繰り返し積層された繰り返し交互層を有するのが一般的である。繰り返し交互層は、（1H、1L）Sのように表される。ここで、カットしたい波長の中心近くの波長を設計波長 λ として、高屈折率層（H）の膜厚を光学的膜厚 $nd = 1/4\lambda$ の値を1Hとして表記し、低屈折率層（L）を同様に1Lとする。Sはスタック数と呼ばれる繰り返しの回数で、括弧内の構成を周期的に繰り返すことを表している。

[0142] この繰り返し交互層によって、カットされる特定の波長が決定される。Sの値が大きくなると吸収－透過へ変化する立ち下がり特性（急峻さ）が急に

なるため、例えば、感度補正用光学フィルタ（近赤外線カットフィルタ）においては、立ち下がり特性を緩やかにするため、 S の値としては2から7程度の範囲から選定され、また、通常の基本設計の繰り返し交互層の厚さを少しずつ変えて積層することが好ましい。

[0143] 透過帯域の透過率を高くし、リップルと呼ばれる光透過率の凹凸をフラットな特性にするためには、繰り返し交互層のガラス基板近くと、媒質近くの数層ずつの膜厚を変化させて最適設計を行う。そのため、基板 | $0.5L$ 、 $1H \cdots HL (HL) sHL \cdots H$ 、 $0.5L$ のように表記される。また、高屈折率層に TiO_2 などを使う場合、最外層を高屈折率層で終わらせるよりも、より耐環境特性にすぐれた SiO_2 を最外層に追加して設計を行うことが多い。ガラス基板に接する層も TiO_2 がガラス基板と反応して特性が劣化することがあるので、化学的に安定な SiO_2 を第1層に追加することもある。このような多層膜による光選択透過層11の設計は市販のソフトウェアを用いて理論的に行うことができる（参考文献：OPTRONICS誌1999 No. 5 p. 175-190）。

[0144] 近赤外線カットフィルタの具体的な構造を示すと、低屈折率層として SiO_2 ($n=1.46$)、高屈折率層として Ta_2O_5 ($n=2.1$)を選定し、設計波長 λ を755nmとした場合、次のような40層の積層構造を例示することができる。

$1.17H$ 、 $1.13L$ 、 $(0.95H, 0.99L)4$ 、 $(1.05H, 1.1L)4$ 、 $(1.18H, 1.22L)2$ 、 $(1.25H, 1.28L)3$ 、 $(1.33H, 1.34L)5$ 、 $1.16H$ 、 $0.59L$ 。

[0145] 高屈折率層と低屈折率層とを交互にガラス基板上に成膜するには、物理的成膜法が一般的であり、通常真空蒸着法でも可能であるが、膜の屈折率の安定した制御が可能で、保管・仕様環境変化による分光特性の経時変化が少ない膜を作成できるイオンアシスト蒸着やイオンプレーティング法、スパッタリング法が好ましい。

[0146] （積層基板）

さらに、本発明は、シリコン基板と光選択透過型ガラスとが接合された積層基板を提供する。例えば、カメラモジュールを製造するための複数の固体撮像素子が形成されたシリコン基板と光選択透過型ガラスとが接合された積層基板を提供する。図2は、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラス基板10（20、30）と複数の固体撮像素子19が形成されたシリコン基板15が接合された積層基板40（50）の例を概略的に示す斜視図である。

[0147] 図3A、図3Bは、本発明の一実施形態である光選択透過型ガラス10（20、30）が固体撮像素子19と一体化した積層基板40（50）の固体撮像素子19周辺を拡大した断面模式図である。固体撮像素子19は、シリコン基板15の片面に、Si半導体（CMOS、CCD）光検出器アレイ16が形成されるとともに画素毎に、RGBモザイクカラーフィルタ17および樹脂マイクロレンズ18が形成されてなる。固体撮像素子19は、シリコン基板15と、光選択透過型ガラス10（20、30）とが、接着剤21を介して一体化され、積層基板40（50）をなす。

[0148] 図3Aの積層基板40は、光選択透過型ガラス10（20、30）の光選択透過層11側に接着剤21を介して、固体撮像素子19と一体化した構成である。一方、図3Bの積層基板50は、光選択透過層11が空気側に面し、光選択透過層11と対向する側に接着剤21を介して一体化した構成である。接着剤21は、可視光に対して透明な材料であればよい。積層基板は、光選択透過層11の配置が、固体撮像素子19側（図3A）でも、空気側（図3B）でもよい。吸収層は、ガラス基板に比べて柔らかいため、表面にキズが付き易いことから、光選択透過層11が単層からなる場合、それを固体撮像素子19の接合面側に配置すると、その後の製造工程でキズが生じにくい。

[0149] 積層基板50は、ガラス基板12をシリコン基板15に接合した後、ガラス基板12の表面に光選択透過層11を形成する工程においても得られる構成である。即ち、積層基板50は、光選択透過層11の形成と、ガラス基板

と固体撮像素子の接合、の順番は不問であっても同構成が得られる。

[0150] 固体撮像素子 19 において、樹脂マイクロレンズ 18 は、入射光を光検出器アレイ 16 の受光面に集光する凸レンズ機能となる。そのため、樹脂マイクロレンズ 18 に用いる透明樹脂の屈折率 n_{ML} と接着剤 21 の屈折率 n_G は、 $n_{ML} > n_G$ を満たし、屈折率差 ($n_{ML} - n_G$) は大きいほど好ましい。具体的には、 $n_{ML} \geq 1.8$ が好ましく、 $n_{ML} \geq 1.9$ がより好ましい。また、 $n_G \leq 1.5$ が好ましく、 $n_G \leq 1.45$ がより好ましい。

[0151] 接着剤 21 は、紫外線硬化型あるいは熱硬化型いずれでもよいが、短時間に接着強度が得られる点で、紫外線硬化型が好ましい。紫外線硬化型の接着剤は、樹脂マイクロレンズ 18 面と光選択透過型ガラス 10 (20、30) のガラス面または吸収層面と十分な接着強度が得られる。接着剤 21 は、硬化時の重合収縮率が 3% 以下で、高温高質下や急激な温度変化などの周囲環境条件による位置ズレや接着力低下が小さく、かつ、ハロゲン含有量が少なく、硬化後の未反応成分によるアウトガスが少ないものが好ましい。

[0152] 接着剤 21 による接合は、硬化前の接着剤を光選択透過型ガラス 10 (20、30) に塗布し、光選択透過型ガラスと固体撮像素子 19 の間に、厚さ $10 \mu m$ 以下で均一膜厚となるように一体化して、積層基板 40 (50) を得る。紫外線硬化型の接着剤を用いる場合は、光選択透過型ガラス 10 (20、30) 側から紫外線を接着剤 21 に照射して重合硬化させるとよい。また、熱硬化型の接着剤を用いる場合は、積層基板 50 全体を加熱して重合硬化させるとよい。

なお、光選択透過層 11 が、接着剤 21 の硬化プロセスにおいて、紫外線を透過しない場合や、熱処理で変質する場合は、ガラス基板 12 と固体撮像素子 19 との接着後に、ガラス基板 12 の表面に光選択透過層 11 を形成するとよい。

[0153] また、図 3 A および図 3 B の積層基板において、固体撮像素子 19 の電圧印加および電気信号取出用の電気配線は省略した。実際には、画素の小型化による感度低下を抑制できる裏面照射型 CMOS 固体撮像素子の場合、電気

配線がシリコン基板 15 の光検出器アレイ 16 と対向する側に配置され、シリコン基板 15 の貫通電極等の技術により、電極が固体撮像素子裏面に引き出される例が挙げられる。

[0154] 積層基板 40 (50) は、ダイシング装置などを用いて固体撮像素子 19 のサイズに切断され、固体撮像装置に搭載される。図 5 は、固体撮像装置 60 の要部を概略的に示す断面図であり、光選択透過型ガラス 10 (20) が接合された固体撮像素子 19 と、その前面に、反射層 112 と、撮像レンズ 31 と、これらを固定する筐体 33 とを有する。撮像レンズ 31 は、筐体 33 の内側に設けられたレンズユニット 32 により固定される。反射層 112 は、透明基板の片面または両面に誘電体多層膜を有し、レンズユニット 32 の光入射側から固体撮像素子 19 の間の光路中に配置される。図 5 の固体撮像装置 60 は、反射層 112 が、レンズユニット 32 と光選択透過型ガラス 10 (20) との間に配置された例を示すが、この例に限らず、反射層 112 の誘電体多層膜を撮像レンズ 31 の表面に形成した構成でもよい。

[0155] このように、本発明の一実施形態である積層基板 40 (50) は、固体撮像素子 19 に光学フィルタ機能をウェハレベルで組み込めるため、生産性が向上するとともに特性の安定化が得られる。さらに、従来の光学フィルタ機能を固体撮像素子 19 や撮像レンズ 31 に集積化し、光学フィルタ部品点数の削減によりカメラモジュールの組立調整が簡素化されるとともに、固体撮像装置の小型化が可能となる。

[0156] また、本発明の一実施形態の積層基板は、光選択透過型ガラスとシリコン基板とが積層されてなり、ガラス基板の $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ と、シリコン基板の $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{\text{Si } 50/100}$ との差 $\Delta \alpha_{50/100} (= \alpha_{50/100} - \alpha_{\text{Si } 50/100})$ が、 $-0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。

[0157] また、ガラス基板の $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ と、シリコン基板の $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{\text{Si } 200/300}$ との差 $\Delta \alpha_{200/300} (= \alpha_{200/300} - \alpha_{\text{Si } 200/300})$ が、 $-0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0$

、 $25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。シリコン基板とガラス基板との熱膨張係数の差が小さいため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板に発生する残留歪が小さい。

[0158] $\Delta\alpha_{50/100}$ は、 $-0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $-0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $-0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $-0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が最も好ましい。 $\Delta\alpha_{50/100}$ は、 $0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が最も好ましい。

[0159] $\Delta\alpha_{200/300}$ は、 $-0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $-0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $-0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $-0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が最も好ましい。 $\Delta\alpha_{200/300}$ は、 $0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が最も好ましい。

[0160] また、 $\Delta\alpha_{200/300}$ と $\Delta\alpha_{50/100}$ の差($\Delta\alpha_{200/300} - \Delta\alpha_{50/100}$)は、 $-0.16 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0.16 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。 $\Delta\alpha_{200/300} - \Delta\alpha_{50/100}$ が $-0.16 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0.16 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であると、シリコン基板との熱膨張係数の差が小さいため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板に発生する残留歪が小さい。 $\Delta\alpha_{200/300} - \Delta\alpha_{50/100}$ は $-0.12 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、 $-0.08 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましい。また、 $\Delta\alpha_{50/100} - \Delta\alpha_{200/300}$ は $0.12 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $0.08 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。

[0161] また、ガラス基板のアルカリ金属酸化物の含有量が酸化物基準のモル百分率表示で $0\% \sim 0.1\%$ である。

[0162] 本発明の一実施形態の積層基板は、ガラス基板の $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{100/200}$ と、シリコン基板の $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{\text{Si}100/200}$ との差 $\Delta\alpha_{100/200}$ ($=\alpha_{100/200} - \alpha_{\text{Si}100/200}$) が

、 $-0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ が好ましい。 $\Delta\alpha_{100/200}$ が $-0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 0.25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であれば、シリコン基板とガラス基板との熱膨張係数の差が小さいため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程で、シリコン基板に発生する残留歪が小さい。

[0163] $\Delta\alpha_{100/200}$ は、 $-0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がより好ましく、 $-0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上がさらに好ましく、 $-0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が特に好ましく、 $-0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が最も好ましい。 $\Delta\alpha_{100/200}$ は、 $0.15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $0.10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $0.05 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましく、 $0.03 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が最も好ましい。

実施例

[0164] 以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[試験例 1]

表 1 ～ 7 に、本発明の一実施形態であるガラス基板に好適なガラス組成を示す。なお、本発明の機能を発現する限り、本実施例の組成に限定されない。

[0165] 表 1 ～ 7 に示すガラス組成となるように珪砂等の各種のガラス原料を調合し、該目標組成の原料 100% に対し、酸化物基準の質量百分率表示で、硫酸塩を SO_3 換算で 0.1 ～ 1%、F を 0.16%、Cl を 1% 添加し、白金坩堝を用いて 1550 ～ 1650 $^{\circ}\text{C}$ の温度で 3 時間加熱し熔融した。熔融にあたっては、白金スターラーを挿入し 1 時間攪拌しガラスの均質化を行った。次いで熔融ガラスを流し出し、板状に成形後、板状のガラスを $T_g + 50$ $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度の電気炉に入れ、冷却速度 R ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$) で電気炉を降温させ、ガラスが室温になるまで冷却した。

[0166] 得られたガラスの密度 (単位: g/cm^3)、平均熱膨張係数 (単位: $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)、ガラス転移点 T_g (単位: $^{\circ}\text{C}$)、ヤング率 (単位: GPa)、 T_2 (単位: $^{\circ}\text{C}$)、 T_4 (単位: $^{\circ}\text{C}$)、失透温度 (単位: $^{\circ}\text{C}$)、失透粘性 $\log_{10} \eta_{TL}$ (単位: $\text{dPa} \cdot \text{sec}$)、および仮想粘度 $\log_{10} \eta$ (単位: dPa

・sec) を測定し、表1～7に示した。また、表1～7に示した(1)～(4)は、

(1) : $0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgO} \text{の含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaO} \text{の含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrO} \text{の含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaO} \text{の含有量}) + 0.0344 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$

(2) : $0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgO} \text{の含有量}) + 0.1621 \times (\text{CaO} \text{の含有量}) + 0.1900 \times (\text{SrO} \text{の含有量}) + 0.2180 \times (\text{BaO} \text{の含有量}) + 0.0391 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$

(3) : $0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0195 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0323 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.1015 \times (\text{MgO} \text{の含有量}) + 0.1686 \times (\text{CaO} \text{の含有量}) + 0.1990 \times (\text{SrO} \text{の含有量}) + 0.2179 \times (\text{BaO} \text{の含有量}) + 0.0312 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$

(4) : $0.0111 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0250 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0078 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0144 \times (\text{MgO} \text{の含有量}) + 0.0053 \times (\text{CaO} \text{の含有量}) + 0.0052 \times (\text{SrO} \text{の含有量}) + 0.0013 \times (\text{BaO} \text{の含有量}) - 0.0041 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ である。

[0167] なお、表中のかっこ書きした値は、計算により求めたものである。ガラス中の Fe_2O_3 残存量は酸化物基準の質量百万分率表示で50ppm～200ppm、 SO_3 残存量は10ppm～100ppmであった。以下に各物性の測定方法を示す。

[0168] (平均熱膨張係数)

JIS R3102 (1995年) に規定されている方法に従い、示差熱

膨張計（TMA）を用いて測定した。 $\alpha_{50/100}$ は測定温度範囲が50℃～100℃、 $\alpha_{100/200}$ は100℃～200℃、および $\alpha_{200/300}$ は200℃～300℃である。単位をppm/℃として表した。

[0169] （シリコン基板との平均熱膨張係数の差）

シリコン基板（信越化学工業製）の平均熱膨張係数 $\alpha_{Si50/100}$ 、 $\alpha_{Si100/200}$ 、および $\alpha_{Si200/300}$ を測定し、それぞれのガラス基板の平均熱膨張係数との差 $\Delta\alpha_{50/100}$ 、 $\Delta\alpha_{100/200}$ 、 $\Delta\alpha_{200/300}$ を求めた。ここで、

$$\Delta\alpha_{50/100} = \alpha_{50/100} - \alpha_{Si50/100}$$

$$\Delta\alpha_{100/200} = \alpha_{100/200} - \alpha_{Si100/200}$$

$$\Delta\alpha_{200/300} = \alpha_{200/300} - \alpha_{Si200/300}$$

である。シリコン基板の平均熱膨張係数 $\alpha_{Si50/100}$ は2.94ppm/℃、 $\alpha_{Si100/200}$ は3.37ppm/℃、 $\alpha_{Si200/300}$ は3.69ppm/℃であった。

[0170] （ガラス転移点T_g）

JIS R3103-3（2001年）に規定されている方法に従い、TMAを用いて測定した。

[0171] （密度）

泡を含まない約20gのガラス塊をアルキメデス法によって測定した。

[0172] （ヤング率）

厚さ0.5mm～10mmのガラスについて、超音波パルス法により測定した。

[0173] （T₂）

回転粘度計を用いて粘度を測定し、10²d・Pa・sとなるときの温度T₂（℃）を測定した。

[0174] （T₄）

回転粘度計を用いて粘度を測定し、10⁴d・Pa・sとなるときの温度T₄（℃）を測定した。

[0175] （ガラス失透温度）

ガラス失透温度は、白金製皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で 17 時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

[0176] (失透粘性)

熔融ガラスの高温 (1000~1600℃) における回転粘度計を用いたガラス粘度の測定結果から、フルチャーの式の係数を求め、該係数を用いたフルチャーの式により、ガラス失透温度におけるガラス粘度を求めた。

[0177] (HF 重量減少量)

HF 重量減少量は、次の様にして測定した。上述のようにして得られたガラス板を切断し、両面を鏡面研磨して、40mm 四方、厚さ 1mm のガラスサンプルを得た。このガラスサンプルを洗浄後、乾燥させ、重量を測定した。次いで、ガラスサンプルを 25℃ に保持した 5 質量% フッ酸に 20 分間浸漬し、洗浄、乾燥させ、浸漬後の重量を測定し、浸漬前からの重量減少量を算出した。浸漬中に薬液を攪拌するとエッチング速度が変動するため、攪拌は実施しなかった。サンプル寸法から表面積を算出し、重量減少量を表面積で割ったのち、さらに浸漬時間で割ることで、単位面積および単位時間当たりの重量減少量 (HF 重量減少量) を求めた。

[0178] (光弾性定数)

円板圧縮法 (「円板圧縮法による化学強化用ガラスの光弾性定数の測定」、横田良助、窯業協会誌、87 [10]、1979 年、p. 519-522) により測定した。

[0179]

[表1]

表1

組成 (モル%)	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
	SiO ₂	70.0	65.9	68.0	68.0	68.0	66.7	68.0	64.4	66.6	72.0	69.9	69.0
	Al ₂ O ₃	12.0	12.9	13.0	13.0	13.0	12.9	12.5	13.0	12.9	13.5	10.3	11.0
	B ₂ O ₃	2.4	6.2	4.7	5.8	6.4	4.4	4.0	8.5	5.6	0.0	1.5	2.2
	MgO	8.0	8.0	6.0	4.2	3.6	8.0	8.0	7.1	7.7	6.0	13.0	12.0
	CaO	5.6	4.0	5.3	5.0	5.0	6.0	6.5	4.0	6.2	5.5	5.3	5.8
	SrO	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	0.0	0.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
	ZnO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	CaO+SrO+BaO	7.6	7.0	8.3	9.0	9.0	7.6	7.5	7.0	7.2	8.5	5.3	5.8
冷却速度R(°C/分)													
平均熱膨張係数 (ppm/°C)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	$\alpha_{50/100}$	2.91	2.95	2.97	2.91	3.00	2.94	2.91	2.93	2.89			
	$\alpha_{100/200}$	3.35	3.36	3.39	3.36	3.38	3.37	3.38	3.35	3.32			
$\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$	$\alpha_{200/300}$	3.69	3.66	3.70	3.68	3.67	3.66	3.66	3.66	3.64			
	1.27	1.24	1.25	1.26	1.22	1.27	1.25	1.25	1.25	1.26			
	$\Delta \alpha_{50/100}$	-0.04	0.01	0.03	-0.03	0.06	-0.03	-0.03	-0.02	-0.06			
シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	$\Delta \alpha_{100/200}$	-0.02	0.00	0.02	-0.01	0.01	0.00	0.01	-0.02	-0.05			
	$\Delta \alpha_{200/300}$	0.00	-0.03	0.01	-0.01	-0.02	0.00	-0.03	-0.03	-0.05			
	$\Delta \alpha_{200/300} - \Delta \alpha_{50/100}$	0.04	-0.04	-0.01	0.02	-0.08	0.03	-0.02	-0.01	0.01			
(1)	仮相粘度log ₁₀ η (d・Pa・s)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
	(2)	2.97	2.96	2.98	3.01	2.99	2.92	2.94	2.95	2.90	2.95	2.94	2.94
	(3)	3.39	3.39	3.39	3.41	3.38	3.37	3.36	3.37	3.33	3.37	3.38	3.38
(4)	(4)	3.71	3.71	3.71	3.71	3.67	3.70	3.68	3.66	3.64	3.71	3.70	3.70
	密度 (g/cm ³)	1.25	1.25	1.25	1.23	1.23	1.25	1.25	1.25	1.25	1.26	1.26	1.26
	ガラス転移点T _g (°C)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.48)	(2.48)	(2.47)	(2.47)	(2.47)	(2.55)	(2.48)	(2.48)
ヤング率 (GPa)	768	746	754	747	746	754	753	758	737	760	(806)	(767)	(763)
	(84.2)	(80.6)	(81.1)	(78.4)	(77.5)	(84.6)	(84.1)	(83.5)	80.6	84.1	(85.4)	(87.4)	(86.6)
	1704	(1643)	(1680)	(1689)	(1691)	1647	(1647)	(1669)	(1628)	(1653)	(1745)	(1671)	(1663)
T ₁ (°C)	1334	(1279)	(1308)	(1312)	(1312)	1295	(1284)	(1298)	(1262)	(1284)	(1366)	(1296)	(1292)
	1310	1295	1285	1295	1295	1305	1285						
	失透温度(°C)												
失透粘性log ₁₀ η _{TL} (d・Pa・s)	4.1	3.9	4.2	4.1	4.1	3.9	4.0						
	(0.10)	(0.15)	(0.12)	(0.13)	(0.12)	0.13	(0.14)	(0.12)	0.13	0.11	(0.09)	(0.10)	(0.11)
	HF重量減少量(mg/cm ² /分)												
光弾性定数(nm/(MPa・cm))	(28.9)	(30.1)	(29.8)	(30.6)	(30.9)	28.9	(29.3)	(29.5)	(31.2)	(30.1)	(27.4)	(28.3)	(28.6)

[0180]

[表2]

表2

組成 (モル%)	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
	SiO ₂	68.0	67.1	66.3	65.4	68.1	68.4	67.5	75.0	73.9	75.0	58.2	75.0
	Al ₂ O ₃	11.6	12.2	12.9	13.5	11.8	12.5	12.0	11.8	16.0	6.0	12.0	6.3
	B ₂ O ₃	3.1	3.8	4.6	5.4	7.5	8.0	7.5	0.0	0.0	0.7	15.0	0.0
	MgO	11.0	10.0	9.0	8.0	3.0	1.5	5.2	6.2	10.0	15.0	9.8	15.0
	CaO	6.3	6.8	7.2	7.7	9.1	5.0	5.0	0.0	6.0	0.1	3.0	0.3
	SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	4.3	1.0	7.1	0.0	3.1	2.0	3.3
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.8	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	CaO+SrO+BaO	6.3	6.8	7.2	7.7	9.6	9.6	7.8	7.1	10.1	3.3	5.0	3.7
冷却速度 R(°C/分)													
平均熱膨張係数 (ppm/°C)	1												
	α 50/100												
	α 100/200												
シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	α 200/300												
	α 200/300 / α 50/100												
	Δ α 50/100												
Δ α 200/300	Δ α 100/200												
	Δ α 200/300												
	Δ α 200/300 - Δ α 50/100												
仮想粘度 log ₁₀ η (d·Pa·s)	14.1												
	(1)												
	2.94												
	3.38												
(2)	3.71												
	1.26												
	2.47												
	(759)												
密度 (g/cm ³)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
ガラス転移点 T _g (°C)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
ヤング率 (GPa)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
T ₂ (°C)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
T ₄ (°C)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
失透温度 (°C)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
失透粘性 log ₁₀ η _{TL} (d·Pa·s)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
HF重量減少量 (mg/cm ² /分)	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												
光弾性定数 (nm/(MPa·cm))	14.1												
	2.94												
	3.38												
	3.71												

[0181]

[表3]

組成 (モル%)	例27	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39
	SiO ₂	60.4	64.5	71.6	65.8	74.2	75.0	74.4	66.3	66.9	66.3	70.6	71.4
	Al ₂ O ₃	12.4	16.0	15.2	16.0	14.8	14.7	16.0	14.2	14.2	14.2	12.0	12.0
	B ₂ O ₃	8.4	9.2	0.0	9.2	0.0	1.0	0.0	6.0	5.2	5.5	1.3	1.6
	MgO	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	4.9	5.0	5.0	8.0	6.0
	CaO	2.4	4.6	13.2	0.0	0.0	0.7	0.0	4.3	6.3	8.0	8.0	9.0
	SrO	1.3	2.5	0.0	2.5	11.0	0.0	0.0	5.2	2.0	1.0	0.0	0.0
	BaO	0.1	3.2	0.0	6.5	0.0	8.2	9.6	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	CaO+SrO+BaO	3.8	10.3	13.2	9.0	11.0	8.9	9.6	8.5	8.8	9.1	8.0	9.0
冷却速度 R(°C/分)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
平均熱膨張係数 (ppm/°C)	$\alpha_{50/100}$												
	$\alpha_{100/200}$												
	$\alpha_{200/300}$												
$\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$													
シリコン基板との平均熱膨張係数の差 (ppm/°C)	$\Delta \alpha_{50/100}$												
	$\Delta \alpha_{100/200}$												
	$\Delta \alpha_{200/300}$												
$\Delta \alpha_{200/300} - \Delta \alpha_{50/100}$													
仮想粘度 $\log_{10} \eta$ (d·Pa·s)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
(1)	2.96	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04	2.96	3.04	2.94	2.94	2.94	2.95	2.97
(2)	3.45	3.45	3.44	3.45	3.44	3.44	3.34	3.45	3.27	3.37	3.37	3.37	3.37
(3)	3.79	3.73	3.79	3.69	3.79	3.79	3.59	3.73	3.69	3.69	3.69	3.69	3.68
(4)	1.28	1.23	1.24	1.22	1.25	1.25	1.23	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.24
密度 (g/cm ³)	(2.49)	(2.55)	(2.49)	(2.62)	(2.61)	(2.61)	(2.66)	(2.72)	(2.52)	(2.49)	(2.47)	(2.47)	(2.46)
ガラス転移点 T _g (°C)	(705)	(736)	(819)	(739)	(814)	(815)	(815)	(831)	(798)	(759)	(756)	(782)	(782)
ヤング率 (GPa)	(82.7)	(73.4)	(86.6)	(70.0)	(79.7)	(76.6)	(76.6)	(77.5)	(81.5)	(81.3)	(82.0)	(86.4)	(85.0)
T ₂ (°C)	(1540)	(1682)	(1748)	(1725)	(1796)	(1854)	(1854)	(1857)	(1772)	(1664)	(1660)	(1702)	(1720)
T ₄ (°C)	(1199)	(1310)	(1373)	(1339)	(1417)	(1442)	(1442)	(1453)	(1385)	(1299)	(1296)	(1325)	(1336)
失透温度 (°C)													
失透粘性 $\log_{10} \eta_{TL}$ (d·Pa·s)													
HIF重量減少量 (mg/cm ² /分)	(0.21)	(0.18)	(0.10)	(0.17)	(0.07)	(0.07)	(0.07)	(0.09)	(0.06)	(0.14)	(0.15)	(0.09)	(0.09)
光弾性定数 (nm/(MPa·cm))	(29.7)	(30.7)	(28.3)	(29.9)	(28.1)	(26.9)	(26.9)	(25.5)	(29.1)	(30.1)	(30.0)	(28.6)	(29.1)

表3

[0182]

[表4]

表4

組成 (モル%)	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	例51	例52
	SiO ₂	67.1	70.0	69.0	68.0	69.8	68.5	67.6	68.0	71.0	69.0	70.0	70.0
	Al ₂ O ₃	12.5	11.1	12.1	13.3	13.1	14.3	15.0	13.4	8.0	9.0	12.0	12.0
	B ₂ O ₃	5.5	1.9	2.0	1.5	2.4	3.7	3.7	10.0	4.6	6.4	2.4	2.4
	MgO	8.5	10.3	9.8	10.1	8.3	5.7	6.8	15.0	12.0	11.1	8.0	8.0
	CaO	2.0	6.5	7.0	7.1	2.4	2.0	0.5	3.6	4.2	1.4	5.6	5.6
	SrO	4.4	0.2	0.0	0.0	0.0	1.8	0.4	0.4	2.0	1.5	2.0	2.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	4.0	6.0	0.0	1.0	2.0	0.0	0.0
	ZnO												
	CaO+SrO+BaO	6.4	6.7	7.0	7.1	6.4	7.8	6.9	4.0	4.4	4.5	7.6	7.6
冷却速度R(°C/分)													
平均熱膨張係数 (ppm/°C)	α _{50/100}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	40	100
	α _{100/200}											3.00	2.99
	α _{200/300}											3.46	3.42
シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	α _{200/300} /α _{50/100}											1.25	1.25
	Δα _{50/100}											0.06	0.05
	Δα _{100/200}											0.09	0.05
Δα _{200/300} -Δα _{50/100}	Δα _{200/300}											0.07	0.06
	Δα _{50/100}											0.02	0.02
	仮想粘度log ₁₀ η(d・Pa・s)	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	12.5	12.1
密度 (g/cm ³)	(1)	2.94	2.94	2.93	2.91	2.94	3.01	3.00	2.92	2.93	3.01	3.02	3.04
	(2)	3.37	3.37	3.37	3.37	3.38	3.45	3.46	3.43	3.44	3.40	3.45	3.46
	(3)	3.69	3.69	3.71	3.74	3.69	3.76	3.77	3.78	3.78	3.63	3.76	3.77
	(4)	1.26	1.25	1.26	1.28	1.26	1.25	1.26	1.29	1.29	1.22	1.24	1.24
ガラス転移点T _g (°C)	(2.51)	(2.47)	(2.48)	(2.50)	(2.58)	(2.60)	(2.60)	(2.64)	(2.47)	(2.48)	(2.49)	(2.49)	(2.49)
	(743)	(770)	(774)	(783)	(780)	(775)	(778)	(778)	(712)	(728)	(717)	(771)	(771)
	(80.3)	(86.1)	(86.8)	(88.5)	(82.5)	(80.0)	(80.0)	(80.0)	(84.3)	(82.6)	(77.2)	(84.2)	(84.2)
ヤング率 (GPa)	(1660)	(1684)	(1673)	(1659)	(1720)	(1715)	(1712)	(1712)	(1533)	(1509)	(1683)	(1696)	(1696)
	(1292)	(1308)	(1304)	(1301)	(1340)	(1340)	(1340)	(1340)	(1197)	(1176)	(1287)	(1320)	(1320)
失透温度(°C)													
失透粘性log ₁₀ η _T (d・Pa・s)													
HF重量減少量(mg/cm ² /分)													
光弾性定数(nm/(MPa・cm))													

[0183]

[表5]

表5

組成(モル%)	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	例60	例61	例62	例63	例64	例65
	SiO ₂	65.9	65.9	68.0	68.0	68.0	68.0	68.0	66.1	68.6	71.9	55.4	67.2
	Al ₂ O ₃	12.9	12.9	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	11.3	11.4	12.6	13.6	11.3
	B ₂ O ₃	6.2	6.2	4.7	4.7	5.8	6.4	6.4	7.8	7.9	1.7	6.1	10.0
	MgO	8.0	8.0	6.0	6.0	4.2	4.2	3.6	5.1	2.5	4.0	23.0	4.6
	CaO	4.0	4.0	5.3	5.3	5.0	5.0	5.0	4.5	9.1	5.0	0.0	5.5
	SrO	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0	5.2	0.5	1.2	0.0	0.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	1.4
	ZnO								0.0	0.0	0.0	1.9	0.0
	CaO+SrO+BaO	7.0	7.0	8.3	8.3	9.0	9.0	9.0	9.7	9.6	9.8	0.0	6.9
冷却速度R(°C/分)	40	100	40	100	40	100	40	100	40	700	300	1	1
平均熱膨張係数 (ppm/°C)													
	$\alpha_{50/100}$	3.00	3.06	3.03	3.02	3.04	3.09	3.05	3.38	3.12	3.23	3.11	2.79
	$\alpha_{100/200}$	3.43	3.46	3.46	3.44	3.45	3.50	3.49	3.75	3.45	3.60	3.64	3.14
	$\alpha_{200/300}$	3.77	3.74	3.75	3.76	3.70	3.77	3.79	4.02	3.68	3.87	4.09	3.38
$\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$	1.26	1.22	1.24	1.24	1.22	1.22	1.22	1.24	1.19	1.18	1.20	1.31	1.21
シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	0.06	0.11	0.09	0.08	0.10	0.15	0.15	0.11	0.44	0.17	0.29	0.17	-0.15
	$\Delta \alpha_{100/200}$	0.06	0.10	0.10	0.07	0.09	0.14	0.12	0.38	0.08	0.24	0.28	-0.23
	$\Delta \alpha_{200/300}$	0.08	0.05	0.06	0.07	0.01	0.08	0.10	0.33	-0.01	0.18	0.40	-0.31
$\Delta \alpha_{200/300} - \Delta \alpha_{50/100}$	0.02	-0.06	-0.03	-0.01	-0.09	-0.07	-0.07	-0.01	-0.11	-0.19	-0.11	0.23	-0.16
仮想粘度log ₁₀ η(d・Pa・s)	12.5	12.1	12.5	12.1	12.5	12.1	12.1	12.5	12.5	11.2	11.6	14.1	14.1
(1)	3.01	3.03	3.03	3.05	3.07	3.08	3.08	3.05	3.36	3.10	3.25	2.75	2.86
(2)	3.45	3.47	3.46	3.47	3.47	3.49	3.49	3.45	3.75	3.46	3.66	3.34	3.22
(3)	3.76	3.77	3.76	3.77	3.76	3.77	3.77	3.72	4.01	3.67	3.92	3.78	3.43
(4)	1.25	1.25	1.24	1.24	1.23	1.22	1.22	1.22	1.19	1.18	1.21	1.33	1.20
密度(g/cm ³)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.49)	(2.48)	2.51	2.41	2.58	2.54	2.42
ガラス転移点T _g (°C)	(738)	(738)	(756)	(756)	(747)	(747)	(747)	(743)	710	(723)	(787)	(720)	(703)
ヤング率(GPa)	(80.6)	(80.6)	(81.1)	(81.1)	(78.4)	(78.4)	(78.4)	(77.5)	76	(75.7)	(80.6)	(89.9)	(73.3)
T ₂ (°C)	(1643)	(1643)	(1680)	(1680)	(1689)	(1689)	(1689)	(1691)	1645	(1700)	(1761)	(1444)	(1684)
T ₄ (°C)	(1279)	(1279)	(1308)	(1308)	(1312)	(1312)	(1312)	(1312)	1275	(1302)	(1369)	(1143)	(1285)
失透温度(°C)									1270				
失透粘性log ₁₀ η _T (d・Pa・s)									(0.16)	(0.11)	(0.10)	(0.25)	(0.11)
Hf重量減少量(mg/cm ² /分)									30.6	33.8	(28.0)	(20.6)	(32.9)
光弾性定数(nm/(MPa・cm))													

[0184]

[表6]

組成(モル%)	例66	例67	例68	例69	例70	例71	例72	例73	例74	例75	例76	例77	例78
	64.3	66.0	63.6	60.0	64.2	65.9	65.9	65.9	64.8	64.0	66.2	66.5	66.0
	13.0	12.1	13.3	13.5	12.8	14.0	14.0	14.0	15.5	16.0	16.0	13.5	13.0
	7.0	9.7	10.9	14.5	10.7	7.3	6.8	6.6	7.8	8.6	6.4	6.6	7.4
	9.0	5.5	5.5	5.7	6.5	4.0	5.0	5.6	4.3	4.2	4.0	6.8	7.1
	5.7	1.0	1.0	1.0	1.0	7.0	6.0	5.0	1.6	1.0	1.0	1.0	1.0
	1.0	5.8	5.8	5.3	1.4	1.8	2.3	2.9	4.0	2.3	1.4	5.7	5.5
	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	2.0	3.9	5.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	6.7	6.8	6.8	6.3	5.8	8.8	8.3	7.9	7.6	7.2	7.4	6.7	6.5
冷却速度R(°C/分)	40	40	40	40	40	1	1	1	40	40	40	40	40
平均熱膨張係数 (ppm/°C)	α _{50/100}	2.97	2.99	2.98	3.06	2.97	2.89	2.91	2.93	2.95	2.91	2.97	2.96
	α _{100/200}	3.39	3.37	3.35	3.43	3.33	3.31	3.32	3.31	3.32	3.27	3.39	3.34
	α _{200/300}	3.73	3.63	3.60	3.69	3.56	3.61	3.64	3.60	3.63	3.56	3.67	3.66
シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	α _{200/300} /α _{50/100}	1.26	1.21	1.21	1.21	1.20	1.25	1.25	1.23	1.23	1.22	1.24	1.24
	Δα _{50/100}	0.02	0.05	0.03	0.11	0.03	-0.05	-0.03	-0.01	0.00	0.0	0.03	0.01
	Δα _{100/200}	0.03	0.00	-0.02	0.07	-0.04	-0.05	-0.04	-0.06	-0.05	-0.1	0.02	-0.03
Δα _{200/300}	Δα _{200/300}	0.04	-0.06	-0.09	0.00	-0.13	-0.08	-0.05	-0.09	-0.06	-0.1	-0.02	-0.03
	Δα _{200/300} -Δα _{50/100}	0.02	-0.11	-0.12	-0.11	-0.16	-0.03	-0.02	-0.08	-0.06	-0.10	-0.05	-0.04
	仮想粘度log ₁₀ η(d・Pa・s)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	14.1	14.1	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
(1)	密度(g/cm ³)	2.98	3.00	2.98	2.98	3.00	2.92	2.91	2.90	2.95	2.95	2.95	2.97
	ヤング率(GPa)	3.43	3.40	3.40	3.40	3.41	3.32	3.33	3.33	3.40	3.40	3.39	3.40
	(3)	3.74	3.64	3.66	3.64	3.64	3.62	3.63	3.64	3.68	3.69	3.69	3.69
(4)	密度(g/cm ³)	1.25	1.22	1.23	1.23	1.22	1.24	1.25	1.26	1.25	1.25	1.25	1.25
	ガラス転移点T _g (°C)	(2.47)	2.47	2.48	(2.46)	(2.52)	(2.46)	2.47	2.48	(2.54)	(2.60)	(2.52)	(2.51)
	ヤング率(GPa)	(730)	(704)	(698)	(664)	(700)	750	755	754	(741)	(761)	(739)	(728)
T ₂ (°C)	T ₂ (°C)	83.4	75.7	76.4	73.7	75.6	(78.8)	(79.6)	(79.8)	78.2	77.5	78.4	79.3
	T ₄ (°C)	(1616)	(1660)	(1629)	(1580)	(1652)	(1660)	(1657)	(1664)	(1665)	(1702)	(1661)	(1653)
	失透温度(°C)	(1256)	(1279)	(1260)	(1217)	(1270)	(1290)	(1290)	(1300)	(1300)	(1330)	(1295)	(1285)
失透粘性log ₁₀ η _{T_L} (d・Pa・s)	失透粘性log ₁₀ η _{T_L} (d・Pa・s)	1350	1310	1315	1315	1315	1350	1350	1340	1380	1380	1320	1310
	HF重量減少量(mg/cm ² /分)	3.41	3.78	3.61	3.33	3.69	3.58	3.58	3.64	3.32	3.52	3.82	3.82
	光弾性定数(nm/(MPa・cm))	0.14	0.13	0.16	0.18	0.15	(0.14)	(0.15)	0.16	0.17	0.16	0.13	0.13
		(30.3)	(32.3)	(32.3)	(33.6)	(31.4)	(31.1)	(30.6)	(30.4)	(29.7)	(28.6)	(30.3)	(30.7)

[0185]

[表7]

表7	組成(モル%)	例79	例80	例81	例82	例83	例84	例85	例86	例87
		SiO ₂	66.4	66.4	66.3	66.4	66.3	66.5	66.0	66.7
	Al ₂ O ₃	12.8	13.0	12.5	12.7	12.5	12.1	13.0	12.5	12.5
	B ₂ O ₃	5.5	5.2	5.8	5.3	5.6	5.7	5.0	5.2	4.6
	MgO	8.0	7.2	8.0	8.0	7.6	8.2	6.3	7.3	8.0
	CaO	4.0	7.2	3.0	4.0	4.0	3.3	8.7	5.4	7.2
	SrO	3.3	1.0	4.4	3.6	4.0	4.3	1.0	3.3	1.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	CaO+SrO+BaO	7.3	8.2	7.3	7.6	8.0	7.6	9.7	8.7	8.2
	冷却速度R(°C/分)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	平均熱膨張係数 (ppm/°C)	2.95		3.03	3.05	3.08	3.10	3.11	3.11	2.96
	$\alpha_{50/100}$									
	$\alpha_{100/200}$	3.40		3.47	3.49	3.53	3.53	3.56	3.57	3.42
	$\alpha_{200/300}$	3.70		3.79	3.80	3.84	3.84	3.89	3.89	3.76
	$\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$	1.25		1.25	1.25	1.25	1.24	1.25	1.25	1.27
	シリコン基板との平均 熱膨張係数の差 (ppm/°C)	0.01		0.09	0.10	0.13	0.15	0.17	0.17	0.02
	$\Delta \alpha_{50/100}$	0.03		0.11	0.12	0.16	0.16	0.20	0.20	0.06
	$\Delta \alpha_{100/200}$	0.01		0.10	0.11	0.15	0.15	0.20	0.20	0.07
	$\Delta \alpha_{200/300}$	0.00		0.02	0.01	0.01	-0.01	0.03	0.03	0.05
	$\Delta \alpha_{200/300} - \Delta \alpha_{50/100}$	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
	仮想粘度 $\log_{10} \eta$ (d·Pa·s)	2.99	2.99	3.04	3.04	3.09	3.10	3.14	3.14	3.04
	(1)	3.42	3.42	3.47	3.47	3.52	3.52	3.57	3.57	3.47
	(2)									
	(3)	3.74	3.74	3.79	3.80	3.84	3.83	3.89	3.89	3.79
	(4)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.24	1.24	1.24	1.24	1.25
	密度 (g/cm ³)	(2.50)	(2.48)	(2.51)	(2.51)	(2.51)	(2.51)	(2.48)	(2.51)	2.47
	ガラス転移点Tg (°C)	749	(749)	744	747	745	745	761	750	750
	ヤング率 (GPa)	(81.1)	(82.5)	(80.0)	(81.2)	(80.4)	(80.0)	84.0	(81.2)	84.4
	T ₂ (°C)	(1650)	(1650)	(1650)	(1650)	(1650)	(1650)	(1646)	(1650)	(1650)
	T ₄ (°C)	(1285)	(1284)	(1284)	(1286)	(1285)	(1283)	(1283)	(1286)	(1284)
	失透温度(°C)	1290		1270	1310	1290	1290	1270	1270	1295
	失透粘性 $\log_{10} \eta_L$ (d·Pa·s)	3.97		4.11	3.82	3.96	3.95	4.10	4.12	3.92
	HF重量減少量(mg/cm ² /分)	(0.14)	(0.14)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.15)	(0.16)	(0.15)	(0.14)
	光弾性定数(nm/(MPa·cm))	(29.7)	(29.8)	(29.8)	(29.6)	(29.8)	(29.8)	(29.6)	(29.6)	(29.5)

[0186] 例1～60、66～87は実施例であり、例61～65は比較例である。

実施例である例1～60、66～87のガラス基板は、アルカリ金属酸化物の含有量が0.1%以下であるため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程において、アルカリイオンがシリコン基板に拡散しない。また、50°C～100°Cでの平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が2.70 ppm/°C～3.20 ppm/°Cであり、200°C～300°Cでの平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が3.45 ppm/°C～3.95 ppm/°Cであり、 $\alpha_{200/300}$ を $\alpha_{50/100}$

$\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が、1.20～1.30であるため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程において、シリコン基板およびガラス基板に発生する残留歪が小さくなりやすい。

[0187] 比較例である例61～65のガラス基板は、 $\alpha_{50/100}$ 、 $\alpha_{200/300}$ 、または、 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ のいずれか一以上の範囲が本発明の一実施形態のガラス基板の範囲を逸脱する。または、例61～65のガラス基板は、 $\Delta\alpha_{50/100}$ 、 $\Delta\alpha_{200/300}$ 、または、 $\Delta\alpha_{200/300}-\Delta\alpha_{50/100}$ の範囲が本願発明の一実施形態のガラス基板に関する範囲を逸脱する。または、例61～65のガラス基板は、得られるガラス基板の組成、または、(1)～(4)の範囲が本願発明の一実施形態のガラス基板に関する範囲を逸脱する。そのため、シリコン基板とガラス基板を貼り合わせる熱処理工程において、シリコン基板に発生する残留応力が大きくなりやすい。

[0188] 次に、図6に、例88のガラス基板および例89のガラス基板それぞれについて、シリコン基板を接触させて熱処理をさせた際の、シリコン基板へのアルカリ金属酸化物の拡散量を、二次イオン質量分析法(SIMS)測定を行った結果を示す。例88のガラス基板はアルカリ金属酸化物(Na_2O)の含有量が0.1%以下であり、例89のガラス基板はアルカリ金属酸化物の含有量が0.1%よりも多い。なお、図6中に、参照用に未処理のシリコン基板のSIMS測定結果も示す。

[0189] SIMS測定には、アルバック・ファイ社のADEPT1010を用いた。SIMS分析の一次イオンにはCsイオンを用いた。二次イオン種としては、 $^{28}\text{Si}^+$ と $^{23}\text{Na}^+$ の測定を行った。ガラス基板と接触させたシリコン基板の熱処理は、室温から200℃まで10分で昇温し、200℃で1時間保持した後、室温まで10分で冷却を行った。例88、89の組成を表8に示す。

[0190]

[表8]

表8

		例88	例89
組成(モル%)	SiO ₂	66.8	66.1
	Al ₂ O ₃	13.0	11.3
	B ₂ O ₃	4.6	7.8
	MgO	8.0	5.1
	CaO	6.6	4.5
	SrO	1.0	5.2
	BaO	0.0	0.0
	ZnO	0.0	0.0
	Na ₂ O	0.03	0.32

[0191] 例88は例6にアルカリ金属酸化物であるNa₂Oを0.03%外割で添加したものであり、実施例である。例89は例61にアルカリ金属酸化物であるNa₂Oを0.32%外割で添加したものであり、比較例である。図6の横軸は、シリコン基板の内、ガラス基板と接触していた側の表面からの深さを示しており、縦軸は、一秒間における²³Na⁺の検出数を²⁸Si⁺で除した値を示している。図6から、アルカリ金属酸化物の含有量が0.1%よりも多い例89のガラス基板と接触していたシリコン基板からは、表層から100nm付近までNaイオンが拡散していることが分かる。なお、参照用のシリコン基板の測定結果は、例88のプロットとほぼ重なっている。アルカリイオンは電荷を有する為、シリコン基板中でキャリアとして働き、半導体特性を変化させてしまう。それに対して、アルカリ金属酸化物の含有量が0.1%以下である例88のガラス基板と接触していたシリコン基板は、未処理のシリコン基板と同様にNaイオンは検出されず、ガラス基板からシリコン基板へのNaイオンの拡散が生じていないことを示している。

[0192] [試験例2]

図1Aに示す、光選択透過型ガラス10の製造例を説明する。光選択透過型ガラス10は、直径15cmの円形で0.2mm厚のガラス基板12の片面に光選択透過層11を備える。

[0193] ガラス基板12は、表1に記載の例6のガラスを用いる。ここで、アルカリ酸化物(Li₂O、Na₂O、K₂Oなど)の含有量は、0.1%以下とする

。ガラス基板 12 は、両面研磨加工が施されてなる。

[0194] 次に、ポリイミド樹脂（ネオプリム（登録商標）C3450）の 15 質量 % シクロヘキサノン溶液に色素（U）および色素（A）を混合し、十分に攪拌して溶解させ、塗工液を調製する。この塗工液を、上記ガラス基板 12 の片方の主面にスピンコート法により塗布し、溶媒を加熱乾燥させた後、 $\phi 15 \text{ cm}$ 面内の平均厚さ $t_0 = 2.7 \mu\text{m}$ の光選択透過層 11 を形成し、光選択透過型ガラス 10 を製造する。

[0195] ここで、色素（A）は、吸収極大波長 $\lambda(T_{\min})$ が 705 nm のスクアリリウム系化合物を用い、添加量 3（透明樹脂（B）100 質量部に対する質量部）で混合する。また、色素（U）に、吸収極大波長 $\lambda(T_{\min})$ が 396 nm のオキサゾール系の Uvitex（商標）OB を用い、添加量 5（透明樹脂（B）100 質量部に対する質量部）で混合する。

[0196] 図 4 は、光選択透過型ガラス 10 と併用する誘電体多層膜からなる反射層の分光透過率曲線（入射角： 0° ）である。反射層は、カメラモジュール内に配置された光学素子に、屈折率 1.45 の SiO_2 膜と、屈折率 2.41 の TiO_2 膜を交互に 40 層積層してなるものを用いる。

[0197] 分光透過率を測定した結果、波長 $350 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の近紫外光における平均透過率が 0.3%、波長 $430 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ の可視光における平均透過率が 92%、波長 $700 \text{ nm} \sim 1150 \text{ nm}$ の近赤外光における平均透過率が 0.9% で、波長 $600 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ で視感度に近似する分光透過率変化となっていることがわかった。

産業上の利用可能性

[0198] 本発明の一実施形態である光選択透過型ガラス基板およびシリコン基板が積層された積層基板は、固体撮像素子を用いたデジタルスチルカメラ、携帯電話カメラ等の撮像装置に有用である。

[0199] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015 年 2 月 6 日付で出願された日本特許出

願（特願２０１５－０２２７１９）、および２０１５年１２月１０日付で出願された日本特許出願（特願２０１５－２４１３０３）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0200] １０，２０，３０ 光選択透過型ガラス
- １１，１１ａ，１１ｂ 光選択透過層
- １１１ 吸収層
- １１２，１１２ａ，１１２ｂ，１１２ｃ 反射層
- １２ ガラス基板
- １５ シリコン基板
- １６ 光検出器アレイ
- １７ ＲＧＢモザイクカラーフィルタ
- １８ 樹脂マイクロレンズ
- １９ 固体撮像素子
- ２１ 接着剤
- ３１ 撮像レンズ
- ３２ レンズユニット
- ３３ 筐体
- ４０，５０ 積層基板
- ６０ 固体撮像装置（カメラモジュール）

請求の範囲

[請求項1]

ガラス基板と、

前記ガラス基板の少なくとも一方の主面に、近赤外線および可視光線のうち、近赤外線、可視光線、青の波長域の可視光線、赤の波長域の可視光線、および緑の波長域の可視光線の群から選ばれる少なくとも一を選択的に透過する光選択透過層を備え、

前記ガラス基板は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ が $2.70\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 3.20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、

$200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が $3.45\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 3.95\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、

$200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ を $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ で除した値 $\alpha_{200/300}/\alpha_{50/100}$ が、 $1.20\sim 1.30$ であり、

アルカリ金属酸化物の含有量が酸化物基準のモル百分率表示で $0\%\sim 0.1\%$ である、光選択透過型ガラス。

[請求項2]

前記ガラス基板の $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ が、 $3.55\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}\sim 3.85\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である、請求項1に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項3]

前記ガラス基板の組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、下記である請求項1または2に記載の光選択透過型ガラス。

SiO_2 : $50\%\sim 75\%$ 、

Al_2O_3 : $6\%\sim 16\%$ 、

B_2O_3 : $0\%\sim 15\%$ 、

MgO : $0\%\sim 15\%$ 、

CaO : $0\%\sim 13\%$ 、

SrO : $0\%\sim 11\%$ 、

BaO : $0\%\sim 9.5\%$

[請求項4]

前記ガラス基板の組成が、酸化物基準のモル百分率表示で、 CaO

、 SrO 、および BaO の合計含有量が7%以上、かつ $(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) \geq (\text{MgOの含有量})$ であり、失透粘性が $10^{3.8} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項5] 前記ガラス基板の $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ での平均熱膨張係数 $\alpha_{100/200}$ が、 $3.13 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 3.63 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項6] 前記ガラス基板中の Fe_2O_3 の含有量が、酸化物基準の質量百分率表示で、 200 ppm 以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項7] 前記ガラス基板のヤング率が 80 GPa 以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項8] 前記ガラス基板の厚さが 1.0 mm 以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項9] 前記ガラス基板の面積が 0.03 m^2 以上である、請求項1～8のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項10] 前記ガラス基板に含まれる $0.5 \mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下の欠点の密度が $1 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下である、請求項1～9のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項11] 前記ガラス基板の仮想粘度が $10^{11.0} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 10^{14.1} \text{ d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項1～10のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項12] 前記ガラス基板が、
 $0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) - 0.0173 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0377 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0771 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1543 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1808 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2082 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0344 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が 2.70

～3.20、

$0.0181 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0004 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0387 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0913 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1621 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1900 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2180 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0391 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が3.13～3.63、

$0.0177 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0195 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0323 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.1015 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.1686 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.1990 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.2179 \times (\text{BaOの含有量}) + 0.0312 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が3.45～3.95、および

$0.0111 \times (\text{SiO}_2 \text{の含有量}) + 0.0250 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0078 \times (\text{B}_2\text{O}_3 \text{の含有量}) + 0.0144 \times (\text{MgOの含有量}) + 0.0053 \times (\text{CaOの含有量}) + 0.0052 \times (\text{SrOの含有量}) + 0.0013 \times (\text{BaOの含有量}) - 0.0041 \times (12.3 + \log_{10} 60 - \log_{10} \eta)$ が1.20～1.30

を満たす、請求項1～11のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

(ここで、 SiO_2 の含有量、 Al_2O_3 の含有量、 B_2O_3 の含有量、 MgO の含有量、 CaO の含有量、および SrO の含有量は、得られたガラスに含有される酸化物基準のモル百分率表示で表した含有量、 η は仮想粘度(単位： $\text{d} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$)である。)

[請求項13]

前記ガラス基板の25℃、5質量%のフッ酸水溶液に対する重量減少量が0.05 (mg / cm^2) /分以上、0.20 (mg / cm^2) /分以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載の光選択透

過型ガラス。

[請求項14] 前記ガラス基板の光弾性定数が $31\text{ nm}/(\text{MPa} \cdot \text{cm})$ 以下である、請求項1～13のいずれか一項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項15] 前記光選択透過層として吸収層を備え、
前記吸収層は、透明樹脂と吸収色素を含有する、請求項1～14のいずれか1項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項16] 前記吸収色素は、近赤外線吸収色素を含む、請求項15に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項17] 前記吸収色素は、近紫外線吸収色素を含む、請求項15または請求項16に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項18] 前記ガラス基板の少なくとも一方の主面に誘電体多層膜を有する反射層を備える、請求項1～17のいずれか1項に記載の光選択透過型ガラス。

[請求項19] シリコン基板上に備えられた固体撮像素子と、請求項1～18のいずれか1項に記載の光選択透過型ガラスと、を有する、積層基板。

[請求項20] 光選択透過型ガラスとシリコン基板とが積層され、
前記光選択透過型ガラスは、ガラス基板と、前記ガラス基板の少なくとも一方の主面に、近赤外線および可視光線のうち、近赤外線、可視光線、青の波長域の可視光線、赤の波長域の可視光線、および緑の波長域の可視光線の群から選ばれる少なくとも一を選択的に透過する光選択透過層を備え、

前記ガラス基板の $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{50/100}$ と、前記シリコン基板の $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{\text{Si}50/100}$ との差 $\Delta\alpha_{50/100} (= \alpha_{50/100} - \alpha_{\text{Si}50/100})$ が、 $-0.25\text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim 0.25\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、

前記ガラス基板の $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{200/300}$ と、前記シリコン基板の $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数 $\alpha_{\text{Si}200/300}$ との差 $\Delta\alpha_{200/300} (= \alpha_{200/300} - \alpha_{\text{Si}200/300})$ が、 $-$

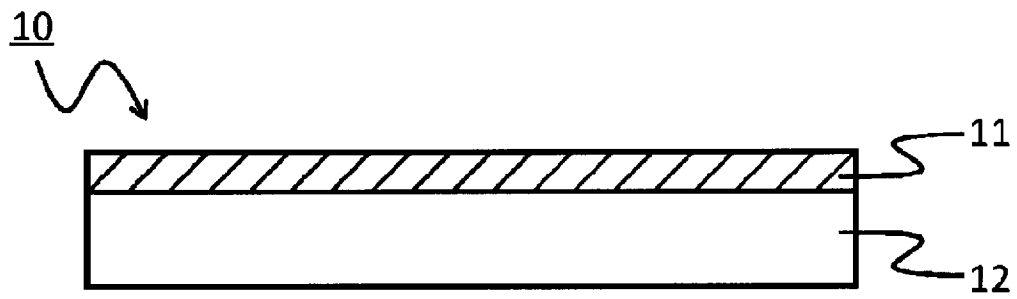
0.25 ppm/°C ~ 0.25 ppm/°Cであり、

$\Delta \alpha_{200/300} - \Delta \alpha_{50/100}$ が-0.16 ppm/°C ~ 0.16 ppm/°Cであり、

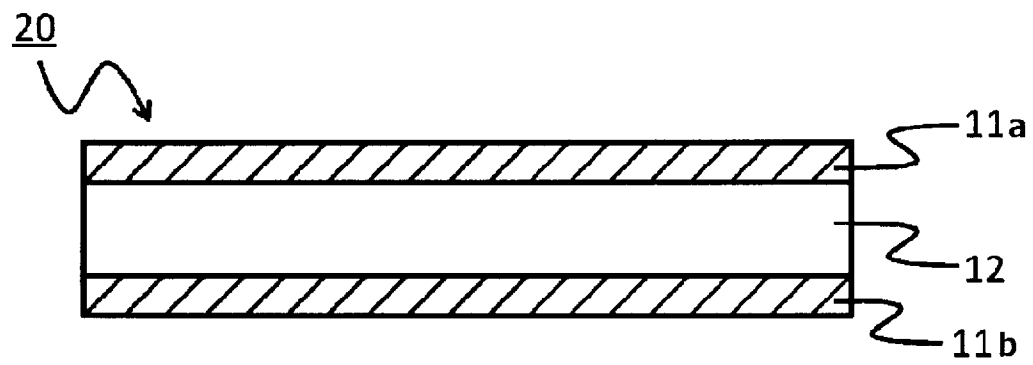
前記ガラス基板のアルカリ金属酸化物の含有量が酸化物基準のモル百分率表示で0% ~ 0.1%である積層基板。

[請求項21] 前記ガラス基板の100°C ~ 200°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{100/200}$ と、前記シリコン基板の100°C ~ 200°Cの平均熱膨張係数 $\alpha_{Si100/200}$ との差 $\Delta \alpha_{100/200}$ ($= \alpha_{100/200} - \alpha_{Si100/200}$)が、-0.25 ppm/°C ~ 0.25 ppm/°Cである請求項20に記載の積層基板。

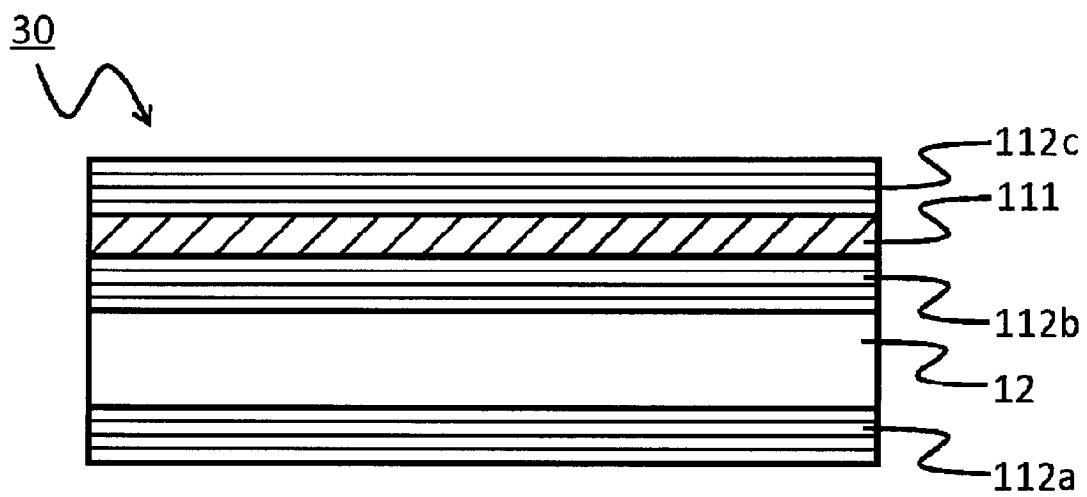
[図1A]



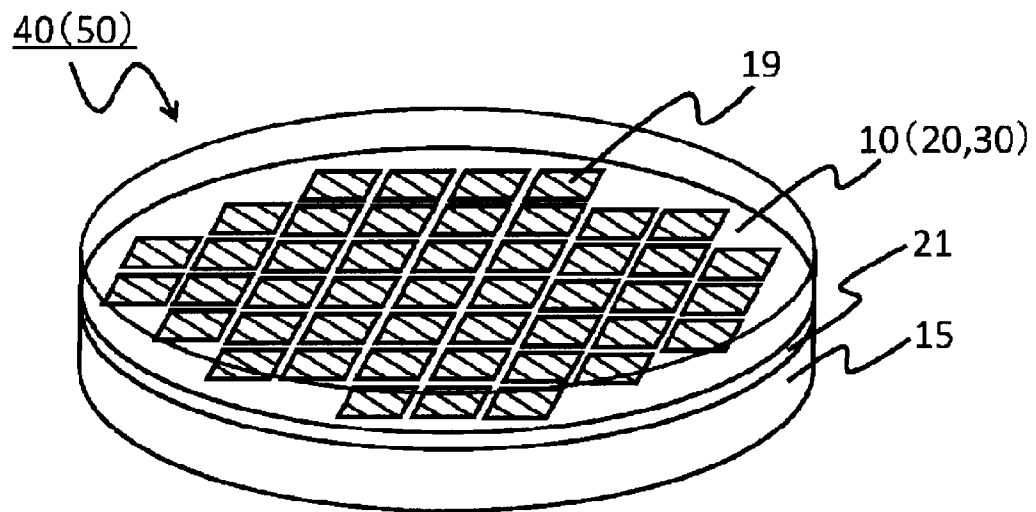
[図1B]



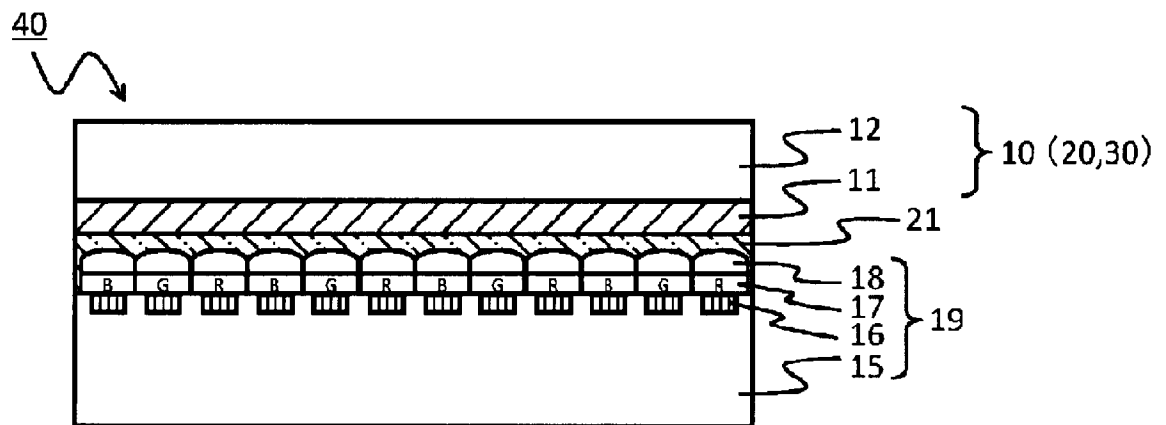
[図1C]



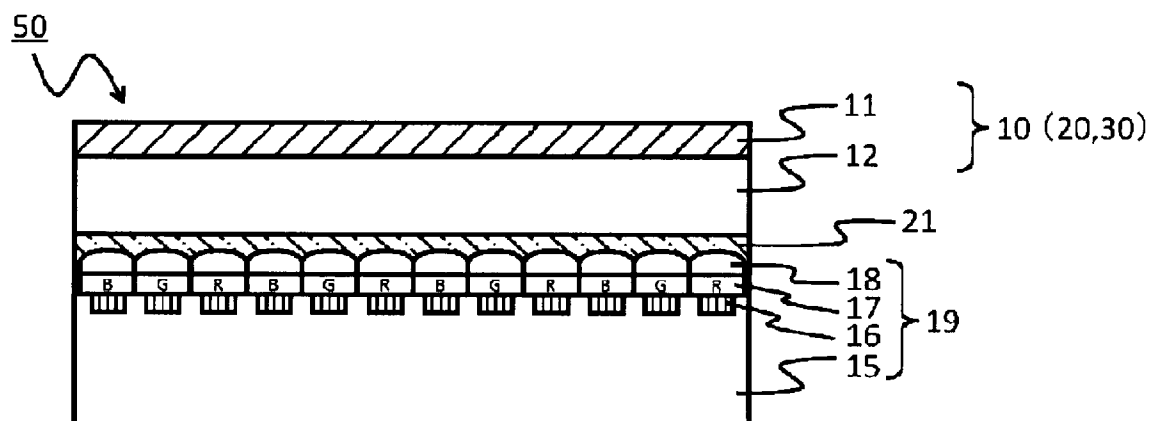
[図2]



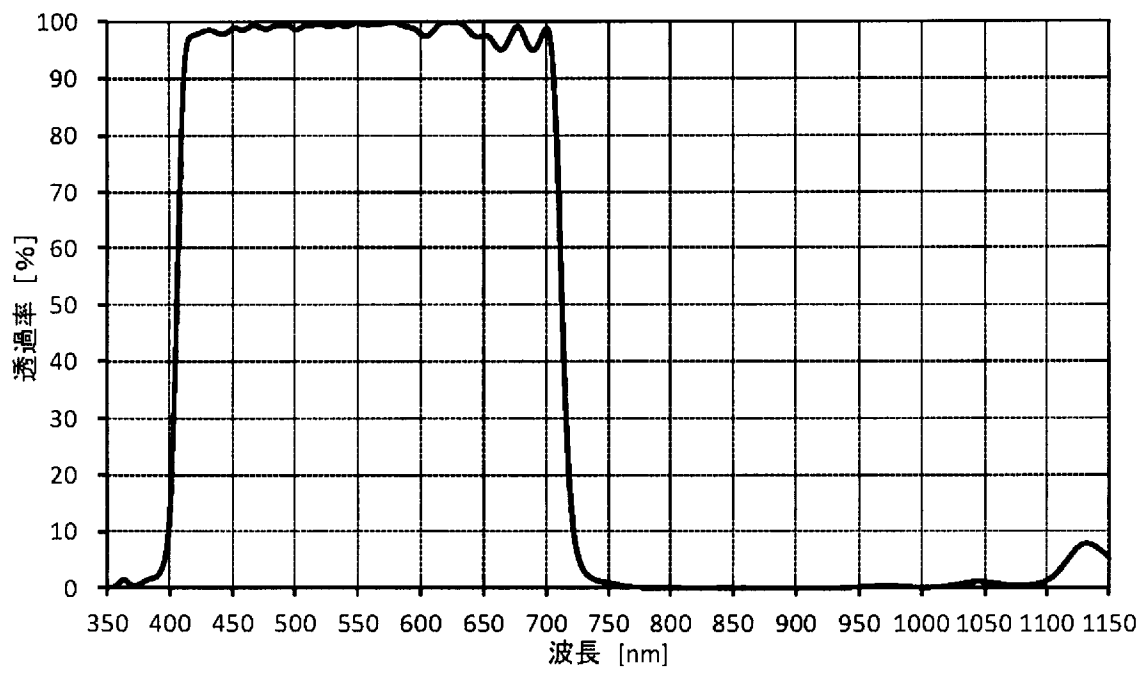
[図3A]



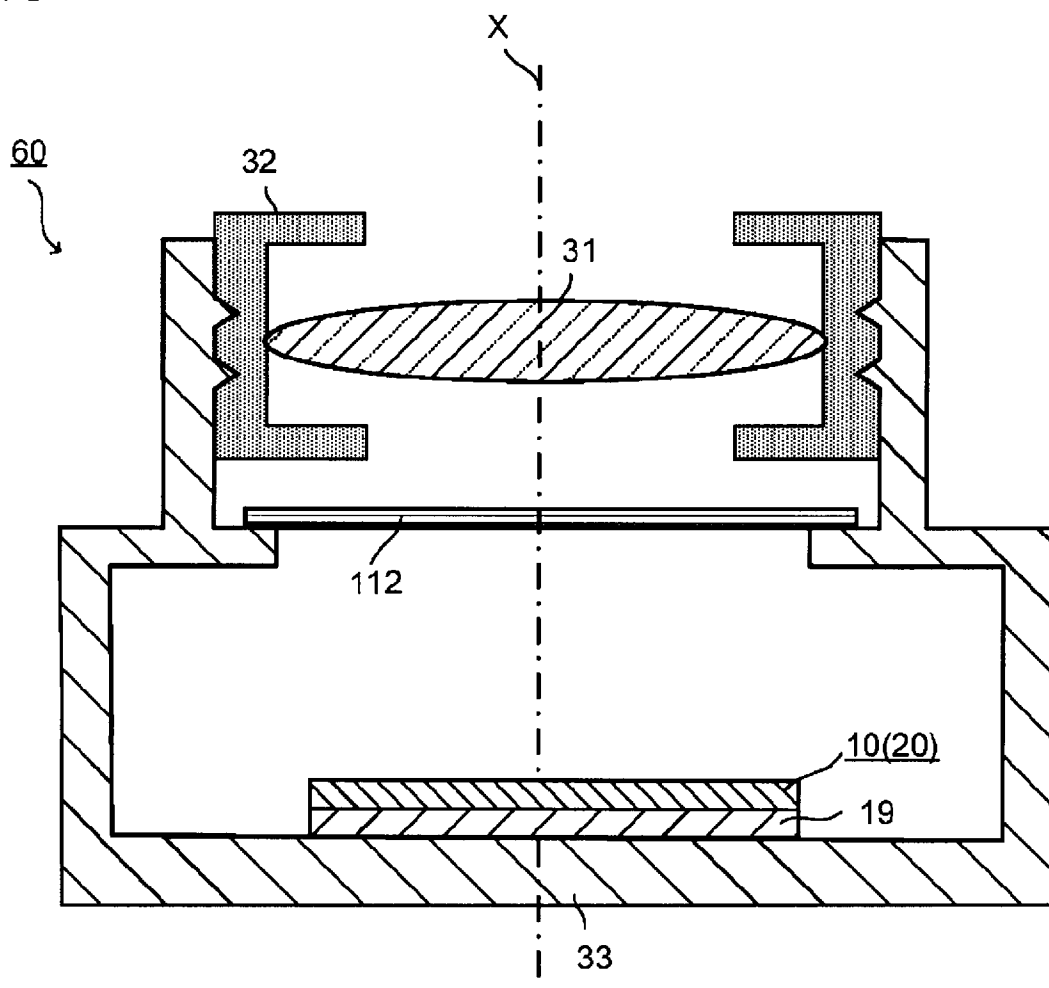
[図3B]



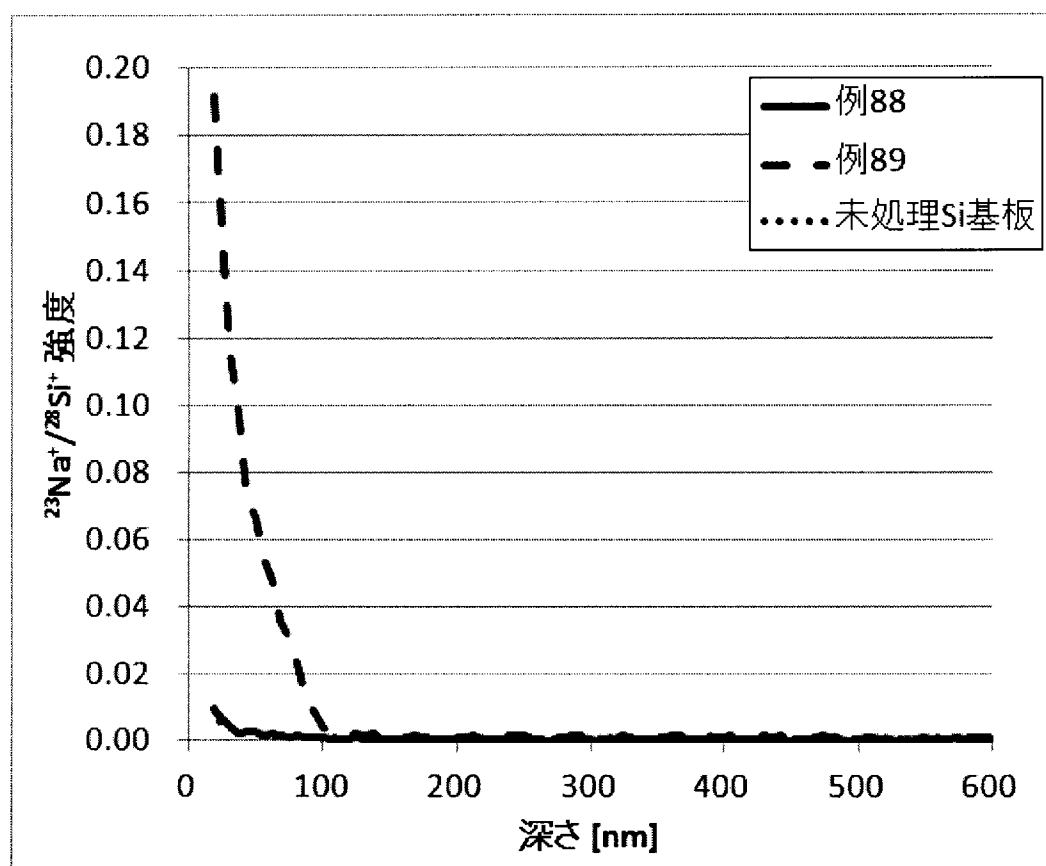
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/091(2006.01)i, C03B25/02(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(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)

C03C3/091, C03B25/02, C03C3/085, C03C3/087

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.
Y A	JP 2004-315354 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraphs [0001], [0062] to [0077] & US 2006/0003884 A1 claims; paragraphs [0001], [0138] to [0159] & WO 2004/087597 A1	1-18, 20-21 19
Y A	WO 2013/099970 A1 (AvanStrate Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0054] to [0074] & JP 2013-899970 A	1-18, 20-21 19
Y A	JP 2013-257532 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 December 2013 (26.12.2013), claims; paragraphs [0001], [0018], [0051], [0107] to [0112] & CN 103323897 A	1-18, 20-21 19

☒ 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
18 March 2016 (18.03.16)

Date of mailing of the international search report
29 March 2016 (29.03.16)

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/JP2016/053055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/107111 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 23 September 2010 (23.09.2010), claims; paragraph [0069] & US 2011/0318561 A1 claims; paragraph [0068]	20-21
A	WO 2013/183681 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims & US 2015/0093561 A1 claims & EP 2860161 A1	1-21
A	JP 2009-286689 A (Corning Inc.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; paragraphs [0098] to [0105] & US 2009/0294773 A1 claims; paragraphs [0112] to [0119] & EP 2128101 A1	1-21
A	JP 2011-20864 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims; paragraphs [0095] to [0143] (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/091(2006.01)i, C03B25/02(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(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. C03C3/091, C03B25/02, C03C3/085, C03C3/087

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
Y A	JP 2004-315354 A (旭硝子株式会社) 2004. 11. 11, 特許請求の範囲, [0001], [0062]-[0077] & US 2006/0003884 A1, 請求の範囲, [0001], [0138]-[0159] & WO 2004/087597 A1	1-18, 20-21 19
Y A	WO 2013/099970 A1 (AvanStrate 株式会社) 2013. 07. 04, 請求の範囲, [0054]-[0074] & JP 2013-899970 A	1-18, 20-21 19

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

18. 03. 2016

国際調査報告の発送日

29. 03. 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)

伊藤 真明

4 T

3640

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
Y A	JP 2013-257532 A (株式会社日本触媒) 2013. 12. 26, 特許請求の範囲, [0001], [0018], [0051], [0107]-[0112] & CN 103323897 A	1-18, 20-21 19
Y	WO 2010/107111 A1 (日本電気硝子株式会社) 2010. 09. 23, 請求の範囲, [0069] & US 2011/0318561 A1, 請求の範囲, [0068]	20-21
A	WO 2013/183681 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 12. 12, 請求の範囲 & US 2015/0093561 A1, 請求の範囲 & EP 2860161 A1	1-21
A	JP 2009-286689 A (コーニング インコーポレイテッド) 2009. 12. 10, 特許請求の範囲, [0098]-[0105] & US 2009/0294773 A1, 請求の範囲, [0112]-[0119] & EP 2128101 A1	1-21
A	JP 2011-20864 A (日本電気硝子株式会社) 2011. 02. 03, 特許請求の範囲, [0095]-[0143] (ファミリーなし)	1-21