

(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
2015 年 12 月 23 日(23.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/194456 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 4/08 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066903
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)
- (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 2014-123043 2014 年 6 月 16 日(16.06.2014) JP
特願 2014-252599 2014 年 12 月 15 日(15.12.2014) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 此下 聡子(KONOSHITA Satoko); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (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, 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).

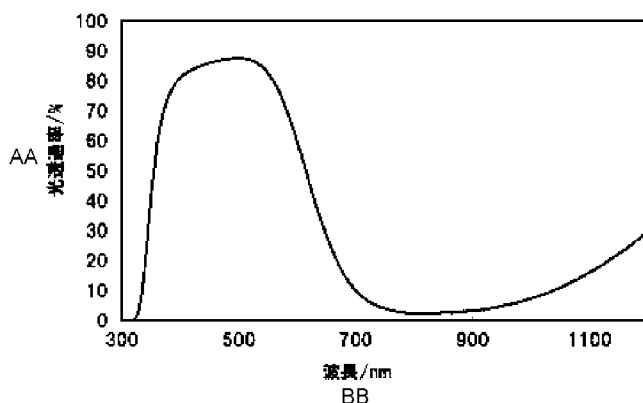
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEAR-INFRARED RAY-ABSORBING GLASS PLATE

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収ガラス板

[図1]



AA... LIGHT TRANSMITTANCE / %
BB... WAVELENGTH / nm

(57) Abstract: Provided is a near-infrared ray-absorbing glass which can be thinned easily and can be produced steadily. A CuO-containing near-infrared ray-absorbing glass plate. The glass plate is characterized in that P₂O₅ is contained in an amount of 18 mol% or more and the relationships represented by the formula: (Na₂O-3Al₂O₃)/SO₃ ≥ 0.9 and the formula: P₂O₅/ZnO ≤ 0.8 are satisfied, wherein the contents are expressed in mol%. The glass plate is also characterized by being produced by a method comprising molding a molten glass directly or a method comprising carrying out the draw molding of a base glass while heating the base glass.

(57) 要約: 薄型化が容易であり、安定して生産することが可能な近赤外線吸収ガラスを提供する。CuOを含有する近赤外線吸収ガラス板であって、モル%基準で、P₂O₅ 18%以上、(Na₂O-3Al₂O₃)/SO₃ ≥ 0.9、P₂O₅/ZnO ≤ 0.8 の関係を満たし、かつ熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法により作製されてなることを特徴とする近赤外線吸収ガラス板。

明 細 書

発明の名称： 近赤外線吸収ガラス板

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線吸収フィルタに用いられる近赤外線吸収ガラス板に関するものである。

背景技術

[0002] デジタルカメラやスマートフォン内のカメラ部分には、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補性金属酸化膜半導体）等の固体撮像素子の視感度補正のため、赤外線吸収ガラス板が用いられている。赤外線吸収ガラス板としては、例えばCuOを含有するリン酸塩系ガラスからなるものが知られている（例えば引用文献1参照）。赤外線吸収ガラス板は、CuOを所定量含有することにより、吸収波長700～1000nm付近の近赤外域の光をシャープにカットすることが可能となる。

[0003] 一般に、近赤外線吸収ガラス板は、ガラス原料を溶融し、清澄、均質化を経た後に鋳込み成形され、徐冷後に切断及び研磨により所定形状に加工することにより得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-121792号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、カメラの薄型化や軽量化を目的として、近赤外線吸収ガラス板の薄板化（例えば0.15mm程度）が求められている。しかしながら、近赤外線吸収ガラス板を薄板化しようとする、割れや欠け等が発生しやすく、歩留りが低下する傾向があった。

[0006] 以上に鑑み、本発明は薄型化が容易であり、安定して生産することが可能な近赤外線吸収ガラス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

- [0007] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、CuOを含有するとともに、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $P_2O_5/ZnO \leq 0.8$ 、 $(Na_2O - 3Al_2O_3)/SO_3 \geq 0.9$ の関係を満たし、かつ熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法により作製されてなることを特徴とする。
- [0008] 本発明者が鋭意検討した結果、本発明の近赤外線吸収ガラス板において、構成成分が上記関係を満たす場合に、熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法を安定して行うことができ、薄型化が容易であることを見出した。以下にその詳細なメカニズムについて説明する。
- [0009] P_2O_5 はガラス骨格を形成するための必須成分であり、本発明の近赤外線吸収ガラス板は上記所定量以上の P_2O_5 を含有している。また、 P_2O_5 はZnOとペアで安定に存在し得る。よって、ガラスの安定化には P_2O_5 とZnOの比率を適宜調整することが重要である。しかしながら、 P_2O_5 の含有量がZnOに対して過剰になると、 P_2O_5 ネットワークが発達しすぎて、かえってガラスが不安定になることから、ZnOに対する P_2O_5 の含有量を上記所定比率以下とすることにより、ガラスの安定化を図っている。
- [0010] ところで、ガラス中において、 Al^{3+} は6配位を取り得る。 Al^{3+} の周りには3つの共有結合性の酸素原子以外に、3つの非架橋性酸素原子が存在する。当該非架橋性酸素は、 Na^+ イオンが P_2O_5 の酸素原子に作用することにより、P-O結合が切断されて生成されたものであると考えられる。よって、上記3つの非架橋性酸素の生成のために、 Al_2O_3 の3倍の Na_2O が消費される。
- [0011] 一方で、 SO_3 は Na_2O とペアで安定に存在し得る。そのため、上記3つの非架橋性酸素の生成のために消費された後に残った Na_2O の含有量($Na_2O - 3Al_2O_3$)が、 SO_3 に対して上記所定比率以上であれば、 SO_3 は Na_2O とともに安定に存在し得る。

- [0012] 以上のように、本発明の近赤外線吸収ガラス板において、 P_2O_5 、 ZnO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 及び SO_3 の各成分の含有量及び比率を、上記の通り規制することにより、熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法を安定して行うことができ、薄型化が容易となる。
- [0013] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、モル%で、 SO_3 3%以上、 Na_2O 5%以上、 ZnO 25%以上、及び Al_2O_3 0.1%以上を含有することが好ましい。
- [0014] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、モル%で、 CuO 0.5~15%を含有することが好ましい。このようにすることで、所望の近赤外線吸収特性が得られやすくなる。
- [0015] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、粘度が $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度で1時間保持しても結晶が析出しないことが好ましい。一般に、熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法による成形は $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 付近の粘度で行われるため、当該粘度において失透しないことが要求される。そのため、粘度が $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度で1時間保持しても結晶が析出しないガラスであれば、上記成形方法に適していると言える。
- [0016] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、厚みが0.01~3mmであることが好ましい。
- [0017] 本発明の近赤外線吸収ガラス板の製造方法は、 CuO を含有し、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(Na_2O - 3Al_2O_3) / SO_3 \geq 0.9$ 、 $P_2O_5 / ZnO \leq 0.8$ の関係を満たすガラスが得られるよう原料バッチを調製する工程、原料バッチを加熱して熔融ガラスを得る工程、及び、熔融ガラスを直接成形する工程、を含むことを特徴とする。
- [0018] 本発明の近赤外線吸収ガラス板の製造方法は、 CuO を含有し、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(Na_2O - 3Al_2O_3) / SO_3 \geq 0.9$ 、 $P_2O_5 / ZnO \leq 0.8$ の関係を満たすガラスが得られるよう原料バッチを調

製する工程、原料バッチを加熱して溶融ガラスを得る工程、溶融ガラスを冷却固化して母材ガラスを得る工程、及び、母材ガラスを加熱しながら延伸成形する工程、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、薄型化が容易であり、安定して生産することが可能な近赤外線吸収ガラスを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例におけるNo. 1の試料の光透過率曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の近赤外線吸収ガラスを構成する各成分の含有量範囲とその限定理由について説明する。以下の各成分の含有量の説明において、「％」は特に断りのない限り「モル％」を示す。

[0022] P_2O_5 はガラス骨格を形成するための必須成分である。 P_2O_5 の含有量は18％以上であり、22％以上であることが好ましく、25％以上であることがより好ましい。 P_2O_5 の含有量が少なすぎると、ガラスが不安定になり成形が困難になる傾向がある。なお、 P_2O_5 の含有量が多すぎると、ガラス構造が化学的に弱くなり、耐候性が低下しやすくなる。よって、 P_2O_5 の含有量は50％以下であることが好ましく、45％以下であることがより好ましく、40％以下であることがさらに好ましく、30％以下であることが特に好ましい。

[0023] SO_3 は耐候性を向上させるとともに、ガラス中のCu元素を酸化して、近赤外線吸収特性を有する Cu^{2+} に変化させる効果を有する。 SO_3 の含有量は3％以上であることが好ましく、4％以上であることがより好ましく、5％以上であることがさらに好ましい。 SO_3 の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。なお、 SO_3 の含有量が多すぎると、ガラスが不安定になる傾向がある。よって、 SO_3 の含有量は20％以下であることが好ましく、15％以下であることがより好ましく、10％以下であることがさらに好ましい。

- [0024] Na_2O はガラスの安定化に特に有効な成分である。 Na_2O の含有量は5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましい。 Na_2O の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。なお、 Na_2O の含有量が多すぎると、 Na_2O 起因の結晶が析出し、かえってガラスが不安定になる傾向がある。また、耐候性が低下しやすくなる。そのため、 Na_2O の含有量は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。
- [0025] ZnO はガラスを安定化する効果が顕著な成分である。また、耐候性を向上させる効果もある。 ZnO 含有量は25%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、35%以上であることがさらに好ましい。 ZnO 含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。なお、 ZnO 含有量が多すぎると、かえってガラスが不安定になる傾向がある。そのため、 ZnO の含有量は50%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましく、40%以下であることがさらに好ましい。
- [0026] Al_2O_3 はガラスを安定化する成分である。また、耐候性を向上させる効果もある。 Al_2O_3 の含有量は0.1%以上であることが好ましく、0.5%以上であることがより好ましく、1%以上であることがさらに好ましい。 Al_2O_3 の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくい。一方、 Al_2O_3 の含有量が多すぎると、かえってガラスが不安定になり、成形時に失透しやすくなる。よって、 Al_2O_3 の含有量は10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましく、3%であることが特に好ましい。
- [0027] CuO は近赤外線を吸収する成分である。 CuO の含有量は0.5~15%であることが好ましく、1~10%であることがより好ましく、3~9%であることがさらに好ましい。 CuO の含有量が少なすぎると、所望の近赤外線吸収特性が得られにくくなる。一方、 CuO の含有量が多すぎると、紫外~可視域の光透過率が低下する傾向にある。また、ガラス化しにくくなる。

- [0028] なお、近赤外線吸収ガラス板の近赤外線吸収量は、CuO含有量とガラス板の厚みに依存する。ガラス板を薄型化しつつ所望の近赤外線吸収特性を達成するためには、CuOの含有量を多くすることが好ましい。
- [0029] 本発明の近赤外線吸収ガラス板において、 P_2O_5/ZnO は0.8以下であり、0.7以下であることが好ましい。 P_2O_5/ZnO が大きすぎると、 P_2O_5 ネットワークが発達しすぎて、ガラスが不安定になりやすい。その結果、成形が困難になる傾向がある。なお、 P_2O_5/ZnO が小さすぎると、 P_2O_5 に対するZnOの含有量が過剰になってガラスが不安定になる傾向がある。よって、 P_2O_5/ZnO は0.5以上であることが好ましい。
- [0030] 本発明の近赤外線吸収ガラス板において、 $(Na_2O-3Al_2O_3)/SO_3$ は0.9以上であり、1以上であることが好ましい。 $(Na_2O-3Al_2O_3)/SO_3$ が小さすぎると、ガラスが不安定になりやすい。その結果、成形が困難になる傾向がある。なお、 $(Na_2O-3Al_2O_3)/SO_3$ が大きすぎると、 Na_2O 起因の結晶が析出して、かえってガラスが不安定になる傾向がある。
- [0031] 本発明の近赤外線吸収ガラス板には、上記成分以外にも、下記の成分を含有させることができる。
- [0032] MgO、CaO、SrO及びBaOはガラスを安定にする成分である。その含有量は、それぞれ0～10%であることが好ましく、0～5%であることがより好ましく、0.1～2%であることがさらに好ましい。ただし、これらの成分の含有量が多すぎると、かえってガラスが不安定になる傾向がある。
- [0033] なお、MgO、CaO、SrO及びBaOとZnO（RO）の含有量は合計で25～50%であることが好ましく、30～45%であることがより好ましく、35～40%であることがさらに好ましい。ROの含有量が少なすぎると、ガラスが不安定になる傾向がある。一方、ROの含有量が多すぎると、 $R-NaPO_4$ や $R-PO_4$ 等の結晶が析出しやすくなり、かえってガラスが不安定になる傾向がある。

[0034] Li_2O はガラスの溶融温度を低下させ溶融性を高める成分である。 Li_2O の含有量は0～5%であることが好ましく、0.1～3%であることがより好ましい。 Li_2O の含有量が多すぎると、成形時に Li_2O 起因の結晶が析出しやすくなり、かえってガラスが不安定になる傾向がある。

[0035] K_2O は、溶融性を高める成分である。 K_2O の含有量は0～10%であることが好ましく、0.1～7%であることがより好ましい。 K_2O の含有量が多すぎると、 K_2O 起因の結晶が成形中に析出しやすくなり、ガラスが不安定になる傾向がある。

[0036] なお、 $\text{R}'_2\text{O}$ (R' は Li 、 Na 及び K から選択される少なくとも1種)の含有量は5～20%であることが好ましく、8～18%であることがより好ましく、10～15%であることがさらに好ましい。 $\text{R}'_2\text{O}$ の含有量が少なすぎると、ガラスが不安定になる傾向がある。一方、 $\text{R}'_2\text{O}$ の含有量が多すぎると、成形中に R' 系の結晶が析出しやすくなり、かえってガラスが不安定になる傾向がある。

[0037] CeO_2 及び Sb_2O_3 は溶融温度を低下させることにより、 Cu^{2+} イオンの還元を抑制し、近赤外線吸収特性を向上させる効果がある。 CeO_2 及び Sb_2O_3 の含有量は合計で0～0.5%であることが好ましく、0.1～0.3%であることがより好ましい。これらの成分の含有量が多すぎると、ガラスが不安定になる傾向がある。

[0038] Nb_2O_5 は耐候性を向上させる成分である。 Nb_2O_5 の含有量は0～3%であることが好ましく、0～2%であることがより好ましい。 Nb_2O_5 の含有量が多すぎると、溶融性が低下して溶融温度が高くなる傾向がある。その結果、 Cu^{2+} イオンが還元されやすく、所望の分光特性が得られにくくなる。

[0039] Y_2O_3 及び La_2O_3 はガラスを安定化する成分である。 Y_2O_3 及び La_2O_3 の含有量はそれぞれ0～3%であることが好ましく、0～2%であることがより好ましい。 Y_2O_3 または La_2O_3 の含有量が多すぎると、成形時に失透しやすくなる。また、屈折率が高くなって表面反射が大きくなり、可視域

の光透過率が低下する傾向がある。

[0040] Ta_2O_5 は化学的耐久性を高める成分である。 Ta_2O_5 の含有量は0～3%であることが好ましく、0～2%であることがより好ましい。 Ta_2O_3 の含有量が多すぎると、成形時に失透しやすくなる。また、屈折率が高くなって表面反射が大きくなり、可視域の光透過率が低下する傾向がある。

[0041] 本発明において B_2O_3 はガラスを不安定にする成分であるため、その含有量は3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましい。

[0042] なお、C成分は人体に対する影響を考慮し、含有しないことが好ましい。また、 Ag_2O はCu元素の価数に影響を及ぼし得るため、含有しないことが好ましい。

[0043] また、原料中にU成分やTh成分が不純物として多く含まれていると、ガラス板から α 線が放出される。そのため、視感度補正フィルタや色調整フィルタの用途においては、 α 線によりCCDやCMOSの信号に不具合をきたすおそれがある。従って、本発明の近赤外線吸収ガラス板におけるU及びThの含有量は、それぞれ1ppm以下であることが好ましく、100ppb以下であることがより好ましく、20ppb以下であることがさらに好ましい。また、本発明の近赤外線吸収ガラス板から放出される α 線量は $1.0\text{ c}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であることが好ましい。

[0044] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、可視域での高い透過率を維持しつつ、近赤外域の光をシャープにカットすることができる。具体的には、波長500～1200nmの範囲で透過率50%を示す波長(λ_{50})が615nmになる厚さにおいて、波長500nmにおける透過率が80%以上（さらには82%以上）、かつ、波長1100nmの透過率が25%以下（さらには15%以下）であることが好ましい。

[0045] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は溶融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法により作製されてなることを特徴とする。具体的には、本発明の近赤外線吸収ガラス板は、溶融ガラスを直接成形する方法であるダウンドロー法、ロールアウト法、ダイレクトプレス法

またはフロート法により作製されることが好ましい。また、母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法であるリドロー法により作製されることが好ましい。上記のようにガラス組成を調整すれば、上記のような成形時に失透が発生しやすい成形方法を採用した場合にも、失透の発生を抑制しながら所望の特性を有する近赤外線吸収ガラス板を得ることができる。ダウンドロー法としては、オーバーフローダウンドロー法、スリットダウンドロー法等が挙げられる。オーバーフローダウンドロー法は、成形体の上部から溢れ出た溶融ガラスを、成形体の両側面に沿って流下させ、成形体の下部で融合させて下方に延伸成形することにより板状のガラスを得る方法である。スロットダウンドロー法は、成形体の底部に設けられた略矩形の隙間から溶融ガラスを流し出しながら、下方に延伸成形することにより板状のガラスを得る方法である。

[0046] 特に、本発明の近赤外線吸収ガラス板がオーバーフローダウンドロー法またはリドロー法で形成されてなるものであると、表面が火造り面となり表面品位が良好となるため好ましい。この場合は、表面が未研磨の状態で、製品として使用することも可能である。また、オーバーフローダウンドロー法では、ガラス板の薄板化や大型化が容易となる。なお、スロットダウンドロー法も、容易にガラス板の薄型化を図ることが可能な方法である。よって、表面品位があまり要求されず、ガラス板の薄型化を優先する場合は、スロットダウンドロー法を採用してもよい。

[0047] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、粘度が $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度で 1 時間保持しても結晶が析出しないことが好ましい。このようにすることにより、溶融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法を適用した際に失透しにくくなる。

[0048] 本発明の近赤外線吸収ガラス板の厚みは $0.01 \sim 3 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ であることがさらに好ましい。近赤外線吸収ガラス板の厚みが小さすぎると、破損しやすくなる。一方、近赤外線吸収ガラス板の厚みが大きすぎると、

光学デバイスの薄型化や軽量化が困難になる傾向がある。

[0049] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は以下のようにして製造することができる。

[0050] まず、所望の組成となるように原料バッチを調整する。具体的には、CuOを含有し、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(Na_2O - 3Al_2O_3) / SO_3 \geq 0.9$ 、 $P_2O_5 / ZnO \leq 0.8$ の関係を満たすガラスが得られるよう原料バッチを調製する。

[0051] 次に、原料バッチを加熱して熔融ガラスを得る。熔融温度は600～1000℃程度であることが好ましい。熔融温度が低すぎると、均質なガラスが得られにくい。一方、熔融温度が高すぎると、 Cu^{2+} イオンが還元されやすく、所望の分光特性が得られにくくなる。

[0052] さらに、熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法により本発明の近赤外線吸収ガラス板を得る。成形後のガラス板に対し、適宜切断加工を施したり、表面に赤外域波長吸収膜を形成してもよい。

実施例

[0053] 以下、本発明の近赤外線吸収ガラス板を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] 表1及び2は、本発明の実施例（No. 1～9）及び比較例（No. 10～14）を示す。

[0055]

[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
P ₂ O ₅	25	25	27.5	22	25	22	30	36	24
SO ₃	9	9	9	15	7	11	4.8	5	8.5
MgO								0.5	
CaO	0.5	1	0.5		0.5	0.7	0.8	1.2	0.5
SrO	0.5	1	0.5		1	0.8	0.9	1.2	0.5
ZnO	41	42	38.5	41	45	43	42	42.6	38
Li ₂ O			5.5				3		
Na ₂ O	18	14	8	18	16	17	9	10.5	18
K ₂ O		2	6				4		
Al ₂ O ₃	1.5	1.5		1	1.5	1.5	1.5	2	1.5
CuO	4.5	4.5	4.5	3	4	4	4	1	9
P ₂ O ₅ /ZnO	0.6	0.6	0.7	0.5	0.6	0.5	0.7	0.8	0.6
(Na ₂ O-3Al ₂ O ₃)/SO ₃	1.5	1.1	0.9	1.0	1.6	1.1	0.9	0.9	1.6
耐失透性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0056] [表2]

	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14
P ₂ O ₅	37	20	36	17	40
SO ₃	5	0	8	16	30
CaO		5	1.2		
SrO		5	1.3		
BaO		16		15	
ZnO	36	25	38	28	19
Li ₂ O		1		1	
Na ₂ O	15	5	12	10	10
K ₂ O	1	8			
Al ₂ O ₃	1	10	1.5	10	
CuO	5	5	2	3	1
P ₂ O ₅ /ZnO	1.0	0.8	0.9	0.6	2.1
(Na ₂ O-3Al ₂ O ₃)/SO ₃	2.4	—	0.9	-1.3	0.3
耐失透性	×	×	×	ガラス化せず	ガラス化せず

[0057] (1) 試料の作製

各試料は、以下のようにして作製した。まず、各表に記載の組成となるように調合した原料バッチを白金ルツボに投入し、700～900℃で均質になるように溶融した。原料としては、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸亜鉛、正リン酸塩、硫酸亜鉛七水和物、硫酸亜鉛無水和物、硫酸ソーダ、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等を用いた。次に、溶融ガラスをカーボン板上に流し出し、冷却固化した後、アニールを行って試料を作製した。

[0058] No. 1の試料の光透過率曲線を図1に示す。なお、光透過率は、粒度0.5 μm のダイヤモンド粉末で両面を鏡面研磨した厚み0.2 mm試料について、株式会社島津製作所製UV3100PCを用いて測定した。

[0059] (2) 耐失透性評価

得られた試料について、 $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ における耐失透性を以下の方法により評価した。

[0060] 試料を破碎し、白金製坩堝に投入した。続いて、白金製坩堝を加熱して試料を融液状態とし、白金球引き上げ法によって複数の温度におけるガラスの粘度を求めた。その後、得られた複数の計測値から粘度曲線を作成し、その内挿によって粘度が $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度を算出した。

[0061] 100 cc相当の白金製坩堝に、破碎された試料を投入し、600～900℃で30分間加熱し、上記で算出した粘度 $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度まで5～10時間かけて降温し、さらにその温度で1時間保持した。光学顕微鏡を用いて、ガラス内部、及びガラスと坩堝との界面における失透の有無を確認した。失透が確認されなかったものは「○」、失透が確認されたものは「×」として評価した。

[0062] (3) 結果の考察

実施例であるNo. 1～9の試料は、いずれも粘度 $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度で1時間保持しても失透が確認されず、熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法に適していることがわかる。これに対し、比較例であるNo. 10～12の試料は、粘度 $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度で1時間保持した場合に失透が発生したため、上記の成形方法が適用困難であると考えられる。なお、比較例であるNo. 13及び14の試料はガラス化しなかった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の近赤外線吸収ガラス板は、デジタルカメラのレンズ、CCDカバーガラス、CCDやCMOSに使用される熱線吸収ガラス板、さらにはIR／UV吸収ガラス板、視感度補正フィルタ、色調整フィルタ等の光学フィル

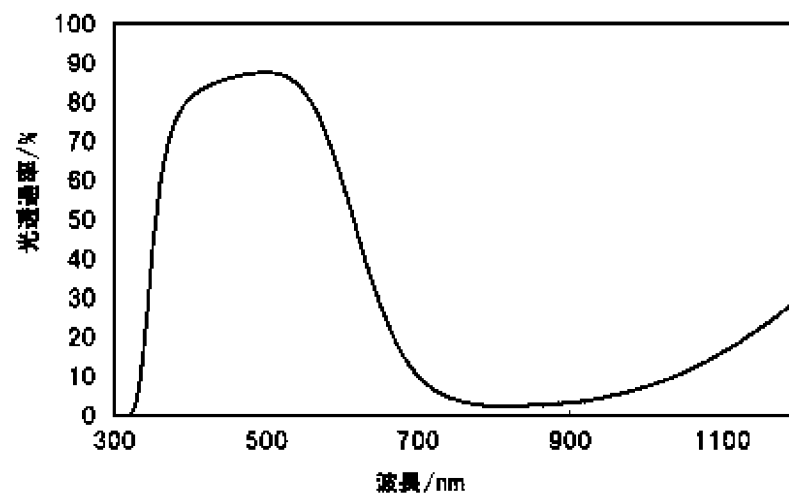
タ等に使用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] CuO を含有する近赤外線吸収ガラス板であって、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(\text{Na}_2\text{O} - 3\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SO}_3 \geq 0.9$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{ZnO} \leq 0.8$ の関係を満たし、かつ熔融ガラスを直接成形する方法または母材ガラスを加熱しながら延伸成形する方法により作製されてなることを特徴とする近赤外線吸収ガラス板。
- [請求項2] モル%で、 SO_3 3%以上、 Na_2O 5%以上、 ZnO 25%以上、及び Al_2O_3 0.1%以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の近赤外線吸収ガラス板。
- [請求項3] モル%で、 CuO 0.5～15%を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の近赤外線吸収ガラス板。
- [請求項4] 粘度が $10^{4.0} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度で1時間保持しても結晶が析出しないことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の近赤外線吸収ガラス板。
- [請求項5] 厚みが0.01～3mmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の近赤外線吸収ガラス板。
- [請求項6] CuO を含有し、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(\text{Na}_2\text{O} - 3\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SO}_3 \geq 0.9$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{ZnO} \leq 0.8$ の関係を満たすガラスが得られるよう原料バッチを調製する工程、
前記原料バッチを加熱して熔融ガラスを得る工程、及び、
前記熔融ガラスを直接成形する工程、
を含むことを特徴とする近赤外線吸収ガラス板の製造方法。
- [請求項7] CuO を含有し、モル%基準で、 P_2O_5 18%以上、 $(\text{Na}_2\text{O} - 3\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SO}_3 \geq 0.9$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{ZnO} \leq 0.8$ の関係を満たすガラスが得られるよう原料バッチを調製する工程、
前記原料バッチを加熱して熔融ガラスを得る工程、
前記熔融ガラスを冷却固化して母材ガラスを得る工程、及び、
前記母材ガラスを加熱しながら延伸成形する工程、

を含むことを特徴とする近赤外線吸収ガラス板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C4/08(2006.01)i, C03C3/17(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B5/22(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)

C03C1/00-14/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 11-268927 A (Hoya Corp.), 05 October 1999 (05.10.1999), examples 1, 10; paragraphs [0008], [0039] to [0040] (Family: none)	1, 3-7 2
Y	JP 2010-248031 A (Hoya Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraph [0056] (Family: none)	1, 3-6
Y	JP 2011-162409 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1, 3; paragraph [0045]; fig. 1 (Family: none)	1, 3-5, 7

☐ 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
25 August 2015 (25.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C4/08(2006.01)i, C03C3/17(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B5/22(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（I P C））

Int.Cl. C03C1/00-14/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 11-268927 A（ホーヤ株式会社）1999. 10. 05, 実施例 1, 10, [0008], [0039]-[0040]（ファミリーなし）	1, 3-7 2
Y	JP 2010-248031 A（HOYA 株式会社）2010. 11. 04, 特許請求の範囲, [0056]（ファミリーなし）	1, 3-6
Y	JP 2011-162409 A（旭硝子株式会社）2011. 08. 25, 請求項 1, 3, [0045], 図 1（ファミリーなし）	1, 3-5, 7

☐ 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

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

永田 史泰

4 T

3 0 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5