

(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
2024年5月23日(23.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/106186 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 4/08 (2006.01) C03C 3/247 (2006.01)
C03C 3/16 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01)

3番地の5 AGCテクノグラス株式会社
社内 Shizuoka (JP). 坂上 貴尋 (SAKAGAMI
Takahiro); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町
川尻 3 5 8 3番地の5 AGCテクノ
グラス株式会社社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039006

(22) 国際出願日: 2023年10月27日(27.10.2023)

(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 2022-185114 2022年11月18日(18.11.2022) JP

(71) 出願人: AGC株式会社 (AGC INC.) [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: 大口 佳奈子 (OHGUCHI Kanako);
〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻 3 5 8

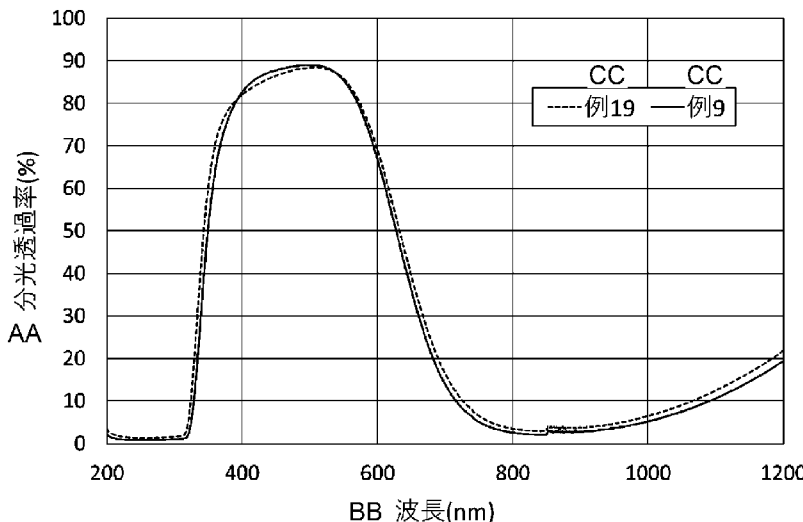
(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH,
P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁
目7番13号 虎ノ門イーストビルデ
ィング10階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: FLUOROPHOSPHATE GLASS, NEAR-INFRARED BLOCKING FILTER AND IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: フツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置

[図4]



AA ... Spectral transmittance (%)
BB ... Wavelength (nm)
CC ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to: fluorophosphate glass containing P, Cu, Mo and F, wherein the content ratio ($\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$) of Mo^{6+} to Cu^{2+} is 0.01 to 0.39 on a mass basis; a near-infrared blocking filter which is provided with this fluorophosphate glass; and an imaging device which is provided with this near-infrared blocking filter.

(57) 要約: 本発明は、P、Cu、Mo及びFを含有し、 Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比 ($\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$) は質量基準で0.01~0.39であるフツリン酸ガラス、当該フツリン酸ガラスを備える近赤外線カットフィルタ、及び、当該近赤外線カットフィルタを備える撮像装置に関する。

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

フツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置

技術分野

[0001] 本発明は、フツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置に関し、特にデジタルスチルカメラやカラービデオカメラ等の固体撮像素子の色補正フィルタ等に使用され、特に可視領域の光の透過性、及び近赤外域の光の吸収性に優れたフツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置に関する。

背景技術

[0002] デジタルスチルカメラ等に使用されるCCDやCMOSなどの固体撮像素子は、可視領域から1200nm付近の近赤外域にわたる分光感度を有している。したがって、固体撮像素子はそのままでは良好な色再現性を得ることができないので、赤外線を吸収する特定の物質が添加された近赤外線カットフィルタガラスを用いて固体撮像素子の視感度を補正している。

[0003] この近赤外線カットフィルタガラスは、近赤外域の波長を選択的に吸収し、かつ高い耐候性を有するように、フツリン酸ガラスにCuを添加した光学ガラスが開発され、使用されている。これらガラスとしては、特許文献1～特許文献3に組成が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開平1-219037号公報
特許文献2：日本国特開2004-83290号公報
特許文献3：日本国特開2004-137100号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年PCやカメラの薄型化や軽量化が進んでおり、それに伴いレンズの超

広角化が求められている。レンズが広角化するとバックフォーカスが短くなるため、そこに備えられる近赤外線カットフィルタの薄板化が求められている。

[0006] しかし、近赤外線カットフィルタが薄板化するとガラスに含まれる Cu^{2+} による光吸収量が減少するため、近赤外域の波長の光の吸収が弱まってしまふ。また、 Cu^{2+} による光吸収量を増加させるべく Cu を増量すると、可視光域の波長の光を吸収する Cu^{+} の含有量が増加してしまうため、可視領域の光の透過率が減少してしまう。

[0007] また、高い可視領域の光の透過率を得るために溶解温度を下げると原料の未溶解である異物の発生や、高粘性化による融液の不均一が進み、品質が悪化してしまうという問題もあった。

[0008] 本発明は、このような背景に基づいてなされたものであり、可視領域の光の透過率を高く維持しつつ、近赤外域の光の透過率を低く抑えることができるフツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、リン(P)およびフッ素(F)を含有するフツリン酸ガラスにおいて、銅(Cu)とともにモリブデン(Mo)を含有させ、かつCuとMoとの含有比率を特定範囲にすることにより、可視領域の光の透過率を高く維持しつつ、近赤外域の光の透過率を低く抑えることができるフツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置が得られることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) P、Cu、Mo及びFを含有し、 Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比(Mo^{6+}/Cu^{2+})は質量基準で0.01~0.39である、フツリン酸ガラス。

(2) Mo^{6+} の含有量は0.01~4質量%である、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(3) Cu^{2+} の含有量は1~20質量%である、前記(1)に記載のフツリ

ン酸ガラス。

(4) さらにNaを含有する、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(5) Na⁺の含有量は0.1~25質量%である、前記(4)に記載のフツリン酸ガラス。

(6) 質量%表示で、

P⁵⁺: 30~70%

Al³⁺: 0~20%

Li⁺: 0~20%

K⁺: 0~20%

Mg²⁺: 0~10%

Ca²⁺: 0~20%

Sr²⁺: 0~30%

Ba²⁺: 0~40%

ΣR⁺: 0.1~30% (R⁺は、Li⁺、Na⁺、及びK⁺から選ばれる1つ以上の成分)

ΣR²⁺: 10~45% (R²⁺は、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、及びBa²⁺から選ばれる1つ以上の成分)

を含有し、外割でF⁻を5~70質量%含有する、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(7) 板厚0.1mm換算で、波長420nmの分光透過率は85%以上である、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(8) 板厚0.1mm換算で、波長1200nmの分光透過率は45%以下である、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(9) 板厚0.1mm換算で、波長450nm~500nmの光の平均透過率をA、波長350nm~400nmの光の平均透過率をBとしたときの平均透過率比A/Bは1.020~2.000である、前記(1)に記載のフツリン酸ガラス。

(10) 前記(1)~(9)のいずれかに記載のフツリン酸ガラスを備える

近赤外線カットフィルタ。

(11) 前記(10)に記載の近赤外線カットフィルタを備える撮像装置。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、可視領域の光の透過率を高く維持しつつ、近赤外域の光の透過率を低く抑えることができるフツリン酸ガラス、近赤外線カットフィルタ及び撮像装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の一実施形態の近赤外線カットフィルタの断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態の近赤外線カットフィルタの一変形例を示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態の近赤外線カットフィルタを用いた撮像装置の一例を概略的に示す断面図である。

[図4]図4は、例9(実施例)及び例19(比較例)における波長200nm～1200nmの光の透過率を示すグラフである。

[図5]図5は、例9(実施例)及び例19(比較例)における波長350nm～550nmの光の透過率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。図面の縮尺は必ずしも正確ではなく、一部の特徴は誇張または省略されることもある。

[0014] また、本願明細書において、範囲を示す「 $\alpha \sim \beta$ 」は、「 α 以上 β 以下」を意味する。

[0015] <フツリン酸ガラス>

本発明の実施形態のフツリン酸ガラス(以下、本実施形態のフツリン酸ガラス、または単にフツリン酸ガラス若しくはガラスともいう)は、P、Cu、Mo及びFを含有し、Mo⁶⁺及びCu²⁺の含有量比(Mo⁶⁺/Cu²⁺)は質量基準で0.01～0.39であることを特徴とする。

[0016] PおよびFを含有するフツリン酸ガラスにおいて、CuとともにMoを含有させ、かつCuとMoとの含有比率を特定範囲にすることにより、可視領域の光の透過率を高く維持しつつ、近赤外域の光の透過率を低く抑えることができる。その理由については定かではないが、以下のように推察される。

[0017] すなわち、CuはCu²⁺またはCu⁺の状態でガラス中に含まれるところ、Cu²⁺は近赤外域の波長の光の吸収する成分であるため、近赤外域の光の透過率が低く抑えられるが、Cu⁺は可視光域の波長の光を吸収する成分であるため、可視領域の光の透過率が低くなってしまふ。ここで、Moは、ガラス中でMo⁶⁺（6価）で存在することが知られている。しかしながら、フツリン酸ガラスにおいてMoとCuとを共添加すると、ガラス中のCu⁺が電子（e⁻）を放出しCu²⁺となり（Cu⁺ → Cu²⁺ + e⁻）、Cu⁺が放出した電子をMo⁶⁺が受け取りMo⁵⁺（5価）となる（Mo⁶⁺ + e⁻ → Mo⁵⁺）。これにより、波長300nm～600nm付近に吸収特性を有するCu⁺（1価）の存在割合が減少し、波長400nm～540nmの光の透過率が増加する。Mo⁵⁺は、波長400nm前後の光を吸収する特性があると考えられるため、波長400nm前後の光の透過率は増加しなかったものと考えられる。従来、Cu及びMoを含有するフツリン酸ガラスは知られておらず、上記は本発明者らが見出した新たな知見であると考えている。一方、Moの含有量が多くなると、Mo⁵⁺による可視光域の波長の光の吸収の影響が強まり、可視域の透過率が低下してしまうため、CuとMoとの含有比率を特定範囲にすることが重要であると考えられる。

なお、本発明は上記作用機序に限定して解釈されるものではない。

[0018] 本実施形態のフツリン酸ガラスを構成しうる各成分およびその好適な含有量について以下に説明する。本願明細書において、特記しない限り、各成分の含有量、および合計含有量は、質量%表示とする。また、本実施形態のガラスの透過率は、ガラス表面の反射特性を含むものとする（すなわち、ガラスの内部透過率ではない）。

[0019] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、PはP⁵⁺として含有される。

- [0020] P^{5+} は、フツリン酸ガラスを形成する主成分であり、かつ近赤外線カット性を高めるための必須成分である。 P^{5+} の含有量が30%以上であれば、その効果が十分得られ、70%以下であれば、ガラスが不安定になったり、耐候性が低下したりする等の問題が生じにくい。そのため、 P^{5+} の含有量は、好ましくは30~70%である。 P^{5+} の含有量は、より好ましくは32%以上であり、さらに好ましくは34%以上であり、さらに一層好ましくは35%以上であり、最も好ましくは36%以上であり、また、より好ましくは60%以下であり、さらに好ましくは50%以下であり、さらに一層好ましくは45%以下であり、最も好ましくは43%以下である。
- [0021] なお、 P^{5+} の原料は、白金るつぼの侵食を抑制し、成分の揮発抑制の観点から、リン酸またはその塩の使用が好ましい。
- [0022] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、Fは F^- として含有される。
- [0023] F^- は、ガラスを安定化させるため、耐候性を向上させるための必須成分である。本願明細書中では、ガラス中に含まれる F^- の以外の成分元素を100質量%としたとき、ガラス中に含まれる F^- の含有量を外割で表示した。
- [0024] F^- の含有量は外割で5~70%が好ましい。 F^- の含有量が外割で5%以上であれば、耐候性の効果が十分得られ、外割で70%以下であると可視領域の光の透過率が低下したり、強度や硬度や弾性率といった機械的特性が低下したり、紫外線透過率が高まったりする等の問題が生じにくい。 F^- の含有量は、より好ましくは外割で6%以上であり、さらに好ましくは外割で8%以上であり、さらに一層好ましくは外割で8.5%以上であり、最も好ましくは外割で10%以上であり、また、より好ましくは外割で60%以下であり、さらに好ましくは外割で50%以下であり、さらに一層好ましくは外割で40%以下であり、最も好ましくは外割で25%以下である。
- [0025] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、Cuは Cu^+ または Cu^{2+} として含有されるが、本願明細書中では全て Cu^{2+} として存在した場合の含有量を記載している。
- [0026] Cu^{2+} は、近赤外線カットのための必須成分である。 Cu^{2+} の含有量は1

～20%が好ましい。Cu²⁺の含有量が1%以上であれば、その効果およびMoと共添加した際に得られるガラスの可視領域の光の透過率を高める効果が十分に得られ、また20%以下であれば、ガラスに失透異物が発生したり、可視領域の光の透過率が低下したりする等の問題が生じにくい。Cu²⁺の含有量は、より好ましくは2%以上であり、さらに好ましくは2.5%以上であり、さらに一層好ましくは3%以上であり、最も好ましくは3.5%以上であり、また、より好ましくは18%以下であり、さらに好ましくは16%以下であり、さらに一層好ましくは13%以下であり、最も好ましくは11.5%以下である。

[0027] また、全Cu量は、1価、2価、その他の存在する価数も含め、質量%表示のCuの含量であり、本実施形態のガラス（但し、F⁻の含有量を除く）を100質量%とした場合、当該ガラスにおいて、全Cu量の含有量の範囲は、1～20質量%であるのが好ましい。全Cu量が1質量%以上であると、ガラスの板厚を薄くしても近赤外線カットの効果が十分に得られ、また20質量%以下であると可視域透過率の低下を抑制できる。なお、Cu⁺の質量%表示の含有量は、 $(\text{Cu}^+ / \text{全Cu量}) \times 100$ [%] が、0.01～4.0%となるような範囲で決めることができる。

[0028] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、MoはMo⁵⁺またはMo⁶⁺として含有されるが、本願明細書では全てMo⁶⁺として存在した場合の含有量を記載している。

[0029] Mo⁶⁺は、ガラスの可視領域の光の透過率を高めるための必須成分である。本発明者らは、Cuを含有するフツリン酸ガラスと、CuおよびMoを含有するフツリン酸ガラスとを作成し、その光学特性を確認した。その結果、後者は前者のガラスと比較し、波長400nm～540nmの光の透過率が大幅に増加する現象を確認した。この現象は、上述したとおり、仮説ではあるものの、以下によるものと考えられる。

[0030] Moは、ガラス中でMo⁶⁺（6価）で存在することが知られている。しかしながら、リン酸ガラスにおいてMoとCuとを共添加すると、ガラス中の

Cu^{+} が電子 (e^{-}) を放出し Cu^{2+} となり ($Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-}$)、 Cu^{+} が放出した電子を Mo^{6+} が受け取り Mo^{5+} (5価) となる ($Mo^{6+} + e^{-} \rightarrow Mo^{5+}$)。これにより、波長300nm~600nm付近に吸収特性を有する Cu^{+} (1価) の存在割合が減少し、波長400nm~540nmの光の透過率が増加する。 Mo^{5+} は、波長400nm前後の光を吸収する特性があると考えられるため、波長400nm前後の光の透過率は増加しなかったものと考えられる。

[0031] Mo^{6+} の含有量は0.01~4%が好ましい。 Mo^{6+} は、その含有量が0.01%以上であればガラスの可視領域の光の透過率を高める効果が十分に得られ、また4%以下であれば、近赤外線カット性が低下したり、ガラスに失透異物が発生したりする等の問題が生じにくい。 Mo^{6+} の含有量は、より好ましくは0.05%以上であり、さらに好ましくは0.1%以上であり、さらに一層好ましくは0.2%以上であり、最も好ましくは0.3%以上であり、また、より好ましくは3.5%以下であり、さらに好ましくは3%以下であり、さらに一層好ましくは2%以下であり、最も好ましくは1%以下である。

[0032] Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比 (Mo^{6+}/Cu^{2+}) は質量基準で0.01~0.39である。0.01以上であることで、 Cu^{+} による可視光域の波長の光の吸収を十分抑制できるとともに、 Cu^{2+} による近赤外域の波長の光の吸収を十分促進できる。また、0.39以下であることで、 Mo^{5+} による可視域の透過率の低下を抑制できる。 Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比 (Mo^{6+}/Cu^{2+}) は質量基準で、より好ましくは0.02以上であり、さらに好ましくは0.03以上であり、さらに一層好ましくは0.05以上であり、最も好ましくは0.1以上であり、また、より好ましくは0.35以下であり、さらに好ましくは0.3以下であり、さらに一層好ましくは0.25以下であり、最も好ましくは0.2以下である。

[0033] Al^{3+} は、ガラスを形成する成分であり、ガラスの強度を高める、ガラスの耐候性を高める等のための成分である。ガラスが Al^{3+} を含有する場合、

Al^{3+} の含有量が2%以上であれば、その効果が十分得られ、20%以下であれば、ガラスが不安定になったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。 Al^{3+} の含有量は、好ましくは0~20%である。 Al^{3+} の含有量は、より好ましくは2%以上であり、さらに好ましくは3%以上であり、さらに一層好ましくは3.5%以上であり、最も好ましくは5%以上であり、また、より好ましくは18%以下であり、さらに好ましくは15%以下であり、さらに一層好ましくは13%以下であり、最も好ましくは10%以下である。

[0034] なお、 Al^{3+} の原料として、 AlF_3 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 等を用いることができ、なかでも溶解温度の上昇や未融物の発生、及び F^- の仕込み量が減少してガラスが不安定になる等の問題が生じにくいという点で、 AlF_3 を用いることが好ましい。

[0035] Li^+ は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分である。 Li^+ の含有量は0~20%が好ましい。 Li^+ の含有量が20%以下であれば、ガラスが不安定になったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。 Li^+ の含有量は、より好ましくは1%以上であり、さらに好ましくは2%以上であり、さらに一層好ましくは4%以上であり、最も好ましくは5%以上であり、また、より好ましくは18%以下であり、さらに好ましくは15%以下であり、さらに一層好ましくは12%以下であり、最も好ましくは10%以下である。

[0036] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、 Na は Na^+ として含有されうる。

[0037] Na^+ は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分である。また、ガラスが Na^+ を含有することで、 Mo と共添加した際に得られるガラスの可視領域の光の透過率を高める効果が十分に得られる。そのメカニズムは次のように説明される。フツリン酸ガラス中の Cu^+ の周囲には酸素イオンが存在し、それら酸素イオン

は負の電荷を帯びている。負の電荷によって生じる電場は前記 Cu^{+} と Mo^{6+} の間で行われる電子(e^{-})の移動($Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-}$)および($Mo^{6+} + e^{-} \rightarrow Mo^{5+}$)を阻害する働きがある。フツリン酸ガラス中に Na^{+} が存在することで、 Na^{+} が帯びている正の電荷により、酸素イオンの負の電荷が電氣的に中和される。その結果、前記 Cu^{+} と Mo^{5+} 間で行われる電子の移動が助長され、可視領域の光吸収特性を持つ Cu^{+} の存在割合が減少し、可視領域の光透過率が高まる。

[0038] ガラスが Na^{+} を含有する場合、 Na^{+} の含有量は0.1~25%が好ましい。 Na^{+} の含有量が25%以下であれば、ガラスが不安定になりにくい。 Na^{+} の含有量は、より好ましくは0.5%以上であり、さらに好ましくは1%以上であり、さらに一層好ましくは2%以上であり、最も好ましくは3%以上であり、また、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは18%以下であり、さらに一層好ましくは14%以下であり、最も好ましくは10%以下である。

[0039] Mo^{6+} 及び Na^{+} の含有量比(Mo^{6+}/Na^{+})は質量基準で0.01~1.0が好ましい。上記範囲であることで、 Mo^{6+} と Na^{+} とを共添加した際に得られるガラスの可視領域の光の透過率を高める効果がより十分に得られる。 Mo^{6+} 及び Na^{+} の含有量比(Mo^{6+}/Na^{+})は質量基準で、より好ましくは0.03以上であり、さらに好ましくは0.05以上であり、さらに一層好ましくは0.08以上であり、最も好ましくは0.1以上であり、また、より好ましくは5以下であり、さらに好ましくは3以下であり、さらに一層好ましくは1.5以下であり、最も好ましくは1以下である。

[0040] K^{+} は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、などの効果がある成分である。 K^{+} の含有量としては、0~20%が好ましい。 K^{+} の含有量が20%以下であれば、ガラスが不安定になりにくいいため好ましい。 K^{+} の含有量は、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、さらに一層好ましくは5%以下であり、最も好ましくは3%以下である。

- [0041] R^+ (Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ から選ばれる1つ以上の成分)は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分である。 R^+ の合計量、すなわち Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ の合計量 (ΣR^+) が0.1%以上であれば、その効果が十分得られ、30%以下であれば、ガラスが不安定になりにくいいため好ましい。そのため、 ΣR^+ の含有量は、好ましくは0.1~30%である。 ΣR^+ の含有量は、より好ましくは1%以上であり、さらに好ましくは3%以上であり、さらに一層好ましくは5%以上であり、最も好ましくは8%以上であり、また、より好ましくは28%以下であり、さらに好ましくは25%以下であり、さらに一層好ましくは20%以下であり、最も好ましくは13%以下である。
- [0042] Mg^{2+} は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる、ガラスの強度を高める等のための成分である。 Mg^{2+} の含有量としては0~10%が好ましい。 Mg^{2+} の含有量が10%以下であれば、ガラスが不安定になったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。 Mg^{2+} の含有量は、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは6%以下であり、さらに一層好ましくは5%以下であり、最も好ましくは3%以下である。
- [0043] Ca^{2+} は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる、ガラスの強度を高める等のための成分である。 Ca^{2+} の含有量としては0~20%が好ましい。 Ca^{2+} の含有量が20%以下であれば、ガラスが不安定となったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。 Ca^{2+} の含有量は、より好ましくは0.1%以上であり、さらに好ましくは1%以上であり、さらに一層好ましくは2%以上であり、最も好ましくは3%以上であり、また、より好ましくは18%以下であり、さらに好ましくは15%以下であり、さらに一層好ましくは10%以下であり、最も好ましくは6%以下である。
- [0044] Sr^{2+} は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させるなどのための成分である。 Sr^{2+} の含有量としては0

～30%が好ましい。Sr²⁺の含有量が30%以下であれば、ガラスが不安定となったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。Sr²⁺の含有量は、より好ましくは0.1%以上であり、さらに好ましくは1%以上であり、さらに一層好ましくは3%以上であり、最も好ましくは5%以上であり、また、より好ましくは25%以下であり、さらに好ましくは20%以下であり、さらに一層好ましくは15%以下であり、最も好ましくは10%以下である。

[0045] Ba²⁺は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる等のための成分である。Ba²⁺の含有量としては0～40%が好ましい。Ba²⁺の含有量が40%以下であれば、ガラスが不安定となったり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。Ba²⁺の含有量は、より好ましくは0.1%以上であり、さらに好ましくは5%以上であり、さらに一層好ましくは10%以上であり、最も好ましくは15%以上であり、また、より好ましくは35%以下であり、さらに好ましくは30%以下であり、さらに一層好ましくは25%以下であり、最も好ましくは23%以下である。

[0046] R²⁺ (Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、及びBa²⁺から選ばれる1つ以上の成分)は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする、ガラスを安定化させる等のための成分である。R²⁺の合計量、すなわちMg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、及びBa²⁺の合計量 (ΣR^{2+}) が10%以上であれば、その効果が十分得られ、45%以下であれば、ガラスが不安定になりにくい。そのため、 ΣR^{2+} の含有量は、好ましくは10～45%である。 ΣR^{2+} の含有量は、より好ましくは15%以上であり、さらに好ましくは20%以上であり、さらに一層好ましくは23%以上であり、最も好ましくは25%以上であり、また、より好ましくは40%以下であり、さらに好ましくは35%以下であり、さらに一層好ましくは33%以下であり、最も好ましくは30%以下である。

[0047] Zn²⁺は、ガラスの熔融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする等

の効果がある。Zn²⁺の含有量は0～30%が好ましい。Zn²⁺の含有量が30%以下であれば、ガラスが不安定になったり、ガラスの溶解性が悪化したり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。Zn²⁺の含有量は、より好ましく20%以下であり、さらに好ましくは15%以下であり、さらに一層好ましくは10%以下であり、最も好ましくは5%以下である。

[0048] Rb⁺は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする等の効果がある成分である。Rb⁺の含有量としては、0～10%が好ましい。Rb⁺の含有量が10%以下であれば、ガラスが不安定になりにくい。Rb⁺の含有量は、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは6%以下であり、さらに一層好ましくは4%以下であり、最も好ましくは2%以下である。

[0049] Cs⁺は、ガラスの溶融温度を低くする、ガラスの液相温度を低くする等の効果がある成分である。Cs⁺の含有量としては、0～10%が好ましい。Cs⁺の含有量が10%以下であれば、ガラスが不安定になりにくい。Cs⁺の含有量は、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは6%以下であり、さらに一層好ましくは4%以下であり、最も好ましくは2%以下である。

[0050] B³⁺は、ガラスを安定化させるために20%以下の範囲で含有してもよい。B³⁺の含有量が20%以下であれば、ガラスの耐候性が悪化したり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。B³⁺の含有量は、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、さらに一層好ましくは8%以下であり、最も好ましくは5%以下である。

[0051] 本実施形態のフツリン酸ガラスにおいて、SiO₂、GeO₂、ZrO₂、SnO₂、TiO₂、CeO₂、WO₃、Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Nb₂O₅は、ガラスの耐候性を上げるために10%以下の範囲で含有してもよい。これら成分の含有量が10%以下であれば、ガラスに失透異物が発生したり、近赤外線カット性が低下したりする等の問題が生じにくい。上記

成分の含有量は、好ましくは4%以下であり、より好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは2%以下であり、さらに一層好ましくは1%以下である。

[0052] Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 、 MnO_2 および CoO は、いずれもガラス中に存在することで、可視領域の光の透過率を低下させる成分である。よって、これらの成分は、実質的にガラス中に含有しないことが好ましい。ここで、実質的にガラス中に含有しないとは、不可避免的不純物を除き含有させないことを意味し、その成分は積極的に添加されないことを意味する。具体的には、これらの成分の含有率がガラス中にそれぞれ100質量ppm程度以下であることを意味する。

[0053] 本実施形態のフツリン酸ガラスは30°C~300°Cの範囲における熱膨張係数が $60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $180 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $65 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $175 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $170 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

[0054] 本実施形態のフツリン酸ガラスは、固体撮像素子の色補正フィルタ（近赤外線カットフィルタガラス）として用いる場合、固体撮像素子を気密封止するためのカバーガラスとしての機能を兼ねるため、パッケージ材に直接接合されることがある。その際、近赤外線カットフィルタガラスとパッケージ材との熱膨張係数の差が大きいと、接合部分に剥離や破損が生じ、気密状態を維持できないおそれがある。

[0055] 一般に、パッケージ材としては、耐熱性を考慮して、ガラス、結晶化ガラス、セラミックス、アルミナ等の材質が用いられており、これらのパッケージ材と近赤外線カットフィルタガラスとの熱膨張係数の差を小さくすることが好ましい。したがって、本実施形態のガラスは、30°C~300°Cの温度範囲の熱膨張係数を上記範囲とすることが好ましい。

[0056] 本実施形態のガラスは、板厚0.1mm換算で、波長420nmの分光透過率は85%以上であるのが好ましい。このようにすることで、可視域の光の透過率の高いガラスが得られる。上記分光透過率は、87%以上がより好

ましく、88%以上がさらに好ましく、88.3%以上が特に好ましい。上記分光透過率は実施例に記載の方法で測定できる。

[0057] 本実施形態のガラスは、板厚0.1mm換算で、波長1200nmの分光透過率は45%以下であるのが好ましい。このようにすることで、近赤外域の光の透過率の低いガラスが得られる。上記分光透過率は、40%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、25%以下が特に好ましい。上記分光透過率は実施例に記載の方法で測定できる。

[0058] 本実施形態のガラスは、厚さ0.1mm換算での波長450nm~500nmの光の平均透過率が88.5%以上であるのが好ましい。このようにすることで、可視域の光の透過率の高いガラスが得られる。上記光の平均透過率は、88.6%以上が好ましく、88.7%以上がより好ましく、88.8%以上がさらに好ましく、88.9%以上がさらに一層好ましく、最も好ましくは89.0%以上である。上記平均透過率は実施例に記載の方法で測定できる。

[0059] 本実施形態のガラスは、厚さ0.1mm換算での波長350nm~400nmの光の平均透過率が89%以下であるのが好ましい。このようにすることで、紫外域の光の透過率の低いガラスが得られる。上記光の平均透過率は、88%以下がより好ましく、86%以下がさらに好ましく、84%以下がさらに一層好ましく、82%以下が最も好ましい。上記平均透過率は実施例に記載の方法で測定できる。

[0060] 本実施形態のガラスは、厚さ0.1mm換算での波長450nm~500nmの光の平均透過率をA、波長350nm~400nmの光の平均透過率をBとした場合、平均透過率比A/Bが1.020~2.000であるのが好ましい。本実施形態のガラスがこのような光学特性を備えることで、可視領域、特に青色光の透過率を高く維持した状態で、紫外線をカットできる。平均透過率比A/Bが1.020以上であると上記の効果がより十分に得られる。平均透過率比A/Bが2.000以下であると紫外域の光の吸収が可視領域まで広がりやすく、可視領域の光の透過率が低下しにくい。本実施形

態のガラスは、平均透過率比A/Bが1.030~1.800であることがより好ましく、1.050~1.600がさらに好ましく、1.060~1.400がさらに一層好ましく、最も好ましくは1.080~1.300である。

[0061] 本実施形態のガラスは、例えば固体撮像素子の色補正フィルタとして用いる場合、厚さは通常2mm以下で使用されることが多い。部品軽量化の観点から好ましくは1mm以下、より好ましくは0.5mm以下、さらに好ましくは0.3mm以下、さらに一層好ましくは0.2mm以下で使用される。また、ガラスの強度を確保する観点から、0.05mm以上が好ましい。

[0062] 本実施形態のガラスは、例えば次のようにして作製できる。

まず、上記組成範囲になるように原料を秤量、混合する（混合工程）。この原料混合物を白金ルツボに収容し、電気炉内において750~1000℃の温度で加熱溶解する（溶解工程）。十分に攪拌・清澄した後、金型内に鑄込み、切断・研磨して所定の板厚の平板状に成形する（成形工程）。

[0063] 上記製造方法の溶解工程において、ガラス溶解中のガラスの最も高い温度を1000℃以下にすることが好ましい。ガラス溶解中のガラスの最も高い温度が上記温度超であれば、透過率特性が悪化するおそれがある。上記温度は、より好ましくは970℃以下、さらに好ましくは950℃以下、より一層好ましくは900℃以下である。

[0064] また、上記溶解工程における温度は低くなりすぎると、溶解中に失透が発生する、溶け落ちに時間がかかるなどの問題が生じるおそれがあるため、好ましくは800℃以上、より好ましくは850℃以上である。

[0065] 本実施形態のフツリン酸ガラスは、所定の形状に成形された後、ガラスの少なくとも一面に光学多層膜を設けてもよい。光学多層膜としては、IRカット膜（近赤外線を反射する膜）、UV/IRカット膜（紫外線及び近赤外線を反射する膜）、UVカット膜（紫外線を反射する膜）、反射防止膜などがあげられる。これらの光学薄膜は、蒸着法やスパッタリング法などの公知の方法により形成できる。

[0066] 本実施形態のフツリン酸ガラスと上記光学多層膜の間に密着強化膜を設けてもよい。密着強化膜を設けることで、ガラスと光学多層膜の密着性が向上し、膜剥がれを抑制できる。密着強化膜としては、例えば、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化チタン (TiO_2)、ランタンチタン酸塩 ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウム (ZrO_2) との混合物、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、フッ素シリコン等があげられる。フッ素又は酸素を含む物質であればより密着性が高く、特にフッ化マグネシウム及び／又は酸化チタンはガラスや膜との密着性が高くなるため、密着強化膜として好ましい。密着強化膜は、単層でもよく、2層以上でもよい。2層以上の場合、複数の物質を組み合わせてもよい。

[0067] <近赤外線カットフィルタ>

本実施形態の近赤外線カットフィルタは、上述した本実施形態のフツリン酸ガラスを備える。これにより、可視領域の光（特に青色光）の透過率を高く維持しつつ、近赤外域の光の透過率を低く抑えることができる近赤外線カットフィルタを得ることができる。本実施形態の近赤外線カットフィルタは、本実施形態のガラスに加え、下記の構成を備えてもよい。

[0068] 図1に示すように、本実施形態の近赤外線カットフィルタ10は、本実施形態のフツリン酸ガラス11と、このフツリン酸ガラス11の一方の主面に形成された、可視波長領域の光は透過するが、赤外波長領域の光は反射する誘電体多層膜からなる赤外光反射膜12と、フツリン酸ガラス11の他方の主面に形成された反射防止膜13とを備えてもよい。

[0069] 赤外光反射膜12は、近赤外線カットフィルタ機能を付与、もしくは高める効果を併せ有する。この赤外光反射膜12は、低屈折率誘電体層と高屈折率誘電体層とをスパッタリング法や真空蒸着法等により交互に積層した誘電体多層膜から構成される。

[0070] 低屈折率誘電体層の材料としては、例えば屈折率が1.6以下、好ましくは1.2~1.6の材料が使用される。具体的には、シリカ (SiO_2)、ア

ルミナ、フッ化ランタン、フッ化マグネシウム、六フッ化アルミニウムナトリウム等が使用される。高屈折率誘電体層の材料としては、例えば屈折率が1.7以上、好ましくは1.7~2.5の材料が使用される。具体的には、チタニア (TiO_2)、ジルコニア、五酸化タンタル、五酸化ニオブ、酸化ランタン、イットリア、酸化亜鉛、硫化亜鉛等が使用される。屈折率は、波長550nmの光に対する屈折率である。

[0071] 誘電体多層膜は、前述したスパッタリング法や真空蒸着法その他、イオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法等によっても形成できる。スパッタリング法やイオンプレーティング法は、いわゆるプラズマ雰囲気処理であることから、フツリン酸ガラス11に対する密着性を向上できる。

[0072] 反射防止膜13は、近赤外線カットフィルタ10に入射した光の反射を防止することにより透過率を向上させ、効率良く入射光を利用する機能を有するもので、従来より知られる材料及び方法により形成できる。具体的には、反射防止膜13は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法等により形成したシリカ、チタニア、五酸化タンタル、フッ化マグネシウム、ジルコニア、アルミナ等の1層以上の膜や、ゾルゲル法、塗布法等により形成したシリカケート系、シリコーン系、フッ化メタクリレート系等から構成される。反射防止膜13の厚みは、通常、100~600nmの範囲である。

[0073] 本実施形態の近赤外線カットフィルタにおいては、フツリン酸ガラス11の赤外光反射膜12が形成される主面とは反対側の主面に、反射防止膜13に代えて、あるいは、反射防止膜13とフツリン酸ガラス11との間に、赤外波長領域の光を反射する誘電体多層膜からなる第2の赤外光反射膜を設けてもよい。また、赤外光反射膜12に代えて、あるいは赤外光反射膜12上に第2の反射防止膜が設けられていてもよい。

[0074] 本実施形態の近赤外線カットフィルタは、本実施形態のフツリン酸ガラスの少なくとも一方の主面に、近赤外域に最大吸収波長を有する近赤外線吸収材を含む吸収層を備えてもよい。このような構成とすることで、近赤外域の

光の透過率をより低く抑えた近赤外線カットフィルタを得ることができる。

[0075] 本実施形態の近赤外線カットフィルタが、上述した赤外光反射膜や反射防止膜を備える場合は、図2に示すように、近赤外線カットフィルタ100は、フツリン酸ガラス11と反射防止膜13との間に、上記の吸収層15が設けられていてもよい。吸収層15は、フツリン酸ガラス11と赤外光反射膜12の間に設けられていてもよい。

[0076] 本実施形態の近赤外線カットフィルタにおいては、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から選択され、これらを1種で単独、もしくは2種以上を混合してなる透明性樹脂中に近赤外線吸収色素を添加して吸収層に含むことが好ましい。

また、近赤外線吸収色素としては、スクアリリウム色素、フタロシアニン色素、シアニン色素およびジインモニウム色素からなる群より選択される少なくとも1種からなる近赤外線吸収材を用いることが好ましい。

[0077] <撮像装置>

本発明の実施形態に係る撮像装置は、上記本発明の実施形態に係る近赤外線カットフィルタを備えることが好ましい。また、本実施形態に係る撮像装置は、上記本実施形態に係る近赤外線カットフィルタに加え、固体撮像素子と、撮像レンズとをさらに備えることが好ましい。本実施形態に係る近赤外線カットフィルタは、例えば、上記撮像レンズと固体撮像素子との間に配置されたり、撮像装置の固体撮像素子、撮像レンズ等に粘着剤層を介して直接貼着されたりして使用できる。可視光の透過性に優れ、特定の近赤外光の遮蔽性を有し、高入射角であっても分光曲線がシフトしにくい近赤外線カットフィルタを備えることで、高入射角の光に対しても色再現性に優れた撮像装置が得られる。

[0078] 近赤外線カットフィルタを撮像装置に実装する際において、近赤外線カットフィルタが、上述した赤外光反射膜および反射防止膜を備える場合は、通常、赤外光反射膜を上記撮像レンズ側（外光入射側）に、反射防止膜を固体撮像素子（センサ）側となるように近赤外線カットフィルタを撮像装置に実装することが好ましい。

[0079] 本実施形態に係る撮像装置50は、例えば、図3に示すように、固体撮像素子51、近赤外線カットフィルタ52、撮像レンズ53、及びこれらを保持固定する筐体54を有するものであってよい。

[0080] 以上説明したように、本願明細書には次の事項が開示されている。

(1) P、Cu、Mo及びFを含有し、 Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比（ $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ ）は質量基準で0.01～0.39である、フツリン酸ガラス。

(2) Mo^{6+} の含有量は0.01～4質量%である、前記（1）に記載のフツリン酸ガラス。

(3) Cu^{2+} の含有量は1～20質量%である、前記（1）または（2）に記載のフツリン酸ガラス。

(4) さらにNaを含有する、前記（1）～（3）のいずれかに記載のフツリン酸ガラス。

(5) Na^+ の含有量は0.1～25質量%である、前記（4）に記載のフツリン酸ガラス。

(6) 質量%表示で、

P^{5+} : 30～70%

Al^{3+} : 0～20%

Li^+ : 0～20%

K^+ : 0～20%

Mg^{2+} : 0～10%

Ca^{2+} : 0～20%

Sr^{2+} : 0～30%

Ba^{2+} : 0～40%

ΣR^+ : 0.1 ~ 30% (R^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ から選ばれる1つ以上の成分)

ΣR^{2+} : 10 ~ 45% (R^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、及び Ba^{2+} から選ばれる1つ以上の成分)

を含有し、外割で F^- を5 ~ 70質量%含有する、前記(1) ~ (5)のいずれかに記載のフツリン酸ガラス。

(7) 板厚0.1 mm換算で、波長420 nmの分光透過率は85%以上である、前記(1) ~ (6)のいずれかに記載のフツリン酸ガラス。

(8) 板厚0.1 mm換算で、波長1200 nmの分光透過率は45%以下である、前記(1) ~ (7)のいずれかに記載のフツリン酸ガラス。

(9) 板厚0.1 mm換算で、波長450 nm ~ 500 nmの光の平均透過率をA、波長350 nm ~ 400 nmの光の平均透過率をBとしたときの平均透過率比 A/B は1.020 ~ 2.000である、前記(1) ~ (8)のいずれかに記載のフツリン酸ガラス。

(10) 前記(1) ~ (9)のいずれかに記載のフツリン酸ガラスを備える近赤外線カットフィルタ。

(11) 前記(10)に記載の近赤外線カットフィルタを備える撮像装置。

実施例

[0081] 以下、実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

本発明のフツリン酸ガラスの実施例および比較例を表1および表2に示す。例1 ~ 例14は実施例、例15 ~ 例20は比較例である。

[0082] [ガラスの作製]

例1 ~ 20のガラスは、溶解後のガラス成分が表1および表2に示す組成(質量%)となるよう原料を秤量・混合した。内容積1 Lの白金ルツボに投入し、電気炉内で、各表に記載の溶融温度で2時間加熱溶融した。その後、清澄、攪拌し、50°C ~ 500°Cに予熱した縦100 mm × 横80 mm × 高さ20 mmの長方形のモールドに鋳込み後、300 ~ 500°Cで保持した後

、約1℃/分で徐冷して、縦40mm×横40mm×板厚0.1~0.3mmの両面を光学研磨した板状体のサンプルのガラスを得た。

なお、F⁻は外割である。

[0083] 各ガラスの原料としては、以下の原料を使用した。

P⁵⁺の場合は、H₃PO₄を使用した。

Al³⁺の場合は、AlF₃を使用した。

Li⁺の場合は、LiF、LiNO₃を使用した。

Na⁺の場合は、NaFを使用した。

K⁺の場合は、KFを使用した。

Mg²⁺の場合は、MgOを使用した。

Ca²⁺の場合は、CaF₂を使用した。

Sr²⁺の場合は、SrF₂を使用した。

Ba²⁺の場合は、BaF₂を使用した。

Cu²⁺の場合は、CuOを使用した。

Mo⁶⁺の場合は、MoO₃を使用した。

F⁻の場合は、上記成分のフッ化物原料を用いた。

実施例および比較例に記載の成分以外に陰イオンとしてガラス中にO²⁻を含む。O²⁻の含有量は揮発性の高いF⁻の含有量によって変化するため記載していないが実施例および比較例中のガラスには全てO²⁻が含まれている。

なお、ガラスの原料は、上記に限らず、公知のものを用いることができる。

[0084] [評価]

以上のようにして作製したサンプルのガラスについて透過率を測定した。透過率は、分光光度計（日本分光社製、V-570）を用いて波長200nm~1200nmの光の透過率を1nm毎に測定し、板厚0.1mmの値となるように換算を行った。換算は、得られた透過率を一度内部透過率に変換し、以下の式を利用して行った。

$$T_{i2} = T_{i1} (t2/t1)$$

- ・ T_{i1} : 実サンプル（換算前）の内部透過率
- ・ t_1 : 実サンプルの板厚
- ・ T_{i2} : 換算後の内部透過率
- ・ t_2 : 換算したい板厚

換算後の内部透過率（ T_{i2} ）に表裏面の反射ロスを含めた透過率から、波長1200nmの分光透過率、波長420nmの分光透過率、波長450nm～500nmの光の平均透過率A、波長350nm～400nmの光の平均透過率Bを得た。また、上記平均透過率A、平均透過率Bから、平均透過率比A/Bを算出した。

結果を表1および表2に示す。

また、例9（実施例）及び例19（比較例）における波長200nm～1200nmの光の透過率を図4に示す。

また、例9（実施例）及び例19（比較例）における波長350nm～550nmの光の透過率を図5に示す。

[0085]

[表1]

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11
基礎 ガラス	P ⁵⁺	34.8	34.6	34.4	39.1	38.7	37.6	34.1	34.5	33.1	33.8
	Al ³⁺	10.0	10.0	10.0	7.6	7.7	7.5	5.2	5.2	7.1	7.1
	Li ⁺	5.0	5.0	5.0	6.6	6.7	6.5	6.4	0.0	0.0	4.8
	Na ⁺	8.7	8.7	8.9	4.2	4.1	4.1	4.2	16.2	15.6	1.4
	K ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Mg ²⁺	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
	Ca ²⁺	5.5	5.5	5.4	5.9	6.0	5.8	5.9	4.9	4.9	5.3
	Sr ²⁺	8.3	8.2	8.1	6.0	5.9	6.0	6.3	7.4	7.2	13.5
	Ba ²⁺	22.4	22.6	22.6	19.1	19.2	18.8	18.9	15.9	15.6	22.3
	Cu ²⁺	4.9	4.8	4.7	11.2	11.1	11.0	10.8	15.4	14.9	10.3
	Mo ⁶⁺	0.2	0.6	1.0	0.2	0.6	1.6	2.3	0.9	2.1	0.2
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
F	23.8	23.6	23.9	16.7	17.1	16.4	17.3	11.9	11.1	15.1	
溶解温度	840	840	840	870	870	870	870	870	870	900	
板厚	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
透過率	1200nm	64.18	64.03	64.34	40.43	40.46	40.02	22.85	19.39	40.24	38.49
	420nm	90.99	91.15	90.72	88.25	88.86	88.28	87.24	85.73	87.37	86.34
	[A]Ave.(450~500nm)	91.25	91.40	91.06	89.70	90.09	89.95	89.95	89.48	88.61	88.46
	[B]Ave.(350~400nm)	89.89	89.23	87.99	84.40	84.71	82.35	80.16	77.46	71.98	82.46
	[A]/[B]	1.02	1.02	1.03	1.06	1.06	1.09	1.12	1.16	1.23	1.08
R ⁺ (Li ⁺ +Na ⁺ +K ⁺)	13.7	13.7	13.8	10.8	10.8	10.6	10.6	16.2	15.6	6.2	
R ²⁺ (Mg ²⁺ +Ca ²⁺ +Sr ²⁺ +Ba ²⁺)	36.3	36.3	36.1	31.0	31.1	30.6	31.1	28.2	27.7	43.2	
Mo ⁶⁺ /Cu ²⁺	0.04	0.12	0.20	0.02	0.06	0.14	0.21	0.06	0.14	0.02	

[表2]

	例										例20
	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20		
基礎 ガラス	P ⁵⁺	質量%	34.4	34.2	33.4	34.7	34.4	38.9	37.5	34.4	34.1
	Al ³⁺	質量%	7.2	7.3	7.1	10.0	9.9	7.8	7.3	5.2	7.1
	Li ⁺	質量%	4.8	5.0	4.9	5.0	4.9	6.7	6.3	0.0	4.8
	Na ⁺	質量%	0.1	0.0	0.0	8.5	8.6	4.2	4.0	16.3	1.3
	K ⁺	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Mg ²⁺	質量%	2.1	0.0	2.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
	Ca ²⁺	質量%	5.3	5.4	5.3	5.5	5.4	6.0	5.7	5.0	5.2
	Si ²⁺	質量%	13.2	14.0	13.6	8.5	8.0	5.9	5.8	7.5	13.0
	Ba ²⁺	質量%	22.6	23.0	22.5	22.8	22.1	19.2	18.3	16.0	22.2
	Cu ²⁺	質量%	10.2	10.6	10.4	4.9	4.7	11.1	10.7	15.5	10.0
外割	Mo ⁶⁺	質量%	0.1	0.6	0.6	0.0	1.9	0.0	4.3	0.0	0.0
	Total	質量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	F ⁻	質量%	13.7	15.2	15.6	23.5	24.0	19.0	16.5	12.0	15.1
	溶解温度	°C	900	900	900	840	840	870	870	870	900
	板厚	mm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	1200nm	%	36.94	35.54	38.13	63.95	65.06	40.51	39.51	21.69	38.45
	420nm	%	85.48	85.77	86.71	90.67	90.54	88.18	87.25	84.16	86.25
	[A]Ave.(450~500nm)	%	88.02	88.19	88.82	90.98	91.00	89.82	89.48	87.59	88.56
	[B]Avc.(350~400nm)	%	78.80	79.17	81.03	89.84	85.80	84.16	75.37	75.26	80.40
	[A]/[B]	-	1.12	1.11	1.10	1.01	1.06	1.07	1.19	1.16	1.10
R ⁺ (Li ⁺ +Na ⁺ +K ⁺)	質量%	4.9	5.0	4.9	13.5	13.5	11.0	10.3	16.3	6.2	
R ²⁺ (Mg ²⁺ +Ca ²⁺ +Sr ²⁺ +Ba ²⁺)	質量%	43.2	42.4	43.6	36.8	35.5	31.2	29.8	28.5	42.6	
Mo ⁶⁺ /Cu ²⁺	-	0.01	0.05	0.06	0.00	0.41	0.00	0.40	0.00	0.00	

[0087] 実施例である例1~3は、比較例である例15に対し、Mo⁶⁺/Cu²⁺が

0.01~0.39の範囲内となるようにMoを添加したものであるため、例1~3は例15と比較して420nmの分光透過率が向上した。一方、比較例である例16は、比較例である例15に対し、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.39を超えてMoを添加したものであるため、例16は例15と比較して420nmの分光透過率が劣った。

[0088] 実施例である例4~7は、比較例である例17に対し、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.01~0.39の範囲内となるようにMoを添加したものであるため、例4~7は例17と比較して420nmの分光透過率が向上した。また、実施例である例4~7は、波長1200nmの分光透過率を低く抑えることができた。一方、比較例である例18は、比較例である例17に対し、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.39を超えてMoを添加したものであるため、例18は例17と比較して420nmの分光透過率が劣った。

[0089] 実施例である例8および9は、比較例である例19に対し、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.01~0.39の範囲内となるようにMoを添加したものであるため、例8および9は例19と比較して420nmの分光透過率が向上した。

[0090] 実施例である例10および11は、比較例である例20に対し、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.01~0.39の範囲内となるようにMoを添加したものであるため、例10および11は例20と比較して420nmの分光透過率が向上した。

[0091] 実施例である例12~14は、 $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ が0.01~0.39の範囲内であり、420nmの分光透過率を高く維持しつつ、波長1200nmの分光透過率を低く抑えることができた。

[0092] 以上、図面を参照しながら各種の実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。また、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、上記実施の形態における各構成要素を任意に組み合わせてもよい。

[0093] なお、本出願は、2022年11月18日出願の日本特許出願（特願2022-185114）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

符号の説明

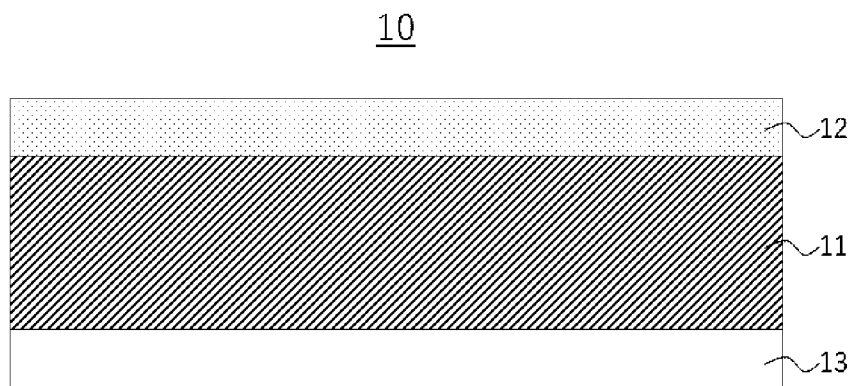
- [0094] 10、100 近赤外線カットフィルタ
- 11 フツリン酸ガラス
 - 12 赤外光反射膜
 - 13 反射防止膜
 - 15 吸収層
 - 50 撮像装置
 - 51 固体撮像素子
 - 52 近赤外線カットフィルタ
 - 53 撮像レンズ
 - 54 筐体

請求の範囲

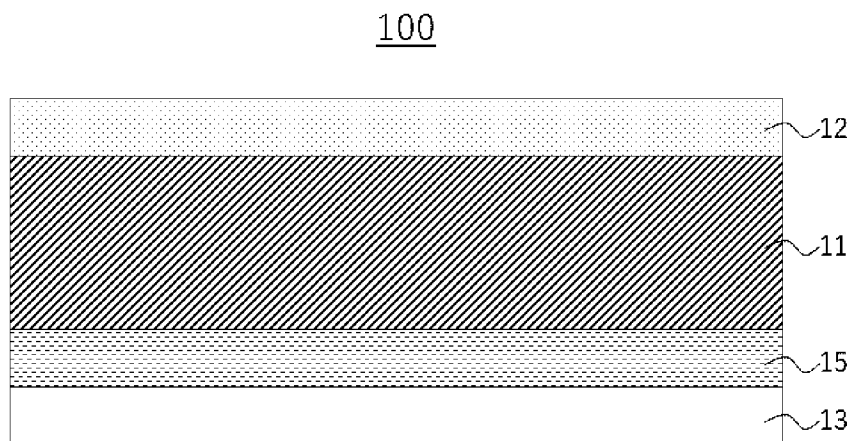
- [請求項1] P、Cu、Mo及びFを含有し、 Mo^{6+} 及び Cu^{2+} の含有量比（ $\text{Mo}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$ ）は質量基準で0.01～0.39である、フツリン酸ガラス。
- [請求項2] Mo^{6+} の含有量は0.01～4質量%である、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項3] Cu^{2+} の含有量は1～20質量%である、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項4] さらにNaを含有する、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項5] Na^+ の含有量は0.1～25質量%である、請求項4に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項6] 質量%表示で、
 P^{5+} : 30～70%
 Al^{3+} : 0～20%
 Li^+ : 0～20%
 K^+ : 0～20%
 Mg^{2+} : 0～10%
 Ca^{2+} : 0～20%
 Sr^{2+} : 0～30%
 Ba^{2+} : 0～40%
 ΣR^+ : 0.1～30%（ R^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ から選ばれる1つ以上の成分）
 ΣR^{2+} : 10～45%（ R^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、及び Ba^{2+} から選ばれる1つ以上の成分）
を含有し、外割でF⁻を5～70質量%含有する、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項7] 板厚0.1mm換算で、波長420nmの分光透過率は85%以上である、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。

- [請求項8] 板厚0.1mm換算で、波長1200nmの分光透過率は45%以下である、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項9] 板厚0.1mm換算で、波長450nm～500nmの光の平均透過率をA、波長350nm～400nmの光の平均透過率をBとしたときの平均透過率比A/Bは1.020～2.000である、請求項1に記載のフツリン酸ガラス。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスを備える近赤外線カットフィルタ。
- [請求項11] 請求項10に記載の近赤外線カットフィルタを備える撮像装置。

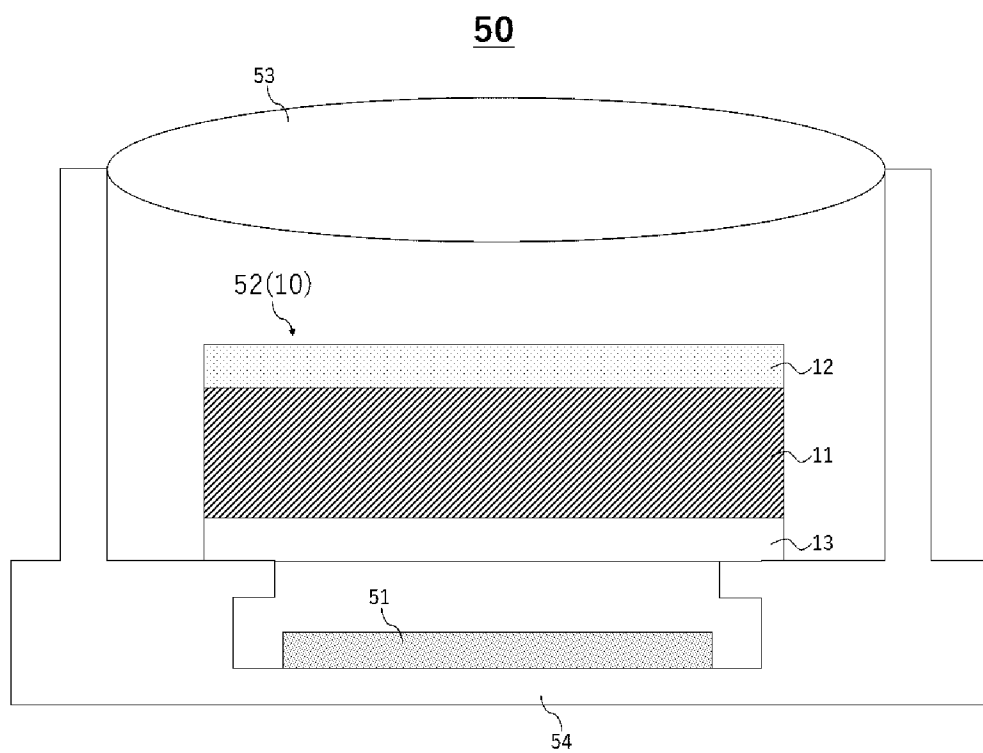
[図1]



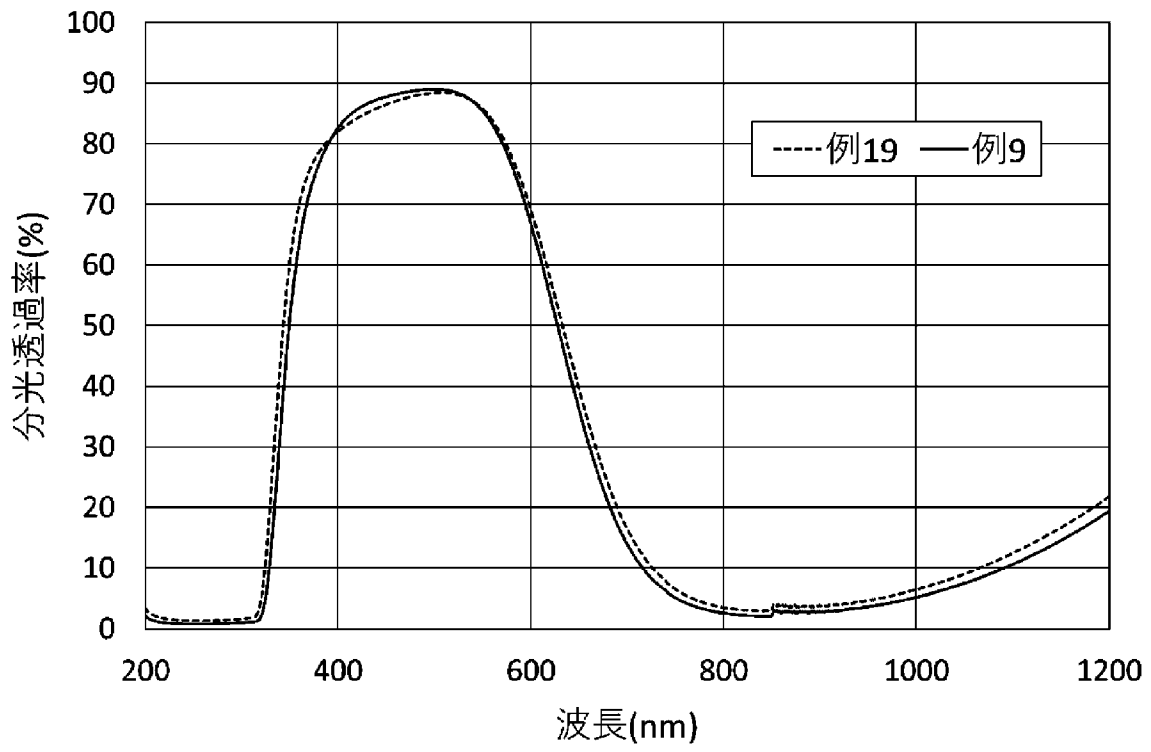
[図2]



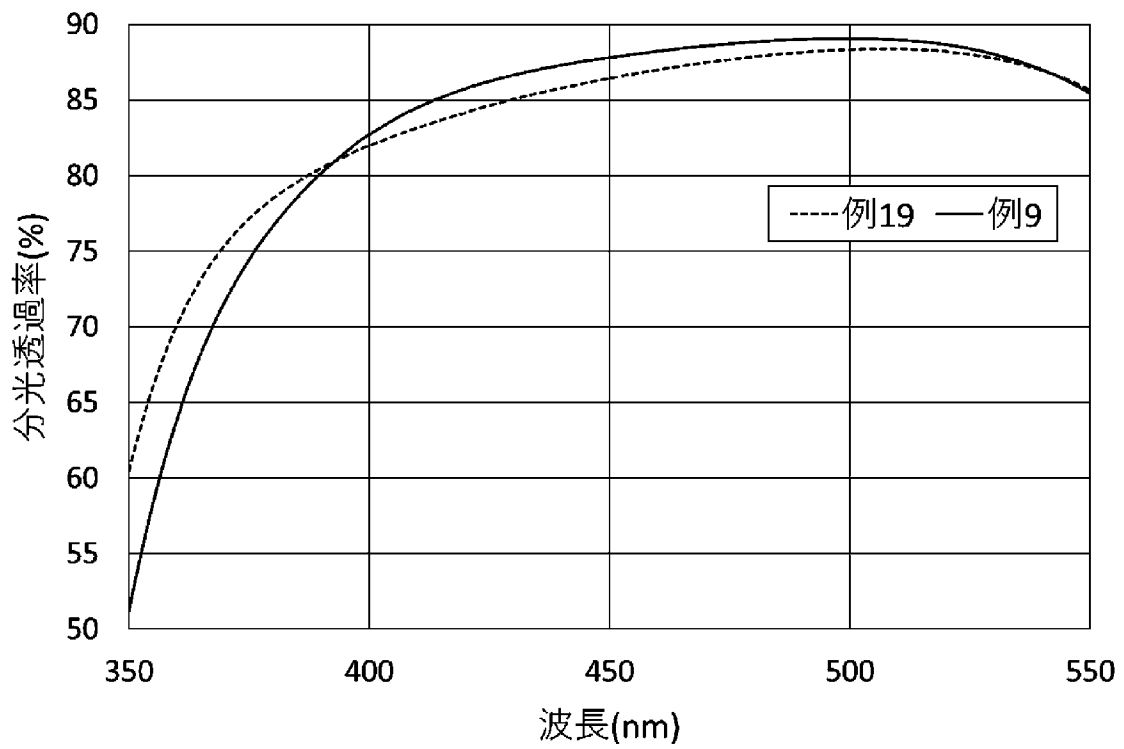
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C03C 4/08</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/16</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/17</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/247</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/22</i> (2006.01)i FI: C03C4/08; G02B5/22; C03C3/247; C03C3/16; C03C3/17		
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; G02B5/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) INTERGLAD		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-001543 A (AGC TECHNO GLASS CO LTD) 10 January 2008 (2008-01-10) claim 1, paragraphs [0001], [0020], [0029], [0031], table 1, example no. 16, fig. 1-7	1-11
A	JP 2009-263190 A (OHARA INC) 12 November 2009 (2009-11-12) entire text	1-11
A	WO 2022/009558 A1 (HOYA CORPORATION) 13 January 2022 (2022-01-13) entire text	1-11
A	JP 02-204342 A (HOYA CORPORATION) 14 August 1990 (1990-08-14) entire text	1-11
A	JP 2007-290886 A (SCHOTT CORP) 08 November 2007 (2007-11-08) entire text	1-11
A	CN 110156317 A (CHINA BUILDING MAT ACADEMY) 23 August 2019 (2019-08-23) entire text	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 05 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/039006

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-001543 A	10 January 2008	(Family: none)	
JP 2009-263190 A	12 November 2009	(Family: none)	
WO 2022/009558 A1	13 January 2022	KR 10-2023-0022221 A CN 115803295 A TW 202206391 A	
JP 02-204342 A	14 August 1990	(Family: none)	
JP 2007-290886 A	08 November 2007	(Family: none)	
CN 110156317 A	23 August 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 4/08(2006.01)i; C03C 3/16(2006.01)i; C03C 3/17(2006.01)i; C03C 3/247(2006.01)i; G02B 5/22(2006.01)i FI: C03C4/08; G02B5/22; C03C3/247; C03C3/16; C03C3/17		
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）） C03C1/00-14/00; G02B5/22 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使った電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-001543 A (AGCテクノグラス株式会社) 10.01.2008 (2008-01-10) 請求項1, 段落[0001], [0020], [0029], [0037], 表1の実施例No. 16, 図1-7	1-11
A	JP 2009-263190 A (株式会社オハラ) 12.11.2009 (2009-11-12) 全文	1-11
A	WO 2022/009558 A1 (HOYA株式会社) 13.01.2022 (2022-01-13) 全文	1-11
A	JP 02-204342 A (ホーヤ株式会社) 14.08.1990 (1990-08-14) 全文	1-11
A	JP 2007-290886 A (ショット、コーポレーション) 08.11.2007 (2007-11-08) 全文	1-11
A	CN 110156317 A (CHINA BUILDING MAT ACADEMY) 23.08.2019 (2019-08-23) 全文	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般の技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 05.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 若土 雅之 4T 3774 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/039006

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-001543 A	10.01.2008	(ファミリーなし)	
JP 2009-263190 A	12.11.2009	(ファミリーなし)	
WO 2022/009558 A1	13.01.2022	KR 10-2023-0022221 A CN 115803295 A TW 202206391 A	
JP 02-204342 A	14.08.1990	(ファミリーなし)	
JP 2007-290886 A	08.11.2007	(ファミリーなし)	
CN 110156317 A	23.08.2019	(ファミリーなし)	