

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175403 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/32 (2006.01) *G02B 1/00* (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007218
- (22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 添付公開書類:
- (26) 国際公開の言語: 日本語 一 国際調査報告(条約第21条(3))
- (30) 優先権データ:
特願 2019-035815 2019年2月28日(28.02.2019) 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: 松下 佳雅(MATSUSHITA Yoshimasa);
〒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).
佐藤 史雄(SATO Fumio); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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,



WO 2020/175403 A1

(54) Title: INFRARED-TRANSMITTING GLASS

(54) 発明の名称: 赤外線透過ガラス

(57) Abstract: Provided is a thermally stable infrared-transmitting glass. An infrared-transmitting glass characterised by comprising, in mol%, more than 15%-40% of Ge, more than 0%-40% of Ga, 40%-less than 80% of Te, 0%-40% of Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pb, and 0%-40% of F+Cl+Br+I.

(57) 要約: 熱的に安定な赤外線透過ガラスを提供することを目的とする。モル%で、Ge 15超~40%、Ga 0超~40%、Te 40~80%未満、Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pb 0~40%及びF+Cl+Br+I 0~40%を含有することを特徴とする赤外線透過ガラス。

明 細 書

発明の名称：赤外線透過ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、赤外線センサー等に使用される赤外線透過ガラスに関する。

背景技術

[0002] 車載ナイトビジョンやセキュリティシステム等には、夜間の生体検知に用いられる赤外線センサーが備え付けられている。赤外線センサーは、生体から発せられる波長約8～14 μm の赤外線を感知する装置であり、センサー部の前には当該波長範囲の赤外線を透過するフィルターやレンズ等の光学素子が設けられる。

[0003] 従来、上記の光学素子用の材料としては、GeやZnSeが用いられてきた。しかし、これらの材料は結晶体であるため加工性に乏しく、非球面レンズ等の複雑な形状に加工することが困難であるという問題がある。

[0004] そこで、波長約8～14 μm の赤外線を透過し、加工が比較的容易なガラス質の材料として、カルコゲナイドガラスが提案されている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：欧州特許第1642870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載のガラスは、ガラス化範囲が狭く熱的に不安定である。

[0007] 以上に鑑み、本発明は、熱的に安定な赤外線透過ガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、特性組成を有するガラスにより上記課題を解決できることが分かった。すなわち、本発明の赤外線透過ガラスは

、モル%で、Ge 15超～40%、Ga 0超～40%、Te 40～80%未満、Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pb 0～40%及びF+Cl+Br+I 0～40%を含有することを特徴とする。なお、本明細書において、「O+O+・・・」は該当する各成分の含有量の合量を意味する。

[0009] 本発明の光学素子は、上記の赤外線透過ガラスを用いることを特徴とする。

[0010] 本発明の赤外線センサーは、上記の光学素子を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の赤外線透過ガラスは、熱的に安定な赤外線透過ガラスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の赤外線透過ガラスは、モル%で、Ge 15超～40%、Ga 0超～40%、Te 40～80%未満、Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pb 0～40%及びF+Cl+Br+I 0～40%を含有することを特徴とする。このようにガラス組成を規定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量の説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。

[0013] Geは、ガラス骨格を形成するための必須成分である。Geの含有量は15超～40%であり、18～30%であることが好ましく、22～25%であることがより好ましい。Geの含有量が少なすぎると、ガラス化しにくくなる。一方、Geの含有量が多すぎると、Ge系結晶が析出して赤外線が透過しにくくなるとともに、原料コストが高くなる傾向がある。

[0014] Gaは、ガラスの熱的安定性（ガラス化の安定性）を高める必須成分である。Gaの含有量は0超～40%であり、1～30%であることが好ましく、2～20%であることがより好ましい。Gaの含有量が少なすぎると、ガラス化しにくくなる。一方、Gaの含有量が多すぎると、Ga系結晶が析出

して赤外線が透過しにくくなるとともに、原料コストが高くなる傾向がある。

[0015] カルコゲン元素であるTeはガラス骨格を形成する必須成分である。Teの含有量は40～80%未満であり、50～79%であることがより好ましく、65～78%であることが特に好ましい。Teの含有量が少なすぎると、ガラス化しにくくなる。一方、Teの含有量が多すぎると、Te系結晶が析出して赤外線が透過しにくくなる。

[0016] Si、Al、Ti、Cu、In、Sn、Bi、Cr、Sb、Zn、Mn、Cs、Ag、As、Pbは赤外線透過特性を低下させることなく、ガラスの熱的安定性を高める成分である。Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pbの含有量は0～40%であり、0.1～20%であることが好ましく、0.2～10%であることが特に好ましい。Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pbの含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。なお、As、Pbは毒性や環境負荷の観点から、実質的に含まないことが好ましい。そのため、As及びPbを実質的に含有しない場合は、Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Agの含有量が0～40%であることが好ましく、0.1～20%であることがより好ましく、0.2～10%であることが特に好ましい。なお、本明細書において、「実質的に含有しない」とは、意図的に原料中に含有させないという意味であり、不純物レベルの混入を排除するものではない。客観的には、各成分の含有量が0.1%未満であることが好ましい。また、Si、Al、Ti、Cu、In、Sn、Bi、Cr、Sb、Zn、Mn、Cs、Ag、As、Pbの各成分の含有量は、各々0～40%であることが好ましく、0.1～20%であることがより好ましく、0.2～10%であることが特に好ましい。なかでもガラスの熱的安定性を高める効果が特に大きいという点では、Ag及び／又はSnを使用することが好ましい。

[0017] F、Cl、Br、Iもガラスの熱的安定性を高める成分である。F+Cl

+Br+Iの含有量は0~40%であり、0~20%であることがより好ましく、0.1~10%であることが特に好ましい。F+Cl+Br+Iの含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなるとともに、耐候性が低下しやすくなる。なお、F、Cl、Br、Iの各成分の含有量は、各々0~40%であることが好ましく、0~20%であることがより好ましく、0.1~10%であることが特に好ましい。なかでも元素原料を使用可能であり、ガラスの熱的安定性を高める効果が特に大きいという点では、Iを使用することが好ましい。

[0018] 本発明の赤外線透過ガラスには、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。

[0019] カルコゲン元素であるSeはガラス化範囲を広げ、ガラスの熱安定性を高める成分である。その含有量は0~40%であることが好ましく、0.1~20%であることがより好ましく、0.2~10%であることが特に好ましい。ただし、Seは毒性を有するため、環境や人体への影響を低減する観点からは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0020] カルコゲン元素であるSはガラス化範囲を広げ、ガラスの熱安定性を高める成分である。ただし、Sの含有量が多すぎると赤外線が透過しにくくなる。そのため、Sの含有量は0~40%、0~20%、0~10%、0~4%であることが好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。

[0021] 本発明の赤外線透過ガラスは、有毒物質であるCd及びTlを実質的に含有しないことが好ましい。このようにすれば、環境面への影響を最小限に抑えることができる。

[0022] 本発明の赤外線透過ガラスは、長径500 μ m以上のブツが存在しないことが好ましい。赤外線透過ガラス中にブツが存在するとしても、その長さは500 μ m未満であり、200 μ m以下、100 μ m以下、50 μ m以下、特に10 μ m以下であることが好ましい。このようにすれば、赤外線透過特

性の低下を抑制することができる。なお、溶融中にガラスが酸化されることにより発生する Ga_2O_3 がブツになりやすいため、後述する方法により当該ブツの発生を抑制することが好ましい。なお、本発明において、ブツとはガラス中に存在する異物のことであり、未溶解原料や結晶析出物からなる粒子や粒子の凝集体を示す。

[0023] 本発明の赤外線透過ガラスは、厚み 2 mm での赤外吸収端波長が $15 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $20 \mu m$ 以上であることがより好ましく、 $21 \mu m$ 以上であることが特に好ましい。なお、本発明において、「赤外吸収端波長」とは、波長 $8 \mu m$ 以上の赤外域において光透過率が 10% となる波長をいう。

[0024] 本発明の赤外線透過ガラスは波長約 $8 \sim 14 \mu m$ における平均赤外線透過率に優れる。具体的には、波長 $8 \sim 14 \mu m$ における平均内部透過率が 80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが特に好ましい。内部透過率が低すぎると、赤外線に対する感度に劣り、赤外線センサーが十分に機能しないおそれがある。

[0025] 本発明の赤外線透過ガラスは、例えば以下のようにして作製することができる。上記のガラス組成となるように、原料を混合し、原料バッチを得る。次に、石英ガラスアンプルを加熱しながら真空排気した後、原料バッチを入れ、酸素バーナーで石英ガラスアンプルを封管する。なお、アンプル中は酸素が存在しなければよく、不活性ガス等を封入してもよい。次に、封管された石英ガラスアンプルを溶融炉内で $10 \sim 40^\circ C$ / 時間の速度で $650 \sim 1000^\circ C$ まで昇温後、6~12 時間保持する。保持時間中、必要に応じて、石英ガラスアンプルの上下を反転し、溶融物を攪拌する。

[0026] 続いて、石英ガラスアンプルを溶融炉から取り出し、室温まで急冷することにより本発明の赤外線透過ガラスを得る。

[0027] このようにして得られた赤外線透過ガラスを所定形状（円盤状、レンズ状等）に加工することにより、光学素子を作製することができる。

[0028] 透過率の向上を目的として、光学素子の片面又は両面に、反射防止膜を形

成しても構わない。反射防止膜の形成方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等が挙げられる。

[0029] なお、赤外線透過ガラスに反射防止膜を形成した後、所定形状に加工しても構わない。ただし、加工工程において反射防止膜の剥離が生じやすくなるため、特段の事情がない限り、赤外線透過ガラスを所定形状に加工した後に、反射防止膜を形成することが好ましい。

[0030] 本発明の赤外線透過ガラスは、赤外線透過率に優れるため、赤外線センサーのセンサー部を保護するためのカバー部材や、赤外線センサー部に赤外光を集光させるためのレンズ等の光学素子として好適である。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0032] 表1～3は本発明の実施例及び比較例をそれぞれ示している。

[0033] [表1]

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ガラス組成 (モル%)	Ge	16	17	18	19	20	21	23	25	30	35
	Ga	5	5	5	5	5	1	1	1	2	5
	Ag	5	5	5	5	5	1	1	1	3	
	Sn										
	I										
	Te	74	73	72	71	70	77	75	73	65	60
ガラス化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
内部透過率		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0034]

[表2]

		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ガラス組成 (モル%)	Ge	40	21	22	21	21	21	21	22	22	22
	Ga	7	9	11	32	37	14	17	21	24	28
	Ag	3					10	15	17	7	9
	Sn									4	
	I				2	2					
	Te	50	70	67	45	40	55	47	40	43	41
ガラス化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
内部透過率		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0035] [表3]

		21	22	23	24	25
ガラス組成 (モル%)	Ge	21	21	21	21	11
	Ga	2	2	2	1	
	Ag	22	26	32	37	49
	Sn				1	
	I	15	11	5		
	Te	40	40	40	40	40
ガラス化		○	○	○	○	×
内部透過率		○	○	○	○	-

[0036] 実施例1～24、比較例25の試料は次のようにして作製した。石英ガラスサンプルを加熱しながら真空排気した後、表に示すガラス組成となるように調合した原料バッチを入れた。次に、石英ガラスサンプルを酸素バーナーで封管した。次いで、封管された石英ガラスサンプルを溶融炉内で10～400℃/時間の速度で650～1000℃まで昇温後、6～12時間保持した。保持時間中、石英ガラスサンプルの上下を反転し、溶融物を攪拌した。続いて、石英ガラスサンプルを溶融炉から取り出し、室温まで急冷することにより試料を得た。

[0037] 得られた試料についてX線回折を行い、その回折スペクトルからガラス化しているかどうかを確認した。表中には、ガラス化しているものは「○」、

ガラス化していないものは「×」として表記した。

[0038] また、各試料について、内部透過率を測定した。内部透過率は、厚さ 2 mm ± 0.1 mm および 10 mm ± 0.1 mm の研磨された各試料について、表面反射損失を含む透過率を測定し、得られた測定値から波長 8 ~ 14 μm における内部透過率を算出し、その平均値が 80% 以上のものを「○」80% 以下のものを「×」として表記した。

[0039] 表に示すように、実施例 1 ~ 24 の試料はガラス化していることが確認された。また、波長 8 ~ 14 μm における内部透過率が 80% 以上と高く良好な赤外透過特性を示した。

[0040] 一方、比較例 25 の試料はガラス化しておらず、波長 8 ~ 14 μm における内部透過率を測定することができなかった。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明の赤外線透過ガラスは、赤外線センサーのセンサー部を保護するためのカバー部材や、センサー部に赤外光を集光させるためのレンズ等の光学素子として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] モル%で、Ge 15超～40%、Ga 0超～40%、Te 40～80%未満、Si+Al+Ti+Cu+In+Sn+Bi+Cr+Sb+Zn+Mn+Cs+Ag+As+Pb 0～40%及びF+Cl+Br+I 0～40%を含有することを特徴とする赤外線透過ガラス。
- [請求項2] 請求項1に記載の赤外線透過ガラスを用いることを特徴とする光学素子。
- [請求項3] 請求項2に記載の光学素子を用いることを特徴とする赤外線センサー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/32(2006.01) i, C03C4/10(2006.01) i, G02B1/00(2006.01) i
 FI: C03C3/32, G02B1/00, C03C4/10

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)

Int.Cl. C03C3/32, C03C4/10, G02B1/00

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2017-114733 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 29.06.2017 (2017-06-29), paragraphs [0006]-[0037], example 8	1-3
A	WO 2017/168939 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05.10.2017 (2017-10-05), entire text	1-3
A	WO 2017/086227 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 26.05.2017 (2017-05-26), entire text	1-3
A	JP 2017-124952 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 20.07.2017 (2017-07-20), entire text	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/007218

JP 2017-114733 A	29.06.2017	WO 2017/110500 A1
WO 2017/168939 A1	05.10.2017	(Family: none)
WO 2017/086227 A1	26.05.2017	US 2018/0257977 A1 the whole sentence EP 3378844 A1 CN 108290773 A
JP 2017-124952 A	20.07.2017	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/32(2006.01)i; C03C 4/10(2006.01)i; G02B 1/00(2006.01)i FI: C03C3/32; G02B1/00; C03C4/10		
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）） C03C3/32; C03C4/10; G02B1/00 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-114733 A（日本電気硝子株式会社）29.06.2017（2017-06-29） [0006]-[0037], 実施例8	1-3
A	WO 2017/168939 A1（富士フイルム株式会社）05.10.2017（2017-10-05） 全文	1-3
A	WO 2017/086227 A1（旭硝子株式会社）26.05.2017（2017-05-26） 全文	1-3
A	JP 2017-124952 A（日本電気硝子株式会社）20.07.2017（2017-07-20） 全文	1-3
<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	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 “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	10.03.2020	国際調査報告の発送日 24.03.2020
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） 中村 俊之 4T 5576 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

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/JP2020/007218

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-114733 A	29.06.2017	WO 2017/110500 A1	
WO 2017/168939 A1	05.10.2017	(ファミリーなし)	
WO 2017/086227 A1	26.05.2017	US 2018/0257977 A1	
		the whole sentence	
		EP 3378844 A1	
		CN 108290773 A	
JP 2017-124952 A	20.07.2017	(ファミリーなし)	