

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-13773

(P2015-13773A)

(43) 公開日 平成27年1月22日(2015.1.22)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
<b>C03C</b>	<b>3/17</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C	3/17	2 H 1 4 8
<b>C03C</b>	<b>4/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C	4/08	4 G O 6 2
<b>C03C</b>	<b>3/19</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C	3/19	
<b>G O 2 B</b>	<b>5/22</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 2 B	5/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2013-141355 (P2013-141355)  
 (22) 出願日 平成25年7月5日 (2013.7.5)

(71) 出願人 000232243  
 日本電気硝子株式会社  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
 (72) 発明者 此下 聡子  
 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  
 Fターム(参考) 2H148 CA05 CA12 CA17

最終頁に続く

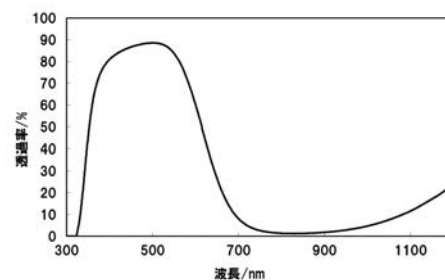
(54) 【発明の名称】 I Rカットフィルタ用ガラス

## (57) 【要約】

【課題】フッ素成分を含有しなくても耐候性が高く、かつ、ガラス転移点が高く研磨加工性に優れたI Rカットフィルタ用ガラスを提供する。

【解決手段】モル%で、 $\text{SO}_3$  1%以上、 $\text{P}_2\text{O}_5$  10~50%、 $\text{CuO}$  1~15%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1~10%、 $\text{RO}$  5~50% (RはZn、Ca、Sr及びBaから選択される少なくとも1種)、及び $\text{R}'_2\text{O}$  0~30% (RはNa、Li及びKから選択される少なくとも1種)を含有し、実質的にフッ素成分を含有しないことを特徴とするI Rカットフィルタ用ガラス。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

モル%で、 $\text{SO}_3$  1%以上、 $\text{P}_2\text{O}_5$  10~50%、 $\text{CuO}$  1~15%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1~10%、 $\text{RO}$  5~50% (RはZn、Ca、Sr及びBaから選択される少なくとも1種)、及び $\text{R}'_2\text{O}$  0~30% (R'はNa、Li及びKから選択される少なくとも1種)を含有し、実質的にフッ素成分を含有しないことを特徴とするIRカットフィルタ用ガラス。

## 【請求項 2】

モル%で、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0~5%を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のIRカットフィルタ用ガラス。

## 【請求項 3】

Cl成分及び $\text{Ag}_2\text{O}$ を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のIRカットフィルタ用ガラス。

## 【請求項 4】

ガラス転移点が300以上であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか一項に記載のIRカットフィルタ用ガラス。

## 【請求項 5】

波長500~1200nmの範囲で透過率50%を示す波長(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、かつ、波長1100nmの透過率が25%以下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IRカットフィルタ用ガラス。

## 【請求項 6】

請求項 1~5 のいずれか一項に記載のガラスからなることを特徴とするIRカットフィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、デジタルスチルカメラやカラービデオカメラ等の色補正用フィルタに好適なIR(赤外線)カットフィルタ用ガラスに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、デジタルスチルカメラやカラービデオカメラ等に使用されるCMOS(相補性金属酸化膜半導体)等の固体撮像素子は、可視~近赤外の幅広い領域での感度が向上している。当該固体撮像素子は、近赤外域においてはIRカットフィルタを用いて視感度を補正している。IRカットフィルタには、主にリン酸塩ガラスが使用されている。

## 【0003】

従来、IRカットフィルタに使用されるリン酸塩ガラスの耐候性を高めるために、フッ素成分を含有したフッリン酸塩ガラスが提案されている。当該ガラスは、一般に熔融ガラスを板状に成形し、所望の寸法に切断した後、研磨して最終形状に加工することによって作製する(例えば、特許文献1~4参照)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2012-208527号公報

【特許文献2】特開2010-59013号公報

【特許文献3】特開2010-52987号公報

【特許文献4】特開2010-197595号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

10

20

30

40

50

従来の I R カットフィルタに使用されるリン酸塩ガラスはガラス転移点が低く、それに起因して研磨加工性に乏しいという問題がある。また、フッ素成分は環境負荷物質であるため、近年はその使用が規制されつつあるという問題がある。

【 0 0 0 6 】

上記事情に鑑み、本発明は、フッ素成分を含有しなくても耐候性が高く、かつ、ガラス転移点が高く研磨加工性に優れた I R カットフィルタ用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】

【 0 0 0 7 】

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、硫酸を含有したリン酸ガラスにおいて、各成分の含有量を最適化することにより、上記課題を解消できることを見出した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、モル % で、 $\text{SO}_3$  1 % 以上、 $\text{P}_2\text{O}_5$  10 ~ 50 %、 $\text{CuO}$  1 ~ 15 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0 . 1 ~ 10 %、 $\text{RO}$  5 ~ 50 % ( R は Z n、C a、S r 及び B a から選択される少なくとも 1 種)、及び  $\text{R}'_2\text{O}$  0 ~ 30 % ( R ' は N a、L i 及び K から選択される少なくとも 1 種) を含有し、実質的にフッ素成分を含有しないことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、モル % で、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 ~ 5 % を含有することが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、C l 成分及び  $\text{Ag}_2\text{O}$  を実質的に含有しないことが好ましい。

【 0 0 1 1 】

なお、本発明において、「実質的に含有しない」とは原料として積極的に含有させないことを意味し、不可避的不純物の混入まで排除するものではない。具体的には、含有量が 0 . 1 % 未満であることを意味する。

【 0 0 1 2 】

本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、ガラス転移点が 300 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、波長 500 ~ 1200 nm の範囲で透過率 50 % を示す波長 (  $\lambda_0$  ) が 615 nm になる厚さにおいて、波長 500 nm における透過率が 80 % 以上、かつ、波長 1100 nm の透過率が 25 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の I R カットフィルタは、前記いずれかのガラスからなることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、フッ素成分を含有しなくても耐候性が高く、かつ、ガラス転移点が高く研磨加工性に優れた I R カットフィルタ用ガラスを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】実施例における No . 2 の試料の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】

【 0 0 1 7 】

本発明の I R カットフィルタ用ガラスは、モル % で、 $\text{SO}_3$  1 % 以上、 $\text{P}_2\text{O}_5$  10 ~ 50 %、 $\text{CuO}$  1 ~ 15 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0 . 1 ~ 10 %、 $\text{RO}$  5 ~ 50 % ( R は Z n、C a、S r 及び B a から選択される少なくとも 1 種)、及び  $\text{R}'_2\text{O}$  0 ~ 30 % ( R ' は N a、L i 及び K から選択される少なくとも 1 種) を含有し、実質的にフッ素

10

20

30

40

50

成分を含有しないことを特徴とする。以下に、ガラス組成を上記の通り限定した理由を説明する。

【0018】

$\text{SO}_3$  は耐候性を向上させる成分である。また、 $\text{SO}_3$  は  $\text{Cu}$  成分を酸化して  $\text{Cu}^{2+}$  に変化させやすく、かつ、 $\text{SO}_3$  の存在下では  $\text{Cu}$  イオンが 6 配位構造をとりやすくなる（すなわち、 $\text{Cu}$  イオンの酸素配位数が増加しやすくなる）ため、結果として近赤外領域における透過率が低くなりやすい。 $\text{SO}_3$  の含有量は 1 % 以上であり、好ましくは 3 % 以上、より好ましくは 5 % 以上である。 $\text{SO}_3$  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、 $\text{SO}_3$  の含有量の上限は特に限定されないが、多すぎるとガラス転移点が低下しやすくなる。また、ガラス化しにくくなる傾向がある。従って、 $\text{SO}_3$  の含有量は、好ましくは 40 % 以下、より好ましくは 30 % 以下、さらに好ましくは 20 % 以下である。

10

【0019】

$\text{P}_2\text{O}_5$  はガラス骨格を形成するための必須成分である。 $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有量は 10 ~ 50 % であり、好ましくは 15 ~ 45 %、より好ましくは 18 ~ 40 % である。 $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有量が少なすぎると、ガラス化しにくくなる。一方、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の含有量が多すぎると、耐候性が低下しやすくなる。

【0020】

$\text{CuO}$  は赤外線を吸収するための必須成分である。また、ガラス転移点を上昇させる効果がある。さらに、 $\text{SO}_3$  との共存下では、 $\text{CuO}$  はガラス中のリン酸塩系ネットワークを強化し、耐候性を向上させる効果がある。 $\text{CuO}$  の含有量は 1 ~ 15 % であり、好ましくは 2 ~ 10 % である。 $\text{CuO}$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{CuO}$  の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。

20

【0021】

$\text{CuO}$  中の  $\text{Cu}$  元素は、ガラス中ではイオンとして存在し、特定波長域の光を吸収する。吸収波長域はイオンの価数や配位状態によって変化するため、所望の光吸収作用を付与するためにはガラス中での価数や配位状態を制御する必要がある。一般に、 $\text{Cu}$  イオンは酸化数が大きいほど、赤外または紫外域での吸収強度が高いため、ガラスにアンチモン（ $\text{Sb}$ ）等の酸化剤を添加することが行われる。これに対して、本発明の IR カットフィルタ用ガラスは酸化性が強いので、酸化剤を添加せずとも良好な光吸収特性が得られる特徴がある。

30

【0022】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は耐候性の向上に有効な成分である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は 0.1 ~ 10 % であり、好ましくは 0.1 ~ 7 %、より好ましくは 0.1 ~ 5 %、さらに好ましくは 0.5 ~ 3 % である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。また、 $\text{Cu}$  イオン周りの酸素が少なくなり、 $\text{Cu}$  イオンの近赤外吸収特性が低下しやすくなる。

【0023】

$\text{RO}$ （ $\text{R}$  は  $\text{Zn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  及び  $\text{Ba}$  から選択される少なくとも 1 種）はガラス化を安定にするために有効な成分である。また、耐候性を向上させる成分でもある。 $\text{RO}$  の含有量は、含量で、好ましくは 5 ~ 50 %、より好ましくは 10 ~ 40 %、さらに好ましくは 15 ~ 35 % である。 $\text{RO}$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{RO}$  の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。

40

【0024】

$\text{RO}$  の中でも  $\text{ZnO}$  は上記効果を享受しやすい。 $\text{ZnO}$  の含有量は、好ましくは 5 ~ 50 %、より好ましくは 10 ~ 45 %、さらに好ましくは 25 ~ 45 % である。 $\text{CaO}$  及び  $\text{SrO}$  の含有量は、それぞれ好ましくは 0 ~ 40 %、より好ましくは 0.1 ~ 30 % である。 $\text{BaO}$  の含有量は 0 ~ 9 %、より好ましくは 0 ~ 5 %、さらに好ましくは 0 ~ 1 % であり、含有しないことが特に好ましい。

【0025】

50

$R'_{2}O$  ( $R'$  は  $Na$ 、 $Li$  及び  $K$  から選択される少なくとも 1 種) はガラス化を安定にし、量産性を向上させる成分である。また、 $R'_{2}O$  は鎖状の  $P_{2}O_{5}$  ネットワークを切断し、 $Cu$  イオンの酸素配位数を増加させるため、結果として、近赤外領域における透過率を低下させやすくなる。 $R'_{2}O$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 30 %、より好ましくは 1 ~ 25 %、さらに好ましくは 5 ~ 20 %、特に好ましくは 10 ~ 19 % である。 $R'_{2}O$  の含有量が多すぎると、耐候性が低下したり、ガラス転移点が低くなりすぎる傾向がある。また、ガラス化しにくくなる。

【0026】

$R'_{2}O$  の中でも  $Na_{2}O$  は上記効果を享受しやすい。 $Na_{2}O$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 30 %、より好ましくは 1 ~ 25 %、さらに好ましくは 5 ~ 20 %、特に好ましくは 10 ~ 18 % である。 $Li_{2}O$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 18 % である。 $K_{2}O$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 15 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 10 % である。なお、2 種以上の  $R'_{2}O$  (例えば  $Li_{2}O$  と  $Na_{2}O$ ) を共存させることにより耐候性が向上しやすくなる。

【0027】

なお、フッ素成分は耐候性を向上させるのに有効であるが、環境負荷物質であるため、本発明のガラスは実質的に含有しない。

【0028】

本発明の IR カットフィルタ用ガラスには、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。

【0029】

$B_{2}O_{3}$  はガラスを安定化させる効果がある成分である。ただし、その含有量が多すぎると、溶融時に揮発成分が多くなり、組成ずれが生じやすくなる。また、耐候性が低下しやすくなる。従って、 $B_{2}O_{3}$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 5 %、より好ましくは 0 ~ 3 % であり、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

【0030】

$SiO_{2}$  はガラス転移点を上昇させる効果があるが、一方でガラス化を不安定にする傾向がある。従って、 $SiO_{2}$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 4 %、より好ましくは 0 ~ 2 % であり、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

【0031】

なお、 $Cl$  成分は人体に対する影響を考慮し、実質的に含有しないことが好ましい。また、 $Ag_{2}O$  は  $CuO$  の価数に影響を及ぼし得るため、実質的に含有しないことが好ましい。

【0032】

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、ガラスから線が放出される。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使用する場合は、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 IR カットフィルタ用ガラスにおける  $U$  および  $Th$  の含有量は、それぞれ好ましくは 1 ppm 以下、より好ましくは 100 ppb 以下、さらに好ましくは 20 ppb 以下である。また、本発明の IR カットフィルタ用ガラスから放出される線量は  $1.0 \text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$  以下であることが好ましい。

【0033】

本発明の IR カットフィルタ用ガラスは、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 ~ 1200 nm の範囲で透過率 50 % を示す波長 ( $\lambda_{50}$ ) が 615 nm になる厚さにおいて、波長 500 nm における透過率が 80 % 以上 (さらには 82 % 以上)、かつ、波長 1100 nm 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。

【0034】

次に、本発明のガラスを使用した IR カットフィルタの製造方法について説明する。

【0035】

10

20

30

40

50

まず所望の組成になるようにガラス原料を調合した後、ガラス溶融炉中で溶融する。次に、溶融ガラスを急冷して成形後、必要に応じて所望の形状（例えば平板状）になるように切削、研磨してIRカットフィルタを得る。

【実施例】

【0036】

以下に、本発明のIRカットフィルタ用ガラス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。

【0037】

(1) 各試料の作製

表1は本発明の実施例（No. 1～7）、表2は比較例（No. 8～12）を示す。

【0038】

【表1】

モル%	1	2	3	4	5	6	7
SO <sub>3</sub>	13	8	8	18	3	15	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24	25	35	20	45	17	25
CuO	5	5	7	3	3	9	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	2	1	5	1	2
ZnO	36	40	32	40	20	43	46
CaO	1	1	1				1
SrO	1	1					1
BaO							
Li <sub>2</sub> O	5	5	4		6		
Na <sub>2</sub> O	8	8	7	18	12	15	10
K <sub>2</sub> O	6	6	4		6		
ガラス転移点 (°C)	315	315	305	310	350	360	380
厚み (mm)	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5	0.15	0.3
透過率 500nm (%)	88	89	88	89	88	88	88
透過率 1100nm (%)	10	10	10	10	10	10	10
耐候性	○	○	○	○	○	○	○

【0039】

【表2】

モル%	8	9	10	11	12
SO <sub>3</sub>	18		9	22	16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	45	15	22	22
CuO	4	5	1	6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	1	2	1
ZnO	38	30	40	3	40
CaO				3	1
SrO		1	4	3	1
BaO			15		
Li <sub>2</sub> O	1	5	5	7	5
Na <sub>2</sub> O	18	8	5	25	8
K <sub>2</sub> O	1	5	5	7	6
ガラス転移点 (°C)	—	—			280
厚み (mm)	—	—			0.3
透過率 500nm (%)	—	—	ガラス化 せず	ガラス化 せず	90
透過率 1100nm (%)	—	—			90
耐候性	×	×			○

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

各試料は、以下のようにして作製した。

## 【 0 0 4 1 】

まず、各表に記載の組成となるように調合したガラス原料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。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。

## 【 0 0 4 2 】

## ( 2 ) 各試料の評価

得られた試料について、ガラス転移点、分光特性、及び耐候性を以下の方法により測定または評価した。結果を表 1 および 2 に示す。また、No. 2 の試料の透過率曲線を図 1 に示す。

10

## 【 0 0 4 3 】

ガラス転移点は、ディラトメーターにて得られた熱膨張曲線において、低温度域の直線と高温域の直線の交点より求めた。

## 【 0 0 4 4 】

分光特性は、粒度 0.5  $\mu\text{m}$  のダイヤモンド粉末で両面を鏡面研磨した試料について、株式会社島津製作所製 UV 3100 PC を用いて測定した。なお、試料としては、波長 500～1200 nm の範囲で透過率 50 % を示す波長 (  $\lambda_0$  ) が 615 nm となる厚みのものを使用した。

## 【 0 0 4 5 】

耐候性は次のようにして評価した。分光特性の測定に用いた試料を、温度 60 - 湿度 90 % の環境下に 500 時間静置した後、波長 500 nm における透過率を測定した。試験後における透過率の低下が 10 % 未満であったものは「○」、10 % 以上であったものは「×」として評価した。

20

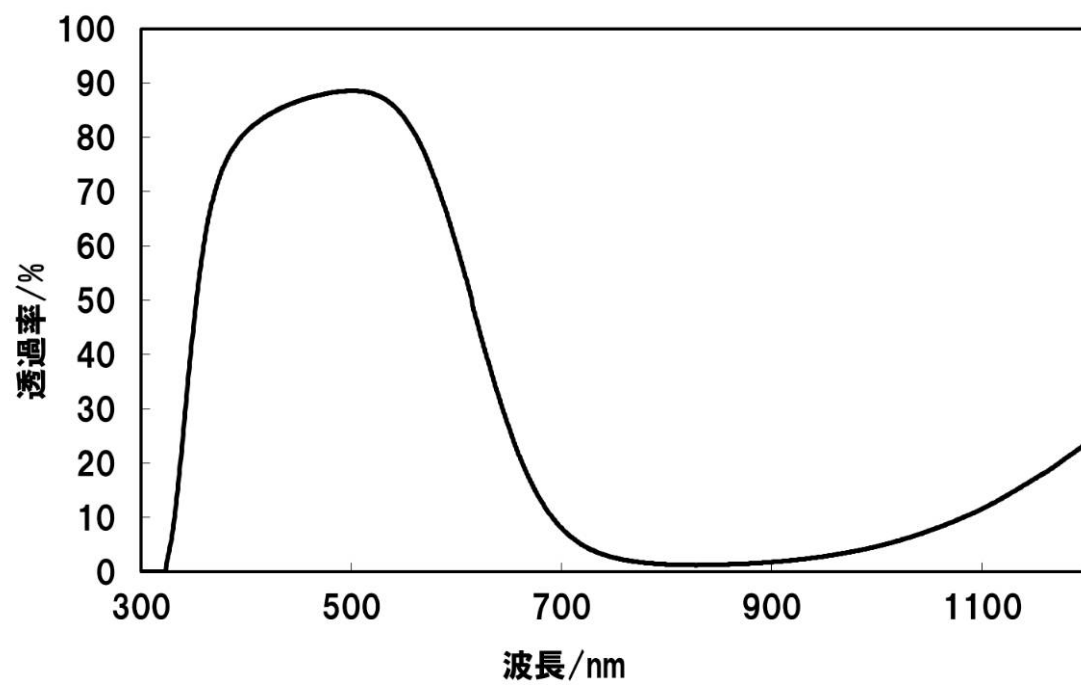
## 【 0 0 4 6 】

## ( 3 ) 結果の考察

実施例である No. 1～7 の試料は均質であり、所望の分光特性を有しつつ、耐候性に優れていた。一方、比較例である No. 8、9 の試料は耐候性に劣っていた。No. 10、11 の試料はガラス化しなかった。No. 12 の試料はガラス転移点が 280 と低かった。また波長 1100 nm における透過率が 90 % と高かった。

30

【図 1】





---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB09 CC10 DA01 DB02 DB03 DC01 DC02 DC03 DD04  
DD05 DE01 DE02 DE03 DE04 DE05 DF01 EA01 EA02 EA03  
EA04 EA10 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04  
ED01 EE01 EE02 EE03 EE04 EE05 EF01 EF02 EF03 EF04  
EF05 EG01 EG02 EG03 EG04 EG05 FA01 FA10 FB01 FC01  
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB03  
GB04 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09  
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN10 NN12 NN29