

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6661611号
(P6661611)

(45) 発行日 令和2年3月11日(2020.3.11)

(24) 登録日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(51) Int.Cl. F I
CO3C 4/10 (2006.01) CO3C 4/10
CO3C 3/32 (2006.01) CO3C 3/32
GO2B 1/00 (2006.01) GO2B 1/00

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-510217 (P2017-510217)	(73) 特許権者	504255685
(86) (22) 出願日	平成28年3月31日 (2016.3.31)		国立大学法人京都工芸繊維大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/060776		京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
(87) 国際公開番号	W02016/159289	(74) 代理人	110000796
(87) 国際公開日	平成28年10月6日 (2016.10.6)		特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	平成31年3月22日 (2019.3.22)	(72) 発明者	角野 広平
(31) 優先権主張番号	特願2015-72911 (P2015-72911)		京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
(32) 優先日	平成27年3月31日 (2015.3.31)	(72) 発明者	岡田 有史
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
		(72) 発明者	若杉 隆
			京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
			国立大学法人京都工芸繊維大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モールド成型に適した赤外線透過ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モル濃度で、

Ge : 0 ~ 2 %、

Ga : 3 ~ 30 %、

Sb : 10 ~ 40 %、

S : 45 ~ 70 %、

Sn、Ag、Cu、Te及びCsからなる群から選択される少なくとも1種 : 3 ~ 30 %、

Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種 : 0 ~ 30 %、

を含有することを特徴とするモールド成型に適した赤外線透過ガラス。

10

【請求項2】

Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種のハロゲン元素とCsとを含有し、当該ハロゲン元素のモル濃度が3 ~ 20 %である、請求項1に記載の赤外線透過ガラス。

【請求項3】

ClとBrとの合計モル濃度は、AgとCuとCsとの合計モル濃度以下である、請求項1又は2に記載の赤外線透過ガラス。

【請求項4】

Se及びAsを含有しない、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

20

【請求項 5】

波長が 3 ~ 13 μm の赤外線透過する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

【請求項 6】

更に可視域の一部を透過する、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

【請求項 7】

結晶化温度 (T_c) とガラス転移温度 (T_g) との差 (T) が 230 K 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

【請求項 8】

600 まで加熱した場合において結晶化が認められない、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

10

【請求項 9】

モールド成型により球面レンズ、非球面レンズ、レンズアレイ、マイクロレンズアレイ又は回折格子を作製するための、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モールド成型に適した赤外線透過ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

20

セキュリティ、セイフティ等の分野では、防犯、認証機器等として赤外線カメラ、赤外線センサ等が利用されている。これらのセンサには赤外線が使用されており、センサに用いられている光学素子は赤外線を透過する赤外線透過材料から構成されている。より具体的には、「大気窓」と呼ばれる波長が 3 ~ 5 μm 及び 8 ~ 12 μm の赤外線を透過する赤外線透過材料が必要とされている。

【0003】

近年、セキュリティ、セイフティ等に対する意識の高まり、社会的要請等から、これらの機器も高性能・小型であり且つ高い汎用性が求められるようになってきている。従って、これらの機器に用いられるセンサについても小型化する必要がある、光学素子も高性能・小型で、その製造工程においては高い生産性が求められている。

30

【0004】

赤外線透過材料としては、例えば、ゲルマニウム (Ge) やセレン化亜鉛 (ZnSe) がある。しかしながら、これらの赤外線透過材料は結晶であるため、加工手段は研磨成型に限定される。従って、これらの材料を用いて非球面レンズ、レンズアレイ等の複雑な形状の光学素子を量産することは工程的及びコスト的にも困難である。また、特にゲルマニウムは材料自体が高価であるため、汎用性の高いセンサ等に用いることは容易ではない。

【0005】

これに対して、結晶でない赤外線透過材料として、 S 、 Se 、 Te 、 As 等を主成分としたカルコゲナイドガラスがあり、光学素子の量産に有利となるモールド成型に適したガラスや高いガラス形成能を有するものが各種提案されている (非特許文献 1 など)。しかしながら、非特許文献 1 などに開示されているカルコゲナイドガラスには Se 、 As 等の毒性の高い元素が多く含まれており、安全性の点で懸念がある。

40

【0006】

また、特許文献 1 には、赤外線エネルギーの波長に対し低分散性のガラスを形成するための予め選択された量で周期表の第 III、V、VI 及び VII 族から選択された 2 種類以上の材料からなる赤外線透過ガラスが開示されている。しかしながら、特許文献 1 の実施例では安全性に懸念がある Se を含むガラスのみが具体的に開示されており、更に VI 族の S を含むガラスについて具体的な組成は全く記載されていない。

【0007】

上記懸念を改善するために、特許文献 2 には、「モル濃度で、 Ge : 2 ~ 22 %、 Sb

50

及びBiからなる群から選択される少なくとも1種：6～34%、Sn：1～20%、S、Se及びTeからなる群から選択される少なくとも1種：58～70%を含有する、モールド成型用赤外線透過ガラス。」が開示されている。特許文献2のGe-Sb-Sn-S系ガラスによれば、Se、As等の毒性の高い元素を含むことなくモールド成型に適した赤外線透過ガラスが得られる（請求項1、発明の効果等）。

【0008】

しかしながら、特許文献2の赤外線透過ガラスは長波長側の赤外線透過限界波長が11μm程度であり、大気の窓を十分にカバーできていない点で改善の余地がある。

【0009】

また、本願に関連する先行文献として非特許文献2～4があるが、これらの文献はGa-Sb-S系の3成分ガラスについて開示しているに過ぎず、他の成分を添加して4成分以上のガラスとすることやその効果については何ら記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開昭59-69444号公報

【特許文献2】特許第5339720号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】“Non-Crystalline Chalcogenides”, Kluwer Academic Publishers, (Dordrecht) (2000)

【非特許文献2】Mat. Res. Bull., 28 (1993) pp.399-405

【非特許文献3】J. Non-Cryst. Solids, 351 (2005) pp.130-135

【非特許文献4】Thin Solid Films, 457 (2004) pp.253-257

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、カルコゲナイドガラスであって、Geの含有量が低減されており、大気の窓を十分にカバーでき、Se、As等の毒性の高い元素を含まず、しかもモールド成型に適した赤外線透過ガラスを提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定組成のカルコゲナイドガラスが上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明は、下記のモールド成型に適した赤外線透過ガラスに関する。

1. モル濃度で、

Ge：0～2%、

Ga：3～30%、

Sb：10～40%、

S：45～70%、

Sn、Ag、Cu、Te及びCsからなる群から選択される少なくとも1種：3～30%、

Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種：0～30%、を含有することを特徴とするモールド成型に適した赤外線透過ガラス。

2. Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種のハロゲン元素とCsとを含有し、当該ハロゲン元素のモル濃度が3～20%である、上記項1に記載の赤外線透過ガラス。

3. ClとBrとの合計モル濃度は、AgとCuとCsとの合計モル濃度以下である、上記項1又は2に記載の赤外線透過ガラス。

10

20

30

40

50

4. Se及びAsを含有しない、上記項1～3のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。
 5. 波長が3～13 μ mの赤外線を透過する、上記項1～4のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。
 6. 更に可視域の一部を透過する、上記項2～5のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。
 7. 結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差(T)が230K以上である、上記項1～6のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。
 8. 600℃まで加熱した場合において結晶化が認められない、上記項1～6のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。
 9. モールド成型により球面レンズ、非球面レンズ、レンズアレイ、マイクロレンズアレイ又は回折格子を作製するための、上記項1～8のいずれかに記載の赤外線透過ガラス。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明の赤外線透過ガラスは、波長が3～13 μ mの赤外線を透過する点で大気窓を十分にカバーすることができることに加えて、Geの含有量が低減されている点でコストの面で有利であり、しかもSe、As等の毒性の高い元素を含む必要がない点で安全性も向上している。また、結晶でないカルコゲナイドガラスである点でモールド成型に適しており、非球面レンズ、レンズアレイ等の複雑な形状の光学素子であってもモールド成型により簡便に赤外線透過性を有する光学素子を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

20

【図1】実施例3、実施例5及び比較例7で得た内容物のX線回折パターンである。

【図2】実施例3、実施例5及び比較例8で得たガラス試料の可視域及び赤外域における透過スペクトルを示す図である。

【図3】実施例16、実施例17及び実施例18で得たガラス試料の赤外域における透過スペクトルを示す図である。図中、網掛け部分は大気窓の透過率(大気窓)である。

【図4】比較例3及び実施例19～21で得られたガラスのTの変化を示す図である。

【図5】比較例3、実施例20-1及び実施例21-1で得られたガラスの短波長側透過スペクトルを示す図である。

【図6】波長7.5 μ mから14 μ mまでの大気窓の透過スペクトル()、人間の体温(36℃, 309K)と同じ温度の黒体放射のスペクトル()比較例8で得られたガラスの透過スペクトル()及び実施例5で得られたガラスの透過スペクトル()、並びに、比較例8の透過スペクトル及び実施例5の透過スペクトルにそれぞれ大気窓の透過スペクトルと黒体放射のスペクトルを乗じて得た相対的な透過スペクトル(比較例8: 、実施例5:)を示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の赤外線透過ガラスについて説明する。

【0018】

本発明の赤外線透過ガラスは、カルコゲナイドガラスであって、モル濃度で、

Ge: 0～2%、

Ga: 3～30%、

Sb: 10～40%、

S: 45～70%、

Sn、Ag、Cu、Te及びCsからなる群から選択される少なくとも1種: 3～30%、

Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種: 0～30%、
 を含有することを特徴とする。

40

【0019】

上記組成を有する本発明の赤外線透過ガラスは、波長が3～13 μ mの赤外線を透過する点で大気窓を十分にカバーすることができることに加えて、Geの含有量が低減され

50

ている点でコストの点で有利であり、しかも S e、A s 等の毒性の高い元素を含む必要がない点で安全性も向上している。また、結晶でないカルコゲナイドガラスである点でモールド成型に適しており、非球面レンズ、レンズアレイ等の複雑な形状の光学素子であってもモールド成型により簡便に赤外線透過性を有する光学素子を作製することができる。

【0020】

以下、本発明の赤外線透過ガラスの各成分について説明する。多成分系ガラス材料においては、各成分が相互に影響してガラス材料の固有の特性を決定するため、各成分の量的範囲を各成分の特性に応じて論じることが必ずしも妥当ではないが、以下に本発明の赤外線透過ガラスの各成分の量的範囲を規定した根拠を述べる。

【0021】

本発明のモールド成型用赤外線透過ガラスは、モル濃度 (= 含有量) で、

G e : 0 ~ 2 %、

G a : 3 ~ 30 %、

S b : 10 ~ 40 %、

S : 45 ~ 70 %、

S n、A g、C u、T e 及び C s からなる群から選択される少なくとも1種 : 3 ~ 30 %、

C l、B r 及び I からなる群から選択される少なくとも1種 : 0 ~ 30 %、を含む。

【0022】

G e は、一般にガラスの網目構造を形成する元素として知られているが、本発明では必須成分ではなく、含有する場合には2%以下とすることが好ましく、2%未満とすることがより好ましく、0% (含まない) であることが最も好ましい。G e の含有量を2%以下とすることにより、赤外線透過限界波長を長波長側にシフトすることができ、大気の窓を十分にカバーした赤外線透過ガラスを確保することができる。G e の含有量が2%を超える場合には、大気の窓を十分にカバーした赤外線透過ガラスを確保することができないばかりでなくコストの点で不利になるため本発明では上限値を2%に規定している。

【0023】

G a はガラスの網目構造を形成する役割がある。含有量は3 ~ 30%であればよいが、4 ~ 20%が好ましい。含有量が3%未満又は30%を超える場合には、結晶化するおそれがある。

【0024】

S b はガラスの網目構造を形成すると同時に G a が形成する網目構造を安定化する役割がある。含有量は10 ~ 40%であればよいが、20 ~ 40%が好ましい。含有量が10%未満又は40%を超える場合には、結晶化するおそれがある。

【0025】

S はガラスの骨格構造を形成する元素役割がある。含有量は45 ~ 70%であればよいが、50 ~ 70%が好ましい。含有量が40%未満又は70%を超える場合には、モールド成型性が低下するおそれがある。

【0026】

S n、A g、C u、T e 及び C s からなる群から選択される少なくとも1種はガラスの熱安定性を向上させる役割がある。含有量 (合計量) は3 ~ 30%であればよいが、4 ~ 20%が好ましい。含有量 (合計量) が3%未満又は30%を超える場合には、モールド成形性が低下するおそれがある。

【0027】

C l、B r 及び I からなる群から選択される少なくとも1種は一般にガラスの熱安定性を向上させる役割があると知られているが、本発明では必須成分ではなく、含有する場合には3成分の合計量を30%以下とし、10%以下とすることが好ましい。これらの含有量 (合計量) が増加するとガラスの耐水性が低下するおそれがあるからである。含有する場合の3成分の合計量の下限値は2%程度である。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明の赤外線透過ガラスは、好ましい実施態様ではC l、B r及びIからなる群から選択される少なくとも1種のハロゲン元素とC sとを含有し、ハロゲン元素の含有量が3～20%であることが好ましい。この中でも、ハロゲン元素の含有量は4～8%であることがより好ましい。

【0029】

C l、B r及びIの少なくとも1種のハロゲン元素とC sとを必須成分とし、ハロゲン元素の含有量が3～20%であることにより、赤外線透過ガラスが短波長側において可視域の一部(0.5～0.75 μm程度)に透過領域を確保することができる。可視域の一部を透過することにより、本発明の赤外線透過ガラスを用いた光学素子のアライメント調整を容易化できる。

【0030】

なお、本発明の赤外線透過ガラスは、好ましい実施態様ではC lとB rとの含有量(合計量)は、A gとC uとC sとの含有量(合計量)以下であることが好ましい。このように含有量を調整することにより、耐水性の低下を防ぐことができる。

【0031】

本発明の赤外線透過ガラスは、上記成分以外に必要に応じて、B a、T a、W、I n、B i等を含んでもよい。これらの成分の含有量(合計量)は限定的ではないが、0～10%が好ましく、1～5%がより好ましい。これらの元素の添加理由は限定されないが、例えば、ガラスを形成し易くする目的で添加する。

【0032】

本発明の赤外線透過ガラスは、S e、A s等の毒性の高い元素を含む必要がなく、これらの元素を含む従来の赤外線透過ガラスに比して安全性が向上している。

【0033】

本発明の赤外線透過ガラスの赤外線透過性能は、波長が3～13 μmの赤外線を透過する点で大気窓を十分にカバーすることができる。より具体的には、長波長側の赤外線透過限界波長が12.9～13.5の範囲である。なお、本明細書における赤外線透過限界波長は、厚さ1mmのガラス試料を用いて測定した透過スペクトルのうち、最高の透過率の半分になる波長で定めた長波長側の赤外線透過限界波長を意味する。

【0034】

本発明の赤外線透過ガラスは、波長が3～13 μmの赤外線の平均透過率が40～60%程度である。そのため、長波長側の赤外線透過限界波長が11 μm程度である従来品の赤外線透過ガラスと比較して本発明の赤外線透過ガラスを用いた光学素子はより小型化を達成することができる。また、上記の通り、C l、B r及びIの少なくとも1種のハロゲン元素とC sとを含み、ハロゲン元素の含有量が3～20%である場合には、更に可視域の一部を透過する特性を付与することができる。

【0035】

本発明の赤外線透過ガラスは、ガラス転移温度T_gは220～260 程度が好ましく、結晶化が起こる場合は、結晶化温度T_cは300 以上が好ましく、380 以上がより好ましい。結晶化温度T_cの上限値としては限定的ではないが600 程度である。

【0036】

また、 $T(K) = T_c - T_g$ で表される熱的安定性 Tは50 K以上である。ここで、Tが大きいほどガラスは熱的安定性が高くモールド成形性が良好であることを意味し、Tが200 K以上である場合にはモールド成形性は極めて高いといえる。本発明のガラスは好適な実施態様では Tが230 K以上であり、従来の典型的なGe-Sb-S系ガラス(後述の比較例8)と比べてモールド成形性が向上している。結晶化が起こる場合における Tの上限としては500 K程度であるが、後述の実施例の結果も考慮した上で、240～350 K、又は246～350 Kを好適な範囲と位置付けることができる。

【0037】

本発明の赤外線透過ガラスは、好適な実施態様では600 まで加熱した場合において結晶化が認められない態様も含まれる。600 まで加熱した場合にはガラス自体が溶融

10

20

30

40

50

する可能性があるため、600 まで加熱した場合に結晶化が認められない態様は非常にモールド成形性が高く従来品に比した優位性がある。

【0038】

本発明の赤外線透過ガラスの製造方法は限定されないが、例えば、石英アンブル内に各成分の原料を所定量封入し、熱処理により内容物をガラス化させることにより製造できる。

【0039】

原料としてはGe, Ga, Sb, S, Sn, Ag, Cu, Te, Br₂, I₂等の単体、Ga₂S₃, Ga₂Te₃, Sb₂S₃, Sb₂Te₃, SnS, SnTe, Ag₂S, Ag₂Te, Cu₂S, Cu₂Te等のカルコゲン化物、AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CuI, CsCl, CsBr, CsI等のハロゲン化物が挙げられる。これらの原料は、2種以上を任意に組み合わせて使用できる。

10

【0040】

上記製造方法により製造する際は、使用する石英アンブルは真空乾燥機により十分に内部を乾燥させることが好ましい。また、ガラス化の際は、500～1000 で加熱することが好ましく、700～950 で加熱することがより好ましい。熱処理時間は内容物が十分にガラス化される時間であれば良いが、一般に3～48時間が好ましく、6～24時間がより好ましい。

【0041】

本発明のモールド成型用赤外線透過ガラスはモールド成型性が高い。モールド成型する際には、前記ガラスを軟化点付近まで加熱し、例えば、上型と下型とで挟み込んで熱プレスすることにより所望の形状に成型する。成型に要する加熱温度は限定的ではないが、屈伏点より10～70 程度高い温度が好ましく、屈伏点より20～50 程度高い温度がより好ましい。

20

【0042】

モールド成型により作製する光学素子としては限定されないが、例えば、赤外線を透過する性質が求められる、非球面レンズ、レンズアレイ、マイクロレンズアレイ、回折格子等が挙げられる。これらは、赤外線を用いた各種センサに用いられる光学素子として有用である。本発明の赤外線透過ガラスは、従来のGe-Sb-S系ガラスの典型例(後述する比較例8のガラス)と比較して、好ましい実施態様では赤外線センサー用レンズとしての感度が30%以上向上することが確認されている。

30

【実施例】

【0043】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

【0044】

実施例1～10及び比較例1～8

(赤外線透過ガラスの作製及び得られたガラスの評価)

石英アンブルを用意し、内部を精製水で洗浄した。次にロータリー真空ポンプを作動させて真空下で石英アンブルをパーナーで熱して水分を蒸発させた。次に下記表1に示される組成となるように各成分の原料を混合して石英アンブル内部に入れ、ロータリー真空ポンプでアンブル内部を十分に真空にした後、H₂-O₂パーナーを用いて封管した。

40

【0045】

封管した石英アンブルを20 /時間の昇温速度で950 まで昇温後、同温度で8時間保持した。次に室温まで自然冷却して内容物をガラス化させた。

【0046】

内容物がガラス化されていることを確認するために、X線回折装置を用いて内容物のXRD測定を行った。その結果、実施例1～10、比較例1～3及び比較例8の内容物はガラス化していた。他方、比較例4～7の内容物はガラス化しておらず結晶が生成していた。ガラス化したものを○とし、ガラス化していないものを×とし、表1に示す。

50

【0047】

図1に、実施例3 ($Ga_{13}Sb_{24}S_{55}Cs_4Cl_4$)、実施例5 ($Ga_5Sb_3S_{57}Sn_5$) 及び比較例7 ($Ga_2Sb_{33}S_{53}Sn_{12}$) で得た内容物のX線回折パターンを示す。

【0048】

次にガラス化された内容物(以下「ガラス試料」という)について、ガラス転移温度、結晶化温度及び透過限界波長を測定し、結果を表1に示した。

【0049】

図2に、実施例3 ($Ga_{13}Sb_{24}S_{55}Cs_4Cl_4$)、実施例5 ($Ga_5Sb_3S_{57}Sn_5$) 及び比較例8 ($Ge_{12}Sb_{23}S_{58}Cs_4Cl_4$) で得たガラス試料の可視域及び赤外域における透過スペクトルを示す。図2の結果から明らかな通り、比較例8のガラス試料と比べて、実施例3及び実施例5のガラス試料は、長波長側の透過限界波長がより長波長側にシフトしており、大気の窓を十分にカバーできていることが分かる。また、実施例3のガラス試料は、ハロゲンとCsとを含有することにより可視域の一部に透過領域が確保されていることが分かる。

【0050】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
組成 (モル%)	Ga	4	9	13	8	5	8	13	8	8	9
	Sb	33	28	24	25	33	29	26	29	25	21
	Ge										
	S	55	55	55	51	57	58	56	59	59	57
	Sn					5	5	5	4	8	13
	Cs	4	4	4	8						
	Cl	4	4	4	8						
ガラス形成 ¹⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移温度 T_g (°C)		235	240	251	243	228	243	258	247	245	242
結晶化温度 T_c (°C)		349	392	375	404	329	310	315	401	375	300
ΔT (K) ²⁾		114	152	124	160	101	67	57	154	130	58
透過限界波長 (μm) ³⁾		13.0	12.9	13.0	13.1	13.5	13.3	13.0	13.3	13.5	13.4

【0051】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成 (モル%)	Ga	4	8	12	2	31		2	
	Sb	36	32	28	32	7	33	33	22
	Ge								12
	S	60	60	60	50	54	50	53	58
	Sn							12	
	Cs				8	4	8		4
	Cl				8	4	8		4
ガラス形成 ¹⁾		○	○	○	×	×	×	×	○
ガラス転移温度 T_g (°C)		229	247	259					272
結晶化温度 T_c (°C)		343	381	358					496
ΔT (K) ²⁾		114	133	99					224
透過限界波長 (μm) ³⁾		13.4	13.1	12.8					11.0

【0052】

(表1中、1)~3)の意味は次の通りである。

1) : ガラス化、× : ガラス化せず

2) $T = \text{結晶化温度}(T_c) - \text{ガラス転移温度}(T_g)$

3) 厚さ 1 mm のガラス試料を用いて測定した透過スペクトルのうち、最高の透過率の半分になる波長で定めた長波長側の赤外線透過限界波長)

(赤外透過レンズの作製)

実施例 4 のガラス試料を窒素雰囲気中 270 においてモールド成型をし、非球面レンズを作製した。その結果、良好な非球面レンズが作製できた。他の実施例で得られたガラス試料を用いる場合にも、同様に良好な非球面レンズが作製できる。

【0053】

実施例 11 ~ 18

(赤外線透過ガラスの作製及び得られたガラスの評価)

石英アンプルを用意し、内部を精製水で洗浄した。次にロータリー真空ポンプを作動させて真空下で石英アンプルをバーナーで熱して水分を蒸発させた。次に下記表 2 に示される組成となるように各成分の原料を混合して石英アンプル内部に入れ、ロータリー真空ポンプでアンプル内部を十分に真空にした後、 $H_2 - O_2$ バーナーを用いて封管した。

【0054】

封管した石英アンプルを 20 / 時間の昇温速度で 950 まで昇温後、同温度で 8 時間保持した。次に室温まで自然冷却して内容物をガラス化させた。

【0055】

内容物がガラス化されていることを確認するために、X線回折装置を用いて内容物の XRD 測定を行った。その結果、実施例 11 ~ 18 全ての内容物はガラス化していた。

【0056】

次にガラス化された内容物(ガラス試料)について、ガラス転移温度、結晶化温度(結晶化の有無の判断も含む)及び透過限界波長を測定し、結果を表 2 に示した。

【0057】

結晶化温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差 T が大きいほど、ガラスは熱的な安定性が高くモールド成形性が良好であることを意味する。そして、 T が 200 K を超える場合には極めてモールド成形性が高いといえる。例えば、非特許文献(Adv. Mater. 19, 3796 ~ 3800 (2007))によれば、 $T = 124$ K のガラスでもガラス転移温度以上の温度で加圧成形(モールド成形)して光学的な特性(透過率)は全く変化しなかったと報告されているため、 T が 200 K 以上であればモールド成形性は極めて高いといえる。

【0058】

実施例 11 ~ 18 で得られたガラスは、結晶化温度が測定される場合は $T > 200$ K であり、結晶化温度が測定されない場合(実施例 13、16 及び 17)も含まれていた。結晶化温度が測定されない場合とは、600 まで加熱した実験条件下において結晶化が認められなかった場合を意味する。当該結果から、実施例 11 ~ 18 で得られたガラスは何れも極めてモールド成形性が高いといえる。

【0059】

このように、実施例 11 ~ 18 で得られた本発明のガラスは、何れもモールド成形性が良好であり、表 1 の比較例 8 に示される従来の Ge - Sb - S 系ガラスの典型例($T = 224$ K)と比べても同等又はそれ以上の優れたモールド成形性を有することが分かる。

【0060】

実施例 17 及び 18 は、実施例 16 に対して Ga の一部を Ge に置き換えた例である。

【0061】

図 3 に、実施例 16 ($Ga_{13}Sb_{21}S_{58}Sn_8$)、実施例 17 ($Ga_{12}Ge_1Sb_{21}S_{58}Sn_8$) 及び実施例 18 ($Ga_{10}Ge_2Sb_{21}S_{59}Sn_8$) で得たガラス試料の赤外域における透過スペクトルを示す。図 3 中、網掛け部分は大気の透過率(大気の窓)であり、実施例 16 は長波長側において大気の窓をほぼカバーしているが、Ga を Ge で置換することによって徐々に透過限界波長が短波長にシフトすることが認められる。

【0062】

10

20

30

40

50

表 2 から明らかなように、実施例 1 7 で得られたガラスは結晶化温度が測定されないが、実施例 1 8 で得られたガラスは結晶化温度が測定されて $T = 253 \text{ K}$ であった。実施例 1 8 で得られたガラスは依然として優れたモールド成形性を示しているが、大気窓のカバー性能を考慮すると、Ga を Ge で置き換える場合には、Ge は 2 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8
組成 (モル%)	Ga	13	12	17	13	12	13	12	10
	Sb	21	17	12	21	17	21	21	21
	Ge							1	2
	S	50	45	45	50	45	58	58	59
	Sn						8	8	8
	Cs	8	13	13	8	13			
	Cl	8	13	13					
	Br				8	13			
ガラス形成 ¹⁾		○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移温度 T_g (°C)		248	233	246	239	229	260	259	259
結晶化温度 T_c (°C)		462	479	—	489	479	—	—	512
ΔT (K) ²⁾		214	246	—	250	250	—	—	253
透過限界波長 (μm) ³⁾		13.0	13.0	12.9	12.8	12.9	13.0	12.6	12.3

【 0 0 6 4 】

〔表 2 中、1) ~ 3) の意味は表 1 と同じである。なお、実施例 1 3、1 6 及び 1 7 では結晶化温度は測定されなかった (結晶化が認められなかった)。〕

比較例 3 及び実施例 1 9 ~ 2 1

(赤外線透過ガラスの作製及び得られたガラスのハロゲン含有量に関する評価)

下記組成の赤外線透過ガラスをそれぞれ作製した。ガラスの作製方法は、前述の実施例及び比較例と同じである。

【 0 0 6 5 】

比較例 3 (前出と同じ) : $G a_{12} S b_{28} S_{60}$

実施例 1 9 : $G a_{12} S b_{25} C s_4 X_4 S_{55}$ ($X = Cl, Br, I$)

実施例 2 0 : $G a_{13} S b_{21} C s_8 X_8 S_{50}$ ($X = Cl, Br, I$)

実施例 2 1 : $G a_{12} S b_{17} C s_{13} X_{13} S_{45}$ ($X = Cl, Br, I$)

実施例 1 9 ~ 2 1 については、比較例 3 の組成中の Sb と S を、Cs と X に置き換えた組成に相当し、ハロゲンはハロゲン化セシウムを原料とした。

【 0 0 6 6 】

X (ハロゲン) の種類を Cl, Br, I に変えてそれぞれ 3 種類作製し、実施例 19-1 ($X = Cl$)、実施例 19-2 ($X = Br$)、実施例 19-3 ($X = I$)、実施例 20-1 ($X = Cl$)、実施例 20-2 ($X = Br$)、実施例 20-3 ($X = I$)、実施例 21-1 ($X = Cl$)、実施例 21-2 ($X = Br$) 及び実施例 21-3 ($X = I$) とした。なお、実施例 20-2 は前述の実施例 1 4 に相当し、実施例 21-1 は前述の実施例 1 2 に相当するが、ここでは実施例 20-2、実施例 21-1 と表記する。

【 0 0 6 7 】

比較例 3 及び実施例 1 9 ~ 2 1 で得られたガラスの T の変化を図 4 に示す。

【 0 0 6 8 】

図 4 の結果から明らかな通り、 $X = Cl$ の場合には、X の含有量が 4 % のときに比較例 3 と比べて T はやや減少するが、X の含有量が 8 %、1 3 % と増えるに従って増加した。X = Br の場合には、X の含有量が 4 %、8 % と増えるに従って T は増加したが、1 3 % ではほぼ一定となった。X = I の場合には、X の含有量が 4 %、8 % と増えるに従っ

10

20

30

40

50

て T は徐々に増加したが、13%では減少した。

【0069】

上記の通り、ハロゲンとそれと対をなすカチオンとしてセシウムを加えることによってガラスの熱的安定性が高くなり、モールド成形性が向上する。しかしながら、概ね8~10%を超えるとその効果は小さくなり、これを超えてハロゲンを含有すると却ってガラスの耐水性が低下する懸念がある。従って、ハロゲン含有量は10%以下が好ましい。

【0070】

次に、比較例3、実施例20-1及び実施例21-1で得られたガラスの短波長側透過スペクトルを図5に示す。

【0071】

図5の結果から明らかな通り、比較例3で得られたガラスの透過限界波長（透過限界波長の意味は表1の注釈と同じ）が700nmであるのに対して、実施例20-1で得られたガラスの透過限界波長は655nm、比較例21-1で得られたガラスの透過限界波長は598nmであり、Cl含有量が増えるに従って透過限界波長は短波長側にシフトした。このような傾向はX=ClだけでなくBr、Iの場合でも同様に得られる。

【0072】

ガラスの透過限界波長が655nmや598nmであれば、これらのガラスは可視域を一部透過することが可能である。よって、ガラス中にハロゲンを含有させることによって赤外だけでなく可視域も一部透過するガラスが得られる。この点、ハロゲン含有量が増えるに従って可視光の透過性は向上するが、ハロゲン含有量が増加するとガラスの耐水性が低下する懸念がある。従って、バランスを考慮するとハロゲン含有量は10%以下であることが好ましい。

【0073】

試験例1

（実施例5及び比較例8で作製されたガラスの赤外線センサー用レンズとしての感度）

図6には、波長7.5μmから14μmまでの大気窓の透過スペクトル（ ）、人間の体温（36℃、309K）と同じ温度の黒体放射のスペクトル（ ）比較例8で得られたガラスの透過スペクトル（ ）及び実施例5で得られたガラスの透過スペクトル（ ）が示されている。また、比較例8の透過スペクトル及び実施例5の透過スペクトルにそれぞれ大気窓のスペクトルと黒体放射のスペクトルを乗じて得た相対的な透過スペクトル（比較例8： 、実施例5： ）が併せて示されている。但し、各ガラスの透過スペクトルは、ガラス表面に反射防止膜を蒸着し、反射による損失が無視できるとして算出されたスペクトルを示している。

【0074】

人間から放出され、大気中を透って上記各ガラスで作製された赤外線センサー用レンズを透過した波長7.5μmから14μmまでの赤外線の相対的なスペクトルは、 と で表される。図6から明らかなように、11μmから14μmの間で相対強度に大きな差が認められる。この差は赤外線センサー用レンズとしての最終的な感度に対応すると考えられる。厳密には赤外線センサーの検出器の感度の波長依存性にも依るが、各ガラスの透光の相対強度の積分値は、比較例8のガラスが226、実施例5のガラスが296と算出され、実施例5のガラスの方が30%以上感度が向上することが分かる。

【符号の説明】

【0075】

- 1．波長7.5μmから14μmまでの大気窓の透過スペクトル
- 2．人間の体温（36℃、309K）と同じ温度の黒体放射のスペクトル
- 3．比較例8で得られたガラスの透過スペクトル
- 4．実施例5で得られたガラスの透過スペクトル
- 5．比較例8の透過スペクトルに大気窓のスペクトルと黒体放射のスペクトルをかけた相対的な透過スペクトル
- 6．実施例5の透過スペクトルにそれぞれ大気窓のスペクトルと黒体放射のスペクトル

10

20

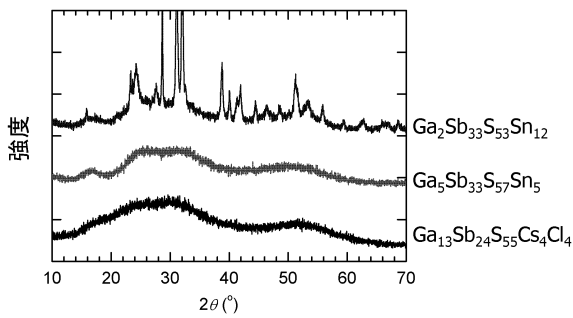
30

40

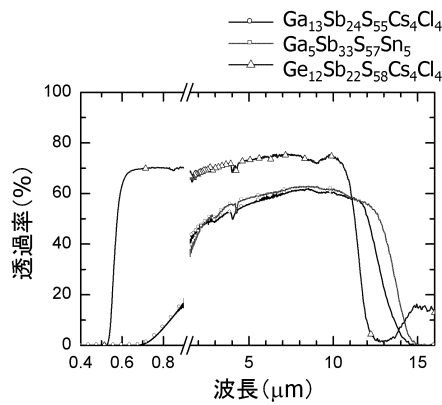
50

を乗じて得た相対的な透過スペクトル

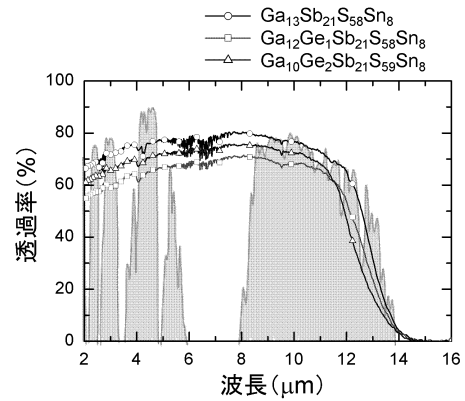
【 図 1 】



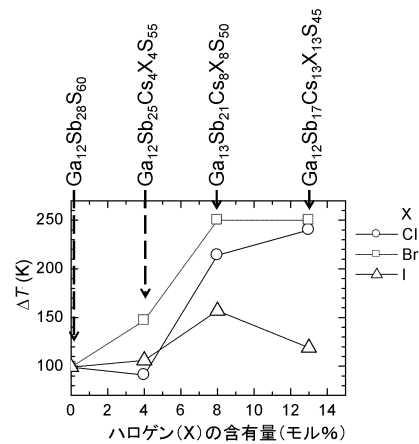
【 図 2 】



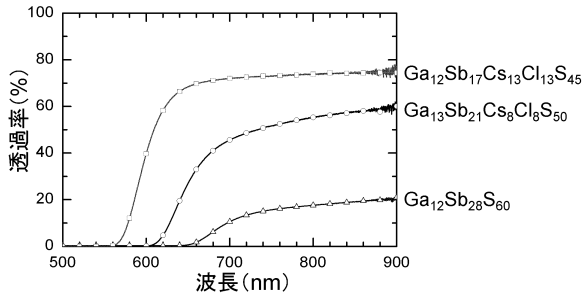
【 図 3 】



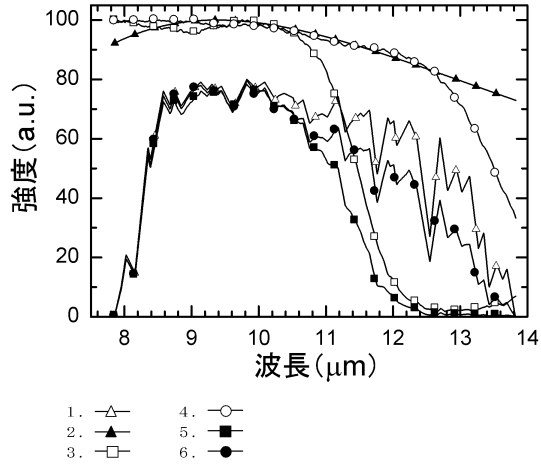
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 芦田 知世

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内

審査官 山本 佳

(56)参考文献 特開2009-161374(JP,A)

特開2002-274882(JP,A)

国際公開第99/28256(WO,A1)

Journal of Non-Crystalline Solids, 2010年, Vol.356, p.2235-2240

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

G02B 1/00

CAPLUS/REGISTRY(STN)

INTERGLAD