

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/159289

発行日 平成30年2月1日 (2018.2.1)

(43) 国際公開日 平成28年10月6日 (2016.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 4/10 (2006.01)	C03C 4/10	4G062
C03C 3/32 (2006.01)	C03C 3/32	
G02B 1/00 (2006.01)	G02B 1/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

出願番号 特願2017-510217 (P2017-510217)	(71) 出願人 504255685 国立大学法人京都工芸繊維大学 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/060776	
(22) 国際出願日 平成28年3月31日 (2016.3.31)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-72911 (P2015-72911)	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日 平成27年3月31日 (2015.3.31)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 角野 広平 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
	(72) 発明者 岡田 有史 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
	(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) 【要約】

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。

本発明は、具体的には、モル濃度で、

Ge : 0 ~ 2 %、

Ga : 3 ~ 30 %、

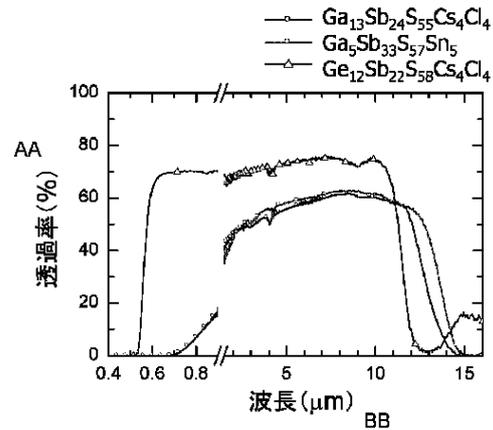
Sb : 10 ~ 40 %、

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を提供する。



AA Transmittance (%)
BB Wavelength (μm)

【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形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 の赤外線を透過する、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。

30

【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】

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、「大気之窗」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。

40

【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り、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。

50

【 0 0 0 4 】

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。

【 0 0 0 5 】

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。

10

【 0 0 0 6 】

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。

【 0 0 0 7 】

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）。

20

【 0 0 0 8 】

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、大気窓を十分にカバーできていない点で改善の余地がある。

【 0 0 0 9 】

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。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 9 - 6 9 4 4 4 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許第 5 3 3 9 7 2 0 号 公 報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 1 】

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

40

【 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 】

【 0 0 1 2 】

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。

50

【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。

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 μm 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 (T_c) とガラス転移温度 (T_g) との差 (T) が230 K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。

【発明の効果】

【0015】

本発明の赤外線透過ガラスは、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】

【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 μm から14 μm までの大気窓の透過スペクトル ()、人間の体温 (36 , 309 K) 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

10

20

30

40

50

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。

【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。

【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 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。

【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は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、

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 %、を含む。

【0022】

Ge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。Ge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。Geの含有量が2%を超える場合には、大気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面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】

Ga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。

10

20

30

40

50

【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、モールド成型性が低下するおそれがある。

10

【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】

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。

20

【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 μ m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。

30

【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なに応じて、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。

40

【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 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。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 μ mの赤外線の平均透過率が40～60

50

%程度である。そのため、長波長側の赤外線透過限界波長が $11\mu\text{m}$ 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、Cl、Br及びIの少なくとも1種のハロゲン元素とCs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 $220\sim 260$ 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 50K 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 200K 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 230K 以上であり、従来典型的な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 500K 程度であるが、後述の実施例の結果も考慮した上で、 $240\sim 350\text{K}$ 、又は $246\sim 350\text{K}$ 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熔融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。

【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、 $500\sim 1000$ で加熱することが好ましく、 $700\sim 950$ 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 $10\sim 70$ 程度高い温度が好ましく、屈伏点より $20\sim 50$ 程度高い温度がより好ましい。

【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

10

20

30

40

50

の感度が30%以上向上することが確認されている。

【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バ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、 $H_2 - O_2$ バーナーを用いて封管した。

10

【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。

20

【0047】

図1に、実施例3 ($Ga_{1.3}Sb_{2.4}S_{5.5}Cs_4Cl_{1.4}$)、実施例5 ($Ga_5Sb_3S_{5.7}Sn_5$)及び比較例7 ($Ga_2Sb_{3.3}S_{5.3}Sn_{1.2}$)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 ($Ga_{1.3}Sb_{2.4}S_{5.5}Cs_4Cl_{1.4}$)、実施例5 ($Ga_5Sb_3S_{5.7}Sn_5$)及び比較例8 ($Ge_{1.2}Sb_{2.3}S_{5.8}Cs_4Cl_{1.4}$)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。

30

【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

10

【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

20

30

【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 = 結晶化温度 (T_c) - 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 °C 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。

40

【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パ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、H₂ - O₂ パーナーを用いて封管した。

【0054】

50

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。

【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200K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200K以上であればモールド成形性は極めて高いといえる。

10

【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。

20

【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。

30

【0062】

表2から明らかのように、実施例17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18で得られたガラスは結晶化温度が測定されて $T = 253$ Kであった。実施例18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、大気の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。

40

【0063】

【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

10

【0064】

〔表 2 中、(1) ~ (3) の意味は表 1 と同じである。なお、実施例 13、16 及び 17 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)。〕

20

比較例 3 及び実施例 19 ~ 21

(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。

【0065】

比較例 3 (前出と同じ) : Ga₁₂Sb₂₈S₆₀

実施例 19 : Ga₁₂Sb₂₅Cs₄X₄S₅₅ (X = Cl, Br, I)

実施例 20 : Ga₁₃Sb₂₁Cs₈X₈S₅₀ (X = Cl, Br, I)

実施例 21 : Ga₁₂Sb₁₇Cs₁₃X₁₃S₄₅ (X = Cl, Br, I)

30

実施例 19 ~ 21 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。

【0066】

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 14 に相当し、実施例 21-1 は前述の実施例 12 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。

【0067】

比較例 3 及び実施例 19 ~ 21 で得られたガラスの T の変化を図 4 に示す。

40

【0068】

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 %、13 % 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、13 % 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

50

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。

10

【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）

20

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（ \square ）、人間の体温（36℃, 309K）と同じ温度の黒体放射のスペクトル（ \square ）比較例8で得られたガラスの透過スペクトル（ \square ）及び実施例5で得られたガラスの透過スペクトル（ \square ）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： \square 、実施例5： \square ）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、 \square と \square 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、各ガラスの透過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。

30

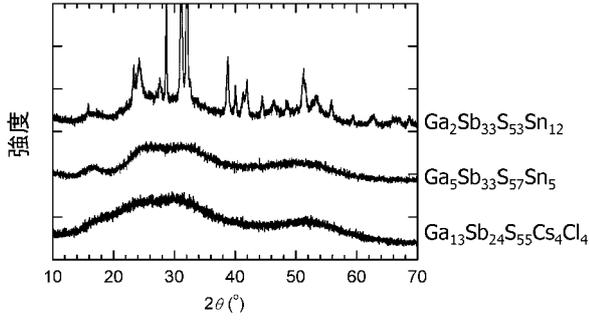
【符号の説明】

【0075】

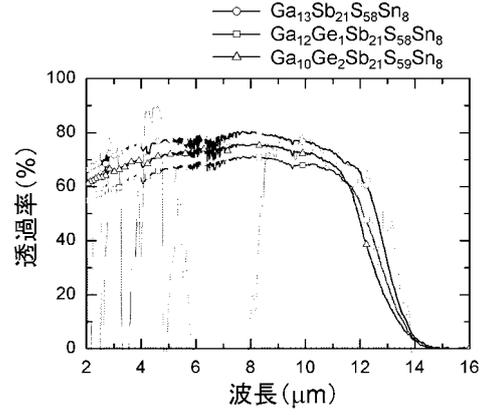
1. 波長7.5μmから14μmまでの大気窓の透過スペクトル
2. 人間の体温（36℃, 309K）と同じ温度の黒体放射のスペクトル
3. 比較例8で得られたガラスの透過スペクトル
4. 実施例5で得られたガラスの透過スペクトル
5. 比較例8の透過スペクトルに大気窓のスペクトルと黒体放射のスペクトルをかけた相対的な透過スペクトル
6. 実施例5の透過スペクトルにそれぞれ大気窓のスペクトルと黒体放射のスペクトルを乗じて得た相対的な透過スペクトル

40

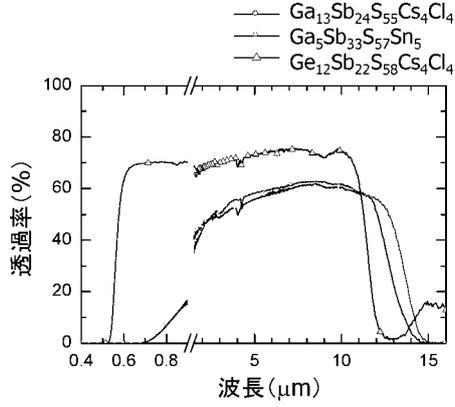
【 図 1 】



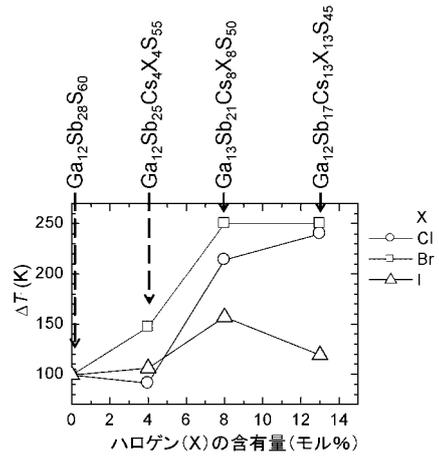
【 図 3 】



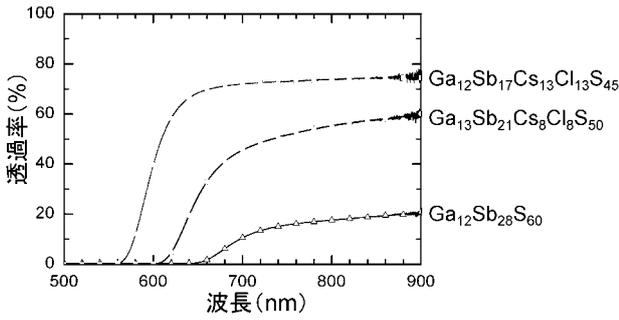
【 図 2 】



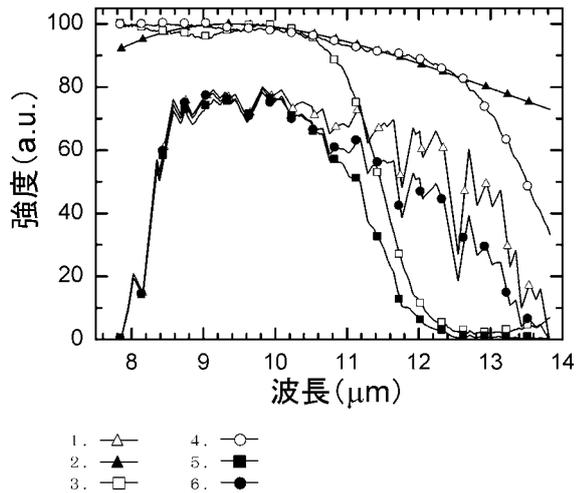
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/060776
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C03C4/10(2006.01)i, C03C3/32(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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
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.
A	JP 2009-161374 A (Isuzu Glass Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims & US 2010/0285946 A1 claims & WO 2009/084619 A1 & EP 2226304 A1 & CN 101910080 A & RU 2010131442 A	1-9
A	JP 2002-274882 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 25 September 2002 (25.09.2002), claims (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 24 May 2016 (24.05.16)		Date of mailing of the international search report 07 June 2016 (07.06.16)
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

International application No.

PCT/JP2016/060776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/28256 A1 (UNIVERSITE RENNES 1), 10 June 1999 (10.06.1999), claims & EP 1034145 A & DE 69807111 D & FR 2771405 A1 & AU 1341499 A & AT 221862 T	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 0 7 7 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C4/10(2006.01)i, C03C3/32(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 (IPC)) 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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	
A	JP 2009-161374 A (五鈴精工硝子株式会社) 2009.07.23, 特許請求の範囲 & US 2010/0285946 A1, Claims & WO 2009/084619 A1 & EP 2226304 A1 & CN 101910080 A & RU 2010131442 A	1-9	
A	JP 2002-274882 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.09.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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			
国際調査を完了した日 24.05.2016		国際調査報告の発送日 07.06.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 立木 林	4T 4660 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/060776
C (続き) . 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
A	WO 99/28256 A1 (UNIVERSITE RENNES 1) 1999.06.10, Claims & EP 1034145 A & DE 69807111 D & FR 2771405 A1 & AU 1341499 A & AT 221862 T	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, 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

(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

Fターム(参考) 4G062 AA01 BB18 CC10 DA01 DA10 DB01 DC01 DD01 DE01 DF01
 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FB01
 FC01 FD01 FD02 FD03 FE01 FE02 FE03 FE04 FF01 FG01
 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB05 GB06 GC01 GD01 GD02
 GD03 GD04 GE01 HH01 HH02 HH03 HH04 HH05 HH06 HH07
 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 JJ01 JJ02 JJ03 JJ04 JJ05
 JJ06 JJ07 JJ08 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN15
 NN29

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。