

近赤外線吸収型色補正フィルター

HOYA(株) オプティクス部門 開発本部

塩田 勇樹

Near-Infrared Absorption Type Color Compensate Filter

Yuki Shiota

Development HQ, HOYA Corp. Optics Section

【歴史】

近赤外吸収型色補正フィルター（IRCF）は、CCD や CMOS などの撮像素子に入る光を人間の比視感度曲線に相当する光波長分布にするために、撮像素子の感度波長域における不要な波長域の光（300nm～400nm および 700nm～1200nm）を除去する機能を有する¹⁾。

IRCF は、産業用途では 40 年以上前から使われていたが、2000 年代にデジタルカメラやカメラ付携帯電話が普及したことによって、需要が拡大した。その後 2010 年代に入り、スマートフォンが台頭し、カメラに小型化と高性能の両立を求められるようになると、カメラの全長は短くなるにもかかわらず、レンズ枚数が増加するため、IRCF は薄くすることが求められてきた。その

結果、当初は 1mm あった IRCF の厚さも、現在のスマートフォン向けカメラモジュールでは 0.2mm 台が主流となり、さらに 0.1mm 台の要望も出てきている²⁾。

【IRCF の構成と半値について】

初期のコンパクトデジタルカメラやカメラ付携帯電話の IRCF は、透明ガラス基板上に誘電体多層膜を積層した構成が用いられていた。しかし図 1 の透過率カーブに示すように、多層膜だけの場合、垂直入射光に対しては設計通りのバンドパス特性が得られるが、斜入射光に対しては、600nm 以降の光吸収すべき近赤外領域で、リップルや透過波長シフトが生じてしまうため、色再現性低下やゴーストなどの撮像エラーが生じやすい。そこで、図 2 に示すように、基板に近赤外領域の光を吸収するガラスを用い、これと多層膜を併用することで、斜入射時においても分光特性の変化を少なくしているのが現在の IRCF の主流である。

図 1 または図 2 の波長 600nm 以降の透過率

〒196-8510
東京都昭島市武蔵野 3-3-1
TEL 042-546-2576
FAX 042-546-2589
E-mail: shiotay@hoya.com

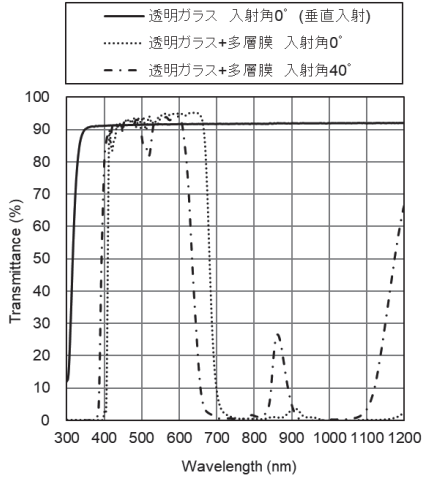


図1 透明基板および透明基板上に多層膜を積層したIRCFの透過率カーブ

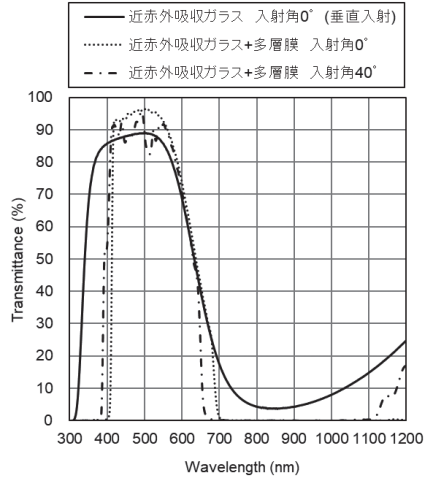


図2 近赤外吸収ガラス基板および近赤外吸収ガラス基板上に多層膜を積層したIRCFの透過率カーブ

カーブにおいて、透過率50%となる波長を半値と呼び、IRCFの主要規格の一つになっている。カメラにおいて、この半値がメーカ各社の画作りのベースとなるため、希望する値はメーカ毎異なる。

近赤外の光吸収特性は、主にガラス中に含まれるCu²⁺のd-d遷移による³⁾。半値を所望の値にするためには、ランベルトーベールの法則にしたがい、ガラス基板の板厚か、ガラス中のCu²⁺濃度のいずれかを調節する。

【種々のガラスにおけるCu²⁺の近赤外吸収特性】

Cu²⁺含有IRCF用ガラスには、リン酸塩ガラスまたはフッリン酸塩ガラスが用いられている。理由は、可視域である400nm～600nm付近での光吸収が小さく、近赤外域である700nm～1200nm付近での光吸収が大きいためである。表1に示すガラス組成系S1～S5にCu²⁺を添加したときの吸収スペクトルを、半値が633nmとなるように各ガラスのCu²⁺の光学濃度(Cu²⁺の体積濃度と板厚の積)を調整した上で図3に示す。なお調整後のCu²⁺の光学濃度値は表1に記載した。S1(B₂O₃-SiO₂系)≒S2(SiO₂-B₂O₃系) < S3(P₂O₅-B₂O₃系) < S5(P₂O₅-AlF₃系)

< S4(P₂O₅系)の順に吸収ピークが大きくなつ長波長シフトしていることが分かる。

吸収ピークの大きさはCu²⁺の光学濃度の大きさが反映されている。リン酸塩ガラス(S4)やフッリン酸塩ガラス(S5)では吸収ピークが半値から遠いため、半値付近でのモル吸光度が小さく、その分Cu²⁺の光学濃度を大きくすることができ、近赤外域の吸収を増大させることができる。

なお、吸収ピークが長波長ということは、その分Cu²⁺周囲の配位子場強度が弱いことを示している³⁾。配位子場強度は、Cu²⁺と配位子であるガラス中の酸素またはフッ素との距離が大きいかほど弱くなる。そこで、各ガラスの陽イオン1モル分と、それと電荷的に等量の陰イオンとが占める体積V(cm³)を、ガラスの比重と組成比から算出し、吸収ピーク波長との関係を

表1 ガラス組成

試料名	成分比(下記化学式でのmol%)					Cu ²⁺ 光学濃度 ((mol/mm ²)·nm)
	BO _{3/2}	SiO ₂	PO _{5/2}	AlF ₃	他	
S1	50	7			43	0.13
S2	17	41			42	0.16
S3	8		36		56	0.25
S4			59		41	0.81
S5			29	14	57	0.43

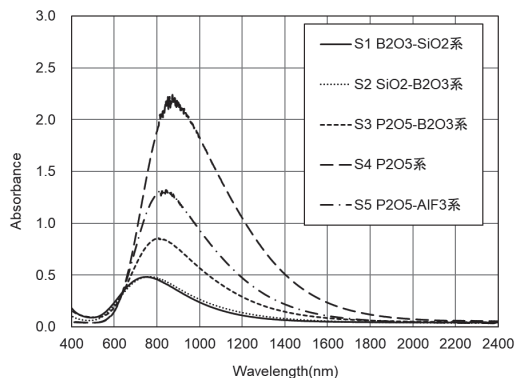


図3 半値を633nmにそろえたときのガラス試料S1～S5の吸光度カーブ比較

プロットしてみると、図4のようになる。Vが大きい、つまりCu²⁺と配位子との距離が大きいガラスほど吸収ピークが長波長シフトしていることが分かる。このことから、IRCFの近赤外吸収特性を良くするためには、Vを大きくする組成設計が望ましいといえる。

このように、Cu²⁺を添加したリン酸塩ガラスは近赤外域の吸収特性には優れるが、一方で、高温高湿度下でガラスが白ヤケなどの表面変質を起しやすく、耐環境性の面で懸念がある。フツリン酸ガラスになるとヤケの発生の程度がかなり軽減されるため、現在のIRCF用のガラスはCu²⁺添加フツリン酸ガラスが主流となっている。

【IRCF用ガラスの薄肉化に伴うCu²⁺の高濃度化】

前述したとおり、半値はフィルター板厚かCu²⁺濃度のいずれかで調整可能であるが、フィルター板厚で調整できる幅は、現在のスマートフォン用カメラのような狭小なユニットにおいてはほぼ皆無であるから、ガラス中のCu²⁺濃度で調節せざるを得ない状況である。板厚を薄くすることが求められつつ半値は変わらないわけであるから、Cu²⁺濃度は当然高濃度化の方向である。

ところが、Cu²⁺を単純に高濃度化すると、可視域400nm付近の透過率が低下してしまうと

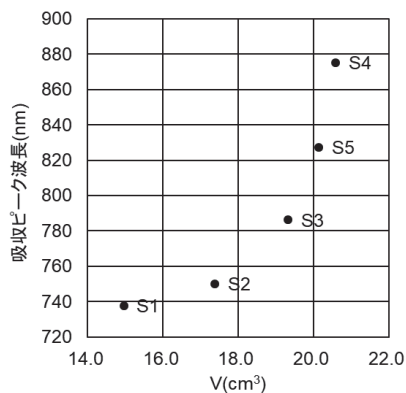


図4 ガラス試料S1～S5における、V (cm³)と吸収ピーク波長 (nm)との関係

という問題が生じる。一例として、表1のS4組成のCu²⁺量を1.5倍、2.0倍、2.5倍と増やした組成で作製したガラスの、透過率カーブの変化を図5に示す。ただしガラス作製条件(作製量や熔解スケジュール)はS4と同じとし、また半値が633nmとなるよう、各ガラスの透過率測定時の板厚を調整している。透過率低下の原因としてはCu⁺-O-Cu²⁺結合子による吸収⁴⁾、Cu⁺クラスターの光吸収などが挙げられているが⁵⁾、いずれにしても熔解時の融液の酸化還元平衡をより酸化側に調整し、Cu⁺の生成を抑制することが重要であり、組成や熔解プロセス上の工夫が求められる。

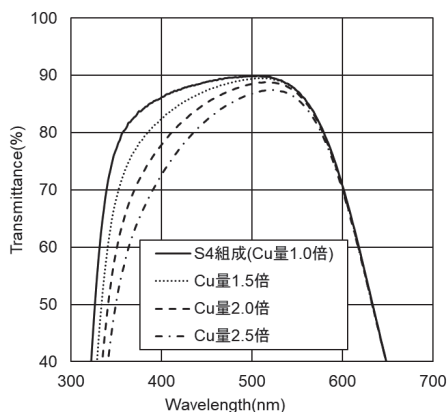


図5 ガラス中のCu²⁺濃度を大きくしたときの、透過率カーブの変化(熔解条件は同一で、半値を633nmとしたときの比較)

【IRCF の現状と今後】

HOYA の IRCF 用高 Cu^{2+} 濃度フツリン酸ガラスのラインナップを表2に示す。HOYA では、気温 65℃、相対湿度 90% の雰囲気にて 1000h 放置してもヤケが観察されないような組成設計を行っている。また溶解条件の最適化により、すべての硝種において波長 400nm の透過率が 85% 以上を実現している。

さらに薄肉化が望まれる IRCF であるが、一方で薄肉化は当然ながら基板ガラスの強度を低下させ、割れやすくしてしまう。特に表2に示したようなフツリン酸ガラスでは、JIS R 1601 に基づく曲げ強さが 50MPa 程度しかなく、板厚 0.20mm を下回ると適用は困難とされている。

性能面でも課題がある。図2でも示しているが、吸収ガラスと多層膜の組み合わせで 600nm 以降の近赤外域の光吸収特性はおおむね改善しているが、650nm～700nm 付近や可視域 (400nm～600nm) では依然として斜入射に対するリップルや透過域のシフトが起こっており、色再現性低下やゴースト発生の要因は残っている。特にレンズ全長が小さくなると、最大像高における光線入射角がより広角になるため、影響が大きくなる。

そのため最近では、ガラス基板に代わって色素フィルムを用いる手法や、従来の近赤外吸収ガラスと多層膜に加え、さらにシフトが起きている波長域の光だけを吸収する色素をコートす

表2 IRCF 用高 Cu^{2+} 濃度フツリン酸ガラスのラインナップ

製品名	板厚-半値中心規格 (ガラス素材として)
CD700	0.45mm-613nm
CH700	0.21mm-642nm
CXA700	0.21mm-633nm
CXD700	0.23mm-615nm

る手法などが検討されており^{6)～8)}、すでに一部製品にも導入されている。

このように、特にスマートフォン向けのカメラモジュール開発において、IRCF の構成を複雑化してでも小型化と高性能化を追求する動きが見られている。しかしその結果コスト増となっていることも事実で、上述の強度や光学性能の課題を近赤外吸収ガラス自体の特性改善で克服できることに期待が寄せられている。

【参考文献】

- (1) ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店
- (2) JETI 63, 7, p85(2015)
- (3) S. Sakka, K. Kamiya and H. Yoshikawa, J. Non-Crystalline Solids, 27, p289 (1978)
- (4) ガラスにおける - 炎と色の技術, 伊藤彰, アグネ技術センター (1996)
- (5) A. Yasumori, F. Tada, S. Yanagida and T. Kishi, J. Electrochem. Soc. 159, 5, J143 - J147 (2012)
- (6) 特開 2011-100084
- (7) 特開 2012-008532
- (8) WO 2014-088063