



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101085698 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200710110639. 5

(22) 申请日 2007. 06. 06

(30) 优先权数据

2006-156878 2006. 06. 06 JP

(73) 专利权人 株式会社小原

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 川岛康之 后藤直雪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

CN 1607191 A, 2005. 04. 20, 说明书第 3 页第
17-23 行, 第 6 页第 14-22 行, 第 9 页第 14-19 行,
第 11 页实施例 2, 第 13 页第 3-8 行, 第 14 页第 2-9
行.

EP 0156479 A1, 1985. 10. 02, 表 1-2 的第 1 实
施例.

US 5591682 A, 1997. 01. 07, 说明书第 5 栏第
25-55 行、表 1 实施例 5.

US 5591682 A, 1997. 01. 07, 说明书第 5 栏第
25-55 行、表 1 实施例 5.

审查员 李文静

(51) Int. Cl.

C03C 3/083(2006. 01)

C03C 3/097(2006. 01)

C03C 3/087(2006. 01)

C03C 3/095(2006. 01)

C03C 10/00(2006. 01)

C03C 10/14(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20030054935 A1, 2003. 03. 20, 说明书第
4-5 页实施例 5、【0055】部分.

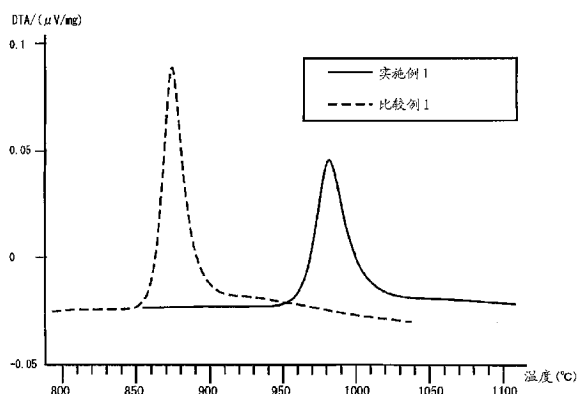
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种微晶玻璃及其制造方法, 其
在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃
中, 可消除生产大型尺寸的成型品时发生裂纹、破
坏的原因, 可内部品质均匀且高效、稳定地生产。
通过含有 SiO_2 、 Al_2O_3 的各成分, 且作为前体的非
晶玻璃通过差热分析所得到的结晶析出峰温度宽
度为 22°C 以上, 优选 TiO_2 成分与 ZrO_2 成分的总
量为 3.0 ~ 不足 4.3% 的范围, 由此可得到所期望
的微晶玻璃。



1. 一种微晶玻璃,其特征在于,作为微晶玻璃的前体的非晶玻璃中所包含的 OH 分子的量为 700ppm 以下,在作为前体的非晶玻璃的差热分析中所得到的结晶析出峰温度宽度为 22℃ 以上,

以换算成氧化物的质量%计,含有

SiO₂	50 ~ 62%
P₂O₅	5 ~ 10%
Al₂O₃	22 ~ 26%
Li₂O	3 ~ 5%
TiO₂	1.6 ~ 3.0%
ZrO₂	1.3 ~ 2.5%

的各成分,

P₂O₅ 成分与 SiO₂ 成分的含量之比 P₂O₅/SiO₂ 为 0.1505 ~ 0.1720, P₂O₅ 成分与 Al₂O₃ 成分的含量之比 P₂O₅/Al₂O₃ 为 0.330 ~ 0.390,

并且, SiO₂+Al₂O₃+P₂O₅ = 86.0 ~ 89.0%,

TiO₂ 成分和 ZrO₂ 成分的总量为 3.0% 以上不足 4.3% 的范围,

包含 β-石英即 β-SiO₂ 和 / 或 β-石英固溶体即 β-SiO₂ 固溶体作为主晶相。

2. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,所述结晶析出峰温度宽度为 22℃ 以上 45℃ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,在所述作为前体的非晶玻璃的差热分析中所得到的结晶析出峰温度为 950℃ ~ 1050℃ 的范围。

4. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,析晶相的平均晶体粒径为 5 ~ 200nm 的范围。

5. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,晶化热处理最高温度为 750 ~ 850℃。

6. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,在 0 ~ 50℃ 的温度范围,平均线膨胀系数为 $0.0 \pm 0.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以内、以及 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 10×10^{-7} 以内的范围。

7. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计,含有

MgO	0 ~ 4% 和 / 或
ZnO	0 ~ 4% 和 / 或
CaO	0 ~ 4% 和 / 或
BaO	0 ~ 4% 和 / 或

的范围的各成分。

8. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计,含

有

SnO_2 0.01 ~ 5.0% 和 / 或

CeO_2 0.01 ~ 5.0%

的范围的各成分。

9. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃, 其特征在于, 其含有选自氟化物成分、硫酸盐成分、氯化物成分、换算成氧化物的 MnO_2 成分、换算成氧化物的 WO_3 成分、换算成氧化物的 Ta_2O_5 成分、换算成氧化物的 Nb_2O_5 成分中的任意 1 种以上的成分。

10. 根据权利要求 1 所述的微晶玻璃, 其特征在于, 基本上不包含换算成氧化物为 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 的各成分。

11. 一种光刻用掩模, 其使用了权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的微晶玻璃。

12. 一种光刻用光学反射镜, 其使用了权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的微晶玻璃。

13. 一种光刻用工件台或掩模台, 其使用了权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的微晶玻璃。

14. 一种精密品用部件, 其使用了权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的微晶玻璃。

15. 一种微晶玻璃的制造方法, 该方法是将非晶玻璃原料熔融, 将所述熔融了的非晶玻璃原料成形之后, 通过热处理获得微晶玻璃, 其特征在于, 所述非晶玻璃中, 以换算成氧化物的质量%计, 含有

SiO_2	50 ~ 62%
P_2O_5	5 ~ 10%
Al_2O_3	22 ~ 26%
Li_2O	3 ~ 5%
TiO_2	1.6 ~ 3.0%
ZrO_2	1.3 ~ 2.5%

的各成分, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量为 3.0 ~ 不足 4.3% 的范围, P_2O_5 成分与 SiO_2 成分的含量之比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 为 0.1505 ~ 0.1720, P_2O_5 成分与 Al_2O_3 成分的含量之比 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 0.330 ~ 0.390, 并且, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 86.0 \sim 89.0\%$,

作为微晶玻璃的前体的非晶玻璃中所包含的 OH 分子的量为 700ppm 以下。

微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃及其制造方法。涉及一种微晶玻璃及其制造方法,该微晶玻璃尤其可用于作为被严格要求极低膨胀特性、表面的超平滑性、或高刚性等的各种精密部件的广泛用途中,适合作为新生代半导体制造装置的各种组成部件。

背景技术

[0002] $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃可以具有例如低膨胀特性(例如,参照专利文献 1、专利文献 2。),另外,还具有例如高刚性、研磨后的表面的超平滑性等、此类微晶玻璃特有的有用的物性。

[0003] 另一方面, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃在制造大型尺寸的成型品时,其制造过程中的对前体玻璃进行热处理并析出晶体的工序、或生长晶体的工序中,存在易产生裂纹、或易破坏的问题,该系的微晶玻璃的大型尺寸成型品的生产效率显著差。

[0004] 专利文献 3 公开一种玻璃焊料,该玻璃焊料部分结晶化,其主晶相由 β -石英混晶相构成。该文献中记载了通过差热分析(DTA)所得到的放热峰最高值、峰高度、以及从峰面积可得到关于结晶化特性的定性的信息。

[0005] 专利文献 4 公开了一种微晶玻璃,其中,二硅酸锂为主晶相,该文献记载了通过差热分析(DTA)所观察的放热峰的形状和微晶玻璃中产生的应力。

[0006] 然而不论哪个文献都没有暗示在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃中放热峰的曲线具体为哪种形状,可解决上述的裂纹、破坏的问题。

[0007] 专利文献 1:日本特开平 8-133783 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2005-89272 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开昭 59-174543 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开平 7-187710 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于提供一种微晶玻璃及其制造方法,其在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃中,可消除生产大型尺寸的成型品时发生裂纹、破坏的原因,可内部品质均匀且高效、稳定地生产。

[0013] 本发明的另一目的在于解决上述问题并提供具有极低膨胀特性的微晶玻璃以及该微晶玻璃的制造方法。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明人为了达成上述目的反复进行深入试验研究,结果发现,通过在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃中,将作为前体的非晶玻璃的差热分析中所得到的结晶析出峰温度宽度控制为 22°C 以上,由此可制造不使大型尺寸(体积为 1m^3 以上)的材料产生

裂纹、破碎的微晶玻璃,从而完成了本发明。尤其是本发明微晶玻璃可具有极低膨胀特性,还可以制成进一步透明。

[0016] 即,本发明的合适的形态可以用下面的任一组成表示。

[0017] 组成 1

[0018] 一种微晶玻璃,其特征在于,其含有 SiO_2 、 Al_2O_3 的各成分(换算成氧化物),在作为前体的非晶玻璃的差热分析中所得到的结晶析出峰温度宽度为 22°C 以上。

[0019] 组成 2

[0020] 根据组成 1 所述的微晶玻璃,其特征在于,所述结晶析出峰温度宽度为 22°C 以上 45°C 以下。

[0021] 组成 3

[0022] 根据组成 1 或 2 所述的微晶玻璃,其特征在于,其还含有 Li_2O 成分(换算成氧化物)。

[0023] 组成 4

[0024] 根据组成 1 ~ 3 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,在所述作为前体的非晶玻璃的差热分析中所得到的结晶析出峰温度为 $950^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 的范围。

[0025] 组成 5

[0026] 根据组成 1 ~ 4 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,其含有 TiO_2 成分(换算成氧化物)和 ZrO_2 成分(换算成氧化物),以换算成氧化物的质量%计, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量为 3.0% 以上不足 4.3% 的范围。

[0027] 组成 6

[0028] 根据组成 1 ~ 5 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量%计, TiO_2 成分的含量为 1.6 ~ 3.0%、 ZrO_2 成分的含量为 1.3 ~ 2.5% 的范围。

[0029] 组成 7

[0030] 根据组成 1 ~ 6 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,其包含 β -石英($\beta\text{-SiO}_2$)和 / 或 β -石英固溶体($\beta\text{-SiO}_2$ 固溶体)作为主晶相。

[0031] 组成 8

[0032] 根据组成 1 ~ 7 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,作为微晶玻璃的前体的非晶玻璃中所包含的 OH 分子的量为 700ppm 以下。

[0033] 组成 9

[0034] 根据组成 1 ~ 8 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,析晶相的平均晶体粒径为 5 ~ 200nm 的范围。

[0035] 组成 10

[0036] 根据组成 1 ~ 9 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,晶化热处理最高温度为 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

[0037] 组成 11

[0038] 根据组成 1 ~ 10 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,在 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度范围,平均线膨胀系数为 $0.0 \pm 0.5 (10^{-7} \text{C}^{-1})$ 以内、以及 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 10×10^{-7} 以内的范围,所述微晶玻璃含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ,其总量以质量百分率计为 86.0 ~ 89.0%。

[0039] 组成 12

[0040] 根据组成 1 ~ 11 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,其通过对含有以换算成氧化物的质量百分率计

[0041] SiO_2 50 ~ 62%

[0042] P_2O_5 5 ~ 10%

[0043] Al_2O_3 22 ~ 26%

[0044] 的范围的各成分的基础玻璃 (raw glass) 进行晶化热处理而获得。

[0045] 组成 13

[0046] 根据组成 12 所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计, P_2O_5 成分与 SiO_2 成分、 Al_2O_3 成分之比为

[0047] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.1495 ~ 0.1720

[0048] $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.330 ~ 0.390。

[0049] 组成 14

[0050] 根据组成 12 或 13 所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计, SiO_2 成分、 Al_2O_3 成分、 P_2O_5 成分的含量为

[0051] $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 86.0 \sim 89.0\%$ 。

[0052] 组成 15

[0053] 根据组成 1 ~ 14 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计,以 3 ~ 5% 的范围含有 Li_2O 成分。

[0054] 组成 16

[0055] 根据组成 1 ~ 15 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计,含有

[0056] MgO 0 ~ 4% 和 / 或

[0057] ZnO 0 ~ 4% 和 / 或

[0058] CaO 0 ~ 4% 和 / 或

[0059] BaO 0 ~ 4% 和 / 或

[0060] 的范围的各成分。

[0061] 组成 17

[0062] 根据组成 1 ~ 16 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以换算成氧化物的质量百分率计,含有

[0063] SnO_2 0.01 ~ 5.0% 和 / 或

[0064] CeO_2 0.01 ~ 5.0%

[0065] 的范围的各成分。

[0066] 组成 18

[0067] 根据组成 1 ~ 17 所述的微晶玻璃,其特征在于,其含有选自氟化物成分、硫酸盐成分、氯化物成分、 MnO_2 成分 (换算成氧化物)、 WO_3 成分 (换算成氧化物)、 Ta_2O_5 成分 (换算成氧化物)、 Nb_2O_5 成分 (换算成氧化物) 中的任意 1 种以上的成分。

[0068] 组成 19

[0069] 根据组成 1 ~ 18 所述的微晶玻璃,其特征在于,基本上不包含 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 的各成分 (换算成氧化物)。

[0070] 组成 20

[0071] 一种光刻用掩模,其使用了组成 1 ~ 19 的任一项所述的微晶玻璃。

[0072] 组成 21

[0073] 一种光刻用光学反射镜,其使用了组成 1 ~ 19 的任一项所述的微晶玻璃。

[0074] 组成 22

[0075] 一种光刻用工件台 (wafer stage) 或掩模台 (reticle stage),其使用了组成 1 ~ 19 的任一项所述的微晶玻璃。

[0076] 组成 23

[0077] 一种精密品用部件,其使用了组成 1 ~ 19 的任一项所述的微晶玻璃。

[0078] 组成 24

[0079] 一种微晶玻璃的制造方法,该方法是将非晶玻璃原料熔融,将所述熔融了的非晶玻璃原料成形之后,通过热处理获得微晶玻璃,其特征在于,所述非晶玻璃含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 的各成分 (换算成氧化物),并且以换算成氧化物的质量%计, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量为 3.0 ~ 不足 4.3% 的范围。

[0080] 组成 25

[0081] 根据组成 24 所述的微晶玻璃的制造方法,其特征在于,所述非晶玻璃还含有 Li_2O 成分 (换算成氧化物)。

[0082] 组成 26

[0083] 根据组成 24 或 25 所述的微晶玻璃的制造方法,其特征在于,以换算成氧化物的质量%计,所述非晶玻璃的 TiO_2 成分的含量为 1.6 ~ 3.0%、 ZrO_2 成分的含量为 1.3 ~ 2.5% 的范围。

[0084] 上述组成是以换算成氧化物的质量%表示成分组成,因此虽然不是直接表示,但为了起到与上述组成相同的效果,以摩尔%计大概为以下的范围。

[0085] 组成 27

[0086] 根据组成 1 ~ 4 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,其含有 TiO_2 成分和 ZrO_2 成分,以摩尔%计, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量为 2.0% 以上不足 3.2% 的范围。

[0087] 组成 28

[0088] 根据组成 1 ~ 5 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以摩尔%计, TiO_2 成分的含量为 1.3 ~ 2.2%、 ZrO_2 成分的含量为 0.7 ~ 1.2% 的范围。

[0089] 组成 29

[0090] 根据组成 1 ~ 11 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,其通过对以摩尔%计含有

[0091] SiO_2 57 ~ 70%

[0092] P_2O_5 2 ~ 5%

[0093] Al_2O_3 13 ~ 18%

[0094] 的范围的各成分的基础玻璃进行晶化热处理而得到。

[0095] 组成 30

[0096] 根据组成 1 ~ 14 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以摩尔%计,以 7 ~ 11% 的范围含有 Li_2O 成分。

[0097] 组成 31

[0098] 根据组成 1 ~ 15 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以摩尔%计,含有

[0099] MgO 0 ~ 3.5%、和 / 或

[0100] ZnO 0 ~ 2.0%、和 / 或

[0101] CaO 0 ~ 5.0%、和 / 或

[0102] BaO 0 ~ 2.0%

[0103] 的范围的各成分。

[0104] 组成 32

[0105] 根据组成 1 ~ 16 的任一项所述的微晶玻璃,其特征在于,以摩尔%计,含有

[0106] SnO₂ 0.005 ~ 2.5% 和 / 或

[0107] CeO₂ 0.005 ~ 2.5%

[0108] 的范围的各成分。

[0109] 发明效果

[0110] 根据本发明,可得到一种微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法,其在 SiO₂-Al₂O₃ 系或 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系的微晶玻璃中,即使在制造大型尺寸的成型品时,其制造过程中也不易产生裂纹或者不易破坏,并且生产效率高。

[0111] 并且,根据本发明的优选的形态,可以得到一种微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法,其在 SiO₂-Al₂O₃ 系、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系的微晶玻璃中,在 0℃ ~ 50℃ 的温度范围,平均线膨胀系数为 0.0 ± 0.5 (10⁻⁷℃⁻¹) 以内、以及 ΔL/L 的最大值与最小值之差为 10 × 10⁻⁷ 以内。

[0112] 并且,根据本发明的优选的形态,可以得到一种微晶玻璃以及微晶玻璃的制造方法,该微晶玻璃是平均晶体粒径为 5nm ~ 200nm 的细微的晶体颗粒,研磨后的表面粗糙度 Ra 为 3 Å 以下,具有超平滑性,并且没有 PbO、Na₂O、K₂O 各成分的离子的扩散。

附图说明

[0113] 图 1 是实施例 1 和比较例 1 的 DTA 曲线。

[0114] 图 2 表示的是 DTA 曲线中的结晶析出峰温度、结晶析出峰温度宽度的计算方法。

[0115] 图 3 表示的是利用透射电子显微镜观察到的实施例 1 的微细结构的观察图像。

具体实施方式

[0116] 对本发明的微晶玻璃的优选的形态进行说明。另外,只要不是特别写明,各成分就是换算成氧化物来表示的成分,各成分的含量以换算成氧化物的质量%表示。

[0117] 在本说明书中,所谓的“换算成氧化物”是在假定作为本发明的微晶玻璃组成成分所使用的成分中,除去氟化物成分、硫酸盐成分以及氯化物成分,这些以外的复合盐等在基础玻璃熔融时被全部分解变成氧化物的情况下,记载微晶玻璃中所含有的各成分的方法。记载含量时,将换算成氧化物的氧化物总重量设为 100 质量%来记载微晶玻璃中所含有的各成分。

[0118] 作为 SiO₂-Al₂O₃ 系或 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系的微晶玻璃的特征之一,可列举出低膨胀性。该低膨胀性可以通过将 SiO₂-Al₂O₃ 系或 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系的微晶玻璃的组成控制为特定的组成而获得。半导体制造中的新一代的光刻技术中所使用的组成部件要求热尺寸稳定

性、强度、热耐久性、化学稳定性,尤其要求热尺寸稳定性所必须的极低膨胀特性,并且一直在研究利用低膨胀性,将 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃用于前述组成部件中。

[0119] 另外, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃的特征之一是:如果是优选的形态,则通过表面的研磨,可得到可适用于新一代的光刻法中的平滑的表面。

[0120] 微晶玻璃可如下被制造:通过对作为其前体的非晶玻璃施加热处理,在非晶玻璃中生成微晶。制作由该微晶玻璃形成的大型尺寸的材料时,由于晶化工序中成形体的内侧和外侧的温度差,导致微晶的生成发生不均,这引起微晶玻璃内部的膨胀差并发生破碎。该现象在具有上述的极低膨胀特性的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃中显著出现。

[0121] 为了抑制该现象,优选非晶玻璃在差热分析(DTA)中所得到的结晶析出峰温度宽度为 22°C 以上。

[0122] 在作为前体的非晶玻璃的差热分析(DTA)中所得到的结晶析出峰温度宽度较宽时,热处理工序中的结晶的析出具有一定程度的时间宽度而缓慢析出,因此成形体内部的膨胀差变小。相反,前述峰温度宽度较窄时,结晶在短时间急剧析出,因此成形体内部的膨胀差变大。

[0123] 接着,从生产所需时间的观点出发,前述峰温度宽度较宽时,晶化工序需要的时间长,前述峰温度宽度较窄时,晶化工序短时间完成。

[0124] 鉴于上述观点,本发明人们确认,如果前述峰温度宽度为 22°C 以上,则在用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系的微晶玻璃制造大型尺寸的成形体时,可将生产时间尽量缩短,并且,不发生破碎、破坏。为了更切实抑制破碎、破坏,更优选前述峰温度宽度为 23°C 以上,最有选为 24°C 以上。另外,为了尽量缩短生产时间,优选前述峰温度宽度为 45°C 以下,进一步优选为 43°C 以下,最优选为 41°C 以下。主晶相有多个、且结晶析出峰温度有多个时,只要对应的结晶析出峰温度宽度的至少一个在上述的范围即可,如果与析出比例最多的主晶相对应的结晶析出峰温度的结晶析出峰温度宽度在上述的范围,则更加优选。

[0125] 另外,为了抑制微晶玻璃内部的膨胀差引起的破碎,优选作为前体的非晶玻璃在差热分析(DTA)中所得到的结晶析出峰温度的下限为 950°C ,更优选为 960°C ,最优选为 970°C 。同样,为了抑制微晶玻璃内部的膨胀差引起的破碎,优选作为前体的非晶玻璃在差热分析(DTA)中所得到的结晶析出峰温度的上限为 1050°C ,更优选为 1030°C ,最优选为 1010°C 。

[0126] 在本说明书中,所谓的结晶析出峰温度、或在差热分析(DTA)中所得到的结晶析出峰温度是通过玻璃的差热分析(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$)所得到的温度-放热能量变化曲线的、与主晶相的结晶析出对应的放热能量为最大值时的温度。

[0127] 另外,所谓放热峰能量是指基准能量值与结晶析出峰温度下的放热能量之差的绝对值。在此,所谓基准能量值是指,在前述温度-放热能量变化曲线中,将与主晶相的结晶析出对应的放热能量的最大值的低温侧、高温侧分别最初出现的各自的拐点连接得到的直线与结晶析出峰温度的交点所表示的能量值。

[0128] 所谓结晶析出峰温度宽度(有时简称为峰温度宽度)是指在前述温度-放热能量变化曲线中,结晶析出峰温度的低温侧、高温侧各自距离基准能量值的能量显示相对于放热峰能量为37%的值的能量值的各自的温度之差。(参照图2)

[0129] 在本说明书中,所谓“微晶玻璃”是通过对玻璃进行热处理,在玻璃相中析出晶体而得到的材料,是指由非晶态固体和晶体形成的材料。

[0130] 另外,在本说明书中,所谓“平均晶体粒径”是通过目视计算透射式电子显微镜照片所取得的晶体粒径的平均值。目视计算数为 30 以上。对视野沿着预先决定的任意一个方向进行测定,将夹着晶体颗粒的 2 根平行线间的距离作为晶体粒径。

[0131] 在本说明书中,所谓“ $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差”是表示将 0°C 时的微晶玻璃的长度设为 L 、将该微晶玻璃在任意温度下的长度的变化量设为 ΔL ,在该任意温度范围下的 $\Delta L/L$ 的值的最大值与最小值之差。

[0132] 在本说明书中,极低膨胀特性是指:在 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,平均线膨胀系数 (α) 为 $0.0 \pm 0.5 (10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以内、以及 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 10×10^{-7} 以内的范围,优选平均线膨胀系数为 $0.0 \pm 0.2 (10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以内、以及 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 10×10^{-7} 以内的范围,更优选平均线膨胀系数为 $0.0 \pm 0.1 (10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以内、以及 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 8×10^{-7} 以内的范围的值。

[0133] 本说明书中,主晶相是指析出比例比较大的所有晶相。即,在 X 射线衍射的 X 射线图(纵轴为 X 射线衍射强度、横轴为衍射角度)中,将析出比例最多的晶相的主峰(最高的峰)的 X 射线衍射强度设为 100 时,各析出相的主峰(各晶相的最高的峰)的 X 射线衍射强度之比(以下、称为 X 射线强度比)为 30 以上的所有晶相称为主晶相。另外,优选主晶相以外的晶体的 X 射线强度比不足 20,进一步优选不足 10,最优选不足 5。

[0134] TiO_2 成分和 / 或 ZrO_2 成分都是作为晶核生成剂有用的成分,是对控制以差热分析表示的微晶玻璃的热特性有效的成分。

[0135] TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量的下限为 3.0% 时,前述峰温度宽度易在前述的范围内,下限为 3.2% 时,该效果大,下限为 3.3% 时,该效果最大。另外同样, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量的上限不足 4.3% 时,易将前述峰温度宽度控制在前述的范围内,上限为 4.2% 时该效果更大,上限为 4.1% 时该效果最大。

[0136] 进一步,通过调节 TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的各自的含量,前述的效果变大。

[0137] TiO_2 成分的含量的下限为 1.6% 时,前述峰温度宽度更易在前述的范围内,下限为 1.8% 时该效果更大,下限为 2.0% 时该效果最大。

[0138] TiO_2 成分的上限为 3.0% 时,前述峰温度宽度更易在前述的范围内,上限为 2.7% 时该效果更大,上限为 2.5% 时该效果最大。

[0139] ZrO_2 成分的下限为 1.3% 时,前述峰温度宽度更易在前述的范围内,下限为 1.4% 时该效果更大,下限为 1.45% 时该效果最大。 ZrO_2 成分的上限为 2.5% 时,前述峰温度宽度更易在前述的范围内,上限为 2.0% 时该效果更大,上限为 1.8% 时该效果最大。

[0140] 作为形成大型尺寸的非晶玻璃时的熔融装置的加热方法,可适用如下熔解方式:使用气体、氧气燃烧器的间接加热法或者使用电极的直接通电法。但在采用使用气体、氧气燃烧器的间接加热时,气体中所含的水分混入玻璃熔液中,导致玻璃内的 OH 分子浓度上升。OH 分子浓度的上升易使差热分析中的结晶化峰温度降低,并且易使结晶化峰温度宽度缩小,因此易发生晶化处理过程中的破碎。为了抑制破碎,优选非晶玻璃中所含的 OH 分子的量为 700ppm 以下,更优选为 680ppm 以下,最优选为 660ppm 以下。作为 OH 分子量的下限,没有特别规定,但预计在微晶玻璃中含有至少 10ppm 左右是无法避免的。

[0141] 为了控制为上述的 OH 分子量的范围,优选通过直接通电法熔解玻璃原料,而不是通过使用气体、氧气燃烧器的间接加热进行熔融。

[0142] 关于平均线膨胀系数,在各种半导体制造装置、超精密部件领域中,要求可应对高精度化的材料热膨胀特性。为了满足这样的要求,优选在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围的平均线膨胀系数为 $\alpha = 0.0 \pm 0.5 (10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以下。更优选 $\alpha = 0.0 \pm 0.4 (10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以下。本发明微晶玻璃的优选的形态中,平均线膨胀系数为上述范围内的值。通过将与该物性有关的微晶玻璃的成分的组成调整到后述的范围,容易得到 $\alpha = 0.0 \pm 0.5 (10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以下的物性,通过进一步调整,也易得到 $\alpha = 0.0 \pm 0.1 (10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以下的物性。

[0143] 另外,在本说明书中,平均线膨胀系数只要没有特别注释,都以 $(10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 的单位表示。

[0144] 另外同样,为了满足可应对所要求之高精度化的材料热膨胀特性,优选在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围的 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 10×10^{-7} 以内的范围。在本发明微晶玻璃的优选的形态中, $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为上述范围内的值。更优选 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 9×10^{-7} 以内。本发明微晶玻璃通过调整晶化热处理条件,易得到 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 9×10^{-7} 以内的物性。通过更严密地调整晶化热处理条件,易得到 $\Delta L/L$ 的最大值与最小值之差为 8×10^{-7} 以内的物性。

[0145] 接着,对研磨后的表面粗糙度和析出晶体直径进行说明。在各种半导体制造装置、超精密部件领域中,可应对高精度化的基板表面的平滑性是重要的。为了保持该平滑性,应该注意平均晶体粒径和表面粗糙度的关系。考虑到本发明微晶玻璃适用到各种半导体制造装置、超精密部件领域时,优选研磨后的表面粗糙度 R_a 为 $3 \text{ \AA}$ 以下,更优选 $2 \text{ \AA}$ 以下。为了容易获得该平滑性,优选材料的析出晶体的平均晶体粒径为 200nm 以下、更优选为 90nm 以下、最优选为 80nm 以下。另一方面,为了使微晶玻璃的机械强度成为所期望的值,优选平均晶体粒径为 5nm 以上、更优选为 50nm 以上、最优选为 60nm 以上。通过将析出晶体直径有关的微晶玻璃的成分的组成调整到后述的范围内,并调整晶化条件,由此可容易得到前述的研磨后的表面粗糙度 R_a 的值、以及平均晶体粒径的值。

[0146] 本发明的微晶玻璃中,通过析出具有负的平均线膨胀系数的主晶相,使玻璃相所具有的正的膨胀系数与晶相所具有的负的膨胀系数相抵,由此可得到低膨胀特性。为了得到极低膨胀特性,优选微晶玻璃的主晶相含有 β -石英 ($\beta\text{-SiO}_2$)、和 / 或 β -石英固溶体 ($\beta\text{-SiO}_2$ 固溶体)。通过将析出的晶相有关的微晶玻璃的成分组成调整为后述的范围、并调整晶化条件,由此易得到极低膨胀特性。另外,在本说明书中, β -石英固溶体是指 β -石英中引入 Si 和 O 以外的元素 (间隙固溶体, interstitial) 和 / 或置换 (置换固溶体, substitutional)。尤其优选 Si^{+4} 原子被置换为 Al^{+3} 且添加 Li^{+} 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 原子并保持平衡的晶体。(另外,作为其代表,可列举出 β 锂霞石。)

[0147] SiO_2 成分是在通过对基础玻璃进行热处理而使 β -石英、 β -石英固溶体作为主晶相析出时涉及的成分,其量为 50% 以上时,所得的微晶玻璃的析出晶体稳定,且组织不易粗大化,结果机械强度提高,经研磨得到的表面粗糙度也变小。另外,其量为 62% 以下时,基础玻璃的熔融・成形性容易,均质性提高。为了更容易得到前述效果,成分量的下限更优选为 54% 、最优选为 54.5% 。另外,成分量的上限更优选为 56% 、最优选为 55.8% 。

[0148] P_2O_5 成分具有提高基础玻璃的熔融・澄清性的效果和将热处理晶化后的热膨胀

稳定在所期望的值的效应,通过与 SiO_2 成分共存,该效应变得更大。本发明的微晶玻璃中, P_2O_5 成分的含量为 5% 以上时,前述效应显著提高,另外 10% 以下时,基础玻璃的耐失透性好,不出现由耐失透性降低所引起的晶化阶段析出晶体的组织粗大化,机械强度提高。为了更容易得到前述效应,成分量的下限更优选为 7.3%,最优选为 7.4%。另外,同样为了更容易得到前述效应,成分量的上限更优选为 8.7%、最优选为 8.5%。

[0149] Al_2O_3 成分,当其量为 22% 以上时,基础玻璃的熔融变得容易,因此,所得的微晶玻璃的均质性提高,进而微晶玻璃的化学耐久性也良好。另外,其量为 26% 以下时,基础玻璃的耐失透性提高,不出现由耐失透性降低所引起的晶化阶段析出晶体的组织粗大化,机械强度提高。

[0150] 为了更容易得到前述效应, Al_2O_3 成分量的下限更优选为 24%,最优选为 24.2%。另外,同样为了更容易得到前述效应, Al_2O_3 成分量的上限更优选为 25%,最优选为 24.7%。

[0151] 进而,满足 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 86.0 \sim 89.0\%$ 、

[0152] P_2O_5 成分与 SiO_2 成分质量%之比为 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 0.1495 \sim 0.1720$ 、

[0153] P_2O_5 成分与 Al_2O_3 成分质量%之比为 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.330 \sim 0.390$ 、

[0154] 这些当中任意一个或 2 个以上条件时, TiO_2 成分和 ZrO_2 成分的总量为 3.0% 以上且不足 4.3% 的范围的话,在 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度范围,易显著提高低膨胀特性,可容易得到极低膨胀特性。

[0155] 为了更容易得到前述效应, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的含量的下限更优选为 86.7%,最优选为 86.8%。另外同样,为了更容易得到前述效应, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 的含量的上限更优选为 88.0%,最优选为 87.6%。

[0156] 为了更容易得到前述效应, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 的下限更优选为 0.1500,最优选为 0.1505。另外同样,为了更容易得到前述效应, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 的上限更优选为 0.1660,最优选为 0.1600。

[0157] 为了更容易得到前述效应, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的下限更优选为 0.335,最优选为 0.340。另外同样,为了更容易得到前述效应, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的上限更优选为 0.375,最优选为 0.360。

[0158] Li_2O 、 MgO 、 ZnO 这三种成分是易成为 β -石英固溶体的组成要素的成分,这三种成分是通过与前述组成范围的 SiO_2 成分和 P_2O_5 成分共存,而易提高微晶玻璃的低膨胀特性,易减少高温时的挠曲量,进而易使基础玻璃的熔融性、澄清性显著提高的成分。这三种成分在欲容易得到前述效应时,可以任选含有各成分。

[0159] Li_2O 成分,当其量为 3% 以上时,前述效应显著提高,并且基础玻璃的熔融性提高,从而均质性提高,进而 β -石英或 β -石英固溶体的析出显著提高,因此更优选。另外,为 5% 以下时,低膨胀特性显著提高,可容易得到极低膨胀特性,基础玻璃的耐失透性进一步提高,可抑制耐失透性降低所引起的晶化阶段后的微晶玻璃中的析出晶体的粗大化,机械强度提高。为了更容易得到前述效应, Li_2O 成分量的下限最优选为 3.5%。另外,为了更易得到上述效应, Li_2O 成分量的上限更优选为 4.5%,最优选为 4.3%。

[0160] MgO 成分是为了得到前述效应而可以任选含有的成分。添加时,其量为 0.3% 以上时,前述效应显著提高而更优选,另外其量为 4% 以下时,低膨胀特性显著提高,可得到极低膨胀特性。为了更容易得到前述效应, MgO 成分量的下限最优选为 0.5%。另外同样,为了更容易得到前述效应, MgO 成分量的上限更优选为 2%,最优选为 1.5%。

[0161] ZnO 成分是为了得到前述效应而可以任选含有的成分。添加时,其量为 0.1% 以上

时,前述效果显著提高而更优选,另外其量为 4% 以下时,低膨胀特性显著提高,可容易得到极低膨胀特性,基础玻璃的耐失透性进一步提高,可抑制耐失透性降低所引起的晶化阶段后的玻璃陶瓷中的析出晶体的粗大化,机械强度提高。为了更容易得到前述效果,ZnO 成分量的下限最优选为 0.2%,另外同样,为了更容易得到前述效果,ZnO 成分量的上限更优选为 2%,最优选为 1.2%。

[0162] CaO、BaO 这两种成分基本上残留于在玻璃中析出的晶体以外的玻璃基体中,对极低膨胀特性和改善熔融性的效果有影响,可以作为晶相与玻璃基体相的相对量的微调成分而任选含有。

[0163] CaO 成分是为了得到前述效果而可以任选含有的成分。其量为 0.3% 以上,可显著得到熔融澄清效果,为 4% 以下时,低膨胀特性显著提高,可容易得到极低膨胀特性。另外,基础玻璃的耐失透性进一步提高,可抑制耐失透性降低所引起的晶化阶段后的微晶玻璃中的析出晶体的粗大化,机械强度提高。为了更容易得到前述效果,CaO 成分量的下限最优选为 0.5%。另外同样,为了更容易得到前述效果,CaO 成分量的上限更优选为 2%,最优选为 1.5%。

[0164] BaO 成分是为了得到前述效果而可以任选含有的成分。其量为 0.3% 以上、4% 以下时,低膨胀特性显著提高,可容易得到极低膨胀特性。另外,基础玻璃的耐失透性进一步提高,可抑制耐失透性降低所引起的晶化阶段后的微晶玻璃中的析出晶体的粗大化,机械强度提高。为了更容易得到前述效果,BaO 成分量的下限最优选为 0.5%。另外同样,为了更容易得到前述效果,BaO 成分量的上限更优选为 2%,最优选为 1.5%。

[0165] As_2O_3 成分、 Sb_2O_3 成分是为了得到均质的制品而作为玻璃熔融时的澄清剂可分别任选添加。并且还起到作为晶核生成剂的效果。在得到该效果的情况下,优选各自的成分量为 0.5% 以上 1.5% 以下的范围。

[0166] 但是,这些成分可能对环境带来不好的影响,因此考虑对环境的影响的情况下,优选不含有这些成分。

[0167] SnO_2 成分和 CeO_2 成分是可以得到与 As_2O_3 成分、 Sb_2O_3 成分同样的高澄清效果的任选的成分。

[0168] 利用这些成分得到高澄清效果时,更优选含有 SnO_2 成分和 / 或 CeO_2 成分,且各成分的含量的下限分别以质量%计优选为 0.05%,最优选为 0.1%。另外,各成分的含量的上限分别以质量%计优选为 5.0%,更优选为 2.0%,最优选为 1.5%。

[0169] 而且,为了得到更高的澄清效果,更优选含有 SnO_2 成分和 CeO_2 成分两种成分。此时,最优选 SnO_2 成分和 CeO_2 成分的各自的含量为前述的范围。

[0170] 氟化物成分、硫酸盐成分、氯化物成分可期待澄清效果,可以任选含有。另外,氟化物成分例如可添加 MgF_2 、 CaF_2 ,硫酸盐成分例如可添加 BaSO_4 ,氯化物成分例如可添加 BaCl_2 等。

[0171] 为了获得由这些成分带来的澄清效果,相对于这些成分以外的换算成氧化物的组成 100 重量份,换算成 F_2 的氟化物成分、换算成 SO_3 的硫酸盐成分、换算成 Cl_2 的氯化物成分的总的添加量的下限更优选为 0.05 重量份,最优选为 0.15 重量份。同样,这些成分的总含量的上限为 5 重量份是足够的,更优选为 2 重量份,最优选为 1.5 重量份。

[0172] 由这些成分得到澄清效果时的这些成分各自的添加量的下限更优选为 0.05 重量

份,最优选为 0.15 重量份。另外同样,为了得到该效果,前述成分各自的添加量的上限优选为 3 重量份,更优选为 2 重量份,最优选为 1.5 重量份。

[0173] 另外, MnO_2 成分、 WO_3 成分、 Ta_2O_5 成分、 Nb_2O_5 成分也可期待澄清效果,可替代氟化物成分、硫酸盐成分、氯化物成分,或者与这些成分一起任选含有。

[0174] 为了得到澄清效果, MnO_2 成分、 WO_3 成分、 Ta_2O_5 成分、 Nb_2O_5 成分的总含量的下限更优选为 0.05%,最优选为 0.2%。同样,这些成分的总含量的上限为 5% 是足够的,更优选为 3%,最优选为 1.5%。

[0175] 获得澄清效果时的这些成分各自的含量的下限更优选为 0.05%,最优选为 0.2%。另外同样,为了得到该效果,前述成分各自的含量的上限优选为 5%,更优选为 2%,最优选为 1.5%。

[0176] 另外,除了上述成分以外,为了特性的微调等,在不损害本发明微晶玻璃的特性的范围内,可分别添加总量为 2% 以下的 1 种和 / 或 2 种以上 SrO 、 B_2O_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 的各成分、以及总量为 2% 以下的 1 种或 2 种以上 CoO 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等着色成分。

[0177] 为了制造滤光器、半导体制造中所使用的光掩模等,在本发明的微晶玻璃上进行各种成膜时,为了防止制膜工序中成为问题的 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 各成分的离子的扩散,优选不含有这些成分。

[0178] 在本发明的微晶玻璃中,要得到极低膨胀特性时,析出具有负的平均线膨胀系数的主晶相,使其与具有正的平均线膨胀系数的玻璃基体相结合,整体实现极低膨胀特性。因此,优选不含有具有正的平均线膨胀系数的晶相、即二硅酸锂、硅酸锂、 α -石英、 α -方石英、 α -磷石英、以 Zn -透锂长石为首的透锂长石、硅灰石、镁橄榄石、透辉石、霞石、斜顽辉石、钙长石、钡长石、钙铝黄长石、长石、硅锌矿、莫来石、刚玉、硅钙石、斜硅钙石以及这些的固溶体等,进而,为了维持良好的机械强度,优选也不含有以 Hf -钨酸盐、 Zr -钨酸盐为首的钨酸盐、以钛酸镁、钛酸钡、钛酸锰为首的钛酸盐、莫来石、三硅酸二钡、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 以及这些的固溶体等。

[0179] 另外,本发明微晶玻璃的热导率、杨氏模量在应对新一代半导体制造装置中的光刻技术时,优选为以下值。因成膜工序、电子射线照射中发热的材料必须快速散热,因此热导率优选为 $1.0 \sim 2.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的范围,更优选下限为 $1.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 / 或上限为 $1.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

[0180] 另外,关于杨氏模量,在被用作精密部件时,对防止轻量化加工、超精密研磨、微细加工中的微小缺陷、以及减少由各种振动等外部因素导致的不良影响是很重要的参数,杨氏模量优选为 $85 \sim 95 \text{ GPa}$ 的范围。进一步优选下限为 90 GPa 和 / 或上限为 94 GPa 。

[0181] 接着,本发明的微晶玻璃通过以下方法制造。首先称量玻璃原料进行调制,利用通常的制造方法,在约 $1450^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 下熔融。将基础玻璃熔解后,通过浇铸到模具中和 / 或热成形等操作,成形为所期望的形状并缓慢冷却。

[0182] 接着,进行用于制成微晶玻璃的热处理。首先,保持在 $650^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 的温度、优选下限为 680°C 和 / 或上限为 720°C 的温度,促进晶核生成。晶核生成后,在 $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 的温度下结晶化。该温度低于 750°C 时,主晶相难以充分生长,高于 850°C 时,基础玻璃软化变形或变得易再熔解,因此不理想。优选以下限为 770°C 和 / 或上限为 790°C 的温度结晶化。

[0183] 进而,前述掩模、光学反射镜、工件台、掩模台、精密品用部件可如下获得:将前述玻璃陶瓷加工成所期望的形状,根据需要进行抛光、研磨、贴膜等加工。

[0184] 接着,对本发明的适宜的实施例进行说明。

[0185] 首先,将氧化物、碳酸盐、氯化物、硫化物、硝酸盐等原料混合,使用通常的熔解装置在约 1450 ~ 1600℃ 的温度下将其熔解、搅拌均质化,然后成形、冷却,得到玻璃成形体。其后,在 650 ~ 750℃ 下将其热处理约 1 ~ 150 小时,生成晶核后,在 750 ~ 850℃ 下进行约 1 ~ 300 小时热处理结晶化,得到微晶玻璃。

[0186] 在表 1 和表 2 中示出关于本发明微晶玻璃的实施例 1 ~ 4 和比较例 1 ~ 3 的原料组成、差热分析中的结晶析出峰温度、结晶析出峰温度宽度、放热峰能量、0 ~ 50℃ 的平均线膨胀系数 (α)、前体玻璃中残留的 OH 分子的量、波长 2.0 μm 附近的透过率的极大值 (T_a)、波长 2.21 μm 附近的透过率的极小值 (T_b)、主晶相、成形后有无发生破碎。另外,各实施例和比较例的组成以质量%表示。关于成形后有无发生破碎,发生破碎时以 $\times$ 表示,不发生破碎时以 $\circ$ 表示。

[0187] 另外,在图 1 中示出利用透射式电子显微镜 (TEM) 观察到的实施例 1 的微细结构。观察是通过离子铣削 (ion milling) 装置 (GATAN 公司生产 PIPS) 将样品薄膜化,通过使用日立制作所生产的透射式电子显微镜 H800 而得到的。另外,本发明并不仅限于以下实施例。

[0188] 表 1

[0189]

组成 (质量%)	实施例			
	1	2	3	4
SiO ₂	55.0	55.0	55.0	55.0
Al ₂ O ₃	24.0	24.0	24.0	24.0
P ₂ O ₅	8.3	8.4	8.35	8.45
Li ₂ O	4.0	4.0	4.0	4.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0
CaO	1.0	1.0	1.0	1.0
BaO	1.0	1.0	1.0	1.0
ZnO	0.5	0.5	0.5	0.5
ZrO ₂	1.7	1.6	1.65	1.55
TiO ₂	2.3	2.3	2.3	2.3
As ₂ O ₃	1.2	1.2	1.2	1.2
合计	100.0	100.0	100.0	100.0
ZrO ₂ +TiO ₂	4.00	3.90	3.95	3.85
OH 分子(ppm)	649	661	647	654
透过率 T _a (%)	91.2	91.3	91.5	91.3
透过率 T _b (%)	80.2	80.1	80.5	80.2
主晶相	β-石英 固溶体	β-石英 固溶体	β-石英 固溶体	β-石英 固溶体
放热峰温度(°C)	983.1	1002.7	972.3	976.0
结晶析出峰温度宽度 (°C)	28.5	38.7	25.3	25.5
放热峰能量(μV/mg)	0.08511	0.05227	0.09790	0.08325
α (0-50°C) (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	0.17	0.25	0.06	0.13
结晶化温度(°C)	780	780	780	780
平均晶体粒径(nm)	60	60	70	70
成形后的破碎 (发生破碎为×)	○	○	○	○

[0190] 表 2

[0191]

组成	比较例		
	1	2	3
SiO ₂	55.0	55.0	55.0
Al ₂ O ₃	24.0	24.0	24.0
P ₂ O ₅	8.0	8.0	8.0
Li ₂ O	4.0	4.0	4.0
MgO	1.0	1.0	1.0
CaO	1.0	1.0	1.0
BaO	1.0	1.0	1.0
ZnO	0.5	0.5	0.5
ZrO ₂	2.0	1.8	1.7
TiO ₂	2.5	2.4	2.4
As ₂ O ₃	1.0	1.3	1.4
合计	100.0	100.0	100.0
ZrO ₂ +TiO ₂	4.50	4.20	4.10
OH 分子(ppm)	807	687	609
透过率 T _a (%)	91.4	91.2	91.5
透过率 T _b (%)	77.9	79.6	81.1
主晶相	β-石英固溶体	β-石英固溶体	β-石英固溶体
放热峰温度(°C)	874.0	924.7	935.2
结晶析出峰温度宽度(°C)	19.6	19.7	21.6
放热峰能量(μV/mg)	0.11082	0.11053	0.10994
α(0-50°C)(10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	-0.02	0.23	0.18
结晶化温度(°C)	780	780	780
平均晶体粒径(nm)	70	70	70
成形后的破碎 (发生破碎为×)	×	×	×

[0192] 平均线膨胀系数使用菲佐干涉式精密膨胀率测定装置测定。测定样品的形状为直径 30mm、长度约 27mm 的圆柱状。测定方法是使该样品的两端与光学平板接触,使得可观察 HeNe 激光产生的干涉条纹,放入可控制温度的炉内。接着改变测定样品的温度,通过观察干涉条纹的变化,测定温度引起的测定样品长度的变化量。在实际测定中,在上升温度、

下降温度两个条件下对测定样品进行测定,将这两个条件的测定样品长度变化量的平均值作为 ΔL 。

[0193] 平均线膨胀系数的计算方法是将平均线膨胀系数设为 α 、测定温度范围设为 ΔT 、样品长度设为 L 时,通过下式求出平均线膨胀系数 α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)。

[0194] $\alpha = (\Delta L/L) / \Delta T$

[0195] 另外,在本说明书中,只要没有特别注释,平均线膨胀系数以 ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) 的单位表示。

[0196] 如表 1 所示,本发明实施例的微晶玻璃,其晶体粒径为 90nm 以下,是微细的。另外,热膨胀特性也是 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的平均线膨胀系数为 $0 \pm 0.3 (10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1})$ 以下。

[0197] 另外,本发明实施例的微晶玻璃,其热导率为 $1.6 \sim 1.8 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,杨氏模量为 $90 \sim 93 \text{GPa}$ 以内。

[0198] 关于玻璃中的 OH 基含量的评价,通过以下方法求出。

[0199] OH 基的含量,可以根据 Lambert-Beer 式,以

[0200] $C = 1/\alpha t \log_{10}(T_a/T_b)$

[0201] 表示。在此, C 为 OH 分子的含量 (ppm), α 为水的摩尔吸光系数 ($8.6 \text{L}/\text{mol} \cdot \text{mm}$), t 为研磨后的玻璃的厚度 (mm), T_a 、 T_b 为各自的波长下的透过率 (%)。

[0202] 透过率是将研磨成厚度 10mm 的晶化热处理前的玻璃作为样品,使用日立制作所生产的 270-30 型红外分光光度计来测定的。此时,将波长 $2.0 \mu\text{m}$ 附近的透过率的极大值设为 T_a ,以及将波长 $2.21 \mu\text{m}$ 附近的透过率的极小值设为 T_b ,求出玻璃中的 OH 分子的含量。该透过率包含表面反射损失部分。实施例中的 OH 残留量都是 700ppm 以下。

[0203] DTA 装置使用 NETZSCH 公司生产的 STA409CD,使用氧化铝坩锅对结晶析出峰温度、结晶析出峰温度宽度、放热峰能量进行测定。

[0204] 本发明的微晶玻璃可有效地用于前述那样的光刻用掩模、光学反射镜、工件台、掩模台等半导体制造装置部件、液晶曝光装置用部件、大型反射镜部件、或标准尺・原器用部件、检查装置等各种精密部件中。另外,本发明的玻璃陶瓷的透明性高,因此可用于滤光器用的基板、光刻用的透射型掩模等要求高透光率的用途中。另外,在所有部件的用途中,利用本发明玻璃陶瓷所具有的机械强度,可有效地实施轻量化加工。

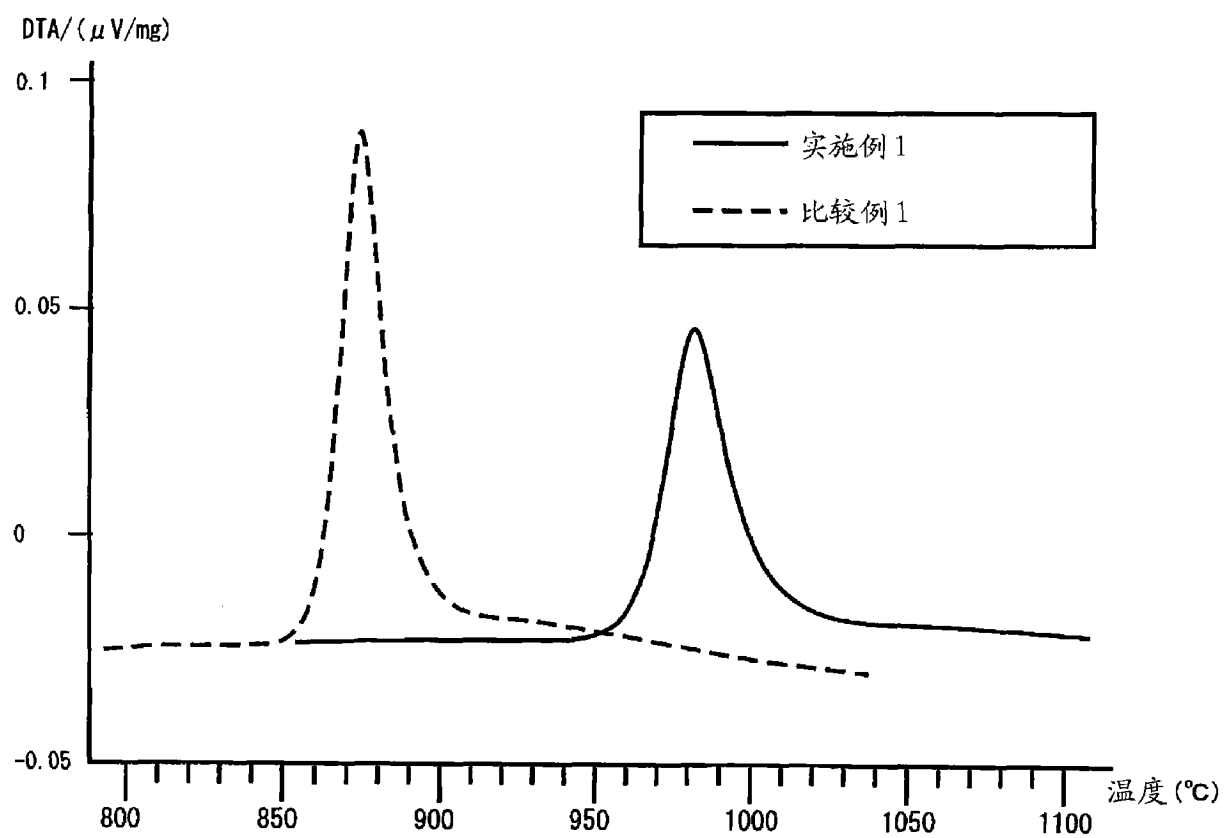


图 1

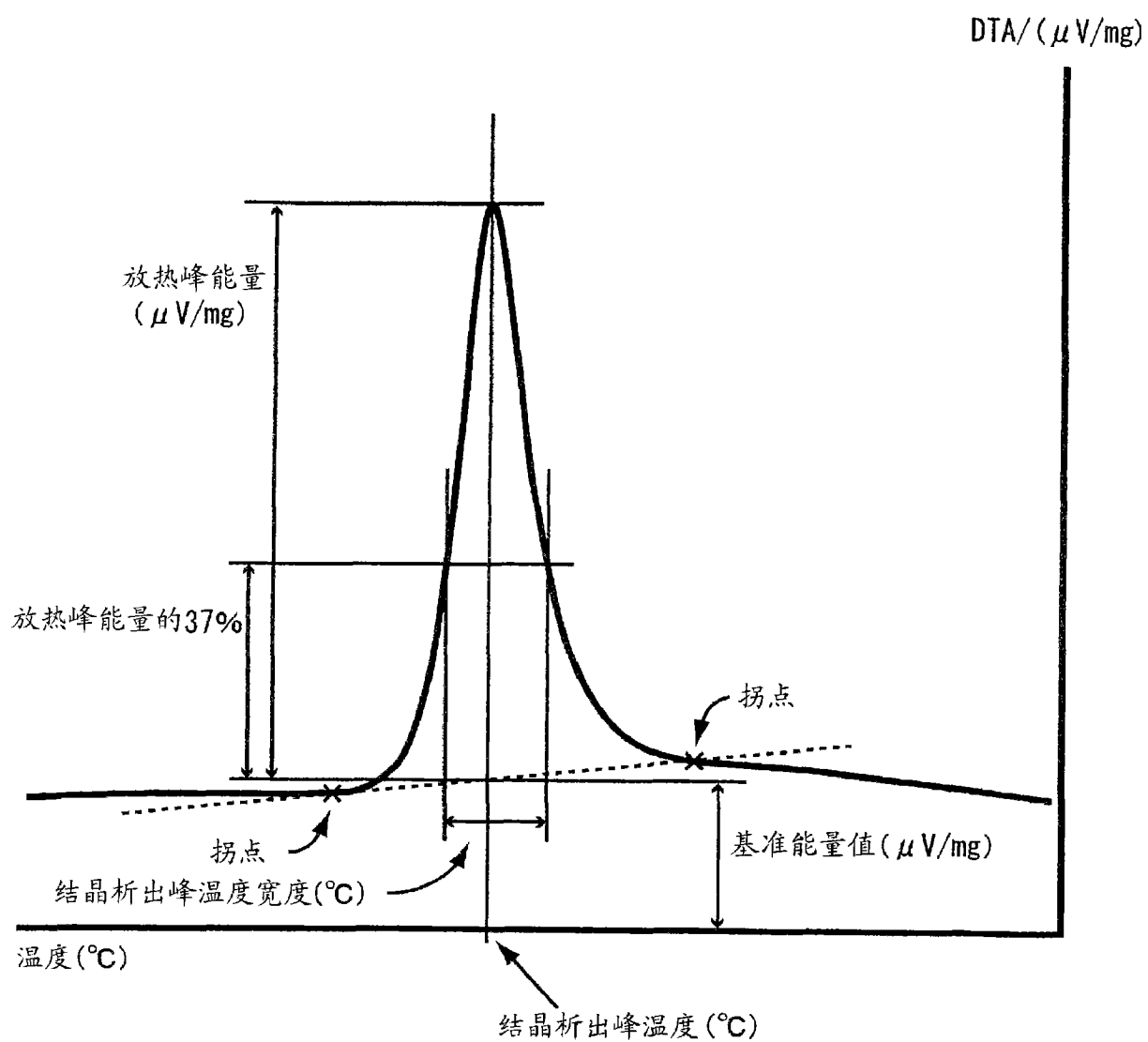


图 2

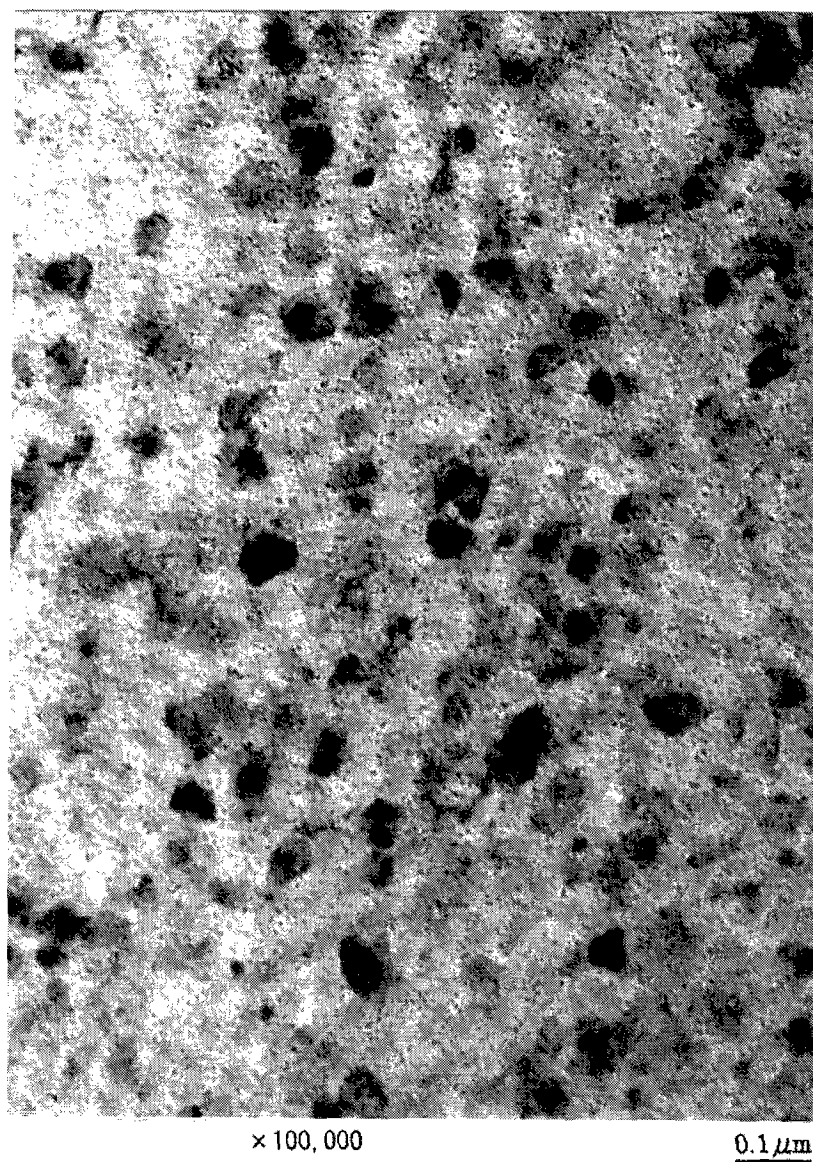


图 3