

(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2013-199420  
(P2013-199420A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO3B 20/00 (2006.01)</b>	CO3B 20/00 F	4G014
<b>CO3C 3/06 (2006.01)</b>	CO3B 20/00 E	4G062
<b>CO3C 3/112 (2006.01)</b>	CO3C 3/06	5F146
<b>HO1L 21/027 (2006.01)</b>	CO3C 3/112	
	HO1L 21/30 531M	
審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-26521 (P2013-26521)  
 (22) 出願日 平成25年2月14日 (2013.2.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-35228 (P2012-35228)  
 (32) 優先日 平成24年2月21日 (2012.2.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
 (74) 代理人 110001092  
 特許業務法人サクラ国際特許事務所  
 (72) 発明者 仁平 敏史  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 小川 朝敬  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 民辻 慎哉  
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

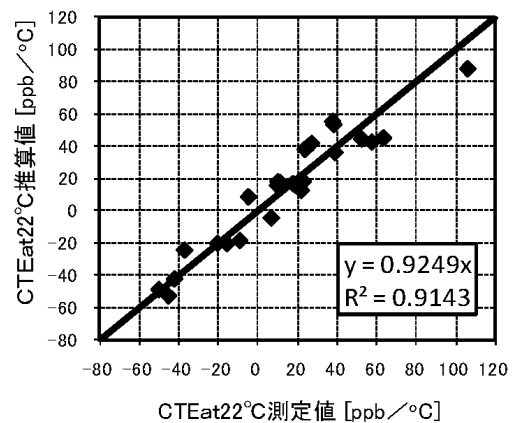
(54) 【発明の名称】 チタニア含有シリカガラス体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 CTE slope を定量的に制御し、COT だけでなく T も十分に制御されたフッ素ドープ TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラス体を製造する。

【解決手段】 (a) 目標とするCOTと T からTiO<sub>2</sub>濃度、F濃度およびTfを設定する工程と、(b) 火炎加水分解により多孔質ガラス体を形成する工程と、(c) 多孔質ガラス体をFドープ処理する工程と、(d) F含有多孔質ガラス体を緻密化処理する工程と、(e1) 緻密体のTiO<sub>2</sub>濃度を測定する工程と、(f) 緻密体のF濃度を測定する工程と、(g) (e1) 工程で測定されたTiO<sub>2</sub>濃度と、(f) 工程で測定されたF濃度を用いてTfを決定する工程と、(h) 緻密体を透明ガラス化する工程と、(i) (g) 工程で決定されたTfになるように透明ガラス体をアニールする工程とを備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素がドーブされたチタニア含有シリカガラス体を製造する方法であって、

( a ) 線熱膨張係数 ( 以下、 C T E という。 ) が  $0 \text{ ppb} / \text{ }^\circ\text{C}$  となる温度 ( 以下、 C O T と示す。 ) の目標値と、 C T E が  $0 \pm 5 \text{ ppb} / \text{ }^\circ\text{C}$  を満たす温度範囲であるゼロ膨張温度範囲 ( 以下、  $T$  と示す。 ) の目標値により決められる、  $15 \sim 60$  の範囲から選ばれる所定の温度  $T_x$  における C T E ( 以下、 C T E a t  $T_x$  と示す。 ) と、前記  $T_x$  における C T E の傾き ( 以下、 C T E s l o p e と示す。 ) になるように、所定の推算式を用いてチタニア濃度、フッ素濃度および仮想温度を設定する工程と、

( b ) シリカ前駆体とチタニア前駆体を含むガラス形成原料を火炎加水分解して得られるガラス微粒子を基材に堆積、成長して、多孔質ガラス体を形成する工程と、

( c ) 前記多孔質ガラス体にフッ素をドーブし、フッ素を含有する多孔質ガラス体を得る工程と、

( d ) 前記フッ素を含有する多孔質ガラス体を緻密化処理して、緻密体を得る工程と、

( e ) 多孔質ガラス体および / または緻密体のチタニア濃度を測定する工程と、さらに任意に仮想温度を再設定する工程を含む工程であり、前記 ( d ) 工程後および / または前記 ( c ) 工程の前に少なくとも 1 回行う工程と、

( f ) 前記緻密体のフッ素濃度を測定する工程と、

( g ) 前記仮想温度を決定する工程であり、前記 1 回または 2 回以上の ( e ) チタニア濃度測定工程のうち最後の測定工程で得られたチタニア濃度の測定値と、前記 ( f ) フッ素濃度測定工程で得られたフッ素濃度の測定値を用い、前記推算式により推算される C O T と  $T$  がいずれも目標値から許容範囲内である場合には、 ( g ) 工程より前で最も近い工程で設定された仮想温度を決定値とし、前記推算式により推算される C O T と  $T$  の少なくとも一方が目標値から許容範囲外である場合には、前記推算式により仮想温度を再設定して再設定値を決定値とする工程と、

( h ) 前記緻密体を透明ガラス化し、透明ガラス体を得る工程と、

( i ) 前記透明ガラス体を、前記 ( g ) 工程で決定された仮想温度になるようにアニールする工程

を備えることを特徴とするチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

【請求項 2】

前記 ( e ) 工程であるチタニア濃度を測定する工程として、前記 ( c ) 工程の前に、前記 ( b ) 工程で得られた多孔質ガラス体のチタニア濃度を測定する工程を有し、かつ、当該多孔質ガラス体について測定されたチタニア濃度を用いて、前記推算式により前記フッ素濃度を再設定した後、この再設定値になるように、前記 ( c ) 工程で前記多孔質ガラス体にフッ素をドーブする工程を有する、請求項 1 に記載のチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

【請求項 3】

前記 ( a ) 工程において、前記チタニア濃度と前記フッ素濃度および前記仮想温度を、下記推算式 ( 1 ) および ( 2 ) を用いて設定する、請求項 1 または 2 に記載のチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

$$C T E a t T_x [ \text{ppb} / \text{ }^\circ\text{C} ] = a [ T i O_2 ] + b [ F ] + c [ T f ] + d \dots \dots \dots ( 1 )$$

$$C T E s l o p e [ \text{ppb} / \text{ }^\circ\text{C}^2 ] = A [ T i O_2 ] + B [ F ] + C [ T f ] + D \dots \dots \dots ( 2 )$$

( 前記推算式 ( 1 ) および ( 2 ) において、  $[ T i O_2 ]$  はチタニア濃度 ( 質量 % )、  $[ F ]$  はフッ素濃度 ( 質量 ppm )、  $[ T f ]$  は仮想温度 (  $^\circ\text{C}$  ) である。また、係数である  $a$ 、  $b$ 、  $c$ 、  $d$ 、  $A$ 、  $B$ 、  $C$  および  $D$  は、前記  $[ T i O_2 ]$ 、前記  $[ F ]$  および前記  $[ T f ]$  が既知のガラス試料の C T E 測定値を用いて、最小二乗法による回帰計算により算出される値である。 )

【請求項 4】

得られるチタニア含有シリカガラス体のチタニア濃度は  $1 \sim 12$  質量 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 5】

得られるチタニア含有シリカガラス体のフッ素濃度は 500 ~ 10000 質量 ppm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

## 【請求項 6】

得られるチタニア含有シリカガラス体の仮想温度は 750 ~ 1000 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のチタニア含有シリカガラス体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、チタニア ( $TiO_2$ ) を含有するシリカ ( $SiO_2$ ) ガラス体 (以下、 $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体と記す。) の製造方法に係り、特に、所望のゼロ熱膨張率クロスオーバー温度と、所望のゼロ膨張温度範囲を有する  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を製造する方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

ULE ガラス (コーニング社 (Corning Incorporated) の登録商標) のような超低膨張  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスは、熱膨張係数 (以下、CTE と示す。) が極めて低いことから、極紫外線リソグラフィ (EUVL) 用の露光装置に用いられる光学部材 (フォトマスクやミラー基材) の材料として選択されている。

また従来から、フッ素をドーブした  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスは、フッ素を含まない  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスに比べて、より広い温度範囲においてゼロ膨張特性を有することが知られており (例えば、特許文献 1 参照。)、EUVL 用露光装置の光学材料としての使用が期待されている。なお、「ゼロ膨張特性」とは、CTE がゼロに極めて近い (例えば、 $0 \pm 5 \text{ ppb} /$  ) ことをいう。

20

## 【0003】

このような低膨張ガラス基材においては、EUVL 用露光装置の使用環境下において十分なゼロ膨張特性を得るために、CTE が  $0 \text{ ppb} /$  となる温度 (クロスオーバー温度: Cross-over Temperature; 以下、COT という) を非常に狭い温度範囲に制御することが求められる。COT は、ガラス生成時に定まるガラスの組成と、その後の熱履歴に影響を受けることが知られており、アニール条件を調整することで COT を制御する方法も開示されている (例えば、特許文献 2 参照)。

30

## 【0004】

また、EUVL 用露光装置の光学材料に求められる特性として、COT の他に、CTE が  $0 \pm 5 \text{ ppb} /$  を満たす温度範囲であるゼロ膨張温度範囲 (以下、 $T$  と示す。) を所定の温度範囲以上にすることがある。そして、この  $T$  についての要求を満たすためには、COT における CTE の傾き (以下、CTE slope と示す。) を所定の値以下にすることが必要であるが、CTE slope を定量的に制御する方法については、特許文献 1 および 2 において提示されていない。

## 【0005】

さらに、特許文献 3 には、所望の COT から外れてしまったガラスインゴットを、再度アニール処理することで COT を調整する方法が提示されているが、この手法では、CTE slope が一義的に決まってしまうため、 $T$  が所望の範囲から外れてしまうおそれがある。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特表 2005 - 104820 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 73961 号公報

【特許文献 3】WO 2011 / 105517

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、COTとともにCTE slopeも定量的に制御し、EUVL用露光装置の光学部材のための材料として、COTだけでなく Tも十分に制御されたフッ素ドーブTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を製造する方法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】

## 【0008】

本発明は、フッ素がドーブされたTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を製造する方法であって、

(a) COTの目標値と、 Tの目標値により決められる、15~60 の範囲から選ばれる所定の温度Tx におけるCTE (CTE at Tx )と前記Tx におけるCTEの傾き (CTE slope) になるように、所定の推算式を用いてチタニア (TiO<sub>2</sub>) 濃度、フッ素濃度および仮想温度を設定する工程と、

(b) シリカ前駆体とチタニア前駆体を含むガラス形成原料を火炎加水分解して得られるガラス微粒子を基材に堆積、成長して、多孔質ガラス体を形成する工程と、

(c) 前記多孔質ガラス体にフッ素をドーブし、フッ素を含有する多孔質ガラス体を得る工程と、

(d) 前記フッ素を含有する多孔質ガラス体を緻密化処理して、緻密体を得る工程と、

(e) 多孔質ガラス体および/または緻密体のチタニア濃度を測定する工程と、さらに任意に仮想温度を再設定する工程を含む工程であり、前記(d)工程後および/または前記(c)工程の前に少なくとも1回行う工程と、

(f) 前記緻密体のフッ素濃度を測定する工程と、

(g) 前記仮想温度を決定する工程であり、前記1回または2回以上の(e)TiO<sub>2</sub>濃度測定工程のうちの最後の測定工程で得られたTiO<sub>2</sub>濃度の測定値と、前記(f)フッ素濃度測定工程で得られたフッ素濃度の測定値を用い、前記推算式により推算されるCOTと Tがいずれも目標値から許容範囲内である場合には、(g)工程より前で最も近い工程で設定された仮想温度を決定値とし、前記推算式により推算されるCOTと Tの少なくとも一方が目標値から許容範囲外である場合には、前記推算式により仮想温度を再設定して再設定値を決定値とする工程と、

(h) 前記緻密体を透明ガラス化し、透明ガラス体を得る工程と、

(i) 前記透明ガラス体を、前記(g)工程で決定された仮想温度になるようにアニールする工程

を備えることを特徴とする。

## 【0009】

本発明のTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体の製造方法において、前記(e)工程であるTiO<sub>2</sub>濃度を測定する工程としては、(c)工程の前に、前記(b)工程で得られた多孔質ガラス体のTiO<sub>2</sub>濃度を測定する工程を有し、かつ、当該多孔質ガラス体について測定されたTiO<sub>2</sub>濃度を用いて、前記推算式により前記フッ素濃度を再設定した後、この再設定値になるように、前記(c)工程で前記多孔質ガラス体にフッ素をドーブすることができる。

## 【0010】

また、前記(a)工程において、前記TiO<sub>2</sub>濃度、前記フッ素濃度および前記仮想温度を、下記推算式(1)および(2)を用いて設定することができる。

$$CTE at Tx [ppb / ] = a[TiO_2] + b[F] + c[Tf] + d \dots \dots \dots (1)$$

$$CTE slope [ppb / ^2] = A[TiO_2] + B[F] + C[Tf] + D \dots \dots \dots (2)$$

(前記推算式(1)および(2)において、[TiO<sub>2</sub>]はTiO<sub>2</sub>濃度(質量%)、[F]はフッ素濃度(質量ppm)、[Tf]は仮想温度( )である。また、係数であるa、b、c、d、A、B、CおよびDは、前記[TiO<sub>2</sub>]、前記[F]および前記[Tf]が既知のガラス試料のCTE測定値を用いて、最小二乗法による回帰計算により算出される値である。)

10

20

30

40

50

## 【0011】

また、得られるチタニア含有シリカガラス体のチタニア濃度は1～12質量%であることが好ましい。また、フッ素濃度は500～10000質量ppmであることが好ましい。さらに、得られるチタニア含有シリカガラス体の仮想温度は750～1000であることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、これまで制御が難しかったCTE slopeを定量的に予測し制御することができるので、EUVL用露光装置の光学材料として好適する、COTおよびTが十分に制御されたフッ素ドーブ（以下、Fドーブと記す。）TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を得ることができる。また、製造条件のばらつきやトラブルなどによりTiO<sub>2</sub>濃度等のガラスの組成に変動が生じる場合においても、COTおよびTを十分に制御されたFドーブTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体を得ることができる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【図1】本発明において、22におけるCTEの測定値と推算式(1a)による推算値との誤差を示すグラフである。

【図2】本発明において、22におけるCTE slopeの測定値と推算式(2a)による推算値との誤差を示すグラフである。

【図3】本発明において、22におけるCTEの測定値と推算式(5)による推算値との誤差を示すグラフである。

20

【図4】本発明において、22におけるCTE slopeの測定値と推算式(6)による推算値との誤差を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明のFドーブTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス体の製造方法は、

(a) COTの目標値とTの目標値により決められるCTE at Txと前記TxにおけるCTE slopeになるように、所定の推算式を用いてTiO<sub>2</sub>濃度、フッ素濃度（以下、F濃度ともいう。）および仮想温度（以下、Tfと示すことがある。）を設定する工程と、

30

(b) SiO<sub>2</sub>前駆体とTiO<sub>2</sub>前駆体を含むガラス形成原料を火炎加水分解して得られるガラス微粒子を基材に堆積、成長して、多孔質ガラス体を形成する工程と、

(c) 前記多孔質ガラス体にFをドーブして（以下、Fドーブ処理と記す。）、F含有多孔質ガラス体を得る工程と、

(d) 前記F含有多孔質ガラス体を緻密化処理して、緻密体を得る工程と、

(e) 前記(d)工程後および/または前記(c)工程の前に少なくとも1回行う工程であり、多孔質ガラス体および/または緻密体のTiO<sub>2</sub>濃度を測定する工程と、

(f) 前記緻密体のF濃度を測定する工程と、

40

(g) 前記Tfを決定する工程であり、前記1回または2回以上の(e)TiO<sub>2</sub>濃度測定工程のうち最後の測定工程で測定されたTiO<sub>2</sub>濃度と、前記(f)F濃度測定工程で測定されたF濃度を用い、前記推算式により推算される、COTとTがいずれも目標値から許容範囲内である場合には、(g)工程より前で最も近い工程で設定されたTfを決定値とし、前記推算式により推算されるCOTとTの少なくとも一方が目標値から許容範囲外である場合には、前記推算式によりTfを再設定して決定値とする工程と、

(h) 前記緻密体を透明ガラス化し、透明ガラス体を得る工程と、

(i) 前記透明ガラス体を、前記(g)工程で決定されたTfになるようにアニールする工程とを備えている。

## 【0015】

50

本発明の製造方法は、(e)工程である $TiO_2$ 濃度を測定する工程を、(c)Fドープ処理工程の前には行わずに(d)緻密化処理の後で行う態様(A)と、(c)Fドープ処理工程の前に $TiO_2$ 濃度測定を行う態様(B)との2つの態様に、分けることができる。なお、(c)Fドープ処理工程の前に $TiO_2$ 濃度を測定する態様(B)では、(d)緻密化処理の後にさらにもう1回 $TiO_2$ 濃度測定を行うこともできる。

【0016】

すなわち、本発明の態様(A)は、

(a)COTの目標値とTの目標値から $TiO_2$ 濃度、F濃度およびTfを設定する工程と、

(b)火炎加水分解により多孔質ガラス体を形成する工程と、

(c)多孔質ガラス体をFドープ処理する工程と、

(d)F含有多孔質ガラス体を緻密化処理する工程と、

(e1)緻密体の $TiO_2$ 濃度を測定する工程と、

(f)緻密体のF濃度を測定する工程と、

(g)(e1)工程で測定された $TiO_2$ 濃度と、(f)工程で測定されたF濃度を用いてTfを決定する工程と、

(h)緻密体を透明ガラス化する工程と、

(i)(g)工程で決定されたTfになるように透明ガラス体をアニールする工程とをこの順で備えている。

【0017】

また、態様(B)は、

(a)COTの目標値とTの目標値から $TiO_2$ 濃度、F濃度およびTfを設定する工程と、

(b)火炎加水分解により多孔質ガラス体を形成する工程と、

(e2)多孔質ガラス体の $TiO_2$ 濃度を測定する工程と、

(e3)測定された $TiO_2$ 濃度を用いて、必要に応じてF濃度および/またはTfを再設定する工程と、

(c)(a)工程で設定された値または(e3)工程で得られた再設定値になるように、多孔質ガラス体をFドープ処理する工程と、

(d)F含有多孔質ガラス体を緻密化処理する工程と、

(e1)緻密体のガラスの $TiO_2$ 濃度を測定する工程と、

(f)緻密体のガラスのF濃度を測定する工程と、

(g)(e1)工程で測定された $TiO_2$ 濃度と、(f)工程で測定されたF濃度を用いてTfを決定する工程と、

(h)緻密体を透明ガラス化する工程と、

(i)(g)工程で決定されたTfになるようにアニールする工程とをこの順で備えている。

なお、態様(B)では、(e1)緻密体の $TiO_2$ 濃度を測定する工程を省略することができる。その場合は、(g)工程におけるTfの決定は、(e2)工程で多孔質ガラス体について測定された $TiO_2$ 濃度と(f)工程で測定されたF濃度から、推算式を用いて行う。

【0018】

本発明の製造方法の態様(A)および態様(B)では、予め(a)工程において、目標とするCOTとTから決められるCTE at Tx およびCTE slopeの値となるように、所定の推算式を用いてガラスの組成( $TiO_2$ 濃度とF濃度)とTfを設定していることを特徴としている。このような設定を行うことで、(b)工程以降のガラスの生成段階では、十分にガラスの組成をコントロールすることができず、目標とするCOTを満足させることができない場合においても、(i)工程でのアニールの熱処理条件を調整することで、Tを十分に目標範囲内に収めたいうでCOTを調整して、目標とするCOTを満足させる $TiO_2$ - $SiO_2$ ガラス体を得ることができる。

## 【0019】

特に、態様(B)では、(c)Fドープ処理工程と(i)アニール工程との2段階の工程で、COTおよびCTEslopeを考慮したガラスの組成(F濃度)およびTfの調整を行うので、F濃度とTfをより確実にコントロールして、COTの目標値およびTの目標値への制御がより良好になされたFドープTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスを得ることができる。

## 【0020】

以下、前記態様(A)および態様(B)の各工程について詳細に説明する。

## 【0021】

<(a)TiO<sub>2</sub>濃度とF濃度およびTfを設定する工程>

10

(a)工程では、目標とするCOTとTから、CTE at Tx とこのTx におけるCTEslopeをそれぞれ決定し、これらの値になるように、以下に示す推算式(1)および(2)を用いてTiO<sub>2</sub>濃度とF濃度およびTfを設定する。

$$CTE at Tx [ppb / ] = a [TiO_2] + b [F] + c [Tf] + d \dots \dots (1)$$

$$CTEslope [ppb / ^2] = A [TiO_2] + B [F] + C [Tf] + D \dots \dots (2)$$

ここで、Tx は15~60 の範囲から選ばれる所定の温度であり、例えば22 とする。また、[TiO<sub>2</sub>]はTiO<sub>2</sub>の濃度(質量%)、[F]はFの濃度(質量ppm)、[Tf]は仮想温度( )である。さらに、推算式(1)における係数であるa、b、c、d、および推算式(2)における係数であるA、B、C、Dは、いずれも、[TiO<sub>2</sub>]、[F]および[Tf]が既知のガラス試料のCTE測定値を用いて、最小二乗法による回帰計算により算出される値である。

20

## 【0022】

CTE at Tx とは、15~60 の範囲から選ばれる所定の温度Tx におけるCTE [ppb / ]であり、Tx におけるCTEslopeとは、同温度Tx におけるCTEの傾き[ppb / ^2]である。本発明において目標とするCOTは20~50 となることが好ましく、その誤差は後述のとおり±5 以内、好ましくは±3 以内である。Tx は、目標とするCOTと近い値であることが好ましいので、15~60 の範囲、好ましくは20~50 の範囲から選択する。

## 【0023】

目標とするCOTとTとから、CTE at Tx とこのTx におけるCTEslope

30

$$COT [ ] = - (CTE at Tx / CTE slope) + Tx \dots \dots (3)$$

$$T [ ] = 10 / CTE slope \dots \dots (4)$$

## 【0024】

設定されるTは、大きければ大きいほど好ましく、目標とするTをT<sub>target</sub>とすると、 $T = T_{target} +$  とした場合の は2 以上が好ましく、4 以上がより好ましく、8 以上が特に好ましい。なお、このように を大きく設定し、Tを目標とするT(T<sub>target</sub>)より大きく設定しておくことで、後述する(e2)多孔質ガラス体のTiO<sub>2</sub>濃度を測定する工程、および(e3)工程であるF濃度を再設定する工程を省略することができる。すなわち、態様(A)では、 を十分に大きく設定することが必須となる。

40

## 【0025】

また、Tを大きく設定するには、CTEslopeは小さくする必要があるが、この観点から、CTEslopeは1.5ppb / ^2以下が好ましく、1.0ppb / ^2以下がより好ましく、0.7ppb / ^2以下が特に好ましい。

## 【0026】

一方、CTEslopeを小さくするには、TiO<sub>2</sub>濃度およびF濃度は高く、またTfは低い値である必要がある。TiO<sub>2</sub>濃度は、1質量%未満であると室温付近でゼロ膨張にならないおそれがあり、12質量%を超えるとCTEが負になる可能性がある。そのため、TiO<sub>2</sub>濃度の設定値は1~12質量%が好ましく、3~10質量%がより好まし

50

く、5～8質量%が特に好ましい。

【0027】

F濃度は高いほどフッ素の導入に時間がかかる。また、Tfを低い温度に調整するには、長時間の熱処理が必要となってくる。これらの観点から、F濃度およびTfの各設定値は、製造上無理のない値とすることが必要であり、F濃度の設定値は500～10000質量ppmであることが好ましく、Tfの設定値は750～1000であることが好ましい。

【0028】

前記推算式(1)および(2)における係数であるa、b、c、d、A、B、CおよびDは、TiO<sub>2</sub>濃度、F濃度およびTfが既知の試料のCTE at Tx (例えば、CTE at 22)とCTE slopeの測定値を用いて、最小二乗法による回帰計算を行うことで算出される。なお、試料数が増えるにしたがって、推算式(1)および(2)における係数a、b、c、d、A、B、CおよびDの値は更新され、より精度の高い推算式となるが、試料数が20以上であれば、本発明の製造方法に十分に使用可能な精度の高い推算式を得ることができる。

10

【0029】

CTE at Tx およびCTE slopeを推算する回帰式として、前記式(1)および(2)の他に、TiO<sub>2</sub>濃度、F濃度およびTfから構成される2次式を用いてもよい。この式は、各項目(TiO<sub>2</sub>濃度、F濃度およびTf)の掛け合わせの項を含むものであり、各項目の相互作用を加味した式となっている。そのため、測定値との誤差のより少ない推算式となっており、予測精度の高い推算式として好ましく使用できる。

20

【0030】

前記した各項目の相互作用を加味した2次式を以下に示す。

$$\begin{aligned} & \text{CTE at Tx} \quad [ \text{ppb} / \quad ] \\ & = a [ \text{TiO}_2 ] + b [ F ] + c [ \text{Tf} ] + d [ \text{TiO}_2 ] [ \text{TiO}_2 ] + e [ F ] [ F ] + f [ \text{Tf} ] \\ & [ \text{Tf} ] + g [ \text{TiO}_2 ] [ F ] + h [ F ] [ \text{Tf} ] + i [ \text{Tf} ] [ \text{TiO}_2 ] + j \quad \dots \dots \dots (5) \\ & \text{CTE slope} [ \text{ppb} / \quad ^2 ] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = A [ \text{TiO}_2 ] + B [ F ] + C [ \text{Tf} ] + D [ \text{TiO}_2 ] [ \text{TiO}_2 ] + E [ F ] [ F ] + F' [ \text{Tf} ] \\ & [ \text{Tf} ] + G [ \text{TiO}_2 ] [ F ] + H [ F ] [ \text{Tf} ] + I [ \text{Tf} ] [ \text{TiO}_2 ] + J \quad \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここで、推算式(5)における係数a～j、および推算式(6)におけるA～E、F'、G～Jは、いずれも、[TiO<sub>2</sub>]、[F]および[Tf]が既知のガラス試料のCTE測定値を用いて、最小二乗法による回帰計算により算出される値である。

30

【0031】

<(b)多孔質ガラス体を形成する工程>

(b)工程では、スート法により、SiO<sub>2</sub>前駆体とTiO<sub>2</sub>前駆体を含むガラス形成原料を酸水素火炎に供給し、この酸水素火炎中でSiO<sub>2</sub>前駆体とTiO<sub>2</sub>前駆体を加水分解(火炎加水分解)反応させて、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス微粒子(スート)を生成する。そして、得られるガラス微粒子を基材に堆積、成長させて、多孔質ガラス体を形成する。スート法には、多孔質ガラス体の作り方により、MCVD法、OVD法、VAD法等がある。

40

【0032】

火炎加水分解では、ガラス形成原料であるSiO<sub>2</sub>前駆体とTiO<sub>2</sub>前駆体をいずれも蒸気形態に転化(ガス化)し、これらを混合して酸水素火炎に供給し、この火炎中で加水分解してTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス微粒子(スート)を形成する。

【0033】

ガス化したSiO<sub>2</sub>前駆体とTiO<sub>2</sub>前駆体を均一に供給するために、バーナーに供給する前にガスの攪拌機構を設けることが好ましい。攪拌機構としては、スタティックミキサーやフィルター等の部品でガスを細分化して合流させる機構と、大きな空間にガスを導入することで、細かい変動をならして供給する機構の2種類が考えられる。本発明では、上記攪拌機構のうちの少なくとも1つを用いることが好ましく、両方を用いることがより

50

好ましい。また、前記攪拌部品としても、スタティックミキサーとフィルターの両方を用いることが好ましい。

【0034】

次いで、所定の速度で回転する種棒を基材として用い、この基材に、前記火炎加水分解で生成する $TiO_2 - SiO_2$ ガラス微粒子を堆積、成長させて、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を形成する。

【0035】

ガラス形成原料は、ガス化が可能な原料であれば特に限定されない。 $SiO_2$ 前駆体としては、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiH_3Cl$ 等の塩化物、 $SiF_4$ 、 $SiHF_3$ 、 $SiH_2F_2$ 等のフッ化物、 $SiBr_4$ 、 $SiHBr_3$ 等の臭化物、 $SiI_4$ 等のヨウ化物のようなハロゲン化ケイ素化合物、または式： $R_nSi(OR)_{4-n}$ （ここで、Rは炭素数1～4のアルキル基、nは0～3の整数である。）で表されるアルコキシシランが挙げられる。また、 $TiO_2$ 前駆体としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 等のハロゲン化チタン化合物、または式： $R_nTi(OR)_{4-n}$ （ここで、Rは炭素数1～4のアルキル基、nは0～3の整数である。）で示されるアルコキシチタンが挙げられる。 $SiO_2$ 前駆体および $TiO_2$ 前駆体として、シリコンチタンダブルアルコキシドのような、SiとTiの化合物を使用することもできる。

基材としては、石英ガラス製の種棒を使用することができる。また、棒状に限らず板状の基材を使用してもよい。

【0036】

多重管バーナーを用いてスート法により多孔質ガラス体を形成する場合、ガラス形成原料と、酸水素火炎を形成するための燃焼ガスが、それぞれ多重管バーナーから供給される。

【0037】

< $TiO_2 - SiO_2$ 多孔質ガラス体の仮焼工程>

こうして形成された多孔質ガラス体は、(b)工程の後仮焼することが好ましい。(b)工程で得られた多孔質ガラス体は比較的脆いため、これを仮焼することで多孔質ガラス体の嵩密度を増大させることができる。この仮焼は、大気雰囲気下、1100～1350の温度で3～7時間焼成することにより行われる。雰囲気は、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気でもよい。

【0038】

多孔質ガラス体を構成する粒子( $TiO_2 - SiO_2$ ガラス微粒子)の表面には、ケイ素原子に結合した水酸基( $Si-OH$ )が存在していると考えられる。嵩密度が大きいほど、粒子の比表面積が小さくなり、相対的に多孔質ガラス体に存在する $Si-OH$ の量が少なくなる。すなわち、多孔質ガラス体の嵩密度が大きいほど、該多孔質ガラス体に存在する $Si-OH$ の量が少なくなり、Fドープの際の反応で生成するHFの量が少なくなると考えられる。そのため、後述する理由により、(d)緻密化処理工程でのガラス体からのフッ素の脱離を抑制できると考えられる。

【0039】

仮焼温度は、1100以上が好ましく、1150以上がより好ましい。仮焼温度が低すぎると、粒子の焼結が進行せず、嵩密度が増大しないおそれがある。仮焼温度は、1350以下が好ましく、1300以下がより好ましい。仮焼温度が高すぎると、粒子の焼結が進行しすぎて閉気孔が存在してしまうため、(c)Fドープ処理工程で多孔質ガラス体にフッ素を導入した際にF濃度にバラツキが生じる、(h)透明ガラス化工程で透明ガラス化した後に泡が残ってしまう、 $Si-OH$ の量が極端に少なくなりフッ素単体( $F_2$ )との反応が遅くなる、等の問題が生ずるおそれがある。

【0040】

仮焼後の多孔質ガラス体の嵩密度は、 $0.1 g/cm^3$ 以上が好ましく、 $0.2 g/cm^3$ 以上がより好ましく、 $0.25 g/cm^3$ 以上がさらに好ましく、 $0.3 g/cm^3$ 以上が特に好ましい。嵩密度が低すぎると、粒子の比表面積が大きくなり、 $Si-OH$ の

10

20

30

40

50

量が増加することから、(d)緻密化処理工程でフッ素の脱離を抑制できず、透明ガラス体のF濃度を500ppm以上とすることが困難となるおそれがある。また、仮焼後の多孔質ガラス体の嵩密度は、 $1.5\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $1.3\text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましく、 $1.0\text{ g/cm}^3$ 以下が特に好ましい。嵩密度が高すぎると、閉気孔が存在するため、(c)Fドープ処理工程で多孔質ガラス体にフッ素を導入した際にF濃度にバラツキが生じる、(h)透明ガラス化工程で透明ガラス化した後に泡が残ってしまう、等の問題が生ずるおそれがある。

#### 【0041】

<(e2)多孔質ガラス体における $\text{TiO}_2$ 濃度の測定工程>

この(e2)工程および後述する(e3)F濃度および/またはTfの再設定工程は、態様(B)においてのみ行い、態様(A)では省略される。すなわち、態様(A)では、(a)工程においてTを目標とする $T(T_{\text{target}})$ より十分に大きい値に設定しているので、(e2)多孔質ガラス体における $\text{TiO}_2$ 濃度の測定工程および(e3)F濃度および/またはTfの再設定工程を省略することができる。

10

#### 【0042】

(e2)工程では、(b)工程で得られた多孔質ガラス体の $\text{TiO}_2$ 濃度を、以下に示すようにして測定する。

すなわち、(b)工程で合成された多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスの粉末を所定量サンプリングし、アルミニウム製の治具を用いてペレット化したものに対して、蛍光X線分析を行う。そして、この分析結果と、 $\text{TiO}_2$ 濃度が既知のサンプルについての蛍光X線分析の結果から、FP(ファンダメンタルパラメータ)法を用いて $\text{TiO}_2$ 濃度を算出する。ペレット作成の際、必要であればセルロース等を混合してもよいが、その場合は、蛍光X線測定の前に、セルロースで所定量希釈した標準サンプルによる検量線を作成しておく必要がある。

20

#### 【0043】

<(e3)必要に応じてF濃度および/またはTfを再設定する工程>

(e3)工程では、(e2)工程で測定された $\text{TiO}_2$ 濃度をもとに、前記した推算式を用いて、目標とするCOTおよびTが得られるCTE<sub>atT</sub>xおよびCTE<sub>slope</sub>となるように、必要に応じてF濃度を再設定する。なおこのとき、F濃度の再設定とともに、Tfも再設定してもよい。一方、(e2)工程で測定された $\text{TiO}_2$ 濃度と(a)工程で設定された $\text{TiO}_2$ 濃度との差が、許容できる範囲内であれば、(e3)工程においてF濃度を再設定する必要はなく、(a)工程において設定されたF濃度を設定値としてよい。また前記したように、(a)工程においてTを目標とする $T_{\text{target}}$ より十分に大きい値に設定している場合には、前記(e2)工程を省略することができるが、そのように前記(e2)工程を行わない態様(A)では、(e3)F濃度の再設定工程も行わない。なお、本明細書において、「許容できる範囲」とは、測定された $\text{TiO}_2$ 濃度、F濃度およびTfを用いて前記した推算式からCOTおよびTを算出した際に、得られたCOTと目標とするCOTとの誤差(COT)が所望の値以下であり、かつ得られたTが目標とする $T_{\text{target}}$ を下回らない値であることをいう。ちなみにCOTは、好ましくは $\pm 5$ 以内、より好ましくは $\pm 3$ 以内である。

30

40

#### 【0044】

<(c)多孔質ガラス体のFドープ処理工程>

(c)工程では、(a)工程で設定したF濃度または(e3)工程で再設定したF濃度に基づき、(b)工程で得られた多孔質ガラス体にFドープ処理を行い、F含有多孔質ガラス体を得る。Fドープ処理は、多孔質ガラス体を、フッ素含有雰囲気で満たされた反応槽内に所定温度で所定時間保持して行う。

#### 【0045】

フッ素含有雰囲気としては、フッ素( $\text{F}_2$ )ガス雰囲気および含フッ素ガス(例えば、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{F}_2$ 等)雰囲気が挙げられる。より低温で効率よくフッ素をドープする観点から、フッ素( $\text{F}_2$ )ガス雰囲気を用い

50

ることが好ましい。以下、フッ素ガスを用いた場合のフッ素ドーブ方法について、説明する。

【0046】

反応に使用されるフッ素( $F_2$ )ガスは、反応の制御のしやすさおよび経済的な観点から、フッ素( $F_2$ )単体を不活性ガスで希釈した混合ガス(以下、フッ素混合ガスとも示す。)として使用することが好ましく、特に、フッ素単体を窒素ガスで希釈した混合ガスとして使用することが好ましい。使用される不活性ガスは、ガス中に水分が含まれると、混合ガスとして使用の際にフッ素単体と反応してフッ化水素を生成する可能性があり、注意が必要である。この観点から、不活性ガスの露点は $-10$ 以下であることが好ましく、 $-40$ 以下がより好ましく、 $-60$ 以下が特に好ましい。

10

【0047】

なお、フッ素単体を窒素ガスで希釈した混合ガスとして使用する場合、反応の制御のしやすさおよび経済的な観点から、フッ素単体の濃度は $100$ モルppm $\sim 50$ モル%であることが好ましく、 $1000$ モルppm $\sim 20$ モル%であることがより好ましい。フッ素単体の濃度が $100$ モルppm未満であると、多孔質ガラス体にフッ素を導入する速度が遅くなり、処理時間が著しく長くなるおそれがある。一方、 $50$ モル%を超えると、多孔質ガラス体にフッ素を導入する速度が速くなりすぎて、反応の制御が困難になるおそれがある。

【0048】

反応槽としては、内壁および内部設備をフッ素単体に対し耐食性を有する材料で構成したものが好ましい。また、前記材料としては、(c)工程においてガス状の不純物を発生しない、またはガス状の物質を発生させても不純物とならない材料が好ましい。 $TiO_2$ - $SiO_2$ ガラスに不純物が混入すると、光学特性(ヘイズ等)や物理特性(熱膨張係数等)が悪化するおそれがある。

20

【0049】

反応槽の内壁および内部設備として好適な材料としては、金属類(ニッケル、銅、鉄等)、合金類(ステンレス(SUS316)、モネル、インコネル、ハステロイ等)、ガラス類(合成石英ガラス、ソーダライムガラス等)、ハロゲン化金属(フッ化カルシウム、フッ化ニッケル等)、ペルハロゲン化樹脂(ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(以下、PFAと記す。))、ポリクロロトリフルオロエチレン等)等が挙げられる。また、フッ素単体に対する耐食性を向上させるために、反応槽の内壁および内部設備の表面に、フッ化物または酸化物の不動態化被覆層を形成するのが好ましい。フッ化物の不動態化被覆層を形成するのがより好ましい。フッ素単体含有雰囲気(霧)に該表面を曝露させることで、該表面を不動態化させることができる。

30

【0050】

(c)工程において、多孔質ガラス体をフッ素混合ガスで満たされた反応槽内に保持する際に、反応場で生成したHFを連続的もしくは断続的に除去することが好ましい。HFを除去する方法としては、固体金属フッ素物を反応槽内に保持することで、HFを固体金属フッ化物に吸着させる方法や、断続的または連続的にフッ素混合ガスもしくは不活性ガスを流通させる方法が例示できる。使用する金属フッ素化物は特に限定されないが、アルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物、およびこれらの混合物からなる群より選ばれるものが好ましく、その中でもフッ化ナトリウムが特に好ましい。

40

【0051】

(c)工程において、反応槽内の温度の制限は特にない。ただし、固体金属フッ化物によりHFを吸着させる必要がある場合は、反応槽内の温度が低いほど吸着能が向上する。この観点から、反応槽内の温度は $200$ 以下であることが好ましく、 $150$ 以下であることがより好ましく、 $100$ 以下であることがさらに好ましい。一方で、温度が高いほど、多孔質ガラス体へのフッ素の拡散が進行しやすく、フッ素の導入反応時間が短縮されるので好ましい。この観点から、反応槽内の温度は $-50$ 以上が好ましく、 $0$ 以上

50

がより好ましく、20 以上がさらに好ましい。

【0052】

(c) 工程において、反応槽内の圧力の制限は特にはない。ただし、安全性の観点から、反応槽内の圧力は低いほど好ましく、ゲージ圧で1 MPa 以下が好ましく、0.6 MPa 以下がより好ましく、0.3 MPa 以下が特に好ましい。

一方で、反応槽内が減圧になると、反応槽内に外気が吸引される可能性がある。外気に含まれる水分や揮発性有機物等はフッ素ガス(フッ素単体)と反応してHFを生成するため、外気の吸引は避ける方が好ましい。この観点から、反応槽内の圧力はゲージ圧で0 MPa 以上が好ましい。

【0053】

さらに、多孔質ガラス体に均一に短時間でフッ素をドーブできることから、多孔質ガラス体が配置された反応槽内を減圧下において脱気処理をした後、フッ素ガスまたは前記フッ素混合ガスを所定の圧力になるまで導入することが好ましい。脱気の圧力は、好ましくは13000 Pa 以下、特に好ましくは1300 Pa 以下である。また、脱気処理とフッ素導入からなる処理を複数回繰り返してもよい。

【0054】

(c) 工程の反応槽内において、多孔質ガラス体をフッ素単体に接触させる時間は、1分~1週間が好ましく、10分~2日間がより好ましく、1時間~6時間が特に好ましい。多孔質ガラス体とフッ素単体との接触を複数回にわたって行う場合は、その合計の時間がこの範囲内であることが好ましい。

【0055】

なお、多孔質ガラス体が配置された反応槽内を減圧下において脱気処理を行うことにより、該反応槽内に存在する水分や揮発性有機物を除去することができる。これにより、フッ素ガスとこれら水分や揮発性有機物が反応してHFが生成することを防止できる。その観点から、脱気処理を効率的に行うために加熱することが好ましい。加熱温度は50 ~ 300 が好ましく、50 ~ 200 がより好ましく、50 ~ 150 が特に好ましい。

【0056】

このように構成される(c) 工程においては、反応槽内のフッ素単体の濃度、反応槽内に導入するフッ素単体の総量、反応槽内の温度および圧力、多孔質ガラス体をフッ素単体に接触させる時間等をコントロールすることで、多孔質ガラス体へのFドーブ量を調整することができる。

【0057】

<(d) F含有多孔質ガラス体の緻密化処理工程>

(d) 工程では、(c) 工程で得られたF含有(Fドーブ)多孔質ガラス体を、減圧下またはヘリウム雰囲気中で緻密化温度まで昇温し、FドーブTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス緻密体を得る。

【0058】

緻密化温度は、1250~1550 が好ましく、1300 以上1500 以下が特に好ましい。なお、本明細書において「緻密化温度」とは、光学顕微鏡で空隙が確認できなくなるまで多孔質ガラス体を緻密化できる温度をいう。多孔質ガラス体を緻密化してなる緻密体においては、空隙は存在しないが、微結晶が存在するため、光の散乱により白色を呈する。

【0059】

なお、(c) Fドーブ処理工程と(d) 緻密化処理工程との間において、Fドーブ多孔質ガラス体を、大気圧未満の圧力下において、不活性雰囲気中で所定温度で所定時間保持する前処理を行うことが好ましい、これにより、Fドーブ多孔質ガラス体中に存在する未反応のフッ素ガスやHFを効率よく除去することができ、(d) 緻密化処理工程におけるフッ素の脱離を抑制することができる。前処理温度は、(c) 工程でフッ素をドーブした時の処理温度以上であり、かつ400 未満であることが好ましい。また、前処理時間は

10

20

30

40

50

30分以上1日以下であることが好ましい。

【0060】

<(e1)緻密体のTiO<sub>2</sub>濃度測定工程および(f)F濃度測定工程>

(e1)工程では、(d)緻密化処理工程で得られたFドープTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス緻密体のTiO<sub>2</sub>濃度を測定する。また、(f)工程では、(d)緻密化処理工程で得られたFドープTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス緻密体のF濃度を測定する。なお、態様(B)では、この(e1)TiO<sub>2</sub>濃度測定工程を省略することも可能である。

(e1)工程におけるTiO<sub>2</sub>濃度の測定、および(f)工程におけるF濃度の測定は、以下に示すようにして行うことができる。

すなわち、(d)工程で得られた例えば直径130mmの円柱状の緻密体を、任意の2箇所で軸に直交するように切断し、厚さ10mmの円盤状のスライス体を作成する。このスライス体において、切断面の任意の直径と円周との2つの交点から、約6mm中心方向に移動させた2点を、それぞれ点A、点Bとする。点A、点Bを通り直径に対して直交する面(それぞれ面A、面Bとする。)で切断して、外周部を除去する。こうして外周部が除去されたスライス体を、直線ABを中央線として左右にそれぞれ15mmの距離にある直線ABと平行な面でスライスし、長さ約118mm、幅30mm、厚さ10mmの直方体状のスライス体を得る。このスライス体を、面Aから面Bに向かって30mmの間隔で面AおよびBに平行な面でスライスし、30mm角で厚さが10mmのガラス片を得る。こうして得られたガラス片に対して、蛍光X線分析を行い、その分析結果と、TiO<sub>2</sub>濃度およびF濃度が既知のサンプルについての蛍光X線分析の結果から、FP(ファンダメンタルパラメータ)法を用いてTiO<sub>2</sub>濃度およびF濃度を算出する。

10

20

【0061】

<(g)Tfを決定する工程>

(g)工程では、(e1)工程で測定されたTiO<sub>2</sub>濃度と(f)工程で測定されたF濃度をもとに、前記した推算式(1)および(2)を用いて、目標とするCOTおよびTが得られるCTE at Tx およびCTE slopeとなるTfを決定する。

【0062】

態様(A)において、(e1)工程で測定されたTiO<sub>2</sub>濃度と(f)工程で測定されたF濃度をもとに、前記した推算式(1)および(2)を用いて推算されるCTE at Tx およびCTE slopeから前記式(3)および(4)を用いて算出されるCOTおよびTが、目標値から許容できる範囲内であればTfを再設定する必要はなく、(a)工程でのTfの設定値を決定値とする。

30

【0063】

態様(B)においては、TiO<sub>2</sub>濃度測定工程のうちの最後に測定を行う工程(例えば(e1)工程。(e1)工程を行わない場合は(e2)工程。)で測定されたTiO<sub>2</sub>濃度と(f)工程で測定されたF濃度をもとに、前記した推算式(1)および(2)を用いて推算されるCTE at Tx およびCTE slopeから算出されるCOTおよびTが、目標値から許容できる範囲内であれば、(a)工程でのTfの設定値、または、(e3)工程でTfを再設定した場合はその値を、決定値とする。

また、COTとTの少なくとも一方が目標値から許容範囲外である場合には、前記推算式によりTfを再設定して、再設定値を決定値とする。

40

【0064】

<(h)緻密体の透明ガラス化工程>

(h)工程では、(d)工程で得られたFドープTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラス緻密体を、透明ガラス化温度まで昇温し、Fドープ透明ガラス体を得る。透明ガラス化温度は、1350~1800が好ましく、1500以上がより好ましく、1550以上がさらに好ましい。そして、1600以上1700以下が最も好ましい。なお、本明細書において「透明ガラス化温度」とは、光学顕微鏡で結晶が確認できなくなり、透明なガラスが得られる温度をいう。

【0065】

50

透明ガラス化の雰囲気としては、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガス100%の雰囲気、または前記不活性ガスを主成分とする雰囲気であることが好ましい。圧力については、減圧または常圧であればよい。減圧の場合は $1 \times 10^4$  Pa以下が好ましい。

#### 【0066】

##### < 成形工程 >

次いで、必要であれば、(h)工程で得られたFドープ透明ガラス体を、軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形する。成形温度としては、1500~1800 が好ましい。1500 未満では、 $TiO_2 - SiO_2$  ガラスの粘度が高いため、実質的に自重変形が行われず、また $SiO_2$ の結晶相であるクリストパライトの成長または $TiO_2$ の結晶相であるルチルもしくはアナターゼの成長が起こり、いわゆる失透が生じる。1800 以上では、 $SiO_2$ の昇華が無視できなくなる。なお、前記した(h)透明ガラス化工程とこの成形工程とは、連続的に行うことができるが、同時に行うこともできる。

10

#### 【0067】

##### < (i) 透明ガラス体のアニール工程 >

(i)工程では、(g)工程で決定された $T_f$ にするために、(h)工程で得られたFドープ透明ガラス体に対してアニールを行う。

#### 【0068】

(g)工程で決定された仮想温度を $T_{f1}$ として、 $T_{f1}$ が1000 以下の場合には、1000 以上の温度まで加熱した後、1000 まで10 /hr以下の速度で冷却し、1000 で3時間以上保持した後、5 /hr以下の速度で $T_{f1}$ まで冷却し、 $T_{f1}$ で70時間以上保持し、その後室温まで冷却することで、仮想温度が $T_{f1}$ のガラス体を得ることができる。なお、 $T_{f1}$ が950 未満の場合には、50 ごとに70時間以上保持する工程を行うことが好ましい。例えば、 $T_{f1}$ が880 の場合は、950 まで5 /hr以下の速度で冷却後、一旦950 で70時間以上保持し、その後900 まで5 /hr以下の速度で冷却し、さらに900 で70時間以上保持する。次いで、 $T_{f1}$ である880 まで5 /hr以下で冷却し、880 で70時間以上保持した後室温まで冷却することで、仮想温度880 のガラス体を得ることができる。さらに、 $T_{f1} < 800$  の場合には、保持時間を100時間以上とることが好ましい。

20

#### 【0069】

アニール処理の雰囲気は、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガス100%の雰囲気、これらの不活性ガスを主成分とする雰囲気、または空気雰囲気とし、圧力は減圧または常圧が好ましい。

30

#### 【0070】

##### < $T_f$ の測定方法 >

(i)工程で得られた成形ガラス体の仮想温度( $T_f$ )は、例えば下記の手順で測定できる。すなわち、円柱状の成形ガラス体の中心部分の2箇所、外周部分の2箇所、中心部分と外周部分との中間部分の2箇所、合計6箇所からそれぞれ大きさ20mm角で厚さ2mmのガラス片を採取し、鏡面研磨を実施する。

#### 【0071】

次いで、鏡面研磨されたガラス片の赤外吸収スペクトルを、赤外分光計(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、装置名:Magna760)を用いて測定する。このとき、データ間隔は約 $4.0 \text{ cm}^{-1}$ にし、吸収スペクトルは、256回スキャンさせた平均値とする。得られた赤外吸収スペクトルにおいて、約 $2260 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるピークが、合成石英ガラスの $Si-O-Si$ 結合による伸縮振動の倍音に起因する。このピーク位置を用いて、 $T_f$ が既知で同組成のガラスによって検量線を作成し、作成された検量線を用いてサンプル(ガラス片)の $T_f$ を求める。それぞれのサンプルについて $T_f$ を3点測定し、3点の $T_f$ を平均して中心部分、中間部分、外周部分それぞれの平均 $T_f$ を算出することで、成形ガラス体の各部の $T_f$ を求めることができる。また、これらをさらに平均することで、成形ガラス体全体における $T_f$ を求めることができる。

40

#### 【実施例】

50

【0072】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。例1、2は実施例であり、例3、4は参考例である。

【0073】

<CTEat22 およびCTEslope 推算式の導出>

TiO<sub>2</sub> 濃度およびF濃度がそれぞれ所定の範囲(TiO<sub>2</sub> 濃度: 5.5質量%~7.5質量%、F濃度: 0質量ppm~8500質量ppm)にあり、かつ790~1040のTfを有する、濃度およびTfが既知の20個のサンプルを用いて、CTEat22 および22におけるCTEslopeの測定を行った。なお、CTEの測定では、成形ガラス体から厚さ100mmの比較的大きなガラス片を切り出し、その長手方向の熱膨張を、ユニオプト社製のレーザーヘテロダイン干渉式熱膨張計CTE-01を用いて精密測定した。

10

【0074】

次いで、得られた測定値と各濃度(TiO<sub>2</sub> 濃度およびF濃度)およびTfから最小二乗法による回帰計算を行うことで、前記した推算式(1)および(2)の係数を算出し、以下に示すCTEat22 およびCTEslopeを示す推算式(1a)および(2a)を得た。図1および図2は、推算式(1a)および(2a)の測定値と推算値との誤差を、グラフ化したものである。

CTEat22 [ppb/ ] = -68.90[TiO<sub>2</sub>]-6.600 × 10<sup>-3</sup>[F]-0.3523[Tf]+800.8 ..... (1a)

CTEslope[ppb/ <sup>2</sup>] = 8.786 × 10<sup>-2</sup>[TiO<sub>2</sub>]-5.016 × 10<sup>-5</sup>[F]+5.496 × 10<sup>-3</sup>[Tf]-3.801 (2a)

20

【0075】

なお、前記推算式(5)および(6)についても、前記と同様に、TiO<sub>2</sub> 濃度、F濃度およびTfが既知のサンプルを用いて、CTEat22 およびCTEslopeの測定を行い、得られた測定値とTiO<sub>2</sub> 濃度、F濃度およびTfから最小二乗法による回帰計算を行うことで、係数を算出することができる。図3および図4は、推算式(5)および(6)の測定値と推算値との誤差をグラフ化したものである。図3および図4のグラフでは、推算式(5)および(6)の測定値と推算値との誤差が小さいことがわかる。

【0076】

[例1]

30

<(a) TiO<sub>2</sub> 濃度とF濃度およびTfを設定する工程>

目標とするCOTおよび Tから設定されるCTEat22 とCTEslopeが得られるように、前記推算式(1a)および(2a)を用いて、TiO<sub>2</sub> 濃度とF濃度およびTfを、以下に示す値に設定した。

【0077】

COTおよび Tの目標値は、それぞれCOT = 45 (±5)、 T > 6 とし、TiO<sub>2</sub> 濃度は5~10質量%、F濃度は500~10000質量ppm、Tfは750~1000の範囲となるように設定した。なお、このような設定の段階で Tを十分大きくしておくことで、ガラスの生成段階では組成のコントロールが十分ではなく、目標とするCOTの範囲を満たさなかった場合においても、アニール工程の熱処理条件を調整することで、 Tを目標範囲内に収めたうえでCOTの調整も可能となる。そのため、例1では、 Tを10以上に設定した。ガラスの組成およびTfの具体的な設定値は、それぞれ、TiO<sub>2</sub> 濃度: 7.45質量%、F濃度: 5300質量ppm、Tf: 770とし、これによりCOT = 44.9、 T = 12.2のガラスが得られるものとした。

40

【0078】

<(b) 多孔質ガラス体を形成する工程>

TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> ガラスのガラス形成原料であるTiCl<sub>4</sub>とSiCl<sub>4</sub>を、それぞれガス化させた後に混合し、酸水素火炎中で加水分解(火炎加水分解)させた。そして、得られるTiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> ガラス微粒子を基材(種棒)に堆積、成長させて、多孔質T

50

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を形成した。

【0079】

次いで、そのままではハンドリングしにくいとため、得られた多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を、基材に堆積させたままの状態、大気中 1200 で 4 時間保持した。

その後、(e2) 多孔質ガラス体における  $\text{TiO}_2$  濃度の測定工程および (e2) F 濃度の再設定工程を行うことなく、(c) 多孔質ガラス体の F ドープ処理工程を行った。

【0080】

<(c) 多孔質ガラス体の F ドープ処理工程>

上記手順で得られた多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体 (直径: 280 mm、長さ: 1400 mm) から 6.0 kg のガラス体を切り出し、SUS316L 製の治具に担持させ、治具とともに SUS316L 製オートクレーブ (容積 50 L) に入れた。次いで、NaF ペレット (ステラケミファ社製) 300 g を、多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体と接触しないようにオートクレーブ内に挿入した。そして、マントルヒーターを用いてオートクレーブを外部より加熱し、オートクレーブ内の温度を昇温速度 0.5 ~ 2 /min の範囲で常温から 80 まで昇温し、次いでオートクレーブ内を 80 に保ったまま圧力が絶対圧 13000 Pa 以下となるまで真空脱気し、1 時間保持した。その後、窒素ガスで 20 モル% に希釈したフッ素ガスを、オートクレーブ内の圧力がゲージ圧 0.05 MPa となるまで導入し、温度 80、ゲージ圧 0.05 MPa の条件で 6 時間保持した。

【0081】

次いで、内部ガスをパージして大気圧まで降圧し、窒素ガスで 20 モル% に希釈したフッ素ガスを 400 cc/min の流量で 2 時間流通させて、オートクレーブ内のフッ素ガスを更新した後、オートクレーブ内の圧力がゲージ圧 0.05 MPa となるまで昇圧し、温度 80、ゲージ圧 0.05 MPa の条件で 6 時間保持した。この操作をさらに 2 回繰り返して、多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体とフッ素ガスを、温度 80、ゲージ圧 0.05 MPa の条件下に合計 24 時間保持した。こうして F ドープ多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を得た。

【0082】

<(d) F ドープ多孔質ガラス体の緻密化処理工程>

(c) 工程で得られた F ドープ多孔質ガラス体を、真空雰囲気下で緻密化温度 (1350) まで昇温し、1350 温度で 2 時間保持して、F ドープ  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス緻密体を得た。

【0083】

<(e1) 緻密体の  $\text{TiO}_2$  濃度測定工程および (f) F 濃度測定工程>

(d) 工程で得られた直径約 130 mm の円柱状の緻密体を、任意の 2 箇所で軸に直交するように切断し、厚さ 10 mm の円盤状のスライス体を作成した。このスライス体において、切断面の任意の直径と円周との 2 つの交点から、約 6 mm 中心方向に移動させた 2 点を、それぞれ点 A、点 B とし、点 A、点 B を通り直径に対して直交する面 (それぞれ面 A、面 B とする。) で切断して、外周部を除去した。こうして外周部が除去されたスライス体を、直線 AB を中央線として左右にそれぞれ 15 mm の距離にある直線 AB と平行な面でスライスし、長さ約 118 mm、幅 30 mm、厚さ 10 mm の直方体状のスライス体を得た。このスライス体を、面 A から面 B に向かって 30 mm の間隔で面 A および B に平行な面でスライスし、30 mm 角で厚さが 10 mm のガラス片を得た。得られたガラス片に対して、蛍光 X 線分析を行い、その分析結果と、 $\text{TiO}_2$  濃度および F 濃度が既知のサンプルについての蛍光 X 線分析の結果から、FP (ファンダメンタルパラメータ) 法を用いて  $\text{TiO}_2$  濃度および F 濃度を算出した。

【0084】

こうして得られた  $\text{TiO}_2$  濃度の測定値は 7.31 質量% であり、F 濃度の測定値は 5468 質量 ppm であった。

【0085】

<(g) Tf を決定する工程>

(e1) 工程で得られた  $TiO_2$  濃度の測定値および (f) 工程で得られた F 濃度の測定値をもとに、推算式 (1a)、(2a) および式 (3) を用いて、目標とする COT が得られる  $CTE_{at22}$  および  $CTE_{slope}$  となるように、 $T_f$  を決定した。

【0086】

(e1) 工程および (f) 工程でそれぞれ得られた  $TiO_2$  濃度および F 濃度の測定値 ( $TiO_2$  濃度: 7.31 質量%、F 濃度: 5468 質量 ppm) は、(a) 工程で設定された値に比べて、 $TiO_2$  濃度は約 0.15 質量% 低く、F 濃度は 170 ppm 高い値であった。この  $TiO_2$  濃度と F 濃度の実測値および (a) 工程で設定した  $T_f$  から、推算式 (1a) および (2a) を用いて  $CTE_{at22}$  および  $CTE_{slope}$  を推算し、さらに前記式 (3) を用いて COT を推算すると、34.8 となることが分かり、当初目標としていた 45 ( $\pm 5$ ) に対して約 10 低い値となってしまうことが予想された。そこで、 $TiO_2$  濃度と F 濃度の実測値から、推算式 (1a)、(2a) および式 (3) を用いて、COT を 45 とする  $T_f$  を最小二乗法を利用した収束演算により再設定した。その結果、 $T_f$  を当初設定していた 770 から 800 に上方修正することで、COT を 43.6 とする調整が可能であることがわかった。

10

【0087】

< (h) 緻密体の透明ガラス化工程 >

(d) 工程で得られた F ドープ  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス緻密体を、透明ガラス化温度 (1630) まで昇温し、F ドープ透明ガラス体を得た。

20

【0088】

次いで、F ドープ透明ガラス体をカーボン炉に移し、アルゴンガス雰囲気下で軟化点以上の温度 (1700) に加熱して円柱状に成形し、F ドープ成形ガラス体を得た。

【0089】

< (i) 成形ガラス体のアニール工程 >

得られた成形ガラス体を、そのまま炉内で 10 / hr の速度で 1000 まで冷却した後、1000 で 3 時間保持した。次いで、950 まで 10 / hr で冷却した後、950 で 7.2 時間保持し、さらに 900 まで 5 / hr で冷却した後、900 で 7.2 時間保持した。その後、850 まで 5 / hr で冷却した後、850 で 7.2 時間保持した。さらに 800 まで 5 / hr で冷却し、800 で 7.2 時間保持した後、室温まで冷却して、アニールされた成形ガラス体を得た。

30

【0090】

<  $CTE_{at22}$  および  $CTE_{slope}$  の測定 >

アニールされた成形ガラス体から長さ 100 mm のガラス体を切り出し、その長手方向の熱膨張を、ユニオプト社製レーザーヘテロダイン干渉式熱膨張計 CTE-01 を用いて精密測定した。そして、 $CTE_{at22}$  における CTE と  $CTE_{slope}$  を測定した。これらの測定値から、COT および  $T$  を求めたところ、 $COT = 45.6$ 、 $T = 11.5$  という良好な値が得られた。

【0091】

以上、COT および  $T$  の目標値、(a) 工程における  $TiO_2$  濃度、F 濃度および  $T_f$  の設定値と COT および  $T$  の予想値、(e1) 工程における  $TiO_2$  濃度の測定値、(f) 工程における F 濃度の測定値、(g) 工程における  $T_f$  の決定値 (再設定値) と COT および  $T$  の予想値、および最終的に得られた F ドープ  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体の  $TiO_2$  濃度、F 濃度、 $T_f$ 、COT および  $T$  を、それぞれ表 1 に示す。

40

【0092】

表 1 からわかるように、例 1 では、(i) 工程でのアニール条件を調整したことで、COT をその目標値 (45) に対して、 $\pm 5$  以内の範囲に収めることができた。また、 $T$  についても、 $T > 6$  の目標値に対して 11.5 という結果が得られた。このように、例 1 では、当初の設計 ((a) 工程) の段階で  $T$  を 12.2 と高めに設定することで、COT と  $T$  がいずれも目標範囲に十分に収まる F ドープ  $TiO_2 - SiO_2$

50

ガラス体を得ることができた。

【0093】

〔例2〕

<(a)  $TiO_2$  濃度とF濃度およびTfを設定する工程>

目標とするCOTおよびTとなるCTeat22とCTEslopeが得られるように、推算式(1a)および(2a)を用いて、 $TiO_2$  濃度とF濃度およびTfを設定した。COTおよびTの目標値は、それぞれCOT=22(±5)、 $T > 6$ とし、 $TiO_2$  濃度は5~10質量%、F濃度は500~10000質量ppm、Tfは750~1000の範囲となるように設定を行った。ガラスの組成およびTfの具体的な設定値は、それぞれ、 $TiO_2$  濃度:7.00質量%、F濃度:3000質量ppm、Tf:850とし、これによりCOT=22.6、 $T = 7.5$ のガラスが得られるものとした。

10

【0094】

<(b)多孔質ガラス体を形成する工程>

例1の(b)工程と同様に、 $TiCl_4$ と $SiCl_4$ をガス化させた後に混合し、火炎加水分解させて得られる $TiO_2-SiO_2$ ガラス微粒子を、基材(種棒)に堆積、成長させて、多孔質 $TiO_2-SiO_2$ ガラス体を形成した。次いで、得られた多孔質 $TiO_2-SiO_2$ ガラス体を、そのままの状態で大気中1200で4時間保持した。

【0095】

<(e2)多孔質ガラス体における $TiO_2$ 濃度の測定工程>

20

(b)工程で合成された多孔質 $TiO_2-SiO_2$ ガラスの粉末を0.8g以上サンプリングし、セルロース粉末で10倍に希釈(質量換算)した後、アルミニウム製の治具を用いてペレット化した。得られたペレットの $TiO_2$ 濃度を蛍光X線分析により求め、 $TiO_2$ 濃度が既知のサンプルを用いてFP(ファンダメンタルパラメータ)法により $TiO_2$ 濃度を算出した。こうして得られた $TiO_2$ 濃度の測定値は、6.64質量%であった。

【0096】

<(e3)F濃度を再設定する工程>

(e2)工程で得られた $TiO_2$ 濃度の測定値をもとに、推算式(1a)および(2a)を用いて、目標とするCOTおよびTとなるCTeat22および22におけるCTEslopeが得られるように、F濃度およびTfを以下に示すように再設定した。

30

【0097】

(e2)工程で測定された $TiO_2$ 濃度(6.64質量%)は、(a)工程で設定された値に比べて約0.35質量%低い値であり、この $TiO_2$ 濃度の測定値および(a)工程で設定したF濃度とTfから、推算式(1a)、(2a)および式(3)等を用いてCOTを推算すると、3.6となり、当初目標としていた22に対して約18低い値となってしまうことが予想された。そこで、 $TiO_2$ 濃度の実測値と(a)工程で設定したF濃度から、推算式(1a)、(2a)および式(3)を用いて、COTを22とするTfを最小二乗法を利用した収束演算により再設定すると、当初設定していた850から920に上方修正する必要があることが判明した。しかし、これによりCOTを22に調整することは可能であるが、一方で、Tfが上方修正されたことでTは5.9となってしまう、目標とする $T > 6$ を満たさないことが判明した。

40

【0098】

そこで、アニール工程におけるTfの調整だけでなく、F濃度の再設定を行うことで、COTとTそれぞれの目標範囲を満たす製造条件の再設定を行った。その結果、推算式(1a)、(2a)および式(3)、(4)により、(a)工程で3000質量ppmと設定されたF濃度を4500質量ppmに上方修正するとともに、(a)工程で850と設定されたTfを890とすることで、COTおよびTの目標値をいずれも満足させるFドープ $TiO_2-SiO_2$ ガラス体を得られる見込みがあることがわかった。

【0099】

50

## &lt; (c) 多孔質ガラス体をFドープ処理工程 &gt;

(b) 工程で得られた多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体 (直径: 280 mm、長さ: 1400 mm) から 5.0 kg のガラス体を切り出し、SUS316L製の治具に担持させ、治具とともにSUS316L製オートクレーブ (容積50L) に入れた後、NaFペレット (ステラケミファ社製) 300gを、多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体と接触しないようにオートクレーブ内に挿入した。そして、マントルヒーターを用いてオートクレーブを外部より加熱し、オートクレーブ内の温度を昇温速度  $0.5 \sim 2 / min$  の範囲で常温から80℃まで昇温し、次いでオートクレーブ内を80℃に保ったまま圧力が絶対圧13000 Pa以下となるまで真空脱気し、1時間保持した。その後、窒素ガスで20モル%に希釈したフッ素ガスを、オートクレーブ内の圧力がゲージ圧0.05 MPaとなるまで導入し、温度80℃、ゲージ圧0.05 MPaの条件で6時間保持した。

10

## 【0100】

次いで、内部ガスをパージして大気圧まで降圧し、窒素ガスで20モル%に希釈したフッ素ガスを400 cc/minの流量で2時間流通させて、オートクレーブ内のフッ素ガスを更新した後、オートクレーブ内の圧力がゲージ圧0.05 MPaとなるまで昇圧し、温度80℃、ゲージ圧0.05 MPaの条件で6時間保持した。この操作をさらに2回繰り返して、多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体とフッ素ガスを、温度80℃、ゲージ圧0.05 MPaの条件下に合計24時間保持した。こうしてFドープ多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を得た。

20

## 【0101】

## &lt; (d) Fドープ多孔質ガラス体の緻密化処理工程 &gt;

(c) 工程で得られたFドープ多孔質ガラス体を、真空雰囲気下で緻密化温度 (1350℃) まで昇温し、1350℃で2時間保持し、Fドープ  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス緻密体を得た。

## 【0102】

< (e1) 緻密体の  $TiO_2$  濃度測定工程および (f) F濃度測定工程 >

(d) 工程で得られたFドープ  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス緻密体の  $TiO_2$  濃度とF濃度とを、例1の(e1)工程および(f)工程と同様にして測定した。こうして得られた  $TiO_2$  濃度の測定値は6.64質量%であり、F濃度の測定値は4236質量ppmであった。

30

## 【0103】

## &lt; (g) Tfを決定する工程 &gt;

(e1) 工程で得られた  $TiO_2$  濃度の測定値および (f) 工程で得られたF濃度の測定値をもとに、推算式(1a)、(2a)および式(3)を用いて、目標とするCOTが得られるCTE at 22℃および22℃におけるCTE slopeとなるように、Tfを決定した。

## 【0104】

(e1) 工程および (f) 工程でそれぞれ得られた  $TiO_2$  濃度とF濃度の測定値 ( $TiO_2$  濃度: 6.64質量%、F濃度: 4236質量ppm) および (e3) 工程で設定したTfから、推算式(1a)および(2a)を用いてCTE at 22℃および22℃におけるCTE slopeを推算し、さらに前記式(3)を用いてCOTを算出すると、20.8℃となり、目標とするCOT (22℃) との差が許容範囲内 ( $\pm 5$ ℃) であったので、Tfの決定値は (e3) 工程で設定された温度 (890℃) から変更しないこととした。

40

## 【0105】

## &lt; (h) 緻密体の透明ガラス化工程 &gt;

(d) 工程で得られたFドープ  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス緻密体を、例1の(h)工程と同様に、透明ガラス化温度 (1630℃) まで昇温し、Fドープ透明ガラス体を得た後、アルゴンガス雰囲気下で軟化点以上の温度 (1700℃) に加熱して円柱状に成形し、Fドープ成形ガラス体を得た。

50

## 【 0 1 0 6 】

< ( i ) 透明ガラス体のアニール工程 >

得られた成形ガラス体を、そのまま炉内で  $10 \text{ / hr}$  の速度で  $1000$  まで冷却した後、 $1000$  で3時間保持した。次いで、 $950$  まで  $10 \text{ / hr}$  で冷却した後、 $950$  で72時間保持し、さらに  $900$  まで  $5 \text{ / hr}$  で冷却した後、 $900$  で72時間保持した。その後、 $890$  まで  $5 \text{ / hr}$  で冷却した後、 $890$  で72時間保持し、さらに室温まで冷却して、アニールされた成形ガラス体を得た。

## 【 0 1 0 7 】

< C T E a t 2 2 および C T E s l o p e の測定 >

アニールされた成形ガラス体から長さ  $100 \text{ mm}$  のガラス体を切り出し、その長手方向の熱膨張を、ユニオプト社製レーザーヘテロダイン干渉式熱膨張計 C T E - 0 1 を用いて精密測定した。そして、22 における C T E と C T E s l o p e を測定した。これらの測定値から、C O T および  $T$  を求めたところ、 $C O T = 25.7$ 、 $T = 7.6$  という極めて良好な値を得た。

10

## 【 0 1 0 8 】

以上、C O T および  $T$  の目標値、( a ) 工程における  $T i O_2$  濃度、F 濃度および  $T_f$  の設定値と C O T および  $T$  の予想値、( e 2 ) 工程における  $T i O_2$  濃度の測定値、( e 3 ) 工程における F 濃度および  $T_f$  の再設定値と C O T および  $T$  の予想値、( e 1 ) 工程における  $T i O_2$  濃度の測定値、( f ) 工程における F 濃度の測定値、( g ) 工程における  $T_f$  の決定値と C O T および  $T$  の予想値、および最終的に得られた F ドープ  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体の  $T i O_2$  濃度、F 濃度、 $T_f$ 、C O T および  $T$  を、それぞれ表 1 に示す。

20

## 【 0 1 0 9 】

( e 3 ) 工程で  $T_f$  を再設定して ( i ) 工程でのアニール条件を調整したことで、C O T をその目標値 ( 2 2 ) に対して  $\pm 5$  以内の範囲に収めることができた。それとともに、 $T$  についても目標値  $T > 6$  に対して  $7.6$  という良好な結果が得られ、設計 ( ( a ) 工程 ) の段階で  $T$  を高めに設定しておかなくとも、C O T と  $T$  がいずれも目標範囲に十分に収まる F ドープ  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体を得ることができた。

## 【 0 1 1 0 】

例 1 および例 2 より、C T E および C T E s l o p e についての推算式である ( 1 a ) および ( 2 a ) を用いることで、C O T および  $T$  の両方を考慮したガラス組成の設計および製造が可能であることがわかった。

30

## 【 0 1 1 1 】

以下に、参考例として、前記推算式 ( 1 a ) および ( 2 a ) を用いて、F ドープ  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体の製造プロセスをシミュレートした例を示す。

## 【 0 1 1 2 】

[ 例 3 ]

C O T および  $T$  の目標値をそれぞれ  $C O T = 22$  (  $\pm 5$  )、 $T > 6$  とする。 $T i O_2$  濃度 :  $6.8$  質量 %、F 濃度 :  $2300$  質量 ppm、 $T_f$  :  $900$  と設定することで、 $C O T = 22.0$ 、 $T = 6.1$  のガラスが得られると設計できる。

40

## 【 0 1 1 3 】

シミュレーションにより、多孔質  $T i O_2 - S i O_2$  ガラス体の合成、フッ素ドープ、緻密化、透明ガラス化およびアニールの各処理をした後での  $T i O_2$  濃度および F 濃度を予想した。 $T i O_2$  濃度が  $6.6$  質量 % と当初の設定値から  $0.2$  質量 % 低いという結果を想定すると、C O T が  $13.4$  となり、目標値  $22$  から約  $8.5$  下回ってしまう。そこで、再度アニール処理をして C O T を調整することをシミュレートすると、 $T_f$  を  $900$  から  $940$  に上方修正することになる。そして、この上方修正により、C O T は  $22.2$  に調整できるものの、C T E s l o p e が大きくなってしまったため  $T$  が  $5.5$  となり、目標である  $T > 6$  を満たすことができなくなると想定される。以上のシミュレーションの結果を表 1 に示す。

50

## 【0114】

例3のシミュレーションの結果から、はじめにガラスの組成と $T_f$ を設定する際に、 $T$ を十分に大きく設計していない場合は、 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体の生成段階で $TiO_2$ 濃度を十分にコントロールできず、COT調整のためにアニール処理をしたことによって、 $T$ を目標とする範囲に収めることができなくなっていることがわかる。

## 【0115】

〔例4〕

COTおよび $T$ の目標値をそれぞれCOT = 22 (±5)、 $T > 6$ とする。 $TiO_2$ 濃度：6.4質量%、F濃度：5000質量ppm、仮想温度：930と設定することで、COT = 22.5、 $T = 6.2$ のガラスが得られると設計できる。

10

## 【0116】

シミュレーションにより、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体の合成、フッ素ドーブ、緻密化、透明ガラス化およびアニールの各処理をした後での $TiO_2$ 濃度およびF濃度を予想した。 $TiO_2$ 濃度が6.0質量%と当初の設定値から0.4質量%低いという結果を想定すると、COTが5.2となり、目標値22から約17下回ってしまうと想定される。そこで、再度アニール処理をしてCOTを調整することをシミュレートすると、 $T_f$ を930から1010に上方修正することになる。そして、この上方修正によりCOTは22.7に調整できるものの、CTEslopeが大きくなってしまったため、 $T$ が4.9となり、目標である $T > 6$ を満たすことができなくなると想定される。

20

以上のシミュレーションの結果を表1に示す。

## 【0117】

例4のシミュレーションの結果から、はじめにガラスの組成と $T_f$ を設定する際に、 $T$ を十分に大きく設計していない場合は、 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体の生成段階で $TiO_2$ 濃度を十分にコントロールできず、COT調整のためにアニール処理をしたことによって、 $T$ を目標とする範囲に収めることができなくなっていることがわかる。なお、 $T$ を十分に大きく設計していない場合でも、Fドーブの前に $TiO_2$ 濃度を測定し、この $TiO_2$ 濃度の測定値をもとにしてF濃度の再設定を行ってれば、その再設定値になるようにFドーブ処理を行うことができ、COTと $T$ の両方において目標値を満たすことができる想定される。

30

## 【0118】

【表 1】

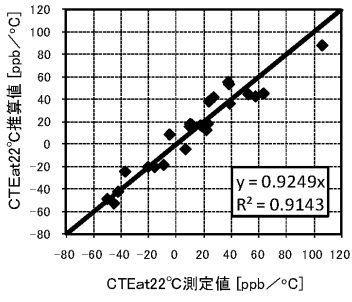
		TiO <sub>2</sub> 濃度 [質量%]	F濃度 [質量 ppm]	T f [°C]	COT [°C]	ΔT [°C]	
例 1	目標値	-	-	-	45±5	>6.0	
	(a) 工程	7.45	5300	770	44.9	12.2	条件設定
	(e2) 工程	-	-	-	-	-	省略
	(e3) 工程	-	-	-	-	-	省略
	(e1) (f) 工程	7.31	5468	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 、F 濃度測定
	(g) 工程	7.31	5468	800	43.6	10.4	条件再設定
	最終結果	7.31	5468	798	45.6	11.5	CTE、Tf 測定
例 2	目標値	-	-	-	22±5	>6.0	
	(a) 工程	7.00	3000	850	22.6	7.5	条件設定
	(e2) 工程	6.64	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 測定
	(e3) 工程	6.64	4500	890	22.0	6.9	条件再設定
	(e1) (f) 工程	6.64	4236	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 、F 濃度測定
	(g) 工程	6.64	4236	890	20.8	6.8	条件再設定
	最終結果	6.64	4236	870	25.7	7.6	CTE、Tf 測定
例 3	目標値	-	-	-	22±5	>6.0	
	(a) 工程	6.80	2300	900	22.0	6.1	条件設定
	(e2) 工程	-	-	-	-	-	省略
	(e3) 工程	-	-	-	-	-	省略
	(e1) (f) 工程	6.60	2300	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 、F 濃度測定
	(g) 工程	6.60	2300	940	22.2	5.5	条件再設定
	最終結果	-	-	-	-	-	CTE、Tf 測定
例 4	目標値	-	-	-	22±5	>6.0	
	(a) 工程	6.40	5000	930	22.5	6.2	条件設定
	(e2) 工程	(6.00)	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 測定
	(e3) 工程	(6.00)	(9000)	(930)	(21.8)	(7.2)	条件再設定
	(e1) (f) 工程	6.00	5000	-	-	-	TiO <sub>2</sub> 、F 濃度測定
	(g) 工程	6.00	5000	1010	22.7	4.9	条件再設定
	最終結果	-	-	-	-	-	CTE、Tf 測定

## 【産業上の利用可能性】

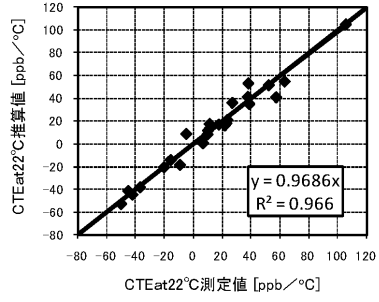
## 【0119】

本発明によれば、これまで制御が難しかった CTE slope を定量的に予測し制御することができるので、EUVL 用露光装置の光学材料として好適する、COT および T が十分に制御されたフッ素ドーパ TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラス体を製造することができる。

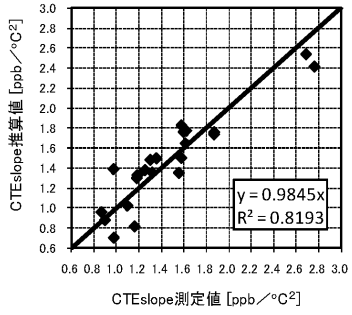
【 図 1 】



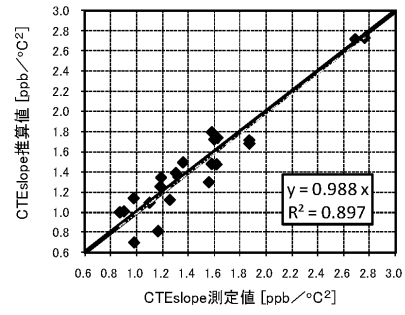
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/30 5 3 1 A

(72)発明者 渡邊 邦夫

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G014 AH11 AH14 AH21

4G062 AA04 BB01 BB02 DA07 DA08 DB01 DC01 DD01 DE01 DF01

EA01 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FB03 FB04

FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01

GB01 GC01 GD01 GE02 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11

HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01

KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN30

5F146 GA21 GB14 GD23