



(10) **DE 10 2010 039 924 A1** 2011.03.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 039 924.8**

(22) Anmeldetag: **30.08.2010**

(43) Offenlegungstag: **03.03.2011**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 3/06 (2006.01)**

C03C 3/076 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

61/238,394 **31.08.2009** **US**

(74) Vertreter:

PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR,
80801 München

(71) Anmelder:

Corning Inc., Corning, N.Y., US

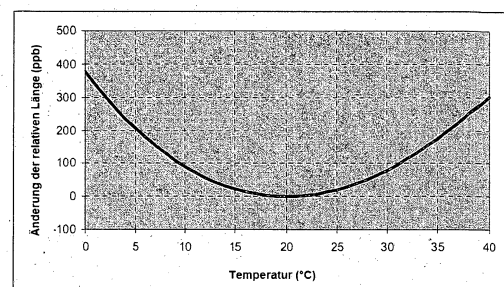
(72) Erfinder:

Duran, Carlos, Ottawa, Calif., US; Hrdina, Kenneth
Edward, Horseheads, US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Einstellen der Tzc durch Aushärten von Glas mit ultraniedriger Expansion**

(57) Zusammenfassung: Die Offenbarung beschreibt ein Verfahren, mit dem die Tzc eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glasartikels, zum Beispiel eines Substrats für EUVL-Spiegel, mit Hilfe einer ausgewählten finalen Aushärtung, die die Tzc des Artikels oder Substrats auf den gewünschten Tzc-Wert verschiebt, auf einen bestimmten Spezifikationsbereich eingestellt werden kann. Da verschiedene Spiegel in einem Satz verschiedene Tzc-Werte aufweisen können, kann dieser Prozess zudem bei Glasproben oder Stücken aus einem einzigen Glas-Einkristallkörper verwendet werden, um Teile mit verschiedenen Tzc-Werten herzustellen, so dass die Anzahl der zum Erfüllen eines Auftrags benötigten einzelnen Einkristallkörper reduziert wird.



Beschreibung

Priorität

[0001] Die Anmeldung beansprucht die Priorität der US-Provisional-Anmeldung Nr. 61/238,394 mit dem Titel „Einstellen der Tzc durch Aushärten von Glas mit ultraniedriger Expansion“ („Tuning Tzc By the Annealing of Ultra Low Expansion Glass“), die am 31. August 2009 im Namen von Carlos Duran und Kenneth E. Hrdina eingereicht wurde.

Gebiet

[0002] Die offenbarte Erfindung ist auf ein Verfahren zum Verschieben der Nullübertrittstemperatur (zero crossover temperature, Tzc) des CTE eines Siliziumdioxid-Titandioxids mittels eines Äushärtungsschritts, der speziell darauf zugeschnitten ist, eine gewünschte Verschiebung der Tzc zu erreichen, sowie ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas mit einer angepassten Tzc, das mittels des Verfahrens erzeugt wurde, gerichtet.

Hintergrund

[0003] Aufgrund seines extrem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten (coefficient of thermal expansion, CTE) ist Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas mit ultraniedriger Expansion, wie beispielsweise ULE®-Glas (Corning Incorporated) das Material der Wahl für Spiegelsubstrate zur Verwendung in Tools bzw. Werkzeugen für Lithographieverfahren im extremen Ultraviolett (Extreme Ultraviolet Lithography, EUVL). Die ULE-Substrate weisen einen sehr engen Wertebereich für die mittlere Nullübertrittstemperatur, Tzc, des CTE auf. Obwohl die Tzc durch die Zusammensetzung des Glases steuerbar ist, die zum Zeitpunkt der Glasbildung definiert wird, kann sie auch durch die Wärmeentwicklung des Glases beeinflusst werden. Eine Steuerung der Zusammensetzung während der Glasbildungsphase ist nicht immer ausreichend genau, so dass eine bestimmte Glasprobe oder ein bestimmter Glas-Einkristallkörper, wenn die Tzc zu eng festgelegt ist, die Anforderungen an das Glas nur in einem bestimmten Teil erfüllen wird. Zum Beispiel können bei Verbrennungsprozessen, in denen Siliziumdioxid und Titandioxid enthaltende Ausgangsmaterialien in Brenneinrichtungen (gemischt oder nicht gemischt) zugeführt, zu Siliziumdioxid- und Titandioxid-Oxiden verbrannt, in einem Gefäß abgeschieden und zu Glas gebildet werden, ein Verstopfen der Brenneinrichtungen (eine teilweise oder vollständige Verstopfung in einer oder mehreren Brenneinrichtungen) oder variierende Pumpgeschwindigkeiten (möglicherweise aufgrund von Spannungsschwankungen oder eines Pumpenproblems) Abweichungen in der Zusammensetzung des gebildeten Glases bedingen.

[0004] In naher Zukunft ist vorgesehen, die Anforderungen an die Tzc zu verschärfen und die Größe der für EUVL-Substrate erforderlichen Glassubstrate zu erhöhen. Die Schwierigkeit, diese zukünftigen Anforderungen zu erfüllen, wird nicht nur durch Probleme beeinflusst werden, die während des Glasherstellungsprozesses auftreten, sondern wird ferner auch aus der zunehmenden Größe der Teile herrühren. Als Folge davon ist also in hohem Maße erwünscht, ein Verfahren zu kennen, mit welchem die Tzc eines Substrats für EUVL-Spiegel aus Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas (oder einem anderen Substrat) auf einen gewünschten Spezifikationsbereich eingestellt werden kann. Da gewünscht ist, dass verschiedene Spiegel in einem Satz von Spiegeln mit verschiedenen Tzc-Werten spezifiziert werden können, ist daneben ferner gewünscht, dass das Verfahren dazu in der Lage ist, verschiedene Tzc zu erzeugen, die für jeden Spiegel, der aus einem einzigen Glas-Einkristallkörper gebildet wurde, oder verschiedene Spiegel, die aus einer einzigen großen Glasprobe hergestellt wurden, erforderlich sind, so dass die Anzahl der verschiedenen Einkristallkörper oder großen Proben, die zum Erfüllen eines Auftrags benötigt werden, verringert werden kann. Das heißt, dass verschiedene Spiegelteile aus einem einzigen Einkristallkörper oder einer einzigen großen Glasprobe gebildet werden können und die Tzc jedes einzelnen Teils dann nach Bedarf angepasst werden kann.

Zusammenfassung

[0005] In einem Aspekt beschreibt die Offenbarung ein Verfahren, mit dem die Tzc eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glasartikels, zum Beispiel eines EUVL-Spiegelsubstrats, durch eine finale Aushärtung, die die Tzc des Substrats auf den gewünschten Wert verschiebt, auf einen bestimmten Spezifikationsbereich eingestellt werden kann. Da verschiedene Spiegel in einem Satz verschiedene Tzc-Werte aufweisen können, kann dieser Prozess daneben dazu verwendet werden, Teile mit verschiedenen Tzc aus dem gleichen Einkristallkörper herzustellen, wodurch die Anzahl der einzelnen Einkristallkörper oder der großen Proben, die zum Erfüllen eines Auftrags benötigt werden, verringert werden kann. Das Verfahren kann auch dazu verwendet werden,

die Tzc einer beliebigen bereits gebildeten und/oder geformten Glasprobe oder eines beliebigen bereits gebildeten und/oder geformten Glasartikels zu verschieben.

[0006] In einer Ausführungsform ist die Offenbarung auf ein Verfahren zum Anpassen der Tzc eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases gerichtet, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Erzeugen eines verfestigten Siliziumdioxid-Titandioxid-Einkristallkörpers mit einem Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–20 Gew.-%;
- Aushärten des verfestigten Glas-Einkristallkörpers unter Verwenden eines ersten ausgewählten Aushärtungszyklus;
- Bestimmen der Tzc zu Beginn und der fiktiven Temperatur Tf0 des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases;
- Anpassen des Tzc-Werts unter Verwenden eines ausgewählten zweiten Aushärtungszyklus, dessen Bedingungen nach der Gleichung

$$Tf(\text{TARGET}) = f(Tf0, Tzc0, Tzc(\text{TARGET}))$$

bestimmt werden, wobei Tzc die Nullübertrittstemperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist und Tf0 die fiktive Temperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist und Tzc(TARGET) der angestrebte Tzc-Wert ist. Der zweite ausgewählte Aushärtungszyklus umfasst:

Erwärmen des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases von Umgebungstemperatur auf eine ausgewählte hohe Temperatur im Bereich von 900°C bis 1050°C;

Halten des Glases auf der ausgewählten hohen Temperatur für eine Dauer, die länger ist als die für die Tf des Glases bei der ausgewählten Temperatur konstante Relaxationszeit;

Abkühlen des Glases von der ausgewählten hohen Temperatur auf eine ausgewählte Zwischentemperatur im Bereich von 750°C bis 850°C mit einer ausgewählten Abkühlungsgeschwindigkeit von X°C/Stunde, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit X in einem Bereich von 0,05°C/Stunde bis 50°C/Stunde liegt; und

Abkühlen des Glases von der Zwischentemperatur auf Umgebungstemperatur mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit in einem Bereich von 5–100°C/Stunde. In einer Ausführungsform liegt die Haltezeit auf der ausgewählten hohen Temperatur in einem Bereich von 0,5 Stunden bis 12 Stunden. Daneben wird das Abkühlen von der ausgewählten hohen Temperatur auf die ausgewählte Zwischentemperatur in eine Reihe kleinerer Schritte unterteilt, wobei jeder Schritt eine eigene spezifische Abkühlungsgeschwindigkeit und einen eigenen spezifischen Temperaturbereich aufweist und wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit für jeden nachfolgenden Schritt abnimmt, wenn die Temperatur von Schritt zu Schritt abnimmt. Wenn die ausgewählte hohe Temperatur 1050°C und die Zwischentemperatur 850°C war, könnte ein dreistufiger Prozess beispielsweise und ohne darauf beschränkt zu sein, sein, mit einer Geschwindigkeit von 5°C/Stunde von 1050°C auf 975°C abzukühlen, anschließend mit einer Geschwindigkeit von 2°C/Stunde von 975°C auf 900°C abzukühlen und dann mit einer Geschwindigkeit von 1°C/Stunde von 900°C auf 850°C abzukühlen.

In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–20 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–12 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 6–9 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–20 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–16 Gew.-% auf. Die Offenbarung ist ferner auf ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren und Artikel, die aus dem Glas hergestellt sind, gerichtet. In einer Ausführungsform ist die Tzc für eine beliebige Siliziumdioxid-Titandioxid-Glaszusammensetzung mit einem Titandioxidgehalt in einem beliebigen der Bereiche von 5–20 Gew.-%, 5–12 Gew.-%, 6–9 Gew.-%, 12–20 Gew.-% und 12–16 Gew.-% um $\pm 10^\circ\text{C}$ oder weniger anpassbar, ohne dabei den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen. In einer weiteren Ausführungsform ist die Tzc für einen beliebigen der vorstehend angegebenen Bereiche des Titandioxidgehalts um $\pm 5^\circ\text{C}$ oder weniger anpassbar, ohne dabei den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

[0007] In einer weiteren Ausführungsform beschreibt die Offenbarung ein Verfahren zum Anpassen der Tzc eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Erzeugen eines verfestigten Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas-Einkristallkörpers;
- Aushärten des verfestigten Glas-Einkristallkörpers mit einem ausgewählten Aushärtungstemperaturzyklus;
- Bestimmen der Tzc der Siliziumdioxid-Titandioxid-Glasprobe zu Beginn und Bestimmen der fiktiven Temperatur Tf des Glases zu Beginn;
- Erzeugen einer Siliziumdioxid-Titandioxid-Glasprobe aus dem Glas-Einkristallkörper;
- Anpassen des Tzc-Werts unter Verwenden eines ausgewählten zweiten Aushärtungszyklus, dessen Bedingungen nach der Gleichung

$$T_f(\text{Target}) = f(T_{f0}, T_{zc0}, T_{zc}(\text{Target}))$$

bestimmt werden, wobei T_{zc0} die Nullübertrittstemperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist und T_{f0} die fiktive Temperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist. Der zweite ausgewählte Aushärtungszyklus umfasst:

Erwärmen des Glases von 25°C auf 1020°C (zum Beispiel und ohne Einschränkung mit einer Geschwindigkeit in einem Bereich von 3–50°C/Minute, wobei die Geschwindigkeit bei Annäherung an den oberen Temperaturwert abnimmt);

Halten des Glases auf der Temperatur von 1020°C für eine Dauer in einem Bereich von 0,75 bis 2,0 Stunden; Abkühlen des Glases von 1020°C auf 800°C mit einer ausgewählten Abkühlungsgeschwindigkeit von X°C/Stunden; und

Abkühlen des Glases von 800°C auf 25°C mit einer Geschwindigkeit in einem Bereich von 3–8°C/Stunde; wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit X in einem Bereich von 0,2°C/Stunde bis 50°C/Stunde liegt.

[0008] In einer Ausführungsform entspricht die Geschwindigkeit der Abkühlung von 800°C auf 25°C einer Geschwindigkeit in einem Bereich von 4–6°C/Stunde. In einer weiteren Ausführungsform beträgt die Haltezeit bei 1020°C 1 Stunde ± 0,2 Stunden. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–20 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–12 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 6–9 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–20 Gew.-% auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–16 Gew.-% auf. Die Offenbarung ist ferner auf ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren und Artikel, die aus dem Glas hergestellt sind, gerichtet. In einer Ausführungsform ist die T_{zc} für eine beliebige Siliziumdioxid-Titandioxid-Glaszusammensetzung mit einem Titandioxidgehalt in einem beliebigen der Bereiche von 5–20 Gew.-%, 5–12 Gew.-%, 6–9 Gew.-%, 12–20 Gew.-% und 12–16 Gew.-% um ± 10°C oder weniger anpassbar, ohne dabei den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen. In einer weiteren Ausführungsform ist die T_{zc} für einen beliebigen der vorstehend angegebenen Bereich des Titandioxidgehalts um ± 5°C oder weniger anpassbar, ohne dabei den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

[0009] Die Offenbarung ist auch auf ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas mit einem ausgewählten Titandioxidgehalt in einem Bereich von 6–9 Gew.-% und einer mit dem Titandioxidgehalt in diesem Bereich verbundenen, anpassbaren T_{zc} gerichtet, wobei die T_{zc} um ± 5°C oder weniger angepasst werden kann, ohne dabei den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen. In einer Ausführungsform enthält das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas 7,5 ± 0,3 Gew.-% Titandioxid und weist eine anpassbare T_{zc} von 20°C ± 1°C auf, wobei die T_{zc} um ± 10°C oder weniger anpassbar ist. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas 7,5 ± 0,3 Gew.-% Titandioxid und weist eine anpassbare T_{zc} von 20°C ± 1°C auf, wobei die T_{zc} um ± 5°C oder weniger anpassbar ist. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas 8,1 ± 0,3 Gew.-% Titandioxid und weist eine anpassbare T_{zc} von 20°C ± 1°C auf, wobei die T_{zc} um ± 10°C oder weniger anpassbar ist. In manchen Ausführungsformen wird die T_{zc} um ± 3°C oder weniger angepasst.

[0010] Kurze Beschreibung der Figuren

[0011] [Fig. 1](#) ist ein Diagramm, das die Temperaturabhängigkeit der relativen Länge eines Stücks eines typischen ULE-Glases mit einer nominalen Zusammensetzung zeigt, das unter Verwenden eines Standardaushärtungsprozesses ausgehärtet wurde.

[0012] [Fig. 2](#) ist ein Diagramm, das die Geschwindigkeit der Änderung der relativen Länge (das "Expansionsvermögen") des gleichen Stücks des typischen ULE-Glases aus [Fig. 1](#) und der Nullübertrittstemperatur " T_{zc} " zeigt.

[0013] [Fig. 3](#) ist ein Diagramm, das die Kurven des Expansionsvermögens von Proben eines kommerziell erhältlichen ULE-Glases und zwei weiterer Siliziumdioxid-Titandioxid-Gläser mit verschiedenen Zusammensetzungen (A und B) zeigt.

[0014] [Fig. 4](#) ist ein Diagramm, das die berechneten Kurven des Expansionsvermögens für ULE®-Gläser mit der gleichen Zusammensetzung zeigt, die unter Verwenden verschiedener Aushärtungszyklen ausgehärtet wurden.

[0015] Fig. 5 ist dem EP-Patent Nr. 1 608 598 B1 entnommen, das zeigt, dass niedrigere fiktive Temperaturen ein geringeres Expansionsverhalten bedingen.

[0016] Fig. 6 ist ein Diagramm, das die Verschiebung des CTE eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases als Funktion der Aushärtungsgeschwindigkeit zeigt.

[0017] Fig. 7 ist ein Diagramm, das die Tzc als Funktion der Aushärtungsgeschwindigkeit zeigt.

[0018] Fig. 8 ist ein Diagramm, das die Tzc von zwei Gläsern, Glas 1 und Glas 2, als Funktion der Aushärtungsgeschwindigkeit zeigt.

[0019] Fig. 9 ist ein Diagramm, das die Tzc als Funktion der Aushärtungsgeschwindigkeit in einem Aushärtungsbereich von 2,5–3,5°C/Stunde zeigt.

Ausführliche Beschreibung

[0020] Hierin bezeichnen die Begriffe „Einkristallkörper“ und „Glas-Einkristallkörper“ ein Glasobjekt mit einem ausgewählten Durchmesser (oder einer Länge und Breite) und einer ausgewählten Dicke. Einkristallkörper können jede beliebige Größe aufweisen. Beispielsweise kann ihre Größe (Durchmesser × Dicke) ohne Einschränkung zwischen 10 cm × 5 cm und 2 m × 0,5 m variieren oder es kann ein „Einkristallkörper“ gebildet werden, dessen Länge und Breite 15 cm betragen und dessen Dicke 7 cm beträgt. Alternativ dazu kann Glas auf einer Spindel hergestellt werden, die Vorform von der Spindel entfernt und dann verfestigt und geschmolzen werden, so dass ein geformtes Substrat gebildet wird, das zum Herstellen eines EUVL-Gegenstands, zum Beispiel und ohne Einschränkung, eines Spiegels, verwendet werden kann. Der Einkristallkörper kann direkt mit Hilfe eines beliebigen, im Stand der Technik bekannten Verfahrens gebildet werden, oder er kann durch Verfestigung einer Glas-Vorform, die mittels eines beliebigen, im Stand der Technik bekannten Verfahrens hergestellt wurde, gebildet werden. Die Siliziumdioxid- und Titandioxid-Ausgangsstoffe, die zum Herstellen eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases verwendet werden, können jede beliebige Silizium- und Titanhalogenid- oder organometallische Verbindung, die im Stand der Technik für die Herstellung eines solchen Glases bekannt ist, sein oder Mischungen derselben. Die Tzc der Artikel, oder Substrate, die aus einem beliebig großen Einkristallkörper hergestellt wurden, können mit dem hierin beschriebenen Verfahren eingestellt werden. Die Tzc der Artikel oder Substrate, die mit anderen Formen von Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas hergestellt wurden, können ebenfalls mit dem hierin beschriebenen Verfahren eingestellt werden. Die Begriffe „Substrate“ und „Teile“ können hierin gegeneinander austauschbar verwendet werden. ULE®-Glas von Corning Incorporated wird hierin, ohne als Einschränkung zu wirken, als Beispiel für ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas verwendet und das Glas kann als ULE-Glas oder Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas bezeichnet werden. Unter Verwenden der hierin beschriebenen Grundlagen und Techniken kann die Tzc eines beliebigen Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases angepasst werden. Ebenso bezeichnen hierin die Begriffe „Umgebungstemperatur“ und „Raumtemperatur“ die Temperatur, die an einem Ort herrscht, üblicherweise in einem Gebäude, in dem Leute arbeiten, zum Beispiel eine Temperatur in einem Bereich von annähernd 18°C bis annähernd 30°C.

[0021] Verfahren zum Erzeugen eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases, dessen Tzc gemäß der vorliegenden Offenbarung angepasst werden kann, schließen Verfahren aus den U.S. Patenten Nr. 5,696,038, 5,970,751, 6,988,277, 7,155,936, RE 40586, 7,410,922 und den U. S. Patentanmeldungen Nr. 2004/0027555, 2007/0137252 und 2009/0143213 ein, auf deren Lehren hiermit vollinhaltlich Bezug genommen wird. Die U.S. 5,970,751 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen eines geschmolzenen Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases. Die Vorrichtung umfasst einen stationär angeordnete Schüssel oder ein Gefäß. Das U.S. Patent Nr. 5,696,038 beschreibt das Verwenden von Schwingungs/Rotationsmustern zum Verbessern der Gleichmäßigkeit des Winkels zur Achse in geschmolzenen Siliziumdioxid-Einkristallkörpern unter Verwenden einer rotierenden Schüssel aus dem Stand der Technik, wie sie dort beschrieben ist. Wie im U.S. Patent Nr. 5,696,038 offenbart, wurden die Schwingungsmuster der x-Achse und der y-Achse durch die Gleichungen:

$$x(t) = r_1 \sin 2\pi\omega_1 t + r_2 \sin 2\pi\omega_2 t$$

$$y(t) = r_1 \cos 2\pi\omega_1 t + r_2 \cos 2\pi\omega_2 t$$

definiert,

worin $x(t)$ und $y(t)$ die Koordinaten des Zentrums des Einkristallkörpers angeben, das von der Mitte der Ringwand des Ofens aus als Funktion der Zeit (t), gemessen in Minuten, bestimmt wurde. Die Summe aus r_1 und

r_1 und r_2 sind die Radien der Achsversetzungen; das heißt, die Rotation wirkt wie eine rotierende Scheibe auf zwei andere rotierende Scheiben, die um "r's" achsversetzt sind) muss kleiner sein als die Differenz zwischen dem Radius der Ringwand und dem Radius der Gefäß- oder Schüsselbegrenzung, um einen Kontakt zwischen den Strukturen während des Bildens des Einkristallkörpers zu vermeiden. Die Parameter r_1 , r_2 , ω_1 , ω_2 und ein fünfter Parameter ω_3 , der die Rotationsgeschwindigkeit des Einkristallkörpers um sein Zentrum in Umdrehungen pro Minute (rpm) angibt, bestimmen die Gesamtbewegung des Einkristallkörpers. Typische Werte für ω_1 , ω_2 und ω_3 , die zur Herstellung von Titandioxid enthaltenden Siliziumdioxid-Einkristallkörpern verwendet werden, waren entsprechend 1,71018 rpm, 3,63418 rpm und 4,162 rpm. In einem weiteren Beispiel beschreibt die U.S. 7,410,922 die Herstellung eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases durch Abscheidung von Siliziumdioxid-Titandioxid-Partikeln auf einem Target, wie beispielsweise einem Quarzstab oder einer Quarzplatte und das Erwärmen der abgeschiedenen Partikel auf eine Verglasungstemperatur, um einen Siliziumdioxid-Titandioxid-Glaskörper zu erhalten. In einem weiteren Beispiel beschreibt die U.S. Patentanmeldung mit der Veröffentlichungs-Nr. 2004/0027555 ein Verfahren zum Herstellen von Titandioxid enthaltenden Siliziumdioxid-Glaskörpern durch Abscheiden eines Titandioxid enthaltenden Glasrußes und Verfestigen desselben unter Bilden eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glaskörpers. Ferner beschreibt es die Reduktion von Rillen oder Schlieren, da festgestellt wurde, dass Ströme durch Ausström- oder Austrittsöffnungen einen Einfluss auf die Schlieren haben und diese daher durch Erhöhen der Anzahl an Austritts- oder Ausströmöffnungen reduziert werden können.

[0022] Die Halbleiterindustrie produziert Siliziumchips, die die Entwicklung der Informationstechnologie der letzten Jahrzehnte vorangetrieben haben. Der Erfolg der Industrie in diesem Geschäftsbereich basiert auf der kontinuierlichen Verbesserung des Leistungsvermögens der Halbleiterchips und der gleichzeitigen Verringerung ihrer Herstellungskosten. Dies wurde durch kontinuierliche Steigerung der optischen Auflösung lithographischer Scanner erreicht, wodurch eine Produktion von Chips mit zunehmend kleineren Größenmerkmalen möglich wurde. Der Fortschritt in der Auflösung führte zu einer Verringerung der Betriebswellenlänge der Scanner. Die in der Praxis unter Verwendung herkömmlicher Brechungsoptiken erreichbare Grenze wurde bei der aktuellen Wellenlänge von ~193 nm erreicht, die von ArF-Exzimerlasern erzeugt werden kann. ArF-Scanner stehen kurz davor, die kleinste Größenmerkmale, zu der sie noch in der Lage sind, zu erreichen, was bedeutet, dass die Industrie neue Techniken entwickeln muss, wenn sie die Dichte der Komponenten in Schaltkreisen weiter erhöhen möchte. Der wahrscheinlichste Kandidat, um die optische Lithographie, wenn diese Technologie an die Grenzen ihrer technischen Fähigkeiten stößt, zu ersetzen, ist die Lithographie im extremen Ultraviolett (EUVL). Derzeit sind verschiedene Versuchsreihen für EUVL-Tools in Betrieb und man erwartet, dass die Chipproduktion unter Einsatz dieser Technologie in ein paar Jahren starten kann. Für die Produktion geeignete EUVL-Tools befinden sich derzeit im Entwurfsstadium. Ein Hauptunterschied zwischen den Tools, die derzeit in Versuchen eingesetzt werden, und den Tools, die zur Produktion eingesetzt werden, ist die viel größere Intensität der Lichtquellen, die bei letzteren erforderlich ist, um die Anforderungen an den Produktionsdurchsatz zu erfüllen. Zukünftige Tool-Generationen werden diesen Trend wahrscheinlich noch stärker verfolgen, da sie ein höheres Produktionsvermögen und eine verbesserte Auflösung bieten werden.

[0023] Die EUVL ähnelt der derzeitigen optischen Lithographie dahingehend, dass sie auf einem optischen Projektionssystem zur Reproduktion der Merkmale von einer Vorlagenmaske (auch als Maske bekannt) auf eine dünne lichtempfindliche Schicht (Fotolack), die auf der Oberfläche eines Halbleiter-Wafers abgeschieden ist, basiert. Die EUVL arbeitet mit einer Wellenlänge von ~13,4 nm, bei der kein bekanntes Material transparent bzw. lichtdurchlässig ist. Die EUVL-Projektionssysteme müssen daher eher auf Basis reflektierender Komponenten (Spiegel) als auf Basis brechender Elemente (Linsen) aufgebaut werden. Die extrem kurze Wellenlänge der EUV-Strahlung stellt gewisse Herausforderungen an die Konstrukteure von EUVL-Systemen; zum Beispiel sind reflektierende Beschichtungen auf den Spiegeln grundsätzlich auf eine ~70%-ige Effizienz beschränkt, was impliziert, dass 30% der Strahlung an jeder Oberfläche verloren gehen. Die Strahlung wird vom Spiegelsubstrat als Wärme absorbiert und verursacht eine Verformung des Spiegels, wenn sich das Material aufgrund von Temperaturänderungen ausdehnt oder zusammenzieht. Da Gase Strahlung mit 13,4 nm absorbieren, muss das System zudem im Vakuum betrieben werden, was eine Ableitung der Wärme von den Spiegeln schwieriger macht und damit das Problem der Erwärmung des Spiegels erschwert. Infolgedessen werden sehr strenge Anforderungen an die Materialien gestellt, die zum Herstellen von Spiegelsubstraten zur Verwendung in einem EUVL-System eingesetzt werden. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas, wie beispielsweise ULE-Glas, ist das Material der Wahl für die Herstellung von EUVL-Projektionsspiegeln. ULE-Glas weist bei Raumtemperatur einen extrem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE) auf, der mit entscheidend dafür ist, ob die Form des Spiegels bei Erwärmung konstant bleiben kann. Das Material weist auch andere wichtige Eigenschaften auf, zum Beispiel wenig Rillen bzw. Schlieren, die eine Produktion sehr genauer Spiegeloberflächen, eine lang anhaltende chemische Beständigkeit und Formstabilität und eine Kompatibilität mit einer Vakuumumgebung ermöglichen.

[0024] Die Nullübertrittstemperatur (T_{zc}) des CTE eines Teils des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases (häufig auch als „mit Titandioxid dotiertes Siliziumdioxid-Glas“ bezeichnet) hängt von dessen Zusammensetzung ab. Glassubstrate zur Verwendung in EUVL-Projektionssystemen erfordern, dass die mittlere T_{zc} eines Substrats in einem sehr engen Spezifikationsbereich liegt. Aufgrund der inhärenten Beschränkungen des Herstellungsprozesses der Siliziumdioxid-Titandioxid-Gläser und der kontinuierlichen Weiterentwicklung des Spezifikationsbereichs der T_{zc} ist es schwierig, zuverlässig Glaskörper herzustellen, die beständig und mit hoher Ausbeute Substrate innerhalb des geforderten T_{zc} -Bereichs liefern. Da es in einem typischen Projektionssystem verschiedene Spiegel gibt, die jeweils so definiert sind, dass sie unterschiedliche T_{zc} -Werte aufweisen, könnte die Produktion eines Satzes von Spiegeln möglicherweise die Herstellung eines eigenen Glas-Einkristallkörpers für jeden Spiegel erfordern. Obwohl das Herstellen verschiedener Einkristallkörper für verschiedene Spiegel keinen direkten Einfluss auf die Ausbeute hat, erhöht dies die Kosten durch die komplexere Herstellung sowie die Lagerverwaltung und Lagerabwicklung.

[0025] Die vorliegende Offenbarung lehrt die Einstellung der T_{zc} von Glassubstraten auf eng definierte Bereiche, was durch eine Steuerung der Zusammensetzung allein nicht erreichbar wäre. Ferner erlaubt es die Herstellung von Substraten mit unterschiedlichen T_{zc} aus Glas mit der gleichen Zusammensetzung, so dass die Nutzbarkeit eines Einkristallkörpers verbessert und die Produktionskosten insgesamt reduziert werden. Daneben ermöglicht die Offenbarung die Minimierung des Risikos, nicht verwendbare Einkristallkörper zu erzeugen, weil sie einen Bildungsprozess mit gemäßigeren CTE-Werten zulässt. Zum Beispiel kann unter der Kenntnis, dass der CTE eines Einkristallkörpers und damit die T_{zc} angepasst werden können, ein Einkristallkörper, der zur Herstellung von Substraten am äußersten Ende der erforderlichen CTE-Werte (für verschiedene Spiegel in einem Satz) vorgesehen ist, mit einem CTE hergestellt werden, der näher an der Mitte der Verteilung liegt, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass der CTE-Wert außerhalb des verwendbaren Bereichs liegt, stark verringert werden kann. Die T_{zc} kann dann so, wie hierin beschrieben ist, angepasst werden. Obwohl sich die hierin beschriebenen Vorteile auf eine Anwendung in EUVL-Systemen beziehen, kann das Verfahren generell zum Einstellen der T_{zc} für einen beliebigen Körper aus Titandioxid-Siliziumdioxid-Glas, für den eine exakte Definition dieses Parameters erforderlich ist, unabhängig von der angestrebten Verwendung des Glases verwendet werden.

[0026] Bei Temperaturänderungen dehnen sich alle Materialien entweder aus oder ziehen sich zusammen. ULE®-Glas kennzeichnet sich durch extrem kleine Änderungen seiner Abmessungen bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur, wie in [Fig. 1](#) zu sehen ist. [Fig. 1](#) zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Länge eines Stücks typischen ULE-Glases mit einer nominalen Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% Titandioxid, das unter Verwenden eines standardmäßigen Aushärtungsprozesses ausgehärtet wurde. Bei Temperaturen von unterhalb $\sim 20^\circ\text{C}$ schrumpft das Glas mit einer Geschwindigkeit, die mit steigender Temperatur abnimmt. Bei einer Temperatur von nahe 20°C erreicht die Länge des Glasstücks ein Minimum. Bei Temperaturen von oberhalb 20°C nimmt die Länge des Stücks mit steigender Temperatur zu. Die Bedingungen des Standardaushärtungsprozesses für ULE-Glas sind:

Hochfahren der Temperatur von 25°C auf 990°C mit einer Geschwindigkeit von $50^\circ\text{C}/\text{Stunde}$;

Halten der Temperatur bei 990°C für 10 Stunden;

nach 10-stündigem Halten, Absenken der Temperatur von 990°C auf 850°C mit einer Geschwindigkeit von $3^\circ\text{C}/\text{Stunde}$; und

Absenken der Temperatur von 850°C auf 25°C mit einer Geschwindigkeit von $25^\circ\text{C}/\text{Stunde}$.

[0027] Der CTE des ULE-Glases ist bei einer Temperatur, die die „Nullübertrittstemperatur“, kurz: „ T_{zc} “ genannt wird, Null, wie in [Fig. 2](#) gezeigt ist. [Fig. 2](#) zeigt die „Geschwindigkeit der Änderung der relativen Länge (das Expansionsvermögen)“ des gleichen Glasteils, das in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Wie [Fig. 2](#) weiter zeigt, ist das Expansionsvermögen unterhalb der T_{zc} bei kleinen Temperaturen negativ (Schrumpfen) und bei höheren Temperaturen positiv (Ausdehnung). Alle derzeit von Corning Inc. hergestellten ULE-Gläser werden einem standardmäßigen Feinaushärtungsprozess unterzogen, wie er vorstehend beschrieben ist. Ein Zweck dieses Prozesses ist, die inneren Spannungen in dem Glas zu verringern, da die exakten Eigenschaften des Glases von seiner Wärmeentwicklung abhängen können. Ein weiterer Zweck des Aushärtens ist, über die Zeit konstante Eigenschaften des Glases zu erhalten. Eine stetige Feinaushärtung ist wichtig zur Bestimmung der Ausdehnungseigenschaften der ULE-Gläser. Zum Beispiel beruhen die Messungen des CTE während der Produktion auf Ultraschallmessungen, deren Ergebnisse bekanntermaßen von der Wärmeentwicklung des Glases abhängen.

[0028] Basierend auf den Berechnungen der Wärmebelastung, der Größe und der für das System erforderlichen Geschwindigkeit der Wärmeabfuhr, berechnen die Konstrukteure von EUVL-Projektionssystemen einen optimalen T_{zc} -Wert für jeden Spiegel im System. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas wird zur Verwendung in Ver-

suchs- und Entwicklungsanlagen für EUVL-Systeme untersucht. Die Systeme für Entwicklungszwecke stellen zum größten Teil die Funktionalitäten der Produktionssysteme bereit, außer dem hohen Durchsatz, der für eine Massenproduktion erforderlich ist. Eine Hauptkomponente der Systeme, die von den Konstrukteuren der EUVL-Projektionssysteme immer noch entwickelt wird, ist eine starke Lichtquelle für große Massenproduktionen. Wenn eine starke Lichtquelle entwickelt worden ist, wird die Wärmebelastung der Spiegel des Systems erheblich zunehmen. Diese hohe Wärmebelastung wird erfordern, dass das Expansionsvermögen der einzelnen Spiegel in einem System sorgfältiger als jemals zuvor gesteuert werden muss, da verschiedene Spiegel verschiedenen Wärmebelastungen unterworfen sein können. Dementsprechend muss die T_{zc} der einzelnen Spiegel „eingestellt“ werden, so dass jeder Spiegel in der Lage sein kann, die Wärmebelastung, der er während des Betriebs ausgesetzt ist, zu ertragen. Damit Systeme für große Massenproduktionen nützlich für die Herstellung mehrerer Generationen an Halbleiterchips sind, müssen sie mit einer ausreichend großen numerischen Apertur (NA) hergestellt werden, was größere Flächen der Spiegel erfordert. (Große Spiegelflächen erhöhen jedoch die Wärmebelastung eines Spiegels und können auch zu Wärmegradienten entlang der Abmessungen des Spiegels führen.) Diese Faktoren werden bereits in den sich derzeit in der Konstruktionsphase befindenden Systemen berücksichtigt.

[0029] Die Produktion von Spiegelsubstraten für Entwicklungssysteme geht mit Schwierigkeiten bei der Herstellung von Materialien, die gleichzeitig eine Reihe von Anforderungsbestimmungen erfüllen müssten, einher. Eine der schwierigen Spezifikationen ist die mittlere T_{zc} die das Substrat erfüllen muss, was das Volumen des Glases, das in einem Einkristallkörper zur Verfügung steht, erheblich einschränkt. Die T_{zc} eines ULE-Glaskörpers wird durch die mittlere chemische Zusammensetzung dieses Glaskörpers gesteuert; genauer gesagt durch die relative Konzentration von Titandioxid gegenüber derjenigen von Siliziumdioxid. ULE-Glas mit einer nominalen Zusammensetzung (die nominale Zusammensetzung entspricht ~7,5 Gew.-% Titandioxid und ~92,5 Gew.-% Siliziumdioxid) weist eine T_{zc} von 20°C auf, wenn das Aushärten unter Verwenden einer standardmäßigen Feinaushärtung erfolgt, was durch die Linie **10** in **Fig. 2**, die auch als „ T_{zc} “ bezeichnet ist, und ebenso durch die Linie **10** in **Fig. 3** gezeigt ist. Ein Glas, das einen höheren Titandioxidgehalt als den nominalen Wert aufweist (wobei das Glas dann einen kleineren als den nominalen Siliziumdioxidgehalt aufweist), weist eine höhere T_{zc} auf als die T_{zc} der Probe mit den nominalen Werten, wie durch die Linie **12** in **Fig. 3** gezeigt ist; und ein Glas, das einen niedrigeren Titandioxidgehalt als den nominalen Wert aufweist (das heißt, das Glas weist mehr Siliziumdioxid auf), weist eine niedrigere T_{zc} auf, wie durch die Linie **14** gezeigt ist. Obwohl die T_{zc} durch Ändern der Glaszusammensetzung verändert werden kann, ist dies nicht gewünscht und würde erfordern, eine große Anzahl an Glas-Einkristallkörpern herzustellen und würde daneben eine komplizierte Herstellung, Lagerverwaltung und Lagerabwicklung erfordern.

[0030] Wenn konfrontiert mit der Anforderung, Siliziumdioxidglas mit einer bestimmten T_{zc} herzustellen, kann der Glasbildungsprozess so eingestellt werden, dass Glas mit der gewünschten mittleren (nominalen) Zusammensetzung hergestellt wird. Aufgrund der Abhängigkeit des Prozesses von vielen Variablen, die nur bis zu einem gewissen Grad gesteuert werden können, ist die Zusammensetzung, die erreicht wird, jedoch nicht immer genau so, wie sie sein soll. Zudem zeigt ein großer Einkristallkörper aus Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas üblicherweise lokale Abweichungen in der Konzentration von Titandioxid, die eine Abhängigkeit der T_{zc} von der Position im Einkristallkörper nahelegen. Diese Abweichungen stellen ein Problem an sich dar, sie beeinflussen jedoch auch die mittlere T_{zc} eines Glasteils, die in Abhängigkeit von ihrer genauen Position im Einkristallkörper variiert. Dies schränkt die Menge an Glas ein, die innerhalb eines Einkristallkörpers zur Extraktion eines Teils mit einer bestimmten mittleren T_{zc} zur Verfügung steht, selbst wenn die mittlere T_{zc} des Einkristallkörpers nahe der angestrebten T_{zc} liegt. Da das Teil auch andere Spezifikationsanforderungen erfüllen muss, wie beispielsweise Rillen und Einschlüsse, die ebenfalls von der Position abhängen, schränkt die Anforderung an die mittlere T_{zc} das Vermögen, Teile eines beliebigen speziellen ULE®-Glas-Einkristallkörpers zu extrahieren, erheblich ein.

[0031] **Fig. 4** veranschaulicht das berechnete Expansionsvermögen für Proben aus Siliziumdioxid-Titandioxidglas mit der gleichen Zusammensetzung, die unter Verwenden verschiedener Aushärtungszyklen ausgehärtet wurden. Alle Glasproben stammen aus einem Einkristallkörper, der unter Verwenden des Standardaushärtungszyklus ausgehärtet wurde. Dieses Glas besaß eine $T_{zc} = 20^\circ\text{C}$. Anschließend wurden die aus dem Einkristallkörper entnommenen Proben einem zweiten Aushärtungszyklus unterzogen und die Kurven in **Fig. 3** zeigen die experimentellen Daten für Proben, die mit unterschiedlichen zweiten Aushärtungszyklen (Standardzyklus, Zyklus A und Zyklus B) erhalten wurden. Wie in **Fig. 4** gezeigt ist, bleibt die Nullübertrittstemperatur T_{zc} der Glasprobe, die einem zweiten Aushärtungszyklus (mit dem Bezugszeichen **20** versehen) wurde, bei 20°C. Unter Verwenden verschiedener zweiter Aushärtungszyklen kann die T_{zc} jedoch auf den für eine spezielle Anwendung erforderlichen Wert verschoben werden und in einem engeren Bereich liegen, als dies durch bloßes Steuern der Zusammensetzung erreicht werden könnte. Die mit dem Bezugszeichen **22** in

Fig. 4 gezeigte Kurve zeigt einen Aushärtungszyklus A und die mit dem Bezugszeichen **24** versehene Kurve zeigt einen Aushärtungszyklus B. Wie in **Fig. 4** zu sehen ist, wird die T_{zc} in Abhängigkeit des verwendeten Aushärtungszyklus verschoben. Der Aushärtungszyklus A erhöht die T_{zc} von 20°C auf $\sim 30^{\circ}\text{C}$ (Kurve 22) und der Aushärtungszyklus B senkt die T_{zc} von 20°C auf $\sim 2^{\circ}\text{C}$ (Kurve 24). Diese experimentellen Daten zeigen, dass die T_{zc} erhöht oder hochgetrieben werden kann, indem man eine Siliziumdioxid-Titandioxid-Probe einem zweiten spezifischen Aushärtungszyklus unterwirft.

[0032] Eine Feinaushärtung von ULE[®]-Glas beeinflusst bekanntermaßen dessen Wärmeausdehnungsverhalten. **Fig. 5** zeigt Daten, die in der EP 1 608 598 B1 (EP '598) offenbart sind und die Effekte der fiktiven Temperatur T_f auf die Wärmeausdehnung zeigen. Die EP '598 schreibt der T_{zc} keine wesentliche Rolle (sie erwähnt diese nicht einmal) bezüglich des Leistungsvermögens der dort beschriebenen Materialien für EUVL-Anwendungen zu und es ist keine Lehre angegeben hinsichtlich einer Steuerung oder Änderung dieser Materialparameter (das heißt der T_{zc}).

[0033] Im Gegensatz dazu verwendet die vorliegende Offenbarung das Vorliegen einer einzigartigen Beziehung, die als Verbindung zwischen der T_{zc} und der T_f für ein Material mit einer bestimmten Konzentration an Titandioxid gefunden wurde. Diese Beziehung ändert sich nur mäßig in Abhängigkeit von der Konzentration an Titandioxid und sie kann als einfache Funktion innerhalb des Temperaturbereichs von Interesse für die T_{zc} um Raumtemperatur herum beschrieben werden. Zum Beispiel für einen Körper aus Titandioxid-Siliziumdioxid-Glas mit einer Nullübertrittstemperatur T_{zc} des CTE von gleich T_{zc0} und einer fiktiven Temperatur T_{f0} . Die folgende Funktion kann dazu verwendet werden, die Beziehung zwischen den angestrebten Werten für T_f und T_{zc} zu beschreiben:

$$T_f(\text{Target}) = f(T_{f0}, T_{zc0}, T_{zc}(\text{Target})),$$

wobei T_{f0} und T_{zc0} zusammen den Anfangszustand des Glases definieren und $T_{zc}(\text{TARGET})$ der angestrebte T_{zc} -Wert ist. Diese Funktion erlaubt das Berechnen eines Werts $T_f(\text{Target})$ für einen gewünschten $T_{zc}(\text{Target})$ -Wert. Mittels der bekannten Beziehung zwischen der Aushärtungsgeschwindigkeit und der T_f wird das Glas anschließend unter Verwenden der Geschwindigkeit, die erforderlich ist, um $T_f = T_f(\text{Target})$ einzustellen, ausgehärtet. Alternativ dazu kann, um die $T_f(\text{Target})$ in effizienterer Weise und innerhalb von kürzerer Zeit zu erreichen, ein Aushärtungsmodell zum Berechnen eines Aushärtungsablaufs verwendet werden, gemäß dem die T_f auf den Wert $T_f(\text{Target})$ verschoben wird.

[0034] Um die Lehren der Offenbarung anhand von Beispielen zu erläutern, wurde ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Einkristallkörper unter Verwenden des hierin beschriebenen Verfahrens hergestellt und unter Verwenden des, wie oben beschriebenen, StandardAushärtungszyklus ausgehärtet. Nach Standardaushärtung und Abkühlen wurden die Glasproben aus dem Einkristallkörper extrahiert und die T_{zc} für die Proben bestimmt. Die Proben wiesen einen Durchmesser von annähernd 10 cm und eine Dicke von 2,5 cm auf. Nach der Extraktion aus dem Einkristallkörper wiesen alle Proben eine $T_{zc} = 20^{\circ}\text{C}$ und einen mittleren CTE von $0 \pm 30 \text{ ppb}/^{\circ}\text{C}$ im Temperaturbereich von $5\text{--}35^{\circ}\text{C}$ auf. Für jeden Aushärtungszyklus wurde die Glasprobe in eine Quarzmuffel umhüllt (um sie vor einer Kontamination während des Aushärtungszyklus zu schützen) in einen Aushärtungs-ofen eingebracht. Nach Aushärten und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Auswirkung des Aushärtungszyklus auf die T_{zc} für jede Probe bestimmt.

Aushärtungszyklus A_1

[0035] Der Aushärtungszyklus A_1 ist der Standardzyklus, in dem die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $50^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ von 25°C auf 990°C hochgefahren und 10 Stunden lang auf der Temperatur von 990°C gehalten wird. Nach dem 10-stündigen Halten wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $3^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ von 990°C auf 850°C abgesenkt; und dann wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $25^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ von 850°C auf 25°C abgesenkt.

Aushärtungszyklen $A_2\text{--}A_6$

[0036] Die Aushärtungszyklen $A_2\text{--}A_6$ sind Zyklen, in denen die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$ von 25°C auf 1020°C hochgefahren wird und 1 Stunde lang auf 1020°C gehalten wird. Nach dem 1-stündigen Halten wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von „ $X_1\text{--}X_5$ “ $^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ (siehe Tabelle 1) von 1020°C auf 800°C abgesenkt; und dann wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ von 800°C auf 25°C abgesenkt.

[0037] Sechs verschiedene Glasproben wurden einem zweiten Aushärten unter Verwenden der Aushärtungsabläufe A_1 – A_6 (wobei der Aushärtungszyklus A_1 der Standardzyklus ist) unterzogen und die T_{zc} für jede Probe wurde bestimmt, wie in [Fig. 1](#) gezeigt ist. Die Probe 1 durchlief daher zwei Standardaushärtungszyklen, wobei der zweite Standardzyklus in Tabelle 1 angegeben ist, und dient als Referenzprobe zum Bestimmen der Auswirkungen der Änderungen im Aushärtungszyklus auf die T_{zc} . Die Proben 2–6 durchliefen jeweils des Standardaushärtungszyklus und einen zweiten Aushärtungszyklus, der ebenfalls in Tabelle 1 und den obigen Abschnitten angegeben ist.

Tabelle 1

Probe Nr.	2. Aushärtungszyklus	Abkühlungsgeschwindigkeit X , °C/Stunde	T_{zc} , °C
1	A_1 , Standard	$X_1 = 3^\circ\text{C}/\text{Stunde}\ddagger$	20, nicht verschoben
2	A_2	$X_2 = 0,2^*$	~–11
3	A_3	$X_3 = 0,87^*$	~–2
4	A_4	$X_4 = 3^*$	18
5	A_5	$X_5 = 12^*$	~28
6	A_6	$X_6 = 45^*$	~30

‡ Die gezeigte Abkühlungsgeschwindigkeit X_1 geht von 990–850°C und unterhalb von 850°C beträgt sie 25°C/Stunde. Die gezeigten Abkühlungsgeschwindigkeiten X_2 – X_6 gehen von 1020°C bis 800°C, und unterhalb von 800°C beträgt die Geschwindigkeit 3°C. The Symbol "–" bedeutet "annähernd":

[0038] [Fig. 6](#) zeigt die Verschiebung des CTE für die Proben 2–6 als Funktion der Geschwindigkeit der Aushärtungszyklen. Die Proben 2–6 zeigten alle eine CTE-Verschiebung als Folge davon, dass sie einem zweiten Aushärtungszyklus unterworfen wurden, der sich von dem Standardaushärtungszyklus unterschied. Die Probe 4, die mit 3°C/Stunde von 1020°C auf 800°C und dann mit 3°C/Stunde auf 25°C abgekühlt wurde, zeigt einen CTE, der Null bei 20°C am nächsten kommt und daher die im Vergleich zur T_{zc} der Probe 1 von 20°C (nicht gezeigt) kleinste Änderung aufweist. Die Proben 2 und 3, die mit einer Geschwindigkeit, die kleiner ist als die Geschwindigkeit der Probe 4, von 1020°C bis 800°C abgekühlt wurden, zeigten eine starke positive Verschiebung des CTE gegenüber der Probe 4. Die Proben 5 und 6, die mit einer Geschwindigkeit, die größer ist als die Geschwindigkeit der Probe 4, von 1020°C auf 800°C abgekühlt wurden, zeigen eine negative Verschiebung des CTE gegenüber der Probe 4. Die Proben 2–6 sind entlang der Kurve von links nach rechts zu lesen.

[0039] [Fig. 7](#) zeigt die Änderung der T_{zc} als Funktion der Geschwindigkeit der Aushärtungszyklen. Die T_{zc} des Referenzglases der Probe 1 beträgt 20°C (nicht gezeigt). Die Probe 4 mit einer T_{zc} von annähernd 18°C ist die Probe, die der Probe 1 am meisten ähnelt. Obwohl die Proben 1 und 4 annähernd die gleiche maximale Temperatur aufweisen (990°C für die Probe 1 und 1020°C für die Probe 4) und mit der gleichen Geschwindigkeit von diesen Temperaturen auf 850°C oder weniger abgekühlt wurden, sind die Unterschiede zwischen ihren Aushärtungszyklen A_1 und A_4 ausreichend hoch, so dass die T_{zc} der Probe 4 18°C beträgt, während sie bei der Probe 1 hingegen 20°C beträgt. Für Proben, bei denen die Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1020°C und 800°C größer als 3°C/Stunde war, steigt die T_{zc} auf Werte von mehr als 20°C an, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit zunimmt. Bei Proben, bei denen die Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1020°C und 800°C weniger als 3°C/Stunde betrug, nimmt die T_{zc} auf Werte von weniger als 20°C ab, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit abnimmt. Diese Änderungen der T_{zc} mit der Aushärtungsgeschwindigkeit und damit dem Aushärtungszyklus geben an, dass die T_{zc} bei einem Glas mit einer ausgewählten T_{zc} durch Auswahl eines geeigneten zweiten Aushärtungszyklus erhöht oder verringert werden kann.

[0040] [Fig. 8](#) zeigt die Änderung der T_{zc} für zwei verschiedene Gläser 1 und 2 als Funktion des Aushärtungszyklus. Bei allen Aushärtungsgeschwindigkeiten sind die T_{zc} -Werte von Glas 1 größer als diejenigen von Glas 2. Glas 2 ist ein Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas mit nominal 7,4 Gew.-% Titandioxid und Glas 1 weist einen nominalen Titandioxidgehalt von ~9 Gew.-% auf. [Fig. 2](#) zeigt, dass, obwohl die Gläser 1 und 2 einen unterschiedlichen Gehalt an Titandioxid aufweisen können, die T_{zc} in jedem Fall durch Verwendung ausgewählter Aushärtungszyklen verändert werden kann.

[0041] [Fig. 9](#) zeigt, dass Feineinstellungen der T_{zc} vorgenommen werden können, indem kleine Einstellungen in der Aushärtungsgeschwindigkeit vorgenommen werden. In [Fig. 9](#) wurde die T_{zc} für verschiedene Einstellungen der Aushärtungsgeschwindigkeit bestimmt, so dass die Abkühlungsgeschwindigkeiten im Temperaturbe-

reich zwischen 1020°C und 800°C zwischen 2,5°C/Stunden und 3,5°C/Stunde liegen. Über diesen Bereich der Aushärtungsgeschwindigkeit von 2,5–3,5°C/Stunde verändern sich die Tzc-Werte des Glases um annähernd 1,7°C von einer Tzc, die annähernd gleich 18,6 bei einer Aushärtungsgeschwindigkeit von 2,5°C/Stunde beträgt, bis hin zu einer Tzc, die annähernd 21,2 bei einer Aushärtungsgeschwindigkeit von 3,5°C/Stunde beträgt.

[0042] Obwohl die Offenbarung eine begrenzte Anzahl an Ausführungsformen beschreibt, werden Fachleute, die sich die Offenbarung zu Nutze machen, erkennen, dass andere Ausführungsformen entworfen werden können, ohne dabei vom Umfang, wie er hierin offenbart ist, abzuweichen. Dementsprechend sollte der Umfang nur auf die beigefügten Ansprüche beschränkt sein.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1608598 B1 [[0015](#), [0032](#), [0032](#)]
- US 5696038 [[0021](#), [0021](#), [0021](#)]
- US 5970751 [[0021](#), [0021](#)]
- US 6988277 [[0021](#)]
- US 7155936 [[0021](#)]
- US 7410922 [[0021](#), [0021](#)]
- EP 1608598 B [[0032](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Anpassen der Tzc eines Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

Erzeugen eines verfestigten Siliziumdioxid-Titandioxid-Einkristallkörpers mit einem Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–20 Gew.-%;

Aushärten des verfestigten Glas-Einkristallkörpers unter Verwenden eines ersten ausgewählten Aushärtungszyklus;

Bestimmen der Tzc zu Beginn und der fiktiven Temperatur Tf0 des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases;

Anpassen des Tzc-Werts unter Verwenden eines ausgewählten zweiten Aushärtungszyklus, dessen Bedingungen nach der Gleichung

$$Tf(\text{TARGET}) = f(Tf0, Tzc0, Tzc(\text{TARGET}))$$

bestimmt werden, wobei Tzc die Nullübertrittstemperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist und Tf0 die fiktive Temperatur des ausgehärteten Glases zu Beginn ist und Tzc(TARGET) der angestrebte Tzc-Wert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweite ausgewählte Aushärtungszyklus umfasst:

Erwärmen des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases von Umgebungstemperatur auf eine ausgewählte hohe Temperatur im Bereich von 900°C bis 1050°C;

Halten des Glases auf der ausgewählten hohen Temperatur für eine Dauer, die länger ist als die für die Tf des Glases bei der ausgewählten Temperatur konstante Relaxationszeit;

Abkühlen des Glases von der ausgewählten hohen Temperatur auf eine ausgewählte Zwischentemperatur im Bereich von 750°C bis 850°C mit einer ausgewählten Abkühlungsgeschwindigkeit von X°C/Stunde, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit X in einem Bereich von 0,05°C/Stunde bis 50°C/Stunde liegt; und

Abkühlen des Glases von der Zwischentemperatur auf Umgebungstemperatur mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit in einem Bereich von 5–100°C/Stunde.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Haltezeit auf der ausgewählten hohen Temperatur in einem Bereich von 0,5 Stunden bis 12 Stunden liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Abkühlen von der ausgewählten hohen Temperatur auf die ausgewählte Zwischentemperatur in eine Reihe kleinerer Schritte unterteilt ist, wobei jeder Schritt eine eigene spezifische Abkühlungsgeschwindigkeit und einen eigenen spezifischen Temperaturbereich aufweist und wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit für jeden nachfolgenden Schritt abnimmt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweite ausgewählte Aushärtungszyklus umfasst:

Erwärmen des Glases von 25°C auf eine Temperatur in einem Bereich von 930°C bis 1020°C;

Halten des Glases in dem Temperaturbereich von 930°C bis 1020°C für eine Dauer in einem Bereich von 0,75 bis 2,0 Stunden;

Abkühlen des Glases aus dem Bereich von 930°C bis 1020°C auf 800°C mit einer ausgewählten Abkühlungsgeschwindigkeit von X°C/Stunden, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit X in einem Bereich von 0,2°C/Stunde bis 50°C/Stunde liegt; und

Abkühlen des Glases von 800°C auf Umgebungstemperatur mit einer Geschwindigkeit in einem Bereich von 3–8°C/Stunde.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit von 800°C auf 25°C in einem Bereich von 4–6°C/Stunde liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Haltezeit bei 1020°C 1 Stunde ± 0,2 Stunden beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, wobei der Titandioxidgehalt des Siliziumdioxid-Titandioxid-Glases in einem Bereich von 5–20 Gew.-% liegt und die Tzc bei einem beliebigen Titandioxidgehalt innerhalb dieses Bereichs um ± 10°C oder weniger angepasst wird, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

9. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, wobei das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–12 Gew.-% aufweist und die Tzc um ±5°C oder weniger angepasst wird, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

10. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, wobei das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 6–9 Gew.-% aufweist und die Tzc um $\pm 5^{\circ}\text{C}$ oder weniger angepasst wird, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

11. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, wobei das Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas einen Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–16 Gew.-% aufweist und die Tzc um $\pm 5^{\circ}\text{C}$ oder weniger angepasst wird, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

12. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas mit einem ausgewählten Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–20 Gew.-% und einer anpassbaren Tzc, die mit einem Titandioxidgehalt in diesem Bereich verbunden ist, wobei die Tzc um $\pm 10^{\circ}\text{C}$ oder weniger anpassbar ist, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

13. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas nach Anspruch 12, wobei die Tzc um $\pm 5^{\circ}\text{C}$ oder weniger anpassbar ist, ohne den Titandioxidgehalt anpassen zu müssen.

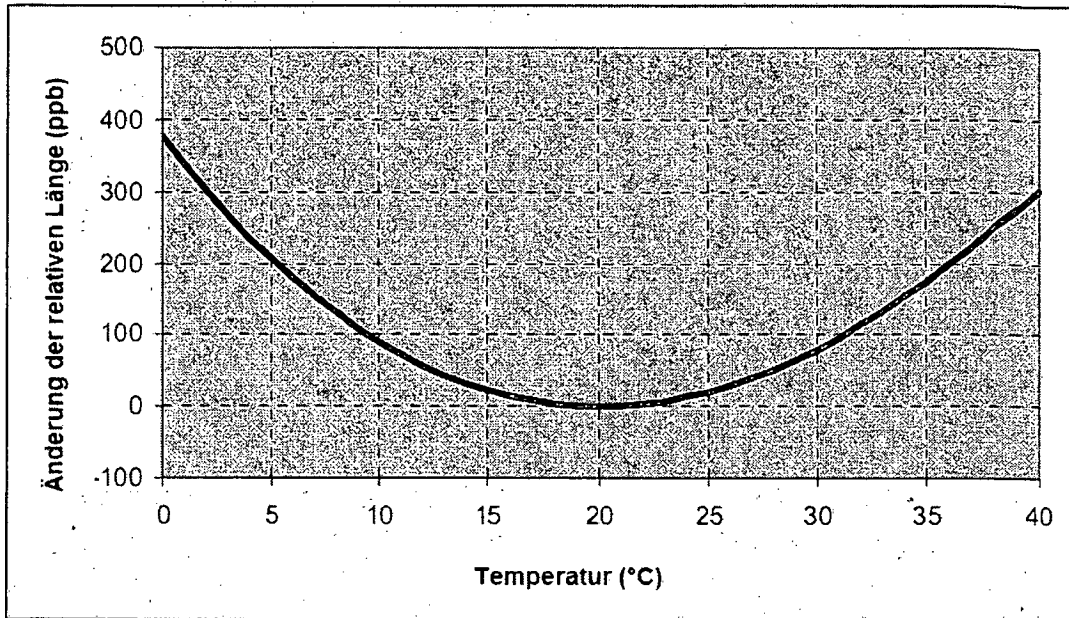
14. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas nach Anspruch 12 oder 13, wobei der Titandioxidgehalt in einem Bereich von 5–12 Gew.-% liegt.

15. Siliziumdioxid-Titandioxid-Glas nach Anspruch 12 oder 13, wobei der Titandioxidgehalt in einem Bereich von 12–16 Gew.-% liegt.

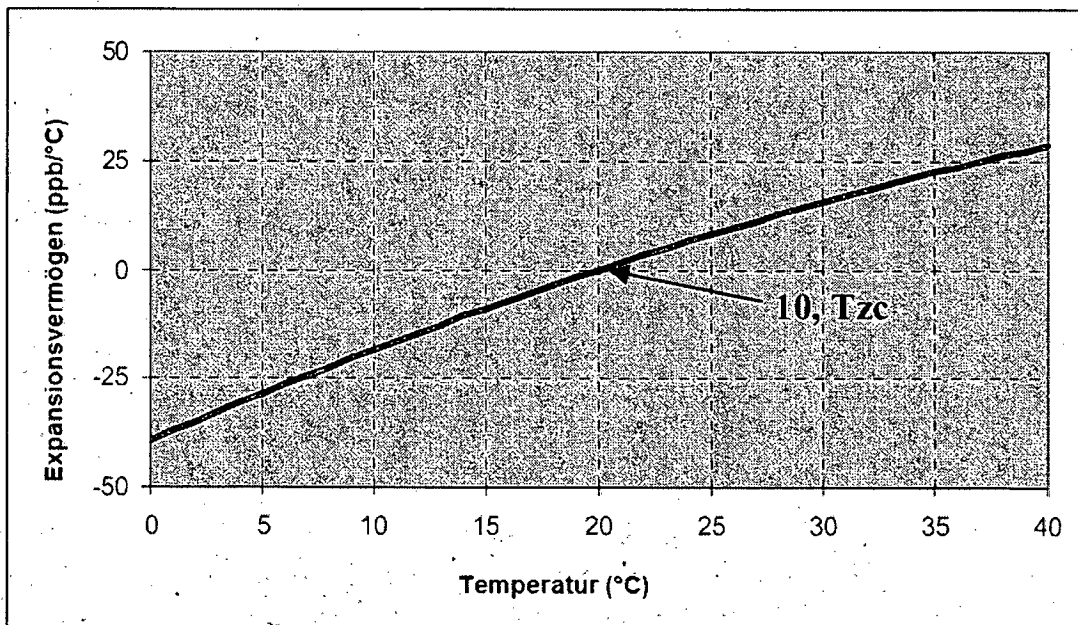
Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

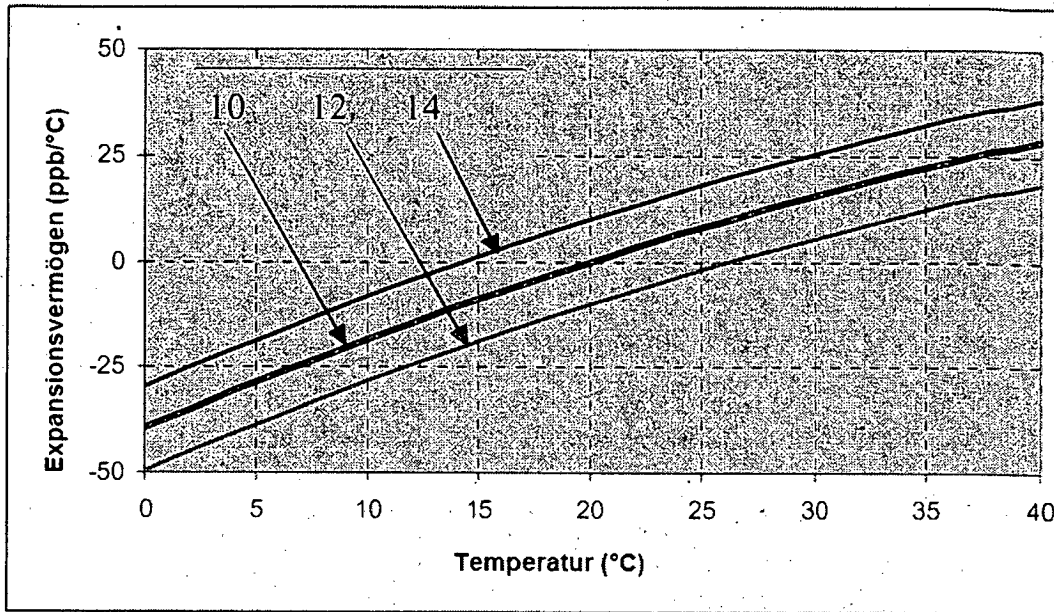
Figur 1



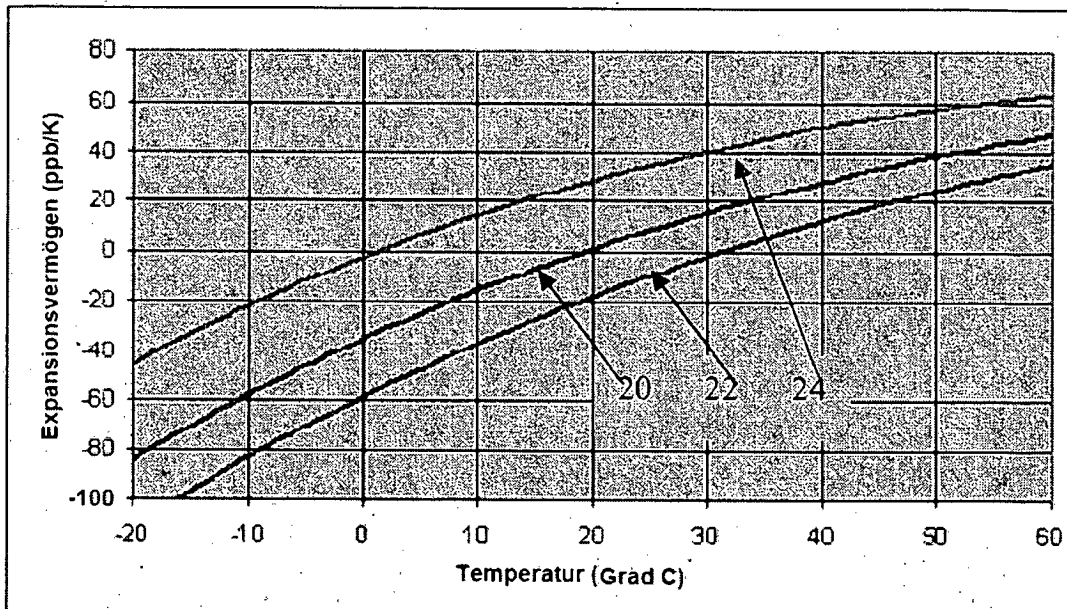
Figur 2



Figur 3

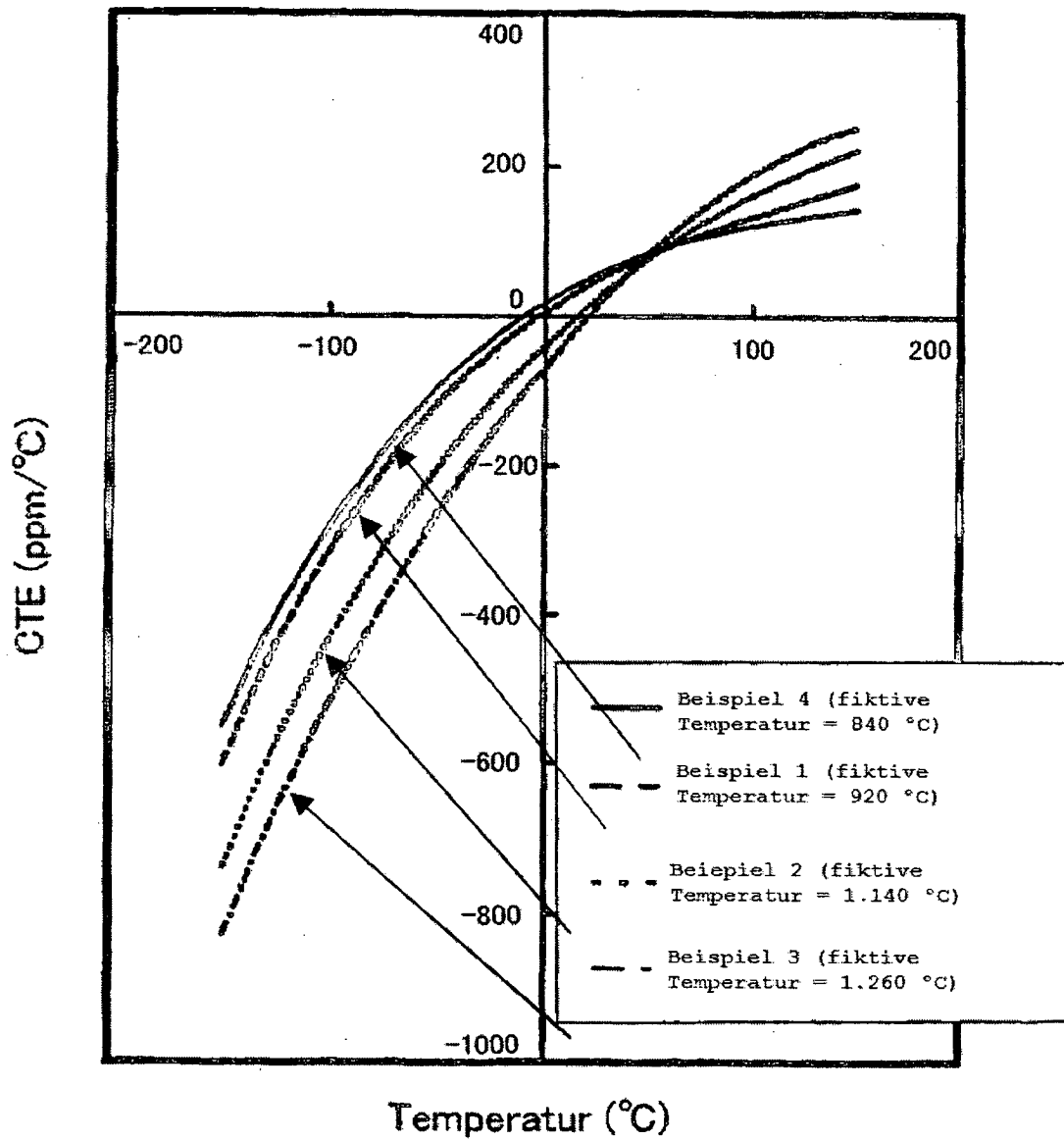


Figur 4

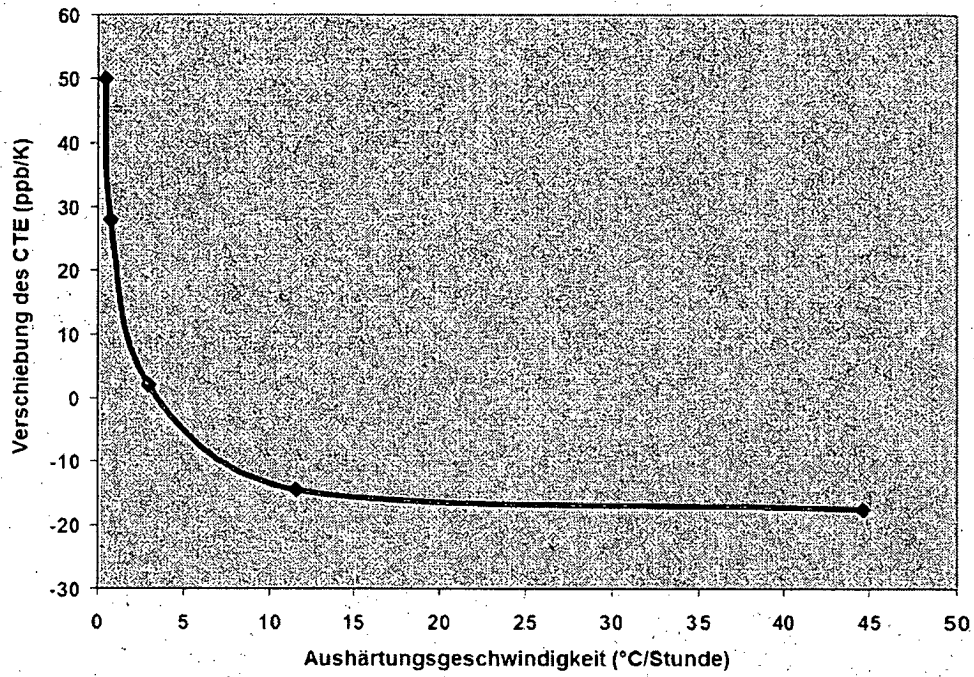


Figur 5

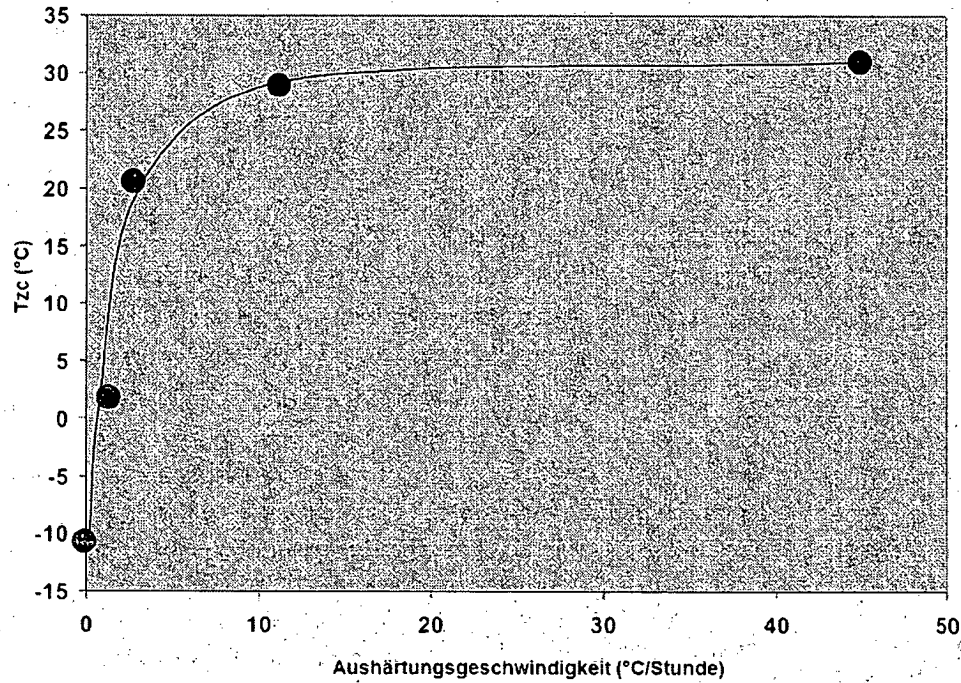
(Stand der Technik: EP 1 608 598 B1)



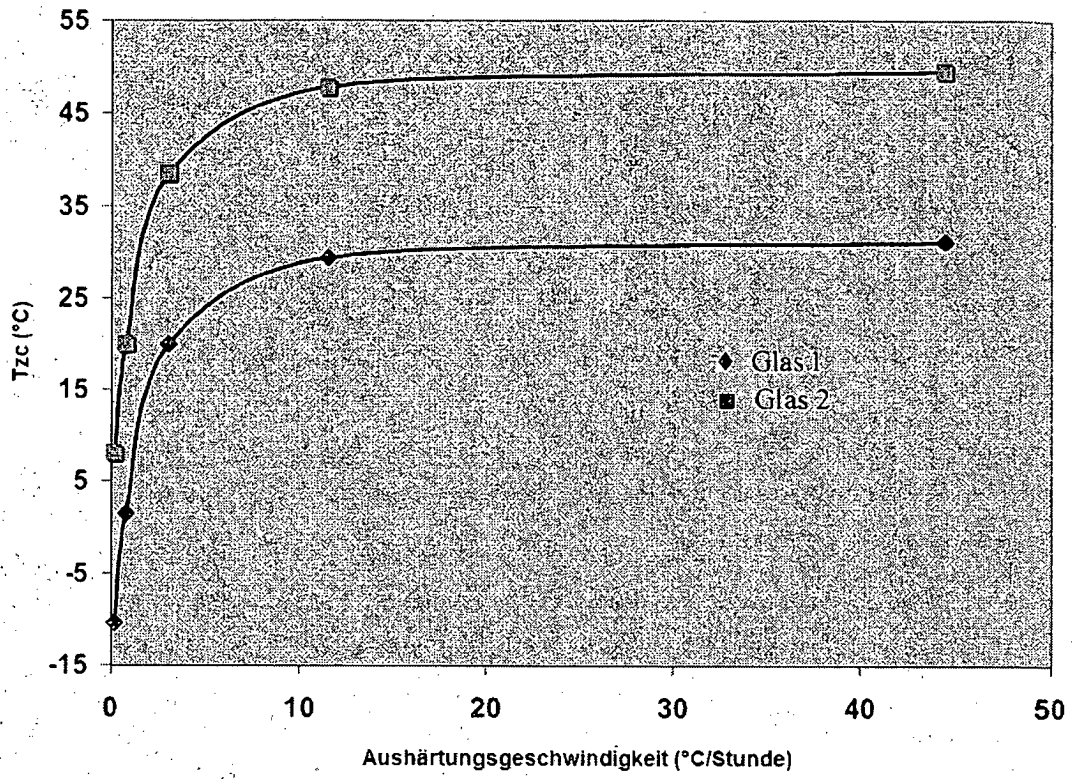
Figur 6



Figur 7



Figur 8



Figur 9

