

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7038473号

(P7038473)

(45)発行日 令和4年3月18日(2022.3.18)

(24)登録日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 10/12 (2006.01)

C 0 3 C 10/12

G 0 3 F 1/24 (2012.01)

G 0 3 F 1/24

G 0 3 F 1/60 (2012.01)

G 0 3 F 1/60

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 2 1

請求項の数 16 (全20頁)

(21)出願番号 特願2016-553412(P2016-553412)

(86)(22)出願日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(65)公表番号 特表2017-507106(P2017-507106  
A)

(43)公表日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(86)国際出願番号 PCT/EP2015/053576

(87)国際公開番号 WO2015/124710

(87)国際公開日 平成27年8月27日(2015.8.27)

審査請求日 平成29年10月20日(2017.10.20)

審査番号 不服2020-2734(P2020-2734/J1)

審査請求日 令和2年2月28日(2020.2.28)

(31)優先権主張番号 102014002253.6

(32)優先日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
ドイツ(DE)

最終頁に続く

(73)特許権者 504299782

ショット アクチエンゲゼルシャフト

S C H O T T A G

ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベ

ルクシュトラッセ 10

H a t t e n b e r g s t r . 1 0 ,

5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ

インハルト

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高均一性ガラスセラミック素子

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

0 ± 20 p p b / K の範囲の平均 C T E ( 0 ; 50 ) を示し、かつ 3 p p b / K 以上で、かつ、最大でも 5 p p b / K の範囲の、ガラスセラミック素子の領域に関する空間的な C T E ( 0 ; 50 ) 均一性を示し、ここで、前記素子は長方形の形状の場合には、少なくとも 1 m の幅及び / 又は奥行き of 辺の長さで、かつ、少なくとも 50 mm の高さを有するか、又は円形の形状の場合には少なくとも 1 m の直径で、かつ、少なくとも 50 mm の高さを有し、0 ± 10 p p b / K の C T E 許容差を満たす温度範囲は、少なくとも 10 K の幅を有する、適用温度 T<sub>A</sub> が - 60 ~ 100 の範囲内のための、低い熱膨張性のガラスセラミック素子。

## 【請求項2】

0 ± 20 p p b / K の範囲の平均 C T E ( 0 ; 50 ) を示し、かつ最大で 3 p p b / K のガラスセラミック素子の領域に関する空間的な C T E ( 0 ; 50 ) 均一性を示し、ここで、前記素子は長方形の形状の場合には、少なくとも 100 mm および 500 mm 未満での幅及び奥行き of 辺の長さ、かつ、少なくとも 1 mm および 50 mm 未満での高さを有するか、又は円形の形状の場合には少なくとも 100 mm および 500 mm 未満での直径で、かつ、少なくとも 1 mm および 50 mm 未満での高さを有し、0 ± 10 p p b / K の C T E 許容差を満たす温度範囲は、少なくとも 10 K の幅を有する、適用温度 T<sub>A</sub> が - 60 ~ 100 の範囲内のための、低い熱膨張性のガラスセラミック素子。

## 【請求項3】

前記適用温度  $T_A$  は、 $22$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80$  及び  $100$  からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 4】

それぞれ少なくとも  $100\text{ mm}$  の辺の長さの長方形の基底及び少なくとも  $5\text{ mm}$  の高さを有する、請求項 2 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 5】

少なくとも  $500\text{ kg}$  の質量を有する、請求項 1 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 6】

長方形の形状を有し、かつ少なくとも 1 つの面が少なくとも  $1\text{ m}^2$  の表面積を有する、請求項 1 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 7】

次の組成（酸化物に基づく質量％で記載）

$\text{SiO}_2$	$50 \sim 70$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$17 \sim 32$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$3 \sim 12$
$\text{Li}_2\text{O}$	$2 \sim 5$
$\text{Na}_2\text{O}$	$0 \sim 2$
$\text{K}_2\text{O}$	$0 \sim 2$
$\text{MgO}$	$0 \sim 2$
$\text{CaO}$	$0 \sim 4$
$\text{BaO}$	$0 \sim 5$
$\text{SrO}$	$0 \sim 2$
$\text{ZnO}$	$0 \sim 4$
$\text{TiO}_2$	$1 \sim 5$
$\text{ZrO}_2$	$0 \sim 5$

を有する LAS ガラスセラミックを含む、請求項 1 又は 2 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 8】

少なくとも  $0.06\text{ mol/l}$  の OH 含有率を有するガラスセラミックを含む、請求項 1 又は 2 に記載のガラスセラミック素子。

【請求項 9】

天文学、測量学、LCD リソグラフィー又はマイクロリソグラフィーにおける、又は EUV リソグラフィーにおける光学素子としての、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のガラスセラミック素子の使用。

【請求項 10】

マイクロリソグラフィーにおける、マスクホルダ、ウェハステージ又は基準プレートとしての、請求項 9 に記載のガラスセラミック素子の使用。

【請求項 11】

EUV リソグラフィーにおける光学素子である、EUV マスクブランク又は EUV ミラー用の基材としての、請求項 9 に記載のガラスセラミック素子の使用。

【請求項 12】

精密素子として、例えば精密測定技術用の標準として、機械精密部品、例えばリングレーザージャイロスコープ用の機械精密部品として、及び LCD リソグラフィーにおいて、例えばミラー及びプリズムとしての、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のガラスセラミック素子の使用。

【請求項 13】

- 出発成分のバッチの秤量操作を、少なくとも  $\pm 0.1$  質量％の精確さで行う工程、  
 - グリーンボディを溶融する工程  
 - 前記グリーンボディをキャストニングする工程  
 - 前記グリーンボディをセラミック化してガラスセラミックを形成する工程  
 を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のガラスセラミック素子の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

含水の出発成分として、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $LiOH$ 、 $KOH$ 及び/又は他の水酸化物を使用する、請求項 13 に記載のガラスセラミック素子の製造方法。

## 【請求項 15】

出発成分としての酸化アルミニウムの全体量の少なくとも 50 質量%の割合で水酸化アルミニウムを使用する、請求項 13 に記載のガラスセラミック素子の製造方法。

## 【請求項 16】

少なくとも 1 質量%の水を添加することによりバッチを湿らせる、請求項 13 に記載のガラスセラミック素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低い平均熱膨張係数（CTE）及び高いCTE均一性を示すガラスセラミック素子、このような素子の使用及びこのような素子の製造方法に関する。

## 【0002】

Bach, Hans（編者）：「Low Thermal Expansion Glass Ceramics」、Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1995, ISBN: 3-540-58598-2の第107～214頁に、本出願人が製造しかつ販売するガラスセラミックZerodur（登録商標）を製造するための技術原理が記載されている。Zerodur（登録商標）は、特に低い熱膨張及び高い安定性を示すリチウムアルミノケイ酸塩ガラスセラミックである。Zerodur（登録商標）は、多数の精密用途のため、例えば大きな寸法の望遠鏡用ミラーの製造のための基本材料として使用されるが、これは小さな精密部品、例えばマイクロリソグラフィ用のステージの製造のためにも使用される。

## 【0003】

現在、Zerodur（登録商標）は、次の膨張クラスで市販されている：

## 【数 1】

	CTE (0;50)
ZERODUR® 膨張クラス 2	$0 \pm 100$ ppb/K
ZERODUR® 膨張クラス 1	$0 \pm 50$ ppb/K
ZERODUR® 膨張クラス 0	$0 \pm 20$ ppb/K
ZERODUR® 膨張クラス 0 SPECIAL	$0 \pm 10$ ppb/K
ZERODUR® 膨張クラス 0 EXTREME	$0 \pm 7$ ppb/K

## 【0004】

大きなガラスセラミックブロックを製造するためのグリーンガラスとしての大きな均一性ガラスブロックをキャストするための方法は、独国特許出願公開第102004052514号明細書から公知である。上述の出願に記載された方法は、本出願時点で市販されているような10 ppb/KまでのCTE均一性を示すガラスセラミック素子を製造するために使用することができる：

## 【数 2】

CTE (0;50) 均質性許容差	
18トンまで	$< 30$ ppb/K
6トンまで	$< 20$ ppb/K
0.3トンまで	$< 10$ ppb/K

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

上述の均一性の許容差は、例えば、0.3トンより多くのZerodur（登録商標）素子について、10ppb/K未満のCTE（0；50）均一性のものは市販されておらず、6トンまでは、最大でも20ppb/Kの均一性が保証できるにすぎないことを意味する。0.3トンまでの少量の成分についてでさえ、6ppb/Kより良好のCTE均一性のものは市販されていなかった。

## 【 0 0 0 6 】

精密用途のガラスセラミック素子の均一性に関してなされる要求は常に増大しているが、そのため、ガラスセラミックスの均一性を改善するために継続的な開発が必要でありかつ均一性を改善するために先行技術において今までに記載された方法はもはや十分ではない。

10

## 【 0 0 0 7 】

特に、EUV（極UV）リソグラフィー（EUVL）は、例えば19～25の温度範囲で $0 \pm 5$ ppb/K未満の平均CTEを示しかつ6ppb/K又はそれより良好なCTE均一性を示すマスク及びミラー用の基材を必要とする。

## 【 0 0 0 8 】

従って、本発明の課題は、改善されたCTE均一性を示すガラスセラミック素子を提供すること及びこのような均一性の改善を達成するために使用することができる方法を提供することであった。

## 【 0 0 0 9 】

この課題は、特許請求の範囲に記載された態様によって達成される。

20

## 【 0 0 1 0 】

特に、適用温度 $T_A$ で、 $0 \pm 20$ ppb/Kの間の、好ましくは $0 \pm 15$ ppb/Kの間の、更に好ましくは $0 \pm 10$ ppb/Kの間の、特別な態様では $0 \pm 5$ ppb/Kの間のCTE、好ましくは平均CTEを示し、かつ最大でも5ppb/K、好ましくは最大でも4ppb/K、最も好ましくは最大でも3ppb/KのCTE均一性を示すガラスセラミック素子が提供される。

## 【 0 0 1 1 】

本発明のこれらの及び他の観点並びに課題、特徴並びに利点は、図面との関連で読む場合に、次の詳細な説明及び本発明を考慮して明らかになであろう。

## 【 0 0 1 2 】

上述の概要及び後述の詳細な記載の両方は本発明の例示に過ぎず、かつ請求された本発明の性質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することを意図していると解釈すべきである。

30

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、低い平均熱膨張係数又はCTE（Coefficient of Thermal Expansion）を示すガラスセラミック素子に関する。本発明の目的で、「平均CTE」とは、異なる位置でガラスセラミック素子に関して実施した全てのCTE測定値の平均値を意味すると解釈される。本発明の目的で、「低平均CTE」とは、 $0 \pm 100$ ppb/K、好ましくは $0 \pm 50$ ppb/K、更に好ましくは $0 \pm 20$ ppb/K、同様に更に好ましくは $0 \pm 10$ ppb/K、最も好ましくは $0 \pm 7$ ppb/KのCTE（0；50）を意味すると解釈される。

40

## 【 0 0 1 4 】

0～50の温度範囲についての平均CTE（CTE（0；50））が一般に報告される。しかしながら、平均CTEは、他の温度範囲について報告されていてもよい。高精密用途のために、この平均CTEは、後の適用温度を中心としてかなり狭い温度範囲で、例えばマイクロリソグラフィー構成要素についてCTE（19；25）が報告される。以後ここに記載されるように、平均CTEは、特定の適用温度 $T_A$ について報告されていてもよい。

## 【 0 0 1 5 】

温度範囲についての平均CTEは、次の式（1）を用いて決定することができる：

50

$$CTE[t_0; t] = (1/l_0) \times (l_t - l_0) / (t - t_0) = 1 / (l_0 \times t) \quad (1)$$

式中、 $t_0$ は、初期温度であり、 $t$ は、測定温度であり、 $l_0$ は、初期温度 $t_0$ での試験片の長さであり、 $l_t$ は、測定温度 $t$ での試験片の長さであり、かつ  $1$ は、温度変化  $t$ で試験片が受けた長さの補正変化である。この方法は、図6で図式的に示されている。

#### 【0016】

平均CTEを決定するために、ガラスセラミックの試験片の長さを、初期温度 $t_0$ で測定し、この試験片を第2の温度 $t$ に加熱し、この温度での長さ $l_t$ を測定する。 $t_0$ から $t$ までの温度範囲についての平均CTE  $[t_0; t]$ は、上記の式(1)から得られる。この熱膨張は、膨張計を用いて決定することができる、つまり、温度の関数としての試験片の長さの変化の測定である。平均CTEを決定する機器は、例えばR. Mueller, K. Erb, R. Haug, A. Klaas, O. Lindig, G. Wetzig: 「Ultraprecision Dilatometer System for Thermal Expansion Measurements on Low Expansion Glasses」、第12回熱膨張シンポジウム(12th Thermal Expansion Symposium)、Pittsburgh/PA, P.S. Gaal及びD.E. Apostolescu編、1997に記載されていて、この内容は、その全体が本願明細書に援用される。

10

#### 【0017】

平均CTEの従来の決定に対して付加的に、EP 1 321 440に記載されたような平均CTEの決定は、ガラスセラミックについての実施例において実施された、というのも特定の温度での真のCTEは、温度範囲内での平均CTEを考慮する場合に不正確になることがあるためである。基準線を中心として振動するCTE - T曲線は、低平均CTEを示唆することできるが、特定の適用温度での「真のCTE」は、仕様の外側にあることもある。特定の温度での「真のCTE」とは、この温度でのCTE - T曲線に関する値を意味すると解釈される。EP 1 321 440の内容は、その全体が本願明細書に援用される。

20

#### 【0018】

CTEは、この測定方法について温度の関数として決定される。CTE(T)は、次の式(2)に従って定義される:

$$CTE(T) = (1/l_0) \times (1/T) \quad (2)$$

#### 【0019】

$1/l_0$  - T曲線又は膨張曲線を作成するため又は温度に対する試験片の長さの変化 $1/l_0$ をプロットするために、初期温度 $t_0$ での初期長さ $l_0$ から温度 $t$ での長さ $l_t$ への試験片の長さの温度に依存する長さの変化を測定することができる。ここで、例えば5又は3の間隔のわずかな温度範囲を、好ましくは測定点の決定のために選択する。

30

#### 【0020】

このような測定は、例えば、膨張計法、干渉計測法、例えばファブリ・ペロー法、つまり膨張の間の測定サンプルの表面から反射されるレーザービームの干渉縞のシフトの測定、又は他の適当な方法により実施することができる。

#### 【0021】

$1/l_0$  - T測定点を決定するための選択された方法は、好ましくは少なくとも $\pm 0.10$  ppm、更に好ましくは $\pm 0.05$  ppm、最も好ましくは $\pm 0.01$  ppmの精度を有するのが好ましい。

40

#### 【0022】

更に、ガラスセラミックは、通常では、計画された用途のためにも使用可能であるCTE平均値からの可能なずれにより定義される。この平均CTEからのずれは、範囲(例えば $0$  ppm/Kの平均CTEを中心として $-10 \sim 10$  ppm/Kの範囲について「 $0 \pm 10 \times 10^{-9}/K$ 」又は「 $0 \pm 10$  ppm/K」として報告される。本発明の目的で、「低平均CTE」とは、最大でも $0 \pm 20$  ppm/K、より好ましくは最大でも $0 \pm 10$  ppm/K、最も好ましくは最大でも $0 \pm 7$  ppm/K、特別な態様について最大でも $0 \pm 5$  ppm/Kの値であると解釈される。

#### 【0023】

本発明の場合にガラスセラミック素子は高CTE均一性を示す。ここでは、CTE均一性

50

(CTEの全体の空間的变化)の値は、いわゆる最大値対最小値(peak-to-valley value)の値、つまり、ガラスセラミックから採られたサンプルのそれぞれの最大のCTE値と最小のCTE値との差であることを意味すると解釈される。本発明の目的で、この値はppb/Kで報告され、この場合、 $1\text{ ppb/K} = 0.001 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。全体のガラスセラミック素子に関するCTE均一性は、最大でも5ppb/K、好ましくは最大でも4ppb/K、最も好ましくは最大でも3ppb/Kである。

#### 【0024】

更に、ガラスセラミック素子は、CTE-T曲線のゼロ交差により特徴付けることができる。ガラスセラミック素子のCTE-T曲線のゼロ交差が、適用温度の付近にある場合には、適用温度を中心とした温度での場合によるわずかな変動を生じる長さの変化は最小である。精密用途のために、従って、適用温度に合ったゼロ交差を示すガラスセラミック素子が使用される場合が一般的である。CTE-T曲線のゼロ交差の位置は、ガラスセラミックのセラミック化の相応する適合により調節することができる。特に、CTE-T曲線は、 $T_A \pm 10\text{ K}$ 、好ましくは $T_A \pm 5\text{ K}$ の範囲内に少なくとも1つのゼロ交差を示すことができる。好ましい適用温度は、 $-60 \sim 100$ 、より好ましくは $-40 \sim +80$ の範囲内にある。本発明の特別な態様は、上述のようなCTE-T曲線のゼロ交差及び/又は許容差を示す、 $22$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80$ 及び $100$ の適用温度 $T_A$ 用のガラスセラミック素子に関する。

#### 【0025】

本発明の一態様の場合に、ガラスセラミックのCTE-T曲線は、 $5\text{ ppb/K}^2$ 、より好ましくは $2.5\text{ ppb/K}^2$ 、同様により好ましくは $2\text{ ppb/K}^2$ のゼロ交差で勾配を示す。

#### 【0026】

精密用途のためのガラスセラミックは、良好な内部品質も有するべきである。ガラスセラミックについて、 $100\text{ cm}^3$ 当たり最大でも5個の封入体、より好ましくは $100\text{ cm}^3$ 当たり最大でも3個の封入体、最も好ましくは $100\text{ cm}^3$ 当たり最大でも1個の封入体を有するのが好ましい。本発明の目的で、封入体とは、 $0.3\text{ mm}$ より大きな直径を有する気泡及びクリスタリットの両方を意味すると解釈される。

#### 【0027】

本発明の一態様の場合に、最大でも $800\text{ mm}$ の直径又は辺の長さ及び最大でも $100\text{ mm}$ の厚さを示し、かつそれぞれ $100\text{ cm}^3$ 当たり、最大でも5個の封入体、好ましくは最大でも3個の封入体、より好ましくは最大でも1個の、 $0.03\text{ mm}$ より大きなサイズの直径を有する封入体を含むガラスセラミック素子が提供される。

#### 【0028】

封入体の数に加えて、検出された封入体の最大直径も内部品質の基準として用いられる。 $500\text{ mm}$ 未満の直径のガラスセラミック素子の全体の体積中の個々の封入体の最大直径は、この用途にとっての臨界体積中で、例えば表面付近で、好ましくは最大でも $0.6\text{ mm}$ 、好ましくは最大でも $0.4\text{ mm}$ である。 $500\text{ mm} \sim 2\text{ m}$ 未満の直径のガラスセラミック素子中の個々の封入体の最大直径は、この用途にとっての臨界体積中で、例えば表面付近で、好ましくは最大でも $3\text{ mm}$ 、好ましくは最大でも $1\text{ mm}$ である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】実施例1-Bによる、辺の長さ $1.2 \times 1.2\text{ m}$ の面及び厚さ $235\text{ mm}$ の正方形ガラスセラミック素子の平均CTE値から誘導されたCTEの二次元測定を図を示す。

【図2】実施例1-Bによる、辺の長さ $1.2 \times 1.2$ の面及び厚さ $235\text{ mm}$ の正方形ガラスセラミック素子のCTEの二次元測定及びガラスセラミック素子のCTE均一性測定のために採られた試験体の位置の図を示す。

【図3】CTE均一性に関して試験したガラスセラミック素子のCTE値の水平方向の分布を示す。

【図4】CTE均一性に関して試験したガラスセラミック素子のCTE値の垂直方向の分

10

20

30

40

50

布を示す。

【図 5】C T E - T 曲線のゼロ交差が - 1 0 ~ + 6 0 の間にある複数の異なるセラミック化されたガラスセラミック素子の C T E - T 曲線の比較を示す。

【図 6】C T E ( 0 ; 5 0 ) の決定を図式的に示す。

【 0 0 3 0 】

本発明の目的で、ガラスセラミックとは、結晶質相とガラス質相とを有し、母材、つまり連続相が、一般にガラス相、つまりガラス質相である無孔性の無機材料を意味すると解釈される。

【 0 0 3 1 】

本発明の一態様の場合に、透明なガラスセラミックが提供される。この透明性のために、このようなガラスセラミックの多くの特性、特にもちろんその内部品質は、良好に評価することができる。

【 0 0 3 2 】

次の組成（酸化物に基づく質量％で示す）を有する  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系から構成されたガラスセラミックを使用するのが好ましい：

【数 3】

$\text{SiO}_2$	50 - 70
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17 - 32
$\text{P}_2\text{O}_5$	3 - 12
$\text{Li}_2\text{O}$	2 - 5
$\text{Na}_2\text{O}$	0 - 2
$\text{K}_2\text{O}$	0 - 2
$\text{MgO}$	0 - 2
$\text{CaO}$	0 - 4
$\text{BaO}$	0 - 5
$\text{SrO}$	0 - 2
$\text{ZnO}$	0 - 4
$\text{TiO}_2$	1 - 5
$\text{ZrO}_2$	0 - 5

【 0 0 3 3 】

このガラスセラミックは、好ましくは 5 0 ~ 7 0 質量％の  $\text{SiO}_2$  割合を含む。 $\text{SiO}_2$  割合は、より好ましくは最大でも 6 2 質量％、同様により好ましくは最大でも 6 0 質量％である。 $\text{SiO}_2$  割合は、より好ましくは少なくとも 5 2 質量％、同様により好ましくは少なくとも 5 4 質量％である。

【 0 0 3 4 】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  割合は、好ましくは 1 7 ~ 3 2 質量％である。このガラスセラミックは、より好ましくは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を少なくとも 2 0 質量％、同様により好ましくは少なくとも 2 2 質量％含む。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  割合は、より好ましくは、最大でも 3 0 質量％、より好ましくは最大でも 2 8 質量％である。

【 0 0 3 5 】

ガラスセラミックのホスファート割合の  $\text{P}_2\text{O}_5$  は、好ましくは 3 ~ 1 2 質量％である。このガラスセラミックは、 $\text{P}_2\text{O}_5$  をより好ましくは少なくとも 4 質量％、同様により好ましくは少なくとも 5 質量％含む。 $\text{P}_2\text{O}_5$  割合は、好ましくは最大でも 1 0 質量％、より好ましくは最大でも 8 質量％に制限される。

## 【0036】

ガラスセラミックは、好ましくは、 $TiO_2$ を1～5質量%の割合で含み、好ましくは $TiO_2$ は少なくとも1.5質量%存在する。しかしながら、この割合は、好ましくは最大でも4質量%、より好ましくは最大で3質量%に制限される。

## 【0037】

ガラスセラミックは、 $ZrO_2$ を最大でも5質量%、好ましくは最大でも4質量%の割合で含むことができる。 $ZrO_2$ は、好ましくは、少なくとも0.5質量%、より好ましくは少なくとも1質量%の割合で存在する。

## 【0038】

更に、ガラスセラミックは、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $K_2O$ のようなアルカリ金属酸化物を含むことができる。 $Li_2O$ は、少なくとも2質量%、好ましくは少なくとも3質量%の割合で存在してよい。 $Li_2O$ の割合は、好ましくは最大でも5質量%、より好ましくは最大でも4質量%の量に制限される。 $Na_2O$ 及び $K_2O$ は、任意でガラスセラミック中に存在する。 $Na_2O$ 及び/又は $K_2O$ の割合は、それぞれかつ独立して、最大でも2質量%、好ましくは最大でも1質量%、最も好ましくは最大でも0.5質量%であることができる。 $Na_2O$ 及び $K_2O$ は、それぞれかつ独立して、ガラスセラミック中に、少なくとも0.01質量%、好ましくは少なくとも0.02質量%、より好ましくは少なくとも0.05質量%の割合で存在する。

10

## 【0039】

ガラスセラミックは、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 及び/又は $SrO$ のようなアルカリ土類金属酸化物、及び更に $ZnO$ のような二価金属も含むこともできる。 $CaO$ の割合は、好ましくは最大でも4質量%、より好ましくは最大でも3質量%、同様により好ましくは最大でも2質量%である。ガラスセラミックは、好ましくは、 $CaO$ を少なくとも0.1質量%、より好ましくは少なくとも0.5質量%含む。 $MgO$ は、ガラスセラミック中に、最大でも2質量%、好ましくは最大で1.5質量%の割合、及び/又は好ましくは少なくとも0.1質量%で存在することができる。ガラスセラミックは、 $BaO$ を、5質量%未満、好ましくは最大でも4質量%、及び/又は好ましくは少なくとも0.1質量%の割合で含むことができる。特別な態様の場合に、ガラスセラミックは $BaO$ 不含であってよい。ガラスセラミックは、 $SrO$ を最大でも2質量%及び/又は好ましくは少なくとも0.1質量%の割合で含むことができる。特別な態様の場合に、ガラスセラミックは、 $SrO$ 不含であってよい。別の金属酸化物として、ガラスセラミックは、好ましくは $ZnO$ を少なくとも1質量%、より好ましくは少なくとも1.5質量%の割合で含んでいてよい。 $ZnO$ の割合は、最大でも4質量%、好ましくは最大でも3質量%に制限される。

20

30

## 【0040】

ガラスセラミックは、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 又はこれらの混合物のような1種以上の通常の清澄剤を、最大でも1質量%の割合で含んでいてもよい。

## 【0041】

低い熱膨張係数を示す透明なガラスセラミックはこの系において公知であり、Zerodur (登録商標)、Zerodur (登録商標) M (両方ともSCHOTT AG) 及びClearceram (登録商標) (Ohara) のような市販製品を、例示的に挙げるることができる。このようなガラスセラミックは、通常では、主結晶相として、 $\alpha$ -ユークリプタイト固溶体としても公知の高石英含有率の固溶体約50～80%を含む。この結晶化生成物は準安定相であり、これは、結晶化条件に依存して、その組成及び/又は構造が変化するか又は別の結晶相に変換される。この高石英含有率の固溶体は、極めて低い熱膨張を示すか又は温度上昇と共に低下する熱膨張を示す。

40

## 【0042】

本発明の一態様は、大きな体積のガラスセラミック素子に関する。本発明の目的で、この用語は、少なくとも500kg、好ましくは少なくとも1t、より好ましくは少なくとも2t、本発明の一態様の場合に少なくとも5tの質量を有するか、又は長方形の形状の場

50



合には、少なくとも0.5 m、より好ましくは少なくとも1 mの辺の長さ（幅及び／又は奥行き）及び少なくとも50 mm、好ましくは100 mmの厚さ（高さ）、又は円形の形状の場合には少なくとも0.5 m、より好ましくは少なくとも1 m、より好ましくは少なくとも1.5 mの直径及び少なくとも50 mm、好ましくは100 mmの厚さ（高さ）を有するガラスセラミック素子を意味することが意図される。本発明の特別な態様の場合に、ガラスセラミック素子は、例えば、少なくとも3 m又は少なくとも4 m以上の直径及び10～15トンの質量を有する大きなガラスセラミック素子であってもよい。ガラスセラミック素子の最大サイズは、溶融タンクのサイズに依存する。しかしながら、直径8 m及び40～60トンの質量を有する大きなガラスセラミック素子をキャストすることも可能である。特に、本発明は、少なくとも1つの表面が、少なくとも1 m<sup>2</sup>、好ましくは少なくとも1.2 m<sup>2</sup>、より好ましくは少なくとも1.4 m<sup>2</sup>の表面積を有することが好ましい長方形のガラスセラミック素子にも関する。

10

#### 【0043】

高さよりも基底がかなり大きい、大きな体積のガラスセラミック素子を製造する場合が一般的である。本発明による方法は、しかしながら、立方体又は球に近い形状を示す、高CTE均一性を示す大きな体積のガラスセラミック素子の製造のためにも適している。体積及び質量に加えて、このタイプのガラスセラミック素子は、形状係数 $R = h / d$ により表すこともでき、この場合、 $h$ はガラスブロックの高さに相当し、 $d$ は直径に相当する。この形状係数は、レンズ又は望遠鏡ミラーのようないくらか大きな体積のガラス素子を製造する場合には、一般に0.1を下回るが、0.1より高い、例えば0.1～0.3の範囲内の形状係数を有する大きな体積のガラス素子、例えばプリズムの要求もある。従って、本発明の別の態様は、約0.1～0.3の、最大でも約0.5であることができる高い形状係数を有する大きな体積のガラスセラミック素子に関する。この場合、形状係数 $R = h / d$ は、高さ $h$ の横断方向の幅 $d$ の比率として定義され、この場合、横断方向の幅は、円柱状の形状の場合には、その直径であり、立方体の形状の場合にはその対角線である。

20

#### 【0044】

別の態様は、比較的小さな寸法形状の精密素子、特に、長方形の形状の場合には辺の長さ（幅及び／又は奥行き）が、又は円形の面の場合には直径が、少なくとも100 mm及び／又は500 mm未満で、厚さが50 mm未満、好ましくは10 mm未満及び／又は少なくとも1 mm、より好ましくは少なくとも2 mmの精密素子に関する。このタイプの精密素子は、例えばマイクロリソグラフィーにおいて使用することができる。

30

#### 【0045】

マイクロリソグラフィー用の素子は、一般に、標準クリーンルーム条件下で、特に22の室温で使用される。CTEは、この適用温度に合わせることができる。しかしながら、このタイプの素子は、後にクリーンルーム中で使用される際に存在する温度よりも高い温度で、多様なプロセス工程、例えば金属層での被覆、クリーニング、パターニング及び／又は露光プロセスに曝される。このタイプの素子が、後の適用温度だけでなく、これらのプロセス工程により引き起こされる熱負荷下でも低い熱膨張を示す場合が有利である。従って、本発明は、 $0 \pm 20 \text{ ppb} / \text{K}$ 、好ましくは $0 \pm 15 \text{ ppb} / \text{K}$ 、より好ましくは $0 \pm 10 \text{ ppb} / \text{K}$ のCTE許容差を満たす温度範囲が、少なくとも10 K、好ましくは少なくとも15 K、より好ましくは少なくとも20 Kの幅を有する素子にも関する。更に、本発明のこの態様の場合に、20、40、50、60及び／又は80の適用温度に最適化されたCTEを示す素子も好ましい。

40

#### 【0046】

次に、ガラスセラミック素子の均一性を改善することができる措置を記載する。この場合、これらの措置のそれぞれが、均一性の改善を引き起こす。本発明の場合には、この措置を、ガラスセラミック素子の製造の間に個別に使用するか又はこれらの2つ以上を組み合わせる使用することができる。

#### 【0047】

ガラスセラミックは、一般に次のように製造される：適切な原材料を適切な組成で溶融し

50

、清澄化し、均一化し、次いで熱間成形して、ガラスブランク又はグリーンボディ又はグリーンガラスに成形する。ガラスセラミックの「グリーンボディ」とは、適切な組成から溶融されかつ適切な温度プログラムにより処理することによりガラスセラミックに変換することができるガラス状の成形体を意味すると解釈される。

【0048】

特に、ガラスセラミック素子の均一性に関するバッチ生産の影響を調査した。

【0049】

まず、このバッチの成分の粒度分布を調節することが好ましい。この粒度分布は溶融特性に影響を及ぼすことがあり、かつ問題ない溶融及びそれによりできる限り均一な融液を得ることができるように選択すべきである。意外にも、特に全ての成分を微細な粒子サイズで選択することは良好な均質性のために好ましくない。異なる粒子サイズの成分の混合物が好ましく、例えばこれらの成分の粒子サイズを少なくとも2つ、例えば3つのクラスに分けることが好ましい。4又は5つのクラスに分けることも好ましい。例示的に、このバッチは、

- クラス1の粒子サイズ、つまり1～50 µmの平均粒子直径を有する細粒の区分10～15質量%、

- クラス2の粒子サイズ、つまり10～250 µmの平均粒子直径を有する中粒の区分60～85質量%、及び

- クラス3の粒子サイズ、つまり100～1000 µmの粒子直径を有する粗粒の区分5～10質量%

を含むことができる。

【0050】

容易に溶融させることができ、必要な原材料の窒化物、炭酸塩又はリン酸塩、適切な場合には酸化物であることができる出発成分、例えば石英粉、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、オルトリン酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ジルコニウム砂、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、炭酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸カリウム及び硝酸カリウムを選択することが好ましい。

【0051】

更に、ガラスセラミックの製造においてバッチ組成の正確さを制御することが好ましいことが判明した。

【0052】

出発成分のバッチは、一般に回分式で秤量される。光学ガラスを製造する場合には、溶融タンク内でのガラス融液の後の量の約10～25質量%に対応するバッチサイズが好ましい。意外にも、高い均一性のガラスセラミック素子用のグリーンガラスを製造する場合に、わずかなバッチサイズが、ガラスセラミック素子の均一性を向上させることができることが見出された。従って、本発明によると、本発明の一態様の場合に、溶融タンク中のグリーンガラス融液の後の量の10質量%未満、好ましくは5質量%未満に対応するバッチサイズを秤量する。

【0053】

更に、秤量操作は、少なくとも、好ましくは少なくとも±0.3質量%、より好ましくは少なくとも±0.1質量%、最も好ましくは少なくとも0.05質量%の精確さで行うべきであることが見出された、というのも、この措置によって、組成における比較的わずかな誤差及びそれによる脈理(streaks)の形成及び均一性の逸脱を避けることができるためである。

【0054】

更に、このバッチの溶融タンクへの導入について、特に細粒の成分の持ち出しによる損失を避けるためにこのバッチを湿らせることもできる。この目的で、例えば、少なくとも1質量%、より好ましくは少なくとも3質量%の水をこのバッチに添加することができる。しかしながら、最大でも10質量%の水を添加するのが好ましい。

【0055】

10

20

30

40

50

細粒の成分の持ち出しを避けることに加えて、特に融液の含水率又はOH含有率について及びそれによる生じるガラスセラミックの含水率又はOH含有率について、このバッチを湿らせることにより調節することができる。意外にも、高いOH含有率がガラスセラミックの均一性に好ましい効果を及ぼすことができることが見出された。水分子の存在が、融液中での成分の分子結合をあまり強固にせず、この結果、融液は低粘度でありかつより容易にかつより効果的に均一化できると想定される。比較的低い粘度は、良好な清澄を引き起こすことができ、かつそれにより特にわずかな数の気泡を有するガラスセラミック素子を得ることができる。

【0056】

通常のLASガラスセラミックは、ほぼ0.03~0.05mol/lのOH含有率を示す。少なくとも0.06mol/l、より好ましくは少なくとも0.07mol/lの含有率にまでガラスセラミックのOH含有率を調節することが、ガラスセラミックのCTE均一性のために好ましいことが見出された。このOH含有率は、好ましくは最大でも0.15mol/l、より好ましくは最大でも0.13mol/l、更に好ましくは最大でも0.12mol/l、更に好ましくは最大でも0.11mol/l、更に好ましくは最大でも0.10mol/l、更に好ましくは最大でも0.095mol/lである。OH含有率の決定のために、厚さ0.57mmのガラスセラミックの板を、赤外線分光計中で測定し、IRスペクトルのOHバンドを、校正測定に対して2.7~3.3μmの間で量的に決定し、OH含有量に換算した。

【0057】

融液のOH含有率を、更に、含水の出発成分により調節することができる。例示的に、本発明の場合に、酸化アルミニウムを使用せずに、出発成分として酸化アルミニウムの全体量の少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも80質量%の割合で水酸化アルミニウムを使用するのが好ましい。特別な態様の場合に、出発成分として専ら水酸化アルミニウムを使用する。更に、OH含有率は、他の水酸化物、例えばMg(OH)<sub>2</sub>、LiOH、KOH及び/又は他の水酸化物を使用することにより調節することもできる。

【0058】

成分を秤量した後に、このバッチを、通常の攪拌機を用いて混合し、次いで溶融タンクに送り、その中に導入する。

【0059】

グリーンガラスは、次の複数の工程で溶融される：

- 溶融、
- 任意に、均質化、
- 清澄化、
- 任意に、更に均質化、
- 任意に、静止期間、
- キャスティング。

【0060】

このバッチが完全に溶融した後に、好ましくは第1の均質化を行う。この融液を、バブリング、熱的手段又は機械的手段により均質化することができる。熱的な均質化とは、この場合、融液の対流が温度上昇によるか又はタンク表面の異なる加熱によって促進されることを意味すると解釈される。その後、融液の温度を、清澄操作のために約1600に上昇させる。これに第2の均質化期間を続けることができる。例示的に、この融液を数日間高めた温度に維持することができ、この保持時間の期間は、融液の体積に依存する。融液は、更に、このような保持期間又は静止期間によって分子レベルで均質化されることが想定される。

【0061】

次に、このグリーンガラスを、例えば独国特許出願公開第102004052514号明細書に記載されたように金属型中にキャスティングする。このキャスティング型を、溶融タンクの下方の領域から横方向に動かし、制御冷却のための炉内へ移す。室温までの制御

10

20

30

40

50

冷却は、応力及び亀裂形成を回避するために、十分に低い冷却速度で行われる。

【 0 0 6 2 】

こうして製造されたガラスブロックに、好ましくは気泡がないこと、亀裂がないことなどについて視覚的な観察を行う。これに、第 1 の機械操作、特に表面領域の除去を続けることができ、その後でこのグリーンボディのセラミック化を実施して、ガラスセラミックを形成させる。

【 0 0 6 3 】

セラミック化と言われる熱処理の間に、このグリーンガラス又はガラス又はグリーンボディは、結晶化体積を制御することによりガラスセラミックに変換される。この熱処理の間に、最初の変換工程においてガラス中に同じタイプ又は異なるタイプの結晶核が形成される（結晶化核生成）。この結晶化核又は結晶核は、特徴的なサイズの超顕微鏡的な結晶質凝集体を意味すると解釈される。第 2 の変換工程（結晶成長）において、適切な場合に、わずかに高めた温度で、この結晶核から結晶又はクリスタリットを成長させる。

10

【 0 0 6 4 】

本発明は、天文学での、例えば大きなセグメント型望遠鏡又は一体型天文望遠鏡用のミラー支持体又はその他に超軽量ミラー基材として、精密素子として、例えば精密測量技術用の標準として、機械精密部品として、例えばリングレーザジャイロスコープ用の機械精密部品として、時計製造工業用のコイルばねとして、LCDリソグラフィーにおいて、例えばミラー及びプリズムとして、及びマイクロリソグラフィーにおいて、例えばマスクホルダ、ウェハステージ及び基準プレートとして、及びEUVリソグラフィーにおいけるマスクブランク及びミラー用の基材としての、本発明によるガラスセラミックの使用にも関する。

20

【 0 0 6 5 】

上述又は後述に引用された全ての出願、特許及び刊行物、及び2014年2月21日出願の対応する独国特許出願第102014002253号及び2014年6月18日出願の独国特許出願第102014211700号の全体の開示は、本願明細書に参照により援用される。

【 0 0 6 6 】

上述の本発明の特徴及び後にここに説明された特徴は、それぞれ指摘された組み合わせだけではなく、他の組み合わせも、本発明の範囲から逸脱することなく使用することができることは言うまでもない。本発明を、次に一連の実施例により説明する。しかしながら、本発明はここに挙げられた実施例に限定されるものではない。

30

【 0 0 6 7 】

実施例

実施例 1 :

表 1 に挙げられた出発化合物を、 $\pm 0.1$  質量%（酸化物に基づく質量%で示す）の精度で秤量した。この場合、バッチ質量のサイズは、融液の全質量の 4 質量%であった。熔融タンクに導入する前に、このバッチを水 8 質量%で湿らせた。

40

【表 1】

表 1

	実施例 1	原材料	粒度区分
SiO <sub>2</sub>	56.1	石英粉	中粒／粗粒 (5:1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.5	Al(OH) <sub>3</sub> オルトリン酸 Al	中粒 細粒
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.1	オルトリン酸 Al	細粒
Li <sub>2</sub> O	3.5	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	粗粒
Na <sub>2</sub> O	0.2	Na <sub>2</sub> O	中粒
K <sub>2</sub> O	0.5	硝酸カリウム	粗粒
MgO	1.0	MgCO <sub>3</sub>	粗粒
ZnO	1.5	ZnO	細粒
TiO <sub>2</sub>	2.2	TiO <sub>2</sub>	細粒
ZrO <sub>2</sub>	1.9	ジルコニウム砂	粗粒
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
合計	100.0		

10

20

## 【 0 0 6 8 】

この組成を、数日間の期間に、温度を約 1 6 0 0 に保持しながら、2 8 m<sup>3</sup>の容量の溶融タンク中で溶融させた。このプロセスにおいて A s<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解が清澄ガスを形成し、これが小さなガス状の封入体を運び出し、融液を均質化する。この清澄化期間及び引き続く冷却期間の間に、このガラス融液は更に均質化される。特に、均質化を促進するために、タンク表面の温度の制御が融液の対流を向上させる。引き続き、同様に数日間続くことがある冷却期間の間に、ガラス融液の温度は約 1 4 0 0 に低下され、次いでこのガラス融液を、( a ) 直径 1 5 5 0 mm 及び高さ 3 5 0 mm の円柱状の注入型にキャストし、及び ( b ) 辺の長さ 1 . 3 m 及び高さ 3 5 0 mm の長方形の注入型にキャストする ( 実施例 1 - B )。こうして製造されたグリーンガラスのブロックを、縁部領域の除去後に次の条件下でセラミック化した：最初に、ブランクを 0 . 5 / h の加熱速度で 6 3 0 ~ 6 6 0 の温度に加熱した。次いでこの加熱速度を 0 . 0 1 / h に減速し、加熱を 7 7 0 ~ 8 0 0 の温度に達するまで続けた。この温度を 8 0 時間維持した。次いで、このブランクを、- 1 / h の冷却速度で室温まで冷却した。

30

## 【 0 0 6 9 】

## 実施例 1 - A

1 . 5 m の直径のガラスセラミックプレートを、セラミック化された円柱状ブロック ( a ) から切り出し、前記ガラスセラミックプレートの C T E 均一性を、以下に記載するように決定した。更に、それぞれ 1 1 0 × 1 1 0 mm 及び 1 5 0 × 1 1 0 mm の面積の小さな長方形のガラスセラミック素子の C T E 均一性を決定した。

40

## 【表 2】

表 2

	実施例 1-A	実施例 1-A	実施例 1-A
ガラスセラミック素子の形状寸法	円柱形： 直径： 1.5 m 高さ： 0.23 m	長方形 (150×110×5)mm	長方形 (110×110×5)mm
ガラスセラミック素子の質量	1.03 t	284 g	153 g
OH 含有率 [mol/l]	0.087	0.087	0.087
平均 CTE (0;50) [ppb/K]	0.0	0.0	0.0
平均 CTE (19;25) [ppb/K]	3.0	3.0	3.0
CTE 均一性 [ppb/K]	3	2.5	2
封入体 > 0.3 mm - 100 cm <sup>3</sup> 当たりの平均数	1	0	0
封入体 > 0.03 mm - 100 cm <sup>3</sup> 当たりの平均数 - 最大サイズ [mm]	3 0.5	1 0.05	1 0.05

10

20

## 【 0 0 7 0 】

## 実施例 1 - B

更に、実施例 1 のグリーンガラスのブロックを、実施例 1 に記載した条件と同様の条件下で、しかしながらこのガラスセラミックを異なる適用温度  $T_A$  に最適化するために、次の保持時期でセラミック化した：

## 【表 3】

表 3

	実施例 1-B-a	実施例 1-B-b	実施例 1-B-c	実施例 1-B-d
セラミック化保持時間 [h]	70	110	140	170
図 5、曲線番号	1	2	3	4
CTE - T 曲線のゼロ交差	20°C	5°C 32°C	-2°C 40°C	-6°C 58°C
適用温度 $T_A$	22°C	30°C	40°C	60°C
CTE ( $T_A$ ) [ppb/K]	- 4	5	0	- 3
CTE が 0 ppb/K から最大でも ± 10 ppb の偏差でずれる $T_A$ を 中心とした 温度範囲 [K]	8 - 31	23 - 39	26 - 33	47 - 82
温度範囲の幅 [K]	23	16	7	35

30

40

## 【 0 0 7 1 】

試験片を得られたガラスセラミックから採取し、前記試験片の CTE - T 曲線を図 5 に示した。これらのガラスセラミックから製造した 100 × 100 × 5 mm の辺の長さのガラスセラミックプレートは、同様に、2 ppb / K の CTE 均一性を示した。

## 【 0 0 7 2 】

50

**実施例 1 - C**

辺の長さ 1 . 2 m の長方形のガラスセラミックプレートを、セラミック化された長方形ブロック ( b ) から切り出し、前記ガラスセラミックプレートの C T E 均一性を、以下に記載したように決定した。

**【表 4】****表 4**

	実施例 1- C	実施例 1-C	実施例 1- C
ガラスセラミック素子の形状寸法 (幅 × 奥行 × 高さ)	(1.2×1.2×0.235)m	(150×110×5)mm	(110×110×5)mm
ガラスセラミック素子の質量	0.86 トン	284 g	153 g
OH 含有率 [mol/l]	0.088	0.088	0.088
平均 CTE (0;50) [ppb/K]	-12.2	-12.2	-12.2
CTE 均一性 [ppb/K]	5	4	3
封入体 > 0.3 mm			
- 100 cm <sup>3</sup> 当たりの平均数	3	1	1
- 最大サイズ [mm]	1.5	0.4	0.4

**【 0 0 7 3 】**

ガラスセラミックの長方形の形状のキャストリング及びセラミック化は、グリーンガラス及びガラスセラミック素子の生じるブロックの均一性を考慮してより困難である、というのも、キャストリングの間に、特に角部へのガラスの流れは不都合な流動となり、こうして不均一性が増すためである。しかしながら、本発明の場合には、傑出した均一性を示す大きな長方形のブロックをキャストリングすることができる。

**【 0 0 7 4 】**

図 1 は、辺の長さ 1 . 2 × 1 . 2 m の、実施例 1 からの長方形のガラスセラミック素子の C T E 均一性を二次元的に示す図である。C T E 均一性を決定するために、6 4 個の試験片を、ガラスセラミック素子から切り出し、個別に測定した。図 2 は、採られた 6 4 個の試験片の位置を示す。測定された全ての C T E 値は、- 1 5 ~ - 1 0 p p b / K にあり、このように C T E ( 0 ; 5 0 ) 0 ± 2 0 p p b / K に相当した。C T E 均一性は 5 p p b / K であった。

**【 0 0 7 5 】**

更に、それぞれ 1 1 0 × 1 1 0 mm 及び 1 5 0 × 1 1 0 mm の面積の小さな長方形のガラスセラミック素子の C T E 均一性を決定した。図 2 は、この決定のために採られた試験片の位置を示す。図 3 及び図 4 は、それぞれ水平方向 ( 図 3 ) 及び垂直方向 ( 図 4 ) で採った試験片の個別の試験片についての C T E 値を示す。この測定により得られた許容差を、図 3 及び 4 に示す。C T E 均一性は、3 p p b / K ( 1 1 0 × 1 1 0 mm ) 及び ( 1 5 0 × 1 1 0 mm ) 、共に 4 p p b / K であった。

**【 0 0 7 6 】****実施例 2**

ガラスセラミック原料ガラス融液を、実施例 1 に記載されたように熔融させ、かつ直径 4 . 5 m 及び高さ 3 5 0 mm の円形の注入型中にキャストリングした。冷却後に、縁部領域を除去し、この原料ガラスブロックをセラミック化した：まず、このブランクを 0 . 5 / h の加熱速度で、6 3 0 ~ 6 6 0 の間の温度にまで加熱した。次いでこの加熱速度を 0 . 0 1 / h に減速し、加熱を 7 7 0 ~ 8 0 0 の温度に達するまで続けた。この温度を 8 0 時間維持した。次いで、このブランクを、- 1 / h の冷却速度で室温まで冷却した。

**【 0 0 7 7 】**

直径 4 2 6 3 mm、厚さ 8 0 mm 及び質量 2 . 9 8 トンの円形ガラスセラミックディスクを、このセラミックブロックから切り出し、前記ガラスセラミックディスクの C T E 均一性を、下記の表中に記載したように決定した。

【表 5】

表 5

	実施例 2
OH 含有率 [mol/l]	0.088
平均 CTE (0;50) [ppb/K]	0.0
平均 CTE (5;35) [ppb/K]	6.0
CTE 均一性 (0;50)	3 ppb/K
CTE 均一性 (5;35)	6 ppb/K
封入体 > 0.3 mm	
- 100 cm <sup>3</sup> 当たりの平均数	3
- 最大サイズ [mm]	1.5

10

【 0 0 7 8 】

このガラスセラミックディスクは、表 5 に記載された内部品質を示した：

20

【表 6】

表 6

	臨界体積	非臨界体積
封入体の最大直径 [mm]	≤ 2.0	≤ 4.0
100 cm <sup>3</sup> 当たりの封入体の数	≤ 1	≤ 1
平均体積密度 [粒子/cm <sup>3</sup> ]	≤ 5 × 10 <sup>-6</sup>	≤ 5 × 10 <sup>-6</sup>
脈理（光弾性試験）	確認なし	確認なし
体積中の応力 [nm/cm]	≤  -2.8	≤  -2.8

30

【 0 0 7 9 】

この実施例 2 の目的のために、「臨界体積」の用語は、表面から下の 2 mm の深さからの体積を意味すると解釈される。

【 0 0 8 0 】

#### 比較例

ガラスセラミック原料ガラス融液を、基本的に実施例 1 に記載されたように溶融させるが、次の点が相違した。

【 0 0 8 1 】

この融液を、直径 1 5 5 0 mm 及び高さ 3 5 0 mm の円柱状の注入型中にキャストし、加工し、実施例 1 - A に記載されたように、直径 1 . 5 m 及び高さ 3 5 0 m の円柱状のガラスセラミックブランクにセラミック化した。物理特性は、下記の表 7 に記載されている。

40



## 【表 7】

表 7

	比較例 1	比較例 2
実施例 1 に対する製造の相違点		
計量精度	0.3 質量%	0.5 質量%
パッチサイズ	12 %	12 %
出発化合物	(実施例 1 と同じ)	Al(OH) を Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に代える
粒子サイズ		
- 細粒分	20 質量%	20 質量%
- 中粒分	70 質量%	60 質量%
- 粗粒分	10 質量%	20 質量%
バッチに添加した水	5 質量%	3 質量%
ガラスセラミックの物理特性		
OH 含有率 [mol/l]	0.06	0.05
平均 CTE (0;50) [ppb/K]	39.9	42.4
CTE 均一性 [ppb/K]	4	6
封入物 > 0.3 mm		
- 100 cm <sup>3</sup> 当たりの平均数	4	6
- 最大サイズ [mm]	1.0	1.5

10

20

## 【 0 0 8 2 】

比較例 1 及び比較例 2 と実施例との結果の比較は、本発明により、高い C T E 均一性、より良好な平均 C T E 及び良好な内部品質を示すガラスセラミック素子を製造することができることを示す。

## 【 0 0 8 3 】

上述の実施例は、上述の実施例で使用されたものに代えて、本発明で一般的又は特別に記載された反応体及び / 又は操作条件を置き換えても同様の成果で繰り返すことができる。

## 【 0 0 8 4 】

上述の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に突き止めることができ、かつ本発明の思想及び範囲からそれることなしに、多様な用途及び条件に合わせて本発明を多様に変更及び改良することができる。

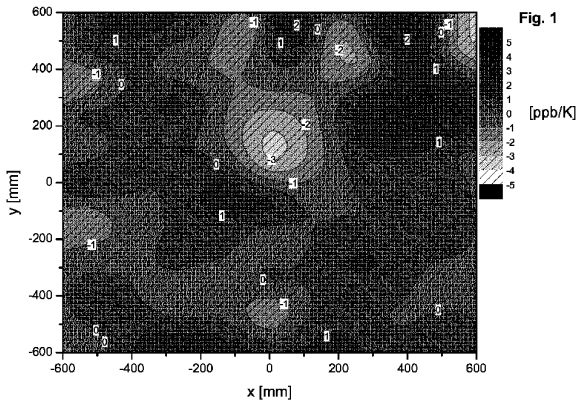
30

40

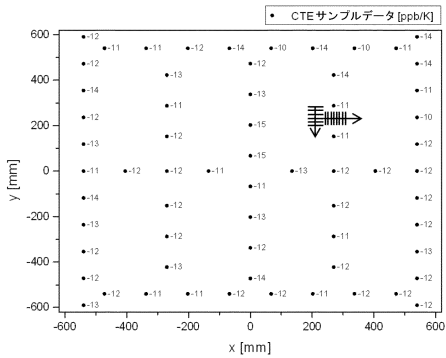
50

【図面】

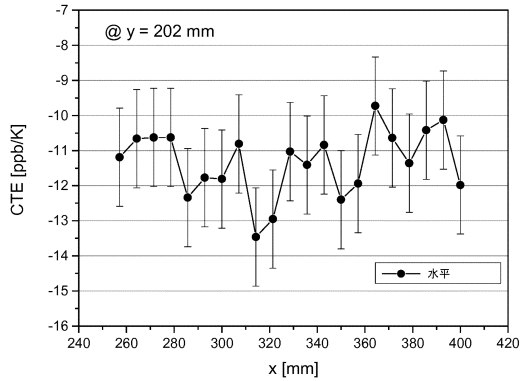
【図 1】



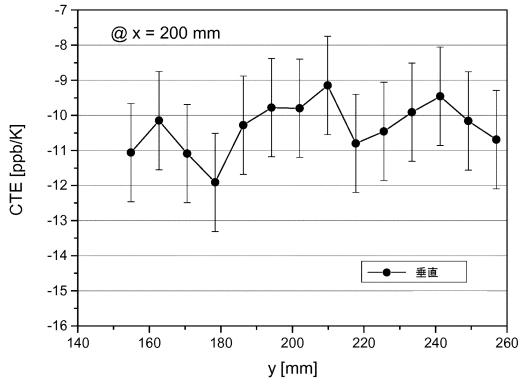
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

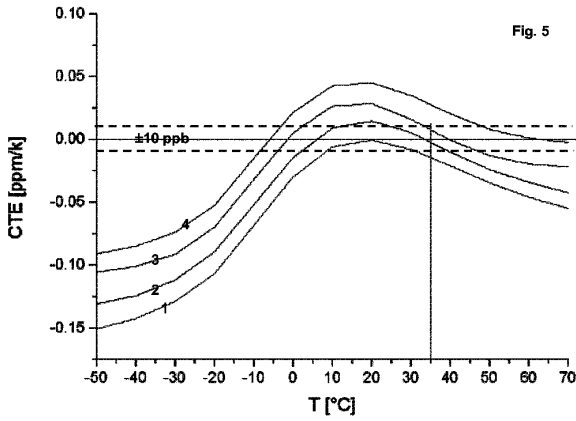
20

30

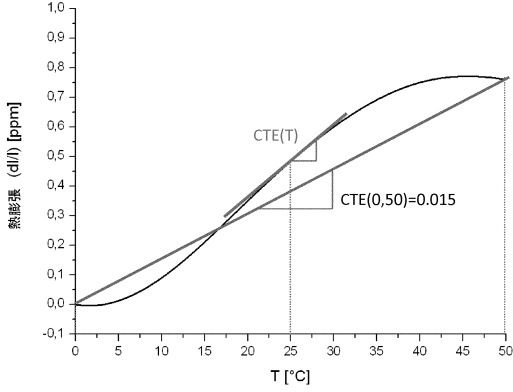
40

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 102014211700.3

(32)優先日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

ドイツ(DE)

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ラルフ イェダムツィク

ドイツ連邦共和国 グリースハイム グッテンブルンシュトラッセ 17

(72)発明者 シュテフェン グリューン

ドイツ連邦共和国 ヴァルハウゼン ヒンター ツァイネ 17

(72)発明者 トーマス リフカ

ドイツ連邦共和国 マインツ - ブレツェンハイム ティーフェンターラー ヴェーク 26

(72)発明者 ヨハン ファーデアル

ドイツ連邦共和国 ニーダー - ヒルバースハイム カペレンシュトラッセ 30

合議体

審判長 宮澤 尚之

審判官 伊藤 真明

後藤 政博

(56)参考文献 特開2011-73935(JP,A)

特開2005-231994(JP,A)

国際公開第2011/105517(WO,A1)

特表2013-506614(JP,A)

Thorsten Dohring, Armin Thomas, Ralf Jedamzik, Heiko Kohlmann, and Peter Hartmann, "Manufacturing of lightweighted ZERODUR components at SCHOTT", Proceedings of SPIE, Vol. 6666, No. 666602, pp. 1-9 (15 September 2007)

Thorsten Dohring, Ralf Jedamzik, Armin Thomas, and Peter Hartmann, "Forty years of ZERODUR mirror substrates for astronomy: Review and Outlook", Proceedings of SPIE, Vol. 7018, No. 70183B, pp. 1-12 (23 July 2008)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C03C10/12

G03F1/24

G03F1/60

G03F7/20