

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7_a

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

W O 2012/005333 A 1

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

(51) 国際特許分類：

C03B 20/00 (2006.01) C03C 3/06 (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)
C03B 8/04 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP201 1/065603

(22) 国際出願日： 201 1 年 7 月 7 日 (07.07.201 1)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：

特願 2010-155691 2010 年 7 月 8 日 (08.07.2010) JP

(71) 出願人 (本国を除く全ての指定国について) :旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.)
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

() 発明者 :および

() 発明者/出願人 (米国についてののみ) :宮坂 順子 (MIYASAKA Junko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小池 章夫 (KOIKE Akio) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人 :小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号

虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TiO₂-CONTAINING QUARTZ GLASS SUBSTRATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 :TiO₂含有石英ガラス基材およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a TiO₂-containing quartz glass substrate, wherein the TiO₂ concentration is 3-8 mass%, the OH concentration is not more than 50 mass ppm, and the internal transmittance (T₃₆₅) per 1 mm thickness at a wavelength of 365 nm is at least 95%.

(57) 要約：本発明は、TiO₂濃度が3～8質量%であり、OH濃度が50質量ppm以下であり、波長365nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率T₃₆₅が95%以上である、TiO₂含有石英ガラス基材に関する。



W 2012/005333 A1

明 細 書

発明の名称 : TiO_2 含有石英ガラス基材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、 TiO_2 含有石英ガラス基材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス、光導波路、微小光学素子（回折格子等）、バイオチップ、マイクロリアクタ等における寸法 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の微細な凹凸パターンを、各種基板（たとえば Si 、サファイア等の単結晶基板、ガラス等の非晶質基板）の表面に形成する方法として、基板の表面に形成された光硬化性樹脂の層に、凹凸パターンの反転パターン（転写パターン）を表面に有するインプリントモールドを押し付け、光硬化性樹脂を硬化させることによって、基板の表面に凹凸パターンを形成する光インプリント法が注目されている。

[0003] 光インプリント法に用いるインプリントモールドには、光透過性、耐薬品性、光照射による温度上昇に対する寸法安定性が求められる。インプリントモールド用基材としては、光透過性、耐薬品性の点から、石英ガラスがよく用いられる。しかし、石英ガラスは、室温付近における熱膨張係数が約 $50\text{ } \text{Oppb}/^\circ\text{C}$ と高く、寸法安定性に欠ける。そこで、熱膨張係数の低い石英系ガラスとして、 TiO_2 含有石英ガラスが提案されている（特許文献 1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1 : 日本国特開 2006—306674 号公報

特許文献 2 : 日本国特開 2008—303100 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、 TiO_2 含有石英ガラス基板の熱膨張係数は、 TiO_2 濃度、仮想温度、及び、OHなどのその他成分の濃度によって変化する。OH濃度が高

いと構造緩和がしやすくなることから、ガラスの外側と内側で仮想温度の差が生じやすくなり、熱膨張係数の分布が形成されやすくなる。また、OH濃度が高いと、OH濃度の分布も大きくなり、熱膨張係数の分布が形成されやすくなる。

一方、OH濃度が低いと、OH濃度の分布が付きにくいだけでなく、構造緩和が抑制されることから、仮想温度の分布が形成されにくくなり、均一な熱膨張係数を有するガラスが得やすい。

また、さらに、OH濃度が高い場合には、インプリントモールドにクラックが生成しやすくなるという問題が生じる。

[0006] そこで、 TiO_2 含有石英ガラス基材のOH濃度を低くすることが考えられるが、OH濃度を低くすると、 TiO_2 が還元されて Ti^{3+} が生成しやすくなる。 Ti^{3+} は、光インプリント法にて取り扱われる紫外線 (365 nm) を吸収するため、インプリントモールドの波長365 nmにおける内部透過率が低下する。また、 TiO_2 含有石英ガラス基材のOH濃度を低下させる方法としては、ハロゲン濃度 (特にフッ素濃度) を高くする方法が知られているが、ハロゲン濃度を高くすると、 Ti^{3+} がさらに生成しやすくなるという問題がある。

[0007] 本発明は、寸法精度が高く、硬度が十分に高く、クラックが生成しにくく、かつ紫外線 (365 nm) の透過率が十分に高いインプリントモールドを得るのに特に適した TiO_2 含有石英ガラス基材およびその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材は、 TiO_2 濃度が3～8質量%であり、OH濃度が50質量ppm以下であり、波長365 nmにおける厚さ1 mmあたりの内部透過率 T_{365} が95%以上である。

本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材は、ハロゲン濃度が1000質量ppm以下であることが好ましい。

本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材は、好ましくはインプリントモールド

に用いられる。

[0009] 本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材の製造方法は、 TiO_2 濃度が3～8質量%である TiO_2 含有石英ガラス基材を製造する方法であって、下記の工程(a)～(d)を有する。

(a) SiO_2 前駆体および TiO_2 前駆体を含むガラス形成原料を火炎加水分解または熱分解して得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス微粒子を、堆積させて多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(b) 前記多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を減圧下にて1000～1300℃に加熱して低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(c) 前記低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を酸素ガス雰囲気下または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下にて緻密化温度に加熱して TiO_2 - SiO_2 緻密体を得る工程。

(d) 前記 TiO_2 - SiO_2 緻密体を透明ガラス化温度に加熱して透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

本発明の製造方法において、 TiO_2 含有石英ガラス基材は、OH濃度が50質量PPm以下であることが好ましい。

また、本発明の製造方法において、 TiO_2 含有石英ガラス基材は、ハロゲン濃度が1000質量ppm以下であることが好ましい。

さらに、本発明の製造方法において、 TiO_2 含有石英ガラス基材の Ti^{3+} は4質量ppm以下であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材によれば、寸法精度が高く、硬度が十分に高く、クラックが生成しにくく、かつ紫外線(365nm)の透過率が十分に高いインプリントモールドを得ることができる。

本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材の製造方法によれば、寸法精度が高く、硬度が十分に高く、クラックが生成しにくく、かつ紫外線(365nm)の透過率が十分に高いインプリントモールドを得ることができる TiO_2 含有石英ガラス基材を製造できる。またその他の光学部材に使用してもよい。

図面の簡単な説明

[00 11] [図1] 図1は、 TiO_2 含有石英ガラス基材の TiO_2 濃度と硬度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[00 12] < TiO_2 含有石英ガラス基材 >

(TiO_2 濃度)

TiO_2 含有石英ガラス基材 (100質量%) 中の TiO_2 濃度は、3～8質量%であり、4～7.5質量%が好ましく、5～7質量%がより好ましい。

TiO_2 含有石英ガラス基材はインプリントモールド用基材として用いられる場合は、温度変化に対する寸法安定性、および硬度が要求される。 TiO_2 濃度が3質量%以上であれば、室温付近における熱膨張係数を小さくできる。

TiO_2 濃度が8質量%以下であれば、硬度が十分に高くなる。

TiO_2 濃度は、蛍光X線分析法において、ファンダメンタルパラメータ法(FP法)を用いて測定する。

[00 13] (Ti^{3+} 濃度)

TiO_2 含有石英ガラス基材中の Ti^{3+} 濃度は、平均で、4質量ppm以下が好ましく、3質量ppm以下がより好ましく、2質量ppm以下がさらに好ましく、1質量ppm以下が特に好ましい。 Ti^{3+} 濃度は、0.5質量ppm以下が最も好ましい。 Ti^{3+} 濃度は、 TiO_2 含有石英ガラスの着色、特に内部透過率 T_{365} に影響する。 Ti^{3+} 濃度が4質量ppm以下において、茶色の着色が抑えられ、その結果、内部透過率 T_{365} の低下が抑えられ、透明性が良好となる。

[00 14] Ti^{3+} 濃度は電子スピン共鳴(ESR:Electron Spin Resonance)測定によって求める。測定条件は下記の通りである。

周波数 : 9.44GHz 付近 (X-band)、

出力 : 4mW、

変調磁場 : 100KHz、0.2mT、

測定温度 : 室温、

E S R種積分範囲 : 3 3 2 ~ 3 6 8 m T、

感度校正 : 一定量の Mn^{2+} / MgO のピーク高さにて実施。

- [001 5] 縦軸が信号強度であり、横軸が磁場強度 (m T) である E S R信号 (微分形) において、 TiO_2 含有石英ガラスは、 $g_1 = 1.988$ 、 $g_2 = 1.946$ 、 $g_3 = 1.915$ の異方性を有する形状を示す。ガラス中の Ti^{3+} は、通常、 $g = 1.9$ 前後で観察されるため、これらを Ti^{3+} 由来の信号とする。 Ti^{3+} 濃度は、二回積分後の強度を、濃度既知の標準試料の対応する二回積分後の強度と比較して求める。

- [001 6] (O H濃度)

TiO_2 含有石英ガラス基材中の O H濃度は、50 質量 p p m以下であり、45 質量 p p m以下が好ましく、40 質量 p p m以下がより好ましい。O H濃度が50 質量 p p m以下であれば、 TiO_2 含有石英ガラス基材からなるインプリントモールドとして使用した場合、クラックの発生が抑えられる。

- [001 7] O H濃度は下記の方法によって求める。赤外分光光度計による測定を行い、波長 $2.7 \mu m$ での吸収ピークから O H濃度を求める (J. P. Williams et al., Ceramic Bulletin, 55 (5), 524, 1976)。該方法による検出限界は0.1 質量 p p mである。

- [001 8] (ハロゲン濃度)

TiO_2 含有石英ガラス基材中のハロゲン濃度は、1000 質量 p p m以下が好ましく、500 質量 p p m以下がより好ましく、200 質量 p p m以下がさらに好ましい。ハロゲン濃度が1000 質量 p p m以下であれば、 Ti^{3+} 濃度が増加しにくくなるため、茶色の着色が起こりにくくなる。その結果、 T_{365} の低下が抑えられ、透明性が損なわれない。

- [001 9] ハロゲン濃度は下記の方法によって求める。

塩素、臭素、ヨウ素濃度は、サンプルを水酸化ナトリウム溶液に加熱溶解し、陽イオン除去フィルタでろ過した溶解液について、イオンクロマトグラフ分析法にてイオン濃度を定量分析することによって求める。

フッ素濃度は、高濃度 (100 質量 p p m以上) の場合、蛍光 X 線にて、

既知のフッ素濃度のサンプルを用い、F P 法（ファンダメンタルパラメータ法）を用いて求め、低濃度（100質量ppm未満）の場合、塩素濃度と同様に、イオンクロマトグラフ分析法にてフッ素イオン濃度を定量分析することによって求める。

[0020] （内部透過率）

TiO₂含有石英ガラス基材の、波長365nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率 T_{365} は、95%以上である。光インプリント法では、紫外線の照射によって光硬化性樹脂を硬化させるため、紫外線（365nm）の透過率が高い方が好ましい。

[0021] TiO₂含有石英ガラス基材の、波長300～700nmの領域における厚さ1mmあたりの内部透過率 $T_{300\sim700}$ は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、85%以上がさらに好ましく、90%以上が特に好ましい。光インプリント法では、紫外線の光照射によって光硬化性樹脂を硬化させるため、紫外線領域の透過率が高い方が好ましい。

[0022] TiO₂含有石英ガラス基材の、波長400～700nmの領域における厚さ1mmあたりの内部透過率 $T_{400\sim700}$ は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。 $T_{400\sim700}$ が80%以上であれば、可視光が吸収されにくく、顕微鏡、目視等による検査の際に、泡、脈理等の内部欠点の有無を判別しやすくなり、検査や評価において不具合が生じにくい。

[0023] 内部透過率は下記の方法によって求める。

分光光度計を用いて、サンプル（鏡面研磨されたTiO₂含有石英ガラス基材）の透過率を測定する。厚さ1mmあたりの内部透過率は、同じ程度の鏡面研磨を施した厚さの異なるサンプル、たとえば、厚さ2mmのサンプルと厚さ1mmのサンプルの透過率を測定し、透過率を吸光度に変換した後、厚さ2mmのサンプルの吸光度から厚さ1mmのサンプルの吸光度を引くことで、厚さ1mmあたりの吸光度を求め、再度透過率に変換することで求める。

[0024] サンプルと同じ程度の鏡面研磨を施した厚さ 1 mm 程度の石英ガラスを用意する。該石英ガラスの吸収のない波長、たとえば 2000 nm 付近の波長での石英ガラスの透過率減少分を表面・裏面の反射損とする。透過率減少分を吸光度に変換し、表面・裏面の反射損の吸光度とする。

内部透過率の測定波長域における厚さ 1 mm のサンプルの透過率を吸光度に変換し、前記石英ガラスの波長 2000 nm 付近での吸光度を引く。吸光度の差を再度透過率に変換して内部透過率とする。

[0025] (応力)

TiO₂含有石英ガラス基材の、ストリエによって生じる応力の標準偏差 (dev [σ]) は、0.05 MPa 以下が好ましく、0.04 MPa 以下がより好ましく、0.03 MPa 以下がさらに好ましい。通常、後述するスー
ト法で製造されるガラス体は、3 方向ストリエフリーといわれ、ストリエが見られないが、スー
ト法で製造されるガラス体であってもドーパント (TiO₂等) を含む場合には、ストリエが見られる可能性がある。ストリエが存在すると、粗さやうねりの小さい表面が得られにくい。また、同様の理由から、TiO₂含有石英ガラス基材の、ストリエによって生じる応力における最大値と最小値との差 (Δσ) は、0.23 MPa 以下が好ましく、0.2 MPa 以下がより好ましく、0.15 MPa 以下がさらに好ましい。

[0026] 応力は下記の方法によって求める。

まず、複屈折顕微鏡を用いて 1 mm X 1 mm 程度の領域を測定することでサンプルのレタデーションを求め、下式 (1) から応力のプロファイルを求める。

$$\Delta = C \times F \times n \times d \quad \cdots (1)。$$

ここで、Δ は、レタデーションであり、C は、光弾性定数であり、F は、応力であり、n は屈折率であり、d は、サンプルの厚さである。

ついで、応力のプロファイルから、応力の標準偏差 (dev [σ])、応力における最大値と最小値との差 (Δσ) を求める。

具体的には、TiO₂含有石英ガラス基材からスライスによってサンプルを

切り取り、さらに研磨を行うことによって、 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の板状のサンプルを得る。複屈折顕微鏡にて、サンプルの $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の面にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあて、脈理が十分に観察可能な倍率に拡大して、面内のレタデーション分布を調べ、応力分布に換算する。脈理のピッチが細かい場合は、サンプルの厚さを薄くする必要がある。

[0027] (熱膨張係数)

TiO_2 含有石英ガラス基材の、 $15 \sim 35^\circ\text{C}$ における熱膨張係数 $C_{15 \sim 35}$ は、 $0 \pm 200\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることが好ましい。 TiO_2 含有石英ガラス基材を、インプリントモールド用基材として用いる場合は、温度変化に対する寸法安定性、より具体的には、インプリント法の際に、該モールドが経験し得る温度領域における温度変化に対する寸法安定性に優れることが要求される。ここで、インプリントモールドが経験し得る温度領域は、インプリント法の種類によって異なる。光インプリント法では、紫外線の照射によって光硬化性樹脂を硬化させるため、該モールドが経験し得る温度領域は基本的には室温付近である。ただし、紫外線の照射によって該モールドの温度が局所的に上昇する場合がある。紫外線の照射による局所的な温度上昇を考慮して、該モールドが経験し得る温度領域を $15 \sim 35^\circ\text{C}$ とする。 $C_{15 \sim 35}$ は、 $0 \pm 100\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることがより好ましく、 $0 \pm 50\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることがさらに好ましく、 $0 \pm 20\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることが特に好ましい。

[0028] TiO_2 含有石英ガラス基材の、 22°C における熱膨張係数 C_{22} は、 $0 \pm 30\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \pm 10\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $0 \pm 5\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。 C_{22} が $0 \pm 30\text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲であれば、値の正負にかかわらず、温度変化による寸法変化を無視できる。

[0029] 22°C における熱膨張係数のように少ない測定点数で精度よく測定するためには、レーザヘテロダイン干渉式熱膨張計（たとえば、ユニオプト社製、CTE—01等）を用いて、その温度の前後 $1 \sim 3^\circ\text{C}$ の温度変化によるサン

プルの寸法変化を測定し、その平均の熱膨張係数をその中間の温度における熱膨張係数とする。

[0030] (硬度)

TiO_2 - SiO_2 ガラス基材の、ピツカーズ硬度は、650以上であることが好ましく、660以上がさらに好ましく、690以上が特に好ましい。

ピツカーズ硬度は、下記のようにして求める。

ピツカーズ硬度計を用い、100gf (0.98N)の荷重でピツカーズ圧子をサンプルの研磨面に押し込み、圧痕の対角線の長さd (μm)を測定する。圧痕の対角線の長さdから、下式(2)を用いてピツカーズ硬度VHNを計算する。

$$VHN = 1854.4 \times 100 / d^2 \quad \cdots (2)$$

[0031] (作用効果)

以上説明した TiO_2 含有石英ガラス基材にあっては、 TiO_2 濃度が3~8質量%であるため、寸法精度が高く、かつ硬度が十分に高いインプリントモールドを得ることができる。また、OH濃度が50質量ppm以下であるため、クラックが生成しにくいインプリントモールドを得ることができる。また、波長365nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率 T_{365} が95%以上であるため、紫外線(365nm)の透過率が十分に高いインプリントモールドを得ることができる。またその他の光学部材に使用することもできる。

[0032] < TiO_2 含有石英ガラス基材の製造方法 >

本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材(以下、 TiO_2 - SiO_2 ガラス基材とも記す。)の製造方法は、下記の工程(a)~(g)を有する方法である。

[0033] (a) SiO_2 前駆体および TiO_2 前駆体を含むガラス形成原料を加水分解または熱分解して得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス微粒子を、堆積させて多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(b) 前記多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を減圧下にて1000~13

00℃に加熱して低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(c) 前記低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を酸素ガス雰囲気下または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下にて緻密化温度に加熱して TiO_2 - SiO_2 緻密体を得る工程。

(d) 前記 TiO_2 - SiO_2 緻密体を透明ガラス化温度まで昇温して透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(e) 必要に応じて前記透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を軟化点以上に加熱して成形し、成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。

(f) 必要に応じて前記工程(d)で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体または前記工程(e)で得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体をアニール処理する工程。

(g) 必要に応じて前記工程(d)で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、前記工程(e)で得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、または前記工程(f)で得られた TiO_2 - SiO_2 ガラス体に、切断、切削、研磨等の機械加工を行うことにより、所定の形状を有する TiO_2 - SiO_2 ガラス基材を得る工程。

[0034] (工程(a))

ガラス形成原料である SiO_2 前駆体および TiO_2 前駆体を火炎加水分解または熱分解させて得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス微粒子(スート)を、堆積用基材に堆積、成長させて多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を形成させる。

スート法としては、MCVD法、OVD法、VAD法等が挙げられ、大量生産性に優れる、堆積用基材の大きさ等の製造条件を調整することによって大面積の面内において組成の均一なガラス体を得られる、等の点から、VAD法が好ましい。

[0035] ガラス形成原料としては、ガス化可能な原料が挙げられる。

SiO_2 前駆体としては、ハロゲン化ケイ素化合物、アルコキシシランが挙げられる。

TiO₂前駆体としては、ハロゲン化チタン化合物、アルコキシチタンが挙げられる。

[0036] ハロゲン化ケイ素化合物としては、塩化物 (SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂、SiH₃Cl等)、フッ化物 (SiF₄、SiHF₃、SiH₂F₂等)、臭化物 (SiBr₄、SiHBr₃等)、ヨウ化物 (SiI₄等)が挙げられる。

アルコキシシランとしては、下式 (3) で表わされる化合物が挙げられる。



ただし、Rは、炭素数1～4のアルキル基であり、nは、0～3の整数であり、複数のRにおいて、一部のRが異なってもよい。

[0037] ハロゲン化チタン化合物としては、TiCl₄、TiBr₄等が挙げられる。

アルコキシチタンとしては、下式 (4) で表わされる化合物が挙げられる。



ただし、Rは、炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～3の整数であり、複数のRにおいて、一部のRが異なってもよい。

[0038] また、SiO₂前駆体およびTiO₂前駆体として、シリコンチタンダブルアルコキシド等のSiおよびTiを含む化合物を用いてもよい。

堆積用基材としては、石英ガラス製の種棒 (たとえば、日本国特公昭63—24937号公報に記載された種棒) が挙げられる。また、棒状に限らず、板状の堆積用基材を用いてもよい。

[0039] (工程 (b))

工程 (a) で得られた多孔質TiO₂-SiO₂ガラス体を減圧下にて1000～1300℃に加熱して、低OH化多孔質TiO₂-SiO₂ガラス体を得る。

工程 (b) を行うことによって、多孔質TiO₂-SiO₂ガラス体のOH

濃度を低減できる。

[0040] 工程 (b) における加熱温度は、 $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ であり、 $1100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。加熱温度が 1000°C 以上であれば、多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス体のOH濃度を十分に低減できる。加熱温度が 1300°C 以下であれば、多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス体が緻密化されことなく、効率よくOH濃度を低減できる。

[0041] 工程 (b) における加熱時間は、コストの抑制の点から、 100 時間以下が好ましく、 50 時間以下がより好ましい。また、該加熱時間は、低OH化の効果の点から、 10 時間以上が好ましく、 20 時間以上がより好ましい。

[0042] 工程 (b) における圧力 (絶対圧) は、 0.1 Pa 以下が好ましく、 0.05 Pa 以下がより好ましく、 0.01 Pa 以下がさらに好ましい。圧力 (絶対圧) が 0.1 Pa 以下であれば、多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス体の脱気によって、多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス体のOH濃度を十分に低減できる。

[0043] (工程 (c))

工程 (b) で得られた低OH化多孔質 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス体を酸素ガス雰囲気下または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下にて緻密化温度まで昇温して、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密体を得る。緻密化温度以上での保持時間は、 $1 \sim 100$ 時間であることが好ましく、 $2 \sim 50$ 時間であることがさらに好ましい。

工程 (c) を、酸素ガスを含む雰囲気下 (酸化条件) にて行うことによって、 Ti^{3+} の生成が抑えられる。酸素を含まない雰囲気下で緻密化した後に、酸素雰囲気中で酸化処理を行っても Ti^{3+} の生成を抑制することができるが、この方法では長時間の熱処理が必要となる。長時間熱処理を行うと不純物が拡散し易くなり、結晶化の原因になる。酸素ガスを含む雰囲気下での緻密化することで、酸素雰囲気下での長時間の熱処理なしで Ti^{3+} の生成を抑えることができる。

[0044] 不活性ガスおよび酸素ガスを含む混合ガスの露点は、低OH化の点から、

- 50℃以下が好ましく、60℃以下がより好ましい。

不活性ガスとしては、ヘリウムが好ましい。

酸素ガス雰囲気または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気の圧力は、常圧または減圧が好ましい。減圧の場合は13000Pa以下が好ましい。酸素ガスと不活性ガスを含む場合、酸素ガスの割合は10体積%~100体積%であることが好ましい。

[0045] 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 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を緻密化できる温度を意味する。

緻密化温度は、1250~1550℃が好ましく、1350~1450℃がより好ましい。

[0046] 工程(c)においては、 TiO_2 - SiO_2 緻密体の均質性が上がる点から、低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を減圧下(好ましくは13000Pa以下、より好ましくは1300Pa以下)に置いた後、ついで不活性ガスおよび酸素ガスを含む混合ガスを導入して所定の圧力の不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気とすることが好ましい。

また、工程(c)においては、 TiO_2 - SiO_2 緻密体の均質性が上がる点から、低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下、室温または緻密化温度未満の温度にて保持した後に、緻密化温度まで昇温することが好ましい。

[0047] (工程(d))

工程(c)で得られた TiO_2 - SiO_2 緻密体を、透明ガラス化温度まで昇温して、透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る。

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意味する。

透明ガラス化温度は、1350~1750℃が好ましく、1400~1700℃がより好ましい。

雰囲気としては、不活性ガス(ヘリウム、アルゴン等)の100%の雰囲気、または不活性ガス(ヘリウム、アルゴン等)を主成分とする雰囲気が好

ましい。

雰囲気圧力は、常圧または減圧が好ましい。減圧の場合は 13000 Pa 以下が好ましい。

[0048] (工程 (e))

工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、型に入れて軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形し、成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る。

成形温度は、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ が好ましい。成形温度が 1500°C 以上であれば、透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体の粘度が低くなり、自重変形しやすい。また、 SiO_2 の結晶相であるクリストバ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抑えられ、いわゆる失透が生じにくい。成形温度が 1800°C 以下であれば、 SiO_2 の昇華が抑えられる。

[0049] 工程 (e) は、複数回繰り返してもよい。たとえば、透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を型に入れて軟化点以上の温度に加熱した後、得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を別の型に入れて軟化点以上の温度に加熱する2段階の成形を実施してもよい。

また、工程 (d) および工程 (e) を連続的に、または同時に行ってもよい。

また、工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体が十分に大きい場合は、つぎの工程 (e) を行わずに工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を所定の寸法に切り出すことで、成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体としてもよい。

また、工程 (e) の代わりにまたは工程 (e) の後、工程 (f) よりも前に、下記の工程 (e') を行ってもよい。

[0050] (工程 (e'))

(e') 前記工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体または前記工程 (e) で得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、 $T_1 + 400^\circ\text{C}$

以上の温度で20時間以上加熱する工程。

丁₁は、工程（f）で得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス体の徐冷点（℃）である。徐冷点とは、ガラスの粘性 η が $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度を意味する。徐冷点は、下記のように求める。

JIS R 3103_2:2001に準拠する方法でビームベンディング法によりガラスの粘性を測定し、粘性 η が $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度を徐冷点とする。

[0051] 工程（e₁）を行うことによって、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体におけるストリエが軽減される。

ストリエとは、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体の組成上の不均一（組成分布）である。ストリエを有する TiO_2 - SiO_2 ガラス体には TiO_2 濃度の異なる部位が存在することになる。 TiO_2 濃度が高い部位は、熱膨張係数（CTE）が負になるため、工程（f）における降温過程の際に、 TiO_2 濃度が高い部位が膨張する傾向がある。この際、 TiO_2 濃度が高い部位に隣接して TiO_2 濃度が低い部位が存在すると、 TiO_2 濃度が高い部位の膨張が妨げられて圧縮応力が加わることとなる。その結果、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体には応力の分布が生じることとなる。本明細書において、このような応力の分布のことを「ストリエによって生じる応力の分布」という。

[0052] インプリントモールド用基材として用いられる TiO_2 - SiO_2 ガラス体に、ストリエによって生じる応力の分布が存在すると、表面を研磨する際に、加工レートに差が生じて、研磨後の表面の粗さやうねりに影響が及ぶこととなる。

工程（e'）を行うことによって、ついで行われる工程（f）を経て製造される TiO_2 - SiO_2 ガラス体におけるストリエによって生じる応力の分布が、インプリントモールド用基材として用いる上で問題とならないレベルまで低減される。

[0053] 工程（e₁）における加熱温度は、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体における発泡や昇華が抑えられる点から、 $T_1 + 500^\circ\text{C}$ 未満が好ましく、 $T_1 + 550$

℃未満がより好ましく、 $T_1 + 500$ ℃未満がさらに好ましい。すなわち、工程 (e') における加熱温度は、 $T_1 + 400$ ℃以上 $T_1 + 600$ ℃未満が好ましく、 $T_1 + 400$ ℃以上 $T_1 + 550$ ℃未満がより好ましく、 $T_1 + 450$ ℃以上 $T_1 + 500$ ℃未満がさらに好ましい。

[0054] 工程 (e') における加熱時間は、ストリエの軽減の効果と TiO_2 - SiO_2 ガラス体の歩留まりとのバランス、コストの抑制等の点から、240時間以下が好ましく、150時間以下がより好ましい。また、該加熱時間は、ストリエの軽減の効果の点から、24時間超が好ましく、48時間超がより好ましく、96時間超がさらに好ましい。

[0055] 工程 (e') および工程 (f) を連続的に、または同時に行ってもよい。
また、工程 (d) およびまたは工程 (e) と、工程 (e') とを連続的に、または同時に行ってもよい。

[0056] (工程 (f))

工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、工程 (e) で得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、または工程 (e,) 後の TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、 1100 ℃以上の温度に昇温した後、 100 ℃/hr以下の平均降温速度で 700 ℃以下の温度まで降温するアニール処理を行い、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体の仮想温度を制御する。

[0057] 工程 (d) または工程 (e) (または工程 (e')) と、工程 (f) とを連続的に、または同時に行う場合は、工程 (d) または工程 (e) (または工程 (e')) における 1100 ℃以上の温度からの降温過程において、得られる透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体または成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、 1100 ℃から 700 ℃まで 100 ℃/hr以下の平均降温速度で降温するアニール処理を行い、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体の仮想温度を制御する。

[0058] 平均降温速度は、 10 ℃/hr以下がより好ましく、 5 ℃/hr以下がさらに好ましく、 2.5 ℃/hr以下が特に好ましい。

また、 700 ℃以下の温度まで降温した後は放冷できる。なお、雰囲気は

特に限定されない。

[0059] 工程 (f) で得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス体から、異物、泡等のインクルージョンを排除するためには、工程 (a) ~ (e) (特に工程 (a)) においてコンタミネーションを抑制すること、さらに工程 (c) ~ (e) の温度条件を正確にコントロールすることが肝要である。

[0060] (工程 (g))

工程 (d) で得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、前記工程 (e) で得られた成形 TiO_2 - SiO_2 ガラス体、または工程 (f) で得られた TiO_2 - SiO_2 ガラス体に、切断、切削、研磨等の機械加工を行うことにより、所定の形状を有する TiO_2 - SiO_2 ガラス基材を得る。

研磨工程はその研磨面の仕上がり状況に応じて2回以上の工程に分けて行うことが好ましい。

[0061] (作用効果)

以上説明した本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材の製造方法にあつては、 TiO_2 濃度が3~8質量%である TiO_2 含有石英ガラス基材を製造する方法である。インプリントモールドとして使用する場合には、寸法精度が高く、かつ硬度が十分に高いインプリントモールドを得ることができる TiO_2 含有石英ガラス基材を製造できる。

また、工程 (b) において工程 (a) で得られた多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を減圧下にて1000~1300℃に加熱しているため、OH濃度を50質量ppm以下とすることができ、その結果、クラックが生成しにくいインプリントモールドを得ることができる TiO_2 含有石英ガラス基材を製造できる。

また、工程 (c) の緻密化を、酸素ガス雰囲気下または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下に行っているため、OH濃度が低いにもかかわらず Ti^{3+} の生成が抑えられ、その結果、波長365nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率 T_{365} が95%以上である、紫外線 (365nm) の透過率が十分に高いインプリントモールドを得ることができる TiO_2 含有石英ガ

ラス基材を製造できる。

[0062] < インプリントモールド >

本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材はインプリントモールド用として適する。本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材の主表面に、エッチングによって転写パターンを形成することによって製造できる。

転写パターンは、目的とする微細な凹凸パターンの反転パターンであり、複数の微細な凸部および/または凹部からなる。

エッチング方法としては、ドライエッチングが好ましく、具体的には、 SF_6 による反応性イオンエッチングが好ましい。

実施例

[0063] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

例 1、2 は実施例であり、例 3 ~ 8 は比較例である。

[0064] 例 1)

(工程 (a))

ガラス形成原料である TiCl_4 および SiCl_4 を、それぞれガス化させた後に混合し、酸水素火炎中で加熱加水分解（火炎加水分解）させることで得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス微粒子を堆積用基材に堆積、成長させて、多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を形成した。 TiCl_4 および SiCl_4 の割合は、 TiO_2 - SiO_2 ガラス体中の TiO_2 濃度が6.2質量%になるよう調整した。

得られた多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体はそのままではハンドリングしにくいので、堆積用基材に堆積させたままの状態、大気中、1200℃にて4時間保持した後、堆積用基材から外した。

[0065] (工程 (b))

得られた多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、0.01Pa（絶対圧）の圧力下にて1170℃で50時間保持して、低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0066] (工程 (c))

得られた低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、ヘリウムガスおよび酸素ガスからなる混合ガス（ヘリウムガス：80体積%、酸素ガス20体積%、混合ガスの露点：-62℃）の雰囲気下にて1450℃で4時間保持して、 TiO_2 - SiO_2 緻密体を得た。

[0067] (工程 (d))

得られた TiO_2 - SiO_2 緻密体を、カーボン型に入れて1700℃にて4時間保持することによって透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0068] 例2)

TiO_2 濃度が7.4質量%となるようにガラス形成原料の組成を調整した以外は、例1と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0069] 例3)

TiO_2 濃度が8.5質量%となるようにガラス形成原料の組成を調整した以外は、例1と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0070] 例4)

工程 (b) を行わない以外は、例1と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0071] 例5)

工程 (c) を下記の工程 (c') に変更した以外は、例1と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

(工程 (c'))

得られた低OH化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、ヘリウムガス雰囲気下にて1450℃で4時間保持して、 TiO_2 - SiO_2 緻密体を得た。

[0072] 例6)

工程 (b) を下記の工程 (b') に変更した以外は、例1と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

(工程 (b'))

フッ素単体 (F_2) を窒素ガスで20mol%に希釈した混合ガスの雰囲気

下、圧力 : ゲージ圧で 0.21 MPa 、温度 : 140°C の条件下で 24 時間保持し、フッ素を含有した多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

[0073] 例 7)

超低膨張ガラス (コーニング社製、ULE) を用意した。

[0074] 例 8)

工程 (b) を行わず、工程 (c) を下記の工程 (c'') に変更した以外は、例 1 と同様にして透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得た。

(工程 (c''))

得られた多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を、ヘリウムガス雰囲気下、ゾーン加熱電気炉内を移動させつつ 1450°C で 4 時間加熱して、 TiO_2 - SiO_2 緻密体を得た。

[0075] 評価)

得られた透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体について、 TiO_2 濃度、 Ti^{3+} 濃度、OH 濃度、フッ素濃度、塩素濃度、内部透過率を、上述の方法にて求めた。結果を表 1 および表 2 に示す。また、例 1 については、応力、熱膨張係数を、上述の方法にて求めた。結果を表 3 に示す。また、例 1~3 については、硬度を、上述の方法にて求めた。結果を表 4 に示す。また、例 1~4、7、8 については、下記の方法にてクラックの評価を行った。結果を表 4 に示す。また、例 1~3 における TiO_2 濃度と硬度との関係をグラフ (図 1) に示す。

[0076] (クラック)

ピツカーズ硬度計を用い、露点 -80°C の乾燥窒素中で 100 gf (0.98 N) の荷重でピツカーズ圧子をサンプルに打ち込み、30 秒後に圧痕周辺を観察した。なお、クラックが発生しなかった場合を "A"、クラックが発生した場合を "B" とした。

[0077]

[表1]

例	TiO ₂ 濃度 [質量%]	Ti ³⁺ 濃度 [wtppm]	OH濃度 [wtppm]	塩素 濃度 [wtppm]	フッ素 濃度 [wtppm]
1	6.2	0.3	40	<1	<1
2	7.4	0.3	45	<1	<1
3	8.5	0.4	45	<1	<1
4	6.2	0.3	80	<1	<1
5	6.2	4.6	45	<1	<1
6	6.2	7.9	<2	<1	1060
7	7.4	0.7	880	<1	<1
8	6.2	0.4	150	<1	<1

[0078] [表2]

例	T ₃₆₅ [%]	T _{300~700} [%]	T _{400~700} [%]
1	96.5	94.1	98.0
2	96.0	93.4	96.8
3	96.0	92.0	95.5
4	97.0	96.2	98.0
5	80.2	72.0	74.0
6	52.3	56.2	59.7
7	96.6	89.6	95.9
8	96.2	94.0	97.8

[0079] [表3]

例	dev[σ] [MPa]	$\Delta \sigma$ [MPa]	15~35°Cにおける 熱膨張係数 C _{15~35} [ppb/°C]	22°Cにおける 熱膨張係数 C ₂₂ [ppb/°C]
1	0.06	0.13	-32~61	0±5

[0080]

[表4]

例	硬度	クラック
1	695	A
2	665	A
3	645	A
4	—	B
7	—	B
8	—	B

[0081] 例2は、例1に比べ、 TiO_2 濃度が少し高めであるため、硬度が若干低下した。

例3は、 TiO_2 濃度が8質量%を超えたため、硬度が不十分であった。

例4は、工程(b)の低OH化を行っていないため、OH濃度が高く、クラックが発生した。

例5は、工程(c)の緻密化を、酸素ガスを含む雰囲気下にて行っていないため、 Ti^{3+} 濃度が高くなり、内部透過率 T_{365} が低下した。

例6は、直接フッ素化にて低OH化を行っているため、フッ素濃度が高く、 Ti^{3+} 濃度が高くなり、内部透過率 T_{365} が低下した。

例7は、OH濃度が高く、クラックが発生した。

例8は、OH濃度が高く、クラックが発生した。

[0082] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な修正や変更を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年7月8日出願の、日本特許出願2010_1556

91に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の TiO_2 含有石英ガラス基材は、半導体デバイス、光導波路、微小光学素子（回折格子等）、バイオチップ、マイクロリアクタ等における寸法 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の微細な凹凸パターンを形成する目的で用いられるインプリントモールドの材料として有用である。

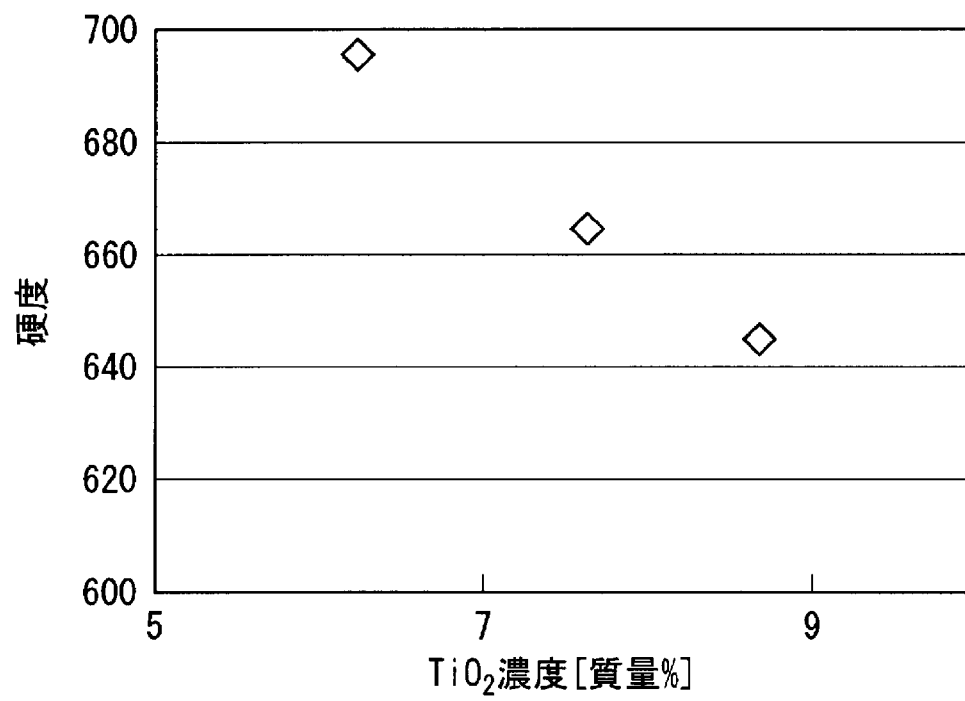
請求の範囲

- [請求項1] TiO_2 濃度が3～8質量%であり、
 OH 濃度が50質量ppm以下であり、
波長365nmにおける厚さ1mmあたりの内部透過率 T_{365} が95%以上である、 TiO_2 含有石英ガラス基材。
- [請求項2] ハロゲン濃度が1000質量ppm以下である、請求項1に記載の TiO_2 含有石英ガラス基材。
- [請求項3] インプリントモールドに用いられるである、請求項1または2に記載の TiO_2 含有石英ガラス基材。
- [請求項4] TiO_2 濃度が3～8質量%である TiO_2 含有石英ガラス基材を製造する方法であって、
下記の工程 (a) ～ (d) を有する、 TiO_2 含有石英ガラス基材の製造方法。
(a) SiO_2 前駆体および TiO_2 前駆体を含むガラス形成原料を火炎加水分解または熱分解して得られる TiO_2 - SiO_2 ガラス微粒子を、堆積させて多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。
(b) 前記多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を減圧下にて1000～1300℃に加熱して低 OH 化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。
(c) 前記低 OH 化多孔質 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を酸素ガス雰囲気下または不活性ガスおよび酸素ガスを含む雰囲気下にて緻密化温度に加熱して TiO_2 - SiO_2 緻密体を得る工程。
(d) 前記 TiO_2 - SiO_2 緻密体を透明ガラス化温度に加熱して透明 TiO_2 - SiO_2 ガラス体を得る工程。
- [請求項5] TiO_2 含有石英ガラスの OH 濃度が50質量ppm以下である、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] TiO_2 含有石英ガラスのハロゲン濃度が1000質量ppm以下

である、請求項 4 または 5 に記載の製造方法。

[請求項 7] TiO_2 含有石英ガラスの Ti^{3+} が 4 質量 ppm 以下である、請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL

SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B2 0/0 0 (2006.01) i, B29C33/3 8 (2006.01) i, C03B 8/0 4 (2006.01) i, C03C3/0 6 (2006.01) i, G02B1 / 00 (2006.01) i, H01L21 /02 7 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 03B2 0 / 0 0 , C 0 3B8 204 , C 0 3 C 1 / 0 0 — 1 4 200

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994 - 2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	J P 2 0 0 9 - 2 7 4 9 4 7 A (A s a h i G l a s s C o . , L t d .) , 2 6 N o v e m b e r 2 0 0 9 (2 6 . 1 1 . 2 0 0 9) , c l a i m 1 ; p a r a g r a p h s [0 0 5 7] , [0 0 6 2] ; t a b l e s 1 , 2 & W O 2 0 0 9 / 1 2 8 5 6 0 A I c l a i m 1 ; c o l u m n 1 4 , l i n e s 5 t o 1 0 ; c o l u m n 1 5 , l i n e s 1 8 t o 2 3 ; t a b l e s 1 , 2	1 , 2 3 4 - 6
Y A	J P 2 0 0 8 - 3 0 3 1 0 0 A (S h i n - E t s u C h e m i c a l C o . , L t d .) , 1 8 D e c e m b e r 2 0 0 8 (1 8 . 1 2 . 2 0 0 8) , c l a i m 1 & E P 2 0 0 3 0 9 8 A I c l a i m 1 & U S 2 0 0 8 / 0 3 0 5 9 4 1 A 1 & C N 1 0 1 3 3 3 0 6 9 A & K R 2 0 0 8 - 0 1 0 7 2 9 9 A	3 1 , 2 , 4 - 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2011 (09.09.11)

Date of mailing of the international search report
27 September, 2011 (27.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-298754 A (Heraeus Quarz glas GmbH & Co. KG.), 02 November 2006 (02.11.2006) f claim 6 & US 2006/0234848 A1 claim 6 & EP 1712528 A2 & DE 102005017752 A1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065603

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity -
The inventions in claims indicated below are relevant to main invention.
Claims 1 - 3

Document 1: JP 2009-274947 A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. C03B20/00 (2006. 01) i, B29C33/38 (2006. 01) i, C03B8/04 (2006. 01) i, C03C3/06 (2006. 01) i, G02B1/00 (2006. 01) i, H01L21/027 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl. C03B20/00, C03B8/04, C03C1/00- 14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2011年
日本国実用新案登録公報	1996—2011年
日本国登録実用新案公報	1994—2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-274947 A (旭硝子株式会社) 2009. 11. 26, 【請求項 1】、【0057】、【0062】、【表 1】、【表 2】 & WO 2009/128560 AI CLAIMS 1、第 14 欄第 5- 10 行、第 15 欄第 18- 23 行、Table1、Table2	1、2 3 4-6
Y A	JP 2008-303100 A (信越化学工業株式会社) 2008. 12. 18, 【請求項 1】 & EP 2003098 AI Claims1 & US 2008/0305941 AI & CN 101333069 A & KR 2008-0107299 A	3 1、2、4-6

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
 IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
 I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献」
 J 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
 K 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
 Y 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
 & 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

09. 09. 2011

国際調査報告の発送日

27. 09. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

4660

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006- 298754 A (ヘ レ ウ ス ク ヲ ル ツ グ ラ ス ゲ ー ム ベ ー ハ ー ウ ン ト コ ン パ ュ ー カ ー ゲ ー) 2006. 11. 02 , 【 精 求 項 6 】 & US 2006/0234848 AI claim6 & EP 1712528 A2 & DE 102005017752 AI	1-6

第 II 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (P C T 17 条 2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 III 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項 1 に係る発明は、下記の文献 1 に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項 1 - 3

文献 1 : JP 2009-274947 A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。