

明 細 書

発明の名称： TiO_2 含有シリカガラス基板

技術分野

[0001] 本発明は TiO_2 含有シリカガラス基板に関する。

背景技術

[0002] TiO_2 を含有するシリカガラスは超低熱膨張材料として知られ、また、 TiO_2 含有量を調整することにより熱膨張係数を制御でき、特定の温度範囲での熱膨張係数をほぼゼロにすること、即ちゼロ膨張を達成できる。このため、 TiO_2 含有シリカガラスは低熱膨張性と平滑性が厳しく要求される用途、例えば、光学部品材料、大型反射鏡基板材料、精密測定用基準器等の精密部品材料や、EUV (Extreme Ultra Violet) リソグラフィ用露光装置光学材に好適な材料として注目されている。

[0003] TiO_2 含有シリカガラスの製造方法としては、気相法（例えば特許文献 1、2）と液相法（例えば特許文献 3）が知られている。

気相法には直接法と間接法がある。直接法は、ガラス原料を火炎加水分解もしくは熱分解させて得られる TiO_2 含有シリカガラス微粒子（スート）を基材に堆積させると同時に透明ガラス化させて、 TiO_2 含有シリカガラスを得る製造方法である。間接法は、ガラス原料を火炎加水分解もしくは熱分解させて得られる TiO_2 含有シリカガラス微粒子（スート）を基材に堆積、成長させて、多孔質 TiO_2 含有シリカガラスを得た後、それを透明ガラス化温度以上まで加熱して TiO_2 含有シリカガラスを得る製造方法である。

液相法はガラス原料粉末をスラリー化し、それを乾燥させ、熱処理を施して透明ガラス化させる製造方法である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：日本国特許第 5 3 6 7 2 0 4 号公報

特許文献 2：日本国特許第 4 6 4 6 3 1 4 号公報

特許文献3：日本国特開2004-131373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 気相法では、製造工程における熱履歴に起因してガラス中の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 組成比に周期的な変動（脈理）が発生する。この脈理が存在すると鏡面研磨によっても超高平滑性を有する表面が得られにくいため光学用途において好ましくなく、したがって、脈理の抑制のために種々の方法が検討されている（特許文献1、2）。

しかしながら、これらの方法はいずれも脈理を根本的に無くせるものではなく、あくまで脈理を抑制するものである。気相法においては脈理を完全に発生させないことは難しい。

[0006] 一方、特許文献3において開示されるような液相法では、上記のようなガラスの表面の周期的な脈理は、気相法よりは抑制されると考えられる。ここで、使用中の温度変化に起因する基板の形状変化を抑制するために、ガラスの熱膨張係数の変化率（ CTE-Slope ）は低いことが望ましい。例えば露光の際にガラス基板が体積膨張することで像にゆがみが生じ、露光特性が悪化してしまう。しかしながら特許文献3に示されるような平均粒径の原料を利用するとガラス中の OH 濃度をコントロールすることが難しく、結果的に低 CTE-Slope 化を実現することが極めて困難となる。また原料粒径はガラス内の TiO_2 濃度の均質性にも影響を及ぼす可能性が高い。

[0007] このように、液相法においても均質なガラスを得ることは困難であり、脈理の発生を完全に抑制するには改善の余地があった。

また、脈理は主面と並行に存在するとは限らず、端面方向においても存在し得る。

上記に鑑みて、本発明は、 CTE-Slope が低く、主面だけでなく端面も含むいずれの面においても脈理の存在しない TiO_2 含有シリカガラス基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明のシリカガラス基板は、下記に存する。

〔１〕酸化物基準の質量百分率表示で６．７～１２質量％の TiO_2 を含有し、 1.40ppb/K/K 以下の CTE-slope を有し、少なくとも１の主面、及び少なくとも１の端面において、 JOGIS-11 (2008) に準ずる脈理評価において脈理が観察されない TiO_2 含有シリカガラス基板。

〔２〕酸化物基準の質量百分率表示で６．７～１２質量％の TiO_2 を含有し、 1.40ppb/K/K 以下の CTE-slope を有し、少なくとも１の主面、及び少なくとも１の端面において、脈理の強度が米国ミリタリー規格： MIL-G174B のクラスＡに該当する TiO_2 含有シリカガラス基板。

発明の効果

[0009] 本発明の TiO_2 含有シリカガラス基板は、 CTE-Slope が低く、主面だけでなく端面も含むいずれの面においても脈理が観察されない。したがって、本発明の TiO_2 含有シリカガラス基板は熱膨張が小さく、鏡面研磨により超高平滑性を有する表面が得られやすい。

図面の簡単な説明

[0010] [図１]図１は、標準試料の JOGIS に準ずる脈理評価結果を示す。

[図２]図２は、例１の端面方向の JOGIS に準ずる脈理評価結果を示す。

[図３]図３は、例３の端面方向の JOGIS に準ずる脈理評価結果を示す。

[図４]図４は、標準試料の米国ミリタリー規格に準ずるクラス評価結果を示す。

[図５]図５は、例１の端面方向の米国ミリタリー規格に準ずるクラス評価結果を示す。

[図６]図６は、例３の端面方向の米国ミリタリー規格に準ずるクラス評価結果を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以

下に説明する実施形態に限定されるものではない。

- [0012] 本実施形態のシリカガラス基板（以下単に「本実施形態のガラス基板」ともいう）は、 TiO_2 の含有量が酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%であり、 1.40ppb/K/K 以下の CTE-slope を有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、JOGIS-11（2008）に準ずる脈理評価において脈理が観察されないシリカガラス基板である。

また、本実施形態のシリカガラス基板は、 TiO_2 の含有量が酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%であり、 1.40ppb/K/K 以下の CTE-slope を有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、MIL-G174BのクラスAに該当するシリカガラス基板である。

以下に、当該ガラス基板について詳細に説明する。

- [0013] 本実施形態のガラス基板の TiO_2 含有量は、多すぎると熱膨張係数が大きくなりすぎる恐れがあり、少なすぎると熱膨張係数が負となる恐れがあり、いずれの場合もゼロ膨張を達成できなくなる恐れがある。

したがって、本実施形態のガラス基板の TiO_2 の含有量は、6.7質量%以上、好ましくは7.0質量%以上、より好ましくは7.5質量%以上であり、また、12質量%以下、好ましくは11質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

- [0014] 本実施形態のガラス基板の残部は主に SiO_2 からなる。本実施形態のガラス基板の SiO_2 の含有量は、例えば88質量%以上、好ましくは89質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、また、例えば93.3質量%以下、好ましくは93質量%以下、より好ましくは92.5質量%以下である。

- [0015] また、本実施形態のガラス基板は本発明の効果を阻害しない範囲で SiO_2 及び TiO_2 以外の成分を含有してもよい。例えば、本実施形態のガラス基板はCe、B、P、Ge、Zrの酸化物等を含有してもよい。

[0016] 本実施形態のガラス基板は TiO_2 濃度分布が0.1質量%以下であることが好ましい。基板内の TiO_2 濃度分布がかかる範囲であることで安定した熱膨張特性が得られる。

なおガラス基板の TiO_2 濃度分布は蛍光X線によって測定することができる。

[0017] 本実施形態のガラス基板はOH基濃度が600質量ppm以上であることが好ましい。ガラス基板のOH基濃度が600質量ppm以上であることでCTE-slopeの勾配を小さくすることが可能である。OH基濃度はより好ましくは700質量ppm以上であり、さらに好ましくは800質量ppm以上である。また、OH基濃度が1200質量ppm以下であればガラス硬度への影響は小さく研磨時の欠点の増加には繋がりにくなる。好ましくは1100質量ppm以下、より好ましくは1000質量ppm以下である。

[0018] ガラス基板のOH濃度は原料のシリカ粒径に大きく依存する。これはシリカ原料の表面に存在する孤立シラノール基に起因すると考えられ、原料粒径のサイズが小さいほど焼結速度が高くなり、結果としてシラノール基の脱離が抑制されると考えられる。そのため原料の比表面積が大きいほどガラス基板とOH濃度が高くなる傾向が確認された。原料のBET粒径が30nm未満の原料を使用することでガラス基板のOH濃度を600質量ppm以上で実現することが可能である。原料粒径を小さくすることでガラス基板のOH濃度を高くすることが可能である反面、スラリー化した際の液中の固形分濃度を上げることが非常に困難になり結果としてゾルゲル法に代表されるようなゲル化剤を添加してゲル化するような製法には不適となる。

[0019] また、OH濃度は公知の方法を用いて測定することができる。例えば、赤外分光光度計による測定を行い、 $2.7\mu m$ 波長での吸収ピークからOH濃度を求めることができる(J. P. Williams et. al., American Ceramic Society Bulletin, 55 (5), 524, 1976)。

[0020] 本実施形態のガラス基板は 1.40 ppb/K/K 以下の CTE-slope を有する。 CTE-slope とは、熱膨張係数（ CTE ）が 0 ppb/K となる温度（ COT ）における CTE の傾きを意味する。 CTE-slope が小さいほど熱膨張特性が良好であるため好ましい。本実施形態のガラス基板は CTE-slope が好ましくは 1.30 ppb/K/K 以下である。また、 CTE-slope を 1.40 ppb/K/K 以下とするためには、ガラス基板の OH 濃度が 600 ppm 以上であることが好ましい。

CTE-slope は干渉式熱膨張計によって測定できる。

[0021] 本実施形態のガラス基板は少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、日本光学硝子工業会規格 JOGIS-11 （2008）に準ずる脈理評価において脈理が観察されない。本実施形態のガラス基板は少なくとも1の主面のみならず、少なくとも1の端面においても脈理が観察されない、すなわち均質性の高いガラス基板である。

なお、脈理が観察されないとは、スクリーンに投影した 10 nm の段差の陰影が観察されうる環境において脈理に起因する陰影が観察されないことを意味する。

脈理評価は、 JOGIS-11 （2008）に準じて行う。投影装置とスクリーンの間に測定試料を設置して、スクリーン上に投影することで脈理を観察、評価する。なおスクリーン上における照度を 50 ルクス 以上確保した状態とする。また、測定に際しては、脈理標準試料によりスクリーン上の照度を調節する。脈理標準試料は蒸着やエッチングといった方法を用いて作製できる。測定試料の投影像を脈理標準試料の投影像と比較して脈理の程度を評価する。

[0022] 本実施形態のガラス基板は少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、脈理の強度が米国ミリタリー規格： MIL-G174B のクラスAに該当する。これは、上記と同様に、本実施形態のガラス基板が、少なくとも1の主面のみならず、少なくとも1の端面においても脈理が観察されない、すなわち均質性の高いガラス基板であることを意味する。

米国ミリタリー規格：M I L - G 1 7 4 Bに基づく脈理評価では、単色光源からコリメートレンズを通した並行光を測定試料に照射し、脈理標準試料との陰影を比較して、測定試料の脈理の陰影を評価する。脈理標準試料は蒸着やエッチングといった方法を用いて作製できる。

[0023] 上記のような、主面、端面のいずれの面においても脈理が観察されないガラス基板を得る方法としては、例えば後述する製造方法におけるゾルゲル法に代表される液相法や、気相法によって得られたガラスの一部を加熱し、せん断を加えながら均質処理を行う帯域熔融などが挙げられる。しかし帯域熔融は脈理を低減させる方法として有効だと考えられるが、脈理を現実的な製造時間の範囲内で完全に除去することは非常に困難だと思われる。

[0024] 本実施形態のガラス基板は少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、面内における屈折率の変動幅 Δn が 5×10^{-5} 以下であることが好ましい。

ここで、屈折率は TiO_2/SiO_2 組成比の偏りに対応する。 TiO_2 含有シリカガラス基板において、 TiO_2/SiO_2 組成比の偏りが多いと鏡面研磨によっても超高平滑性を得ることが非常に困難になる。これは、 TiO_2 含有シリカガラス基板において、 TiO_2/SiO_2 組成比の異なる部位は、組成比によりガラスの機械的および化学的物性が異なるために、研磨レートが一定とならないためである。 TiO_2/SiO_2 組成比が異なると屈折率も異なる為、 TiO_2/SiO_2 組成比の偏りは、屈折率により評価することができる。本実施形態のガラス基板は均質であり、したがって、主面側及び端面側のいずれから測定した場合でも、面内における屈折率の変動が少ない。

[0025] 面内における屈折率の変動幅 Δn は好ましくは 5×10^{-5} 以下である。本実施形態のガラス基板は主面側及び端面側のいずれにおいても屈折率の変動幅 Δn が小さい、すなわち、 TiO_2/SiO_2 組成比の偏りが少ない均質なガラスであるため、鏡面研磨によって容易に超高平滑性を得ることが可能である。

[0026] 屈折率の変動幅（ Δn ）とは、ガラス基板から所定の広さの測定面を有す

る測定用サンプルを切り出し、当該測定用サンプルの測定面に対して測定された屈折率の変動幅を意味する。なお、 Δn の測定対象となる面と測定用サンプルの測定面が平行となるように測定サンプルを切り出す。すなわち、ガラス基板の主面の Δn を測定する際には、主面と平行な測定面を有する測定用サンプルを切り出して測定を行い、ガラス基板の端面の Δn を測定する際には、端面と平行な測定面を有する測定用サンプルを切り出して測定を行う。

測定用サンプルのサイズは特に限定されないが、測定面が屈折率の変動を十分に検出できる広さの測定領域を確保できるようなサイズとする。

[0027] 屈折率の変動幅 Δn の測定方法は、以下に示すように小領域での屈折率の変動幅 Δn_1 の場合と、広範囲での屈折率の変動幅 Δn_2 の場合とで測定方法が異なる。

[0028] 小領域での屈折率の変動幅 Δn_1 は以下のように測定する。

ガラス基板から、測定面が小領域での屈折率の変動を十分に検出できる広さの測定領域（例えば $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の測定領域）を確保できるようなサイズを有する測定用サンプル（例えば $6\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の測定用サンプル）を切り出す。フィゾー干渉計にて、本測定用サンプルの測定面の測定領域（例えば $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の測定領域）にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあて、面内の屈折率分布を調べ、屈折率の変動幅 Δn_1 、すなわち面内の屈折率の最大値と最小値の差を求める。

なお、干渉計のCCDの有効画素数によっては1画素の大きさが脈理の幅に比べて十分小さくない可能性があり、脈理を検出できない可能性がある。この場合は、測定領域を複数の微小領域に分割し、各微小領域での屈折率の変動幅 Δn_{1x} を測定し、その最大値を屈折率の変動幅 Δn_1 とする。

[0029] 露光に用いられるEUV光が照射される面（主面）など、広範囲での屈折率の変動幅 Δn_2 は、広範囲での屈折率の変動を十分に検出できる広さの測定領域（例えば $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の測定領域）を確保できるようなサイズを有する測定用サンプルをガラス基板から切り出して、同様に測定を行う

。

なお、同じ面に対して測定された Δn_1 が Δn_2 より大きい場合は Δn_1 を Δn とし、 Δn_2 が Δn_1 以上の場合は、 Δn_2 を Δn とする。

[0030] また、電子線マイクロアナライザ（EPMA）などにより TiO_2 の含有量を測定し、下記式（A）により屈折率を求めることもできる。下記式（A）は、 TiO_2 含有シリカガラスにおいて、 TiO_2 の含有量が12質量%以下の場合に成立する。

$$\text{屈折率} = 3.27 \times 10^{-3} \times TiO_2 \text{の含有量（質量\%）} + 1.459 \quad (\text{A})$$

[0031] 本実施形態のガラス基板の厚みや主面の寸法は特に限定されないが、例えば主面を形成する各辺の長さが150mm以上であり、厚みが6.0mm以上であることが好ましい。

[0032] 本実施形態のガラス基板は10 μm 以上の気泡を含まないことが好ましい。10 μm 以上の気泡は研磨時の平坦度に影響するため、含まないことが好ましい。

10 μm 以上の気泡を含まないための方法としては、例えば粗粒を含まないシャープな粒度分布を持つスラリーを利用することが挙げられる。スラリー中の粗粒は湿潤ケーキを形成する際に異質層を形成し、緻密化後に泡として残留することが確認されている。

[0033] 脈理を有するガラス基板では、鏡面研磨を施しても表面に脈理ピッチと同程度のピッチを持つうねりが発生するので、上記のような小さい平滑度を得るのが非常に困難である。一方、本実施形態のガラスは均質なので、鏡面研磨により容易に上記のような小さい平滑度を得ることができる。

ガラス基板の主面の平滑度は、例えば非接触表面形状測定器（Zygo社NewView5032）により測定することができる。

[0034] [シリカガラス基板の製造方法]

次に、上記の本実施形態のガラス基板の製造方法の一例として、液相法（ゾルーゲル法）による製造方法について説明する。なお、本実施形態のガラ

ス基板の製造方法は以下に説明する製造方法に限定されない。

[0035] 液相法による本実施形態の TiO_2 含有シリカガラスの製造方法（以下「本製造方法」ともいう）は、以下の（１）～（５）の工程を備える。

- （１）スラリー製造工程
- （２）分散工程
- （３）脱水濾過工程
- （４）乾燥工程
- （５）熱処理工程

なお、本製造方法は上記（１）～（５）以外の工程を備えてもよい。例えば、熱処理工程の後に所望の寸法に加工する工程や、鏡面研磨する工程を備えてもよい。

[0036] ＜スラリー製造工程＞

スラリー製造工程は、原料粉末が１次粒子として分散媒に分散した原料スラリーを製造する工程である。

原料粉末としてはシリカ粉末とチタニア粉末とを使用し、これらを所望の TiO_2/SiO_2 組成比となるように混合して用いる。分散媒として水を用いる場合はチタンの凝集沈殿を防止する観点から、チタニア粉末はチタニア含有シリカ粉を用いることが好ましい。

均一なガラスを得るためには原料粉末（即ちシリカ粉末及びチタニア粉末）のＢＥＴ径は小さいことが好ましく、例えば１５０ｎｍ以下が好ましく、１００ｎｍ以下がより好ましく、４０ｎｍ以下がさらに好ましく、３０ｎｍ以下が特に好ましい。一方原料粒径が小さすぎるとスラリー中の固形分濃度の低下、脱水濾過における濾過抵抗の増大等が生じ、結果として生産性が著しく低下する。そのため原料粉末のＢＥＴ径は１０ｎｍ以上であることが好ましい。

分散媒としては特に限定されないが、例えば水を使用することができる。

また、原料スラリーには適宜ｐＨ調整剤、界面活性剤、分散剤、バインダーなどの添加剤を添加してもよい。

これらの原料粉末、及び添加剤を分散媒に分散させ、原料スラリーを得る。ここで粗粒を含まないシャープな粒度分布を有するスラリーを用いることで、緻密化後に気泡を含まないガラス基板を得ることができる。

粗粒を含まないスラリーを得るために、必要に応じて粗粒を除去することが好ましい。粗粒の除去方法としては、所望の目開きのフィルターを用いてスラリーを濾過する方法等が挙げられる。

また、泡や内部欠点の抑制の観点から、分散に際して精密分散を行うことが好ましい。粗粒とは1 μm 程度のシリカ凝集体を指す。適切なフィルターを選定することで1 μm 以上の粗粒を除去できる。精密分散に使用する分散装置は特に限定されないが、例えば湿式ジェットミル、ボールミル、ビーズミル等が挙げられる。

[0037] <脱水濾過工程>

脱水濾過工程では、原料スラリーに対して脱水濾過によって固液分離を行い、湿潤ケーキを得る。脱水濾過工程では、ナノオーダーで均質に分散されたスラリーが、分散状態を保持したまま堆積することで湿潤ケーキ（ゲル）が形成される。ここで湿潤ケーキの均質性はスラリーの分散性に起因する。従来技術においては、原料スラリーに対してゲル化剤を添加して沈殿させることにより湿潤ケーキを得る方法が知られている。かかる方法ではスラリー中で2次粒子、3次粒子が形成されやすく、スラリーの分散性が低下しやすいと考えられ、得られる湿潤ケーキの均質性も低いと考えられる。

[0038] 本発明において脱水濾過の方法は特に限定されず、適宜の方法を選択することができ、減圧濾過、または加圧濾過のいずれも可能である。減圧濾過は装置構造が単純である反面、濾過速度が遅い。加圧濾過は加圧容器を利用するため装置構造が煩雑になるが背圧を上げることが可能なため濾過速度が速く生産性が高い。

生産性の観点から、加圧濾過とすることが好ましい。減圧濾過でも湿潤ケーキの形成は可能であるが堆積速度が遅いため大きなサイズを作製するには加圧濾過が好ましい。

特にガラス基板のサイズが大きい場合、脱水濾過工程における分散媒の除去が不十分であると、乾燥工程や熱処理工程でガラス基板が割れたり、収縮したりする恐れがある。このような不都合を防ぐためにはフィルタリングによる溶媒の除去等の方法が挙げられる。フィルタリングによる溶媒除去の方法としては、スラリーを加圧容器内に充填させ、メンブレンフィルターを用いて固液分離を行うことが挙げられる。背圧は任意に選定できる。背圧が高いほど濾過速度が上がるがメンブレンフィルターからの脱離が上がる傾向にある。またメンブレンフィルターの目開きはスラリーの分散状態に応じて決定できる。

[0039] <乾燥工程>

乾燥工程においては、湿潤ケーキを乾燥させて乾燥体を得る。乾燥の方法は特に限定されず、適宜の方法を用いることができる。

例えば30℃-60rh%の恒温恒湿環境において約30日間かけて乾燥体を得られる。

[0040] <熱処理工程>

熱処理工程においては、乾燥体に対して熱処理を施す。熱処理工程では例えば以下に示すような熱処理を施すことが好ましい。

(大気焼成)

まず、乾燥体を大気焼成することで、乾燥体に含まれる有機物（バインダー等）を焼失させる。大気焼成の加熱温度及び加熱時間は、含まれる有機物が焼失する温度及び時間であれば特に限定されないが、加熱温度は例えば100～800℃、加熱時間は例えば1～100時間程度である。

(真空焼成)

次に、有機物が焼失した乾燥体に対して真空雰囲気下で熱処理を施し、ガラス化させる。真空焼成の加熱温度及び加熱時間は、ガラス化が進行する温度及び時間であれば特に限定されないが、加熱温度は例えば1250～1300℃、加熱時間は例えば1～100時間程度である。

(高温焼成)

次に、更に高温で熱処理を施し、ガラス中のチタニア結晶を溶解させ、均一なガラスを得る。高温焼成の加熱温度及び加熱時間は、チタニア結晶が十分に溶解する温度及び時間であれば特に限定されないが、加熱温度は例えば1500～1700℃、加熱時間は例えば1～100時間程度である。

[0041] 上記の通り、本明細書は下記のTiO₂含有シリカガラス基板を開示する。

〔1〕酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%のTiO₂を含有し、1.40ppb/K/K以下のCTE-slopeを有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、JOGIS-11(2008)に準ずる脈理評価において脈理が観察されないTiO₂含有シリカガラス基板。

〔2〕酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%のTiO₂を含有し、1.40ppb/K/K以下のCTE-slopeを有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、脈理の強度が米国ミリタリー規格:MIL-G174BのクラスAに該当するTiO₂含有シリカガラス基板。

〔3〕前記少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、面内における屈折率の変動幅 Δn が 5×10^{-5} 以下である、〔1〕または〔2〕に記載のTiO₂含有シリカガラス基板。

〔4〕前記TiO₂の濃度分布が0.1質量%以下である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のTiO₂含有シリカガラス基板。

〔5〕OH基濃度が600質量ppm以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のTiO₂含有シリカガラス基板。

〔6〕主面を形成する各辺の長さが150mm以上であり、厚みが6.0mm以上である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のTiO₂含有シリカガラス基板。

〔7〕10 μ m以上の気泡を含まない〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のTiO₂含有シリカガラス基板。

実施例

[0042] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0043] <TiO₂含有シリカガラス基板の製造>

(例1)

(スラリー製造工程)

市販のヒュームドシリカの粉末(BET径:30nm)30000gと、市販のチタニア含有シリカの粉末(BET径:30nm)3500gとを混合し、さらに、分散剤(TEAH)6500gと、純水120000gを混合して原料スラリーを製造した。

(分散工程)

得られたスラリーに対して超音波ホモジナイザーで粗分散を実施した後、湿式ジェットミルで分散処理を実施し、目開きが1μmのフィルターを用いて粗粒除去を行った。

(脱水濾過工程)

分散工程後の原料スラリーに対し、下記の条件で脱水濾過を行って湿潤ケーキを得た。

装置:加圧濾過機

原料スラリーを脱水濾過することで湿潤ケーキを得た。脱水濾過は内寸φ230×30の濾室に0.8MPaに加圧したスラリーを圧送することで行い、φ230×23mmの湿潤ケーキが得られた。

(乾燥工程)

得られた湿潤ケーキをφ230mm×23mmの板状に成形し、30℃、60%RHの環境下で720時間乾燥させた。

(熱処理工程)

大気中で、600℃、10時間の焼成を行い、分散材およびバインダーを除去した。さらに真空雰囲気下、1280℃、2時間の焼成を行い、ガラス化を行った。そして、アルゴン雰囲気下、1600℃、10時間の熱処理を行いチタニア結晶を溶解させて、ガラス基板を得た。

[0044] (例2)

ヒュームドシリカの粉末として、BET径が40nmの市販のヒュームドシリカの粉末を用いたこと以外は例1と同様にして、例2のガラス基板を得た。

[0045] (例3)

市販のシリカチタニアドーパ低膨張硝材を例3のガラス基板とした。

[0046] (例4)

分散工程において湿式ジェットミルによる精密分散処理を実施せず、超音波ホモジナイザーによる粗分散のみ実施したスラリーを用いたこと以外は例1と同様にして、例4のガラス基板を得た。

[0047] 各例のガラス基板について、下記に示す評価を行った。

結果を後述の表に示す。

なお、例1および例4が実施例であり、例2および例3が比較例である。

[0048] <TiO₂濃度分布>

TiO₂濃度分布はリガク社製蛍光X線測定装置 (primus 400) を用いて面内9×9の81点の測定を行いPV値を算出した。

[0049] <OH基濃度>

FT-IRの装置を用いて評価を行った。

[0050] <CTE-Slope>

各ガラス基板から、断面が35mm×10mmで長さ100mmの測定サンプルを切り出し、その長手方向のCTEを、レーザーヘテロダイン干渉式熱膨張計を用い、-150～+200℃の範囲で精密測定した。そして、この測定結果から、CTE-Slopeの値を算出した。

[0051] <屈折率の変動幅>

各ガラス基板から、6mm×30mm×1mmの測定サンプルを主面用と端面用をそれぞれ切り出した。なお、測定サンプルは6mm×30mmの面(測定面)が主面または端面と平行になるように切り出した。測定サンプルの測定面の3mm×3mmの範囲において、二光束干渉計(株式会社溝尻光

学工業所製、製造透過型二光束干渉顕微鏡（TDシリーズ）を用いて面内における屈折率の変動幅（ Δn ）を測定した。

[0052] <10 μm 以上の気泡の有無>

泡の評価は目視検査によって実施した。

[0053] <脈理評価>

JOGIS-11 2008に準拠して各ガラス基板の主面および端面の脈理評価を行った。

6 nmの光路差を有する脈理標準試料を用い、スクリーンに照射し陰影が生じることを確認した上でガラス基板の主面、端面の評価を実施した。スクリーン上に陰影が投影されたことをもって脈理があると評価し、陰影が投影されないことをもって脈理がないと評価した。なお、標準試料は気相法を用いて、加水分解反応中の投入原料を変動させることでスパイク状の屈折率差を有する試料を作製した。

図1に標準試料の、図2に例1の、図3に例3の、端面方向の脈理評価結果をそれぞれ示す。

[0054] <MIL-G174Bのクラス評価>

JOGISの脈理評価と同様に10 nmの光路差を有する脈理標準試料を作製し、主面および端面のクラス評価を行った。

図4に標準試料の、図5に例1の、図6に例3の、端面方向のクラス評価をそれぞれ示す。

[0055]

[表1]

表 1

		例1	例2	例3	例4
TiO ₂ 含有量(質量%)		7.8	7.8	7.9	7.8
TiO ₂ 濃度分布(質量%)		0.005	0.01	0.10	0.10
OH基濃度(質量ppm)		800	250	870	800
CTE-Slope(ppb/K/K)		1.20	1.43	1.23	1.20
屈折率の変動幅 Δn	主面	5ppm以下	5ppm以下	5ppm以下	5ppm以下
	端面	5ppm以下	5ppm以下	40ppm	5ppm以下
10 μ m以上の気泡の有無		なし	なし	なし	あり
JOGIS脈理評価	主面	なし	なし	なし	なし
	端面	なし	なし	あり	なし
米国ミリタリー規格: MIL-G174Bのクラス	主面	Class A	Class A	Class A	Class A
	端面	Class A	Class A	Class C	Class A

[0056] 上記結果より、例1および例4のガラス基板は、JOGISおよび米国ミリタリー規格のいずれの評価においても主面および端面において脈理が観察されず、かつ、CTE-Slopeが十分に低い結果となった。例1のガラス基板はさらに、10 μ m以上の気泡も観察されず、均質なガラスが得られた。

例2のガラス基板は、CTE-Slopeが高く、または、例3のガラス基板は、端面において脈理が観察された。例4のガラス基板は脈理に関して例1と同等の結果が得られたが基板内に複数の気泡の残留が確認された。

[0057] 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変更や修正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2021年9月8日出願の日本特許出願（特願2021-146400）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。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%の TiO_2 を含有し、1.40ppb/K/K以下のCTE-slopeを有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、JOGIS-11(2008)に準ずる脈理評価において脈理が観察されない TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項2] 酸化物基準の質量百分率表示で6.7～12質量%の TiO_2 を含有し、1.40ppb/K/K以下のCTE-slopeを有し、少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、脈理の強度が米国ミリタリー規格:MIL-G174BのクラスAに該当する TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項3] 前記少なくとも1の主面、及び少なくとも1の端面において、面内における屈折率の変動幅 Δn が 5×10^{-5} 以下である、請求項1または2に記載の TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項4] 前記 TiO_2 の濃度分布が0.1質量%以下である請求項1または2に記載の TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項5] OH基濃度が600質量ppm以上である、請求項1または2に記載の TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項6] 主面を形成する各辺の長さが150mm以上であり、厚みが6.0mm以上である、請求項1または2に記載の TiO_2 含有シリカガラス基板。
- [請求項7] 10 μm 以上の気泡を含まない請求項1または2に記載の TiO_2 含有シリカガラス基板。