

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 564 087

(21) N° d'enregistrement national : **85 06911**

(51) Int Cl^a : C 03 C 3/093; G 02 B 1/00, 3/00, 5/02; G 03 F 7/26.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 7 mai 1985.

(30) Priorité : US, 8 mai 1984, n° 608,304.

(71) Demandeur(s) : Société dite : SCHOTT GLASS TECHNOLOGIES INC., société enregistrée conformément aux lois de l'Etat de Pennsylvanie. — US.

(72) Inventeur(s) : Brian Franklin et Karl-Heinz Mader.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 15 novembre 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry.

(54) Verre de borosilicate sans alcali pour photomasques et éléments optiques de transmission de lumière.

(57) Verres de borosilicate sans alcali ayant des coefficients de dilatation thermique (entre + 20 °C et + 300 °C) inférieurs à $40,5 \times 10^{-7}$, des masses volumiques inférieures à 3,0 g/cm³ et donnant une bonne transmission de lumière dans le visible et dans l'ultraviolet, qui peuvent être produits suivant les techniques de fusion courantes continues. Ces verres conviennent particulièrement bien pour des substrats de photomasques, systèmes photovoltaïques et miroirs. Leurs compositions, en pourcentages pondéraux sont les suivantes : SiO₂, 50-60 %; B₂O₃, 1-6 %; Al₂O₃, 12-15 %; MgO, 0-2,5 %; CaO, 0-5,1 %; BaO, 9-10 %; ZnO, 12-18 %; CeO₂, 0-5 %; As₂O₃, + 0-1,5 %; Sb₂O₃; PbO, 0-1 %. Somme MgO + CaO + BaO + ZnO = 21-33,5 %

SiO ₂	50-60%
B ₂ O ₃	1-6%
Al ₂ O ₃	12-15%
MgO	0-2,5%
CaO	0-5,1%
BaO	9-10%
ZnO	12-18%
CeO ₂	0-5%
As ₂ O ₃ +	0-1,5%
Sb ₂ O ₃	
PbO	0-1%

Somme MgO + CaO + BaO + ZnO = 21-33,5

FR 2 564 087 - A1

D

Dans la fabrication de systèmes de semiconducteurs, on imprime des modèles de circuits sur un substrat (Si ou GaAs) par le procédé généralisé suivant. On oxyde un support de silicium pour y former une
5 mince couche de surface de SiO_2 , puis on recouvre la surface oxydée d'une matière de photoréserve que l'on polymérise par exposition à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons. Après avoir appliqué la photoréserve, le support est aligné avec un photomasque portant un négatif du
10 modèle de circuit à imprimer et exposé à l'ultraviolet ou à un faisceau d'électrons. Les parties où le rayonnement traverse le photomasque sont polymérisées, les parties où le rayonnement est arrêté par le photomasque n'étant pas polymérisées. On enlève alors la photoréserve non polymérisée
15 puis on élimine la surface de SiO_2 exposée, exposant ainsi le silicium sous-jacent qui peut ensuite être dopé avec diverses impuretés, pour former le système semi-conducteur lui-même, et finalement la photoréserve polymérisée est elle-même retirée. Le rôle du photomasque est ainsi de
20 délimiter le modèle du circuit sur le substrat. La production de circuits intégrés complexes implique jusqu'à douze répétitions, ou même davantage, d'un tel procédé photolithographique.

Trois genres fondamentaux de photomasques sont employés dans l'industrie des semiconducteurs,
25 qui se sont développés avec la complexité croissante des circuits intégrés. Le premier type peut être qualifié "haute dilatation" et on y utilise généralement de la chaux sodée (verre de fenêtre) et des types de crown-glass blanc,
30 ayant des coefficients de dilatation thermique de $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou moins. Les tracés de circuits sont imprimés sur le masque avec des émulsions formant des pellicules ou par revêtement d'une association fer-chrome. En raison du coefficient de dilatation élevé, les photomasques sont
35 employés en contact avec le substrat pour réduire au minimum les effets de distorsion, mais ce contact entraîne une érosion du modèle de circuit, et les photomasques ne peuvent

servir que pour un nombre limité d'expositions, ce qui rend leur emploi trop coûteux. Une autre difficulté des photomasques à forte dilatation est que l'alcali du verre réagit chimiquement avec les émulsions, ce qui limite la résolution pouvant être obtenue. Le dépôt d'alcali à la surface du photomasque, par suite de réactions avec l'humidité atmosphérique, peut de plus provoquer la formation de piqûres qui altèrent la qualité du circuit, ainsi qu'une destratification qui limite l'intérêt du photomasque lui-même. En conséquence, les photomasques à forte dilatation sont principalement employés pour fabriquer des dispositifs à gros circuits (5 à 10 μ m), qui ne sont pas caractéristiques de l'état actuel de la technique des circuits intégrés.

La seconde catégorie de photomasques est celle à faible dilatation, qui sont ordinairement des verres de borosilicate et d'aluminosilicate ayant des coefficients de dilatation thermique de $50 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou moins, et ces matières à plus faible dilatation thermique permettent une exposition sans contact des substrats, et ainsi une plus longue durée de service des masques et une meilleure résolution des circuits (2 à 5 μ m). Mais là aussi la teneur en alcali de ces verres constitue un problème critique en ce qui concerne la formation de piqûres sur le photomasque. La relation entre la teneur en alcali et la formation de piqûres a été discutée par Izumitani et al, "Surface Texture Problems for Photomasks", Hoya Optics, Menlo Park, CA.

La troisième catégorie de photomasques comprend des matières à très faible dilatation thermique, formées d'une manière caractéristique de silice fondue, qui ont des coefficients de dilatation inférieurs à $1 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Ces très faibles coefficients de dilatation sont intéressants en ce que la déformation dans le modèle de circuit appliqué est très peu importante, ce qui permet une plus haute résolution, et comme par ailleurs la silice fondue ne contient pas d'alcali, il ne se forme pas de piqûres ni autres défauts dus à l'alcali au cours de la fabrication du photo-

masque. Malheureusement, la silice fondue ne peut être obtenue dans les installations de fusion courantes qui servent pour les verres à plusieurs composants, elle est plus coûteuse à produire, et de plus sa qualité optique est souvent inférieure à celle des matières de la catégorie à faible dilatation thermique. Actuellement, dans la production de circuits intégrés, on utilise principalement les deux premières catégories de matières, à savoir les photomasques à haute dilatation pour des circuits à basse densité, et des matières à faible dilatation pour des applications plus critiques.

Les tableaux 1 et 2 ci-après indiquent les compositions et les propriétés des verres pour photomasques à faible dilatation qui sont le plus largement employés (LE-30, E-6, CGW7740 et PMG 1).

T A B L E A U 1

Propriétés de matières pour photomasques du commerce

Résumé comparatif - Substrat de photomasques

Désignation du fabricant	Schott		Hoya	OHARA	CGW
	PMG-1	Duran 50	LE-30	E-6	7740
n_d	1,5574	1,473	1,532	1,467	1,474
V_d	58,4			65	
Masse volumique (g/cm ³)	2,87	2,23	2,58	2,18	2,23
T _g (°C)	641	530	690	540	530
α_{20-100} ($\times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$)	42,4		34+		
$\alpha_{100-300}$ ($\times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$)			38	25	
α_{20-300} ($\times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$)	46	32,5	37		32,5
T ₁₀ ^{7,6} (°C)	808	815	921		821
Stabilité à l'hydrolyse (DIN 12111) Classe	1	1			
Perte de poids (mg/dm ²)			26*		
Stabilité aux acides (DIN 12116) Classe	>>4	1			
perte de poids (mg/dm ²)	1366		77*		

T A B L E A U 1 (suite et fin)

Désignation du fabricant	Schott		Hoya	OHARA	CGW
	PMG-1	Duran 50	LE-30	E-6	7740
5 Stabilité aux matières alcalines (DIN 52322) Classe	3	2			
Perte de poids (mg/dm ²)	244		321*		
%T _{350nm} (5 mm)	71%		78,5%	84%	85 %
Dureté Knoop	539		657	520	418
10 Module d'Young (Gpa)	74,4	63	74	57,5	62,8
Rapport de Poisson	?	0,20	0,159	0,195	0,20
Coefficient optique de tension (10 ⁻⁶ mm ² /N)	3,45		2,86		
15 Chaleur spécifique (J/g.K)	?	0,84		0,17	0,17
Conductibilité thermique (W/m.K)	?	1,16	?	0,96	1,26
Log ₁₀ résistivité Vd.					15
Constante diélectrique		4,7		4,0	5,1
20 * H ₂ O : 99°C/1 h ; Acide : HNO ₃ 0,1N, 99°C/1 h ; Alkali : NaOH à 0,1 %, 50 atm (270°C)/5 h (J1588211)					
+ 50 - 100°C.					

T A B L E A U 2
Composition de verres du commerce pour
photomasques

Désignation du fabricant	<u>Schott</u>	<u>Schott</u>	<u>Hoya</u>	<u>OHARA</u>	<u>CGW</u>
Pourcentages pondéraux	<u>PMG-1</u>	<u>Duran 50</u>	<u>LE-30</u>	<u>E-6</u>	<u>7740</u>
SiO ₂	46,01	80,5	59,28	79,42	80,5
B ₂ O ₃	11,31	12,8	4,26	15,77	13,0
Al ₂ O ₃	11,03	2,3	15,41	1,08	2,3
Na ₂ O	0,163	3,6	1,29	2,59	4,0
K ₂ O	0,31	0,6	0,80	<0,02	
MgO			9,21		
CaO	4,98		1,33	< 1	
BaO	13,82		0,96	< 1	
ZnO	12,04		5,95	< 1	
PbO			0,92		
Sb ₂ O ₃			0,43		
As ₂ O ₃	0,36			0,9	

Comme on peut le voir, tous ces verres ont des coefficients de dilatation thermique compris entre 30 et 50 x 10⁻⁷, et tous contiennent aussi des alcalis, ce qui, comme il a été dit précédemment, est défavorable pour la production et le comportement des photomasques.

La présente invention a précisément pour objet un verre optique sans alcali, à faible coefficient de dilatation thermique, utilisable comme substrat pour photomasques et réduisant ou supprimant les inconvénients qui ont été indiqués plus haut.

Un tel verre peut également être employé comme matériau optique de transmission de lumière, par exemple pour la fabrication de lentilles ou fenêtres ou d'autres éléments de systèmes optiques simples ou composés, ainsi
 5 que pour fabriquer des miroirs ou tous autres systèmes qui n'utilisent pas directement la transmission de lumière à travers l'élément.

Le verre selon cette invention peut encore servir de matériau pour photomasques, et il a aussi
 10 d'autres propriétés physiques et optiques qui sont équivalentes à celles des matériaux connus à faibles dilatations thermiques, ou même meilleures, évitant ainsi les défauts qui sont liés à la présence d'alcalis dans la fabrication et l'emploi de photomasques.

15 La présente invention apporte ainsi un verre de qualité optique ayant un indice de réfraction n_d au moins égal à 1,50, de préférence de 1,54 à 1,57, un indice d'Abbe V_d d'au moins 55, de préférence compris entre 56 et 59, une masse volumique ne dépassant pas 3,0,
 20 de préférence 2,80 à 2,91, et un coefficient de dilatation thermique (20-300°C) (CDT) ne dépassant pas $40,5 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, de préférence de $35,5$ à $39,0 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, verre qui ne contient pas d'alcali, qui comprend au moins 90 moles % de SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO et ZnO , et dont la composition en pourcentages pondéraux est la suivante :
 25

		Limites générales	Limites préférées
	SiO_2	50-60	50-56
30	B_2O_3	1-6	2-3,7
	Al_2O_3	12-15	12-15
	MgO	0-2,5	1,5-2,5
	CaO	0-5,1	2-3
35	BaO	9-10	9-10
	ZnO	12-18	14-18
	CeO_2	0-5	0-5

7

	Limites générales	Limites préférées
5		
	As_2O_3	
	$+2\text{O}_3$	
	Sb_2O_3	
	PbO	
	0-1,5	0-1,5
	0-1	0-1

La somme $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ est de 21 à 33,5 %, de pré-
 10 férence de 23 à 33,5 %, mieux encore de 28 à 31 % ou de
 26,5 à 33,5 %, et d'une manière caractéristique d'environ
 30 %.

En pourcentages molaires la composition
 conforme à l'invention est essentiellement la suivante :

15		Limites générales	Limites préférées
	SiO_2	58-66,5	58-65
	B_2O_3	2-5	2-3 8
20	Al_2O_3	8-11	8-11
	MgO	0-4	2.8-4
	CaO	0-6.5	2.5-3.5
	BaO	3-5	3-5
25	ZnO	10-16	10-16
	CeO_2	0-2,5	0-2,5
	As_2O_3		
	$+2\text{O}_3$		
30	Sb_2O_3		
	PbO		
	0-0,5	0-0,5	0-0,5
	0-0,5	0-0,5	0-0,5

La somme $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ est de 13 à 31,5, de pré-
 férence de 15 à 31,5, mieux encore de 23 -26,5, et d'une
 35 manière caractéristique de l'ordre de 26 % en moles.

La composition du verre à faible dilatation thermique de cette invention, qui convient particulièrement bien comme verre pour photomasques, est différente de celle de tous les autres verres connus, et les
5 limites des pourcentages pondéraux ou des pourcentages molaires correspondants ont une importance déterminante pour chacun des ingrédients de ce verre, en particulier pour l'oxyde de baryum et l'oxyde de zinc.

Si en effet la proportion de dioxyde de
10 silicium est supérieure à ce qui a été indiqué ci-dessus, la viscosité du verre sera trop forte, tandis que si cette proportion est inférieure à la limite spécifiée, le CDT sera trop élevé. Une teneur en B_2O_3 supérieure à la limite indiquée entraîne une séparation de phases dans le verre, alors
15 que si cette teneur est inférieure à la limite indiquée, la viscosité du verre est trop forte. Des proportions de Al_2O_3 supérieures à ce qui a été spécifié donnent un verre instable et on observe une cristallisation, alors que des proportions inférieures donnent un CDT trop élevé.

20 L'oxyde de magnésium n'est pas un composant nécessaire dans la composition du présent verre, mais sa présence est néanmoins préférable. Des proportions d'oxyde de magnésium supérieures à la gamme spécifiée ne sont pas miscibles dans la composition, rendent le verre instable,
25 et on observe une cristallisation de celui-ci, et il en est de même pour l'oxyde de calcium, dont la présence est facultative.

L'oxyde de baryum constitue l'un des ingrédients les plus essentiels de la composition du pré-
30 sent verre. Par exemple, le coefficient de dilatation thermique varie beaucoup plus avec des variations de la teneur en oxyde de baryum qu'avec des variations des autres composants du verre. Des proportions d'oxyde de baryum inférieures à la gamme spécifiée entraînent une séparation de phases dans
35 le verre tandis que des proportions inférieures ont pour résultat un CDT trop élevé, et il est en général préférable que la proportion d'oxyde de baryum soit d'environ 9,5 à

9,35 % en poids, c'est-à-dire de l'ordre de 4,24 à 4,26 % en moles.

La teneur en oxyde de zinc est de même un facteur très critique pour obtenir les caractéristiques voulues du présent verre. Des proportions d'oxyde de zinc inférieures à ce qui a été spécifié donnent un CDT trop élevé, alors que des proportions supérieures ne sont pas miscibles dans la composition du verre et donnent un verre instable, et de plus une cristallisation est observée. Des proportions particulièrement préférables d'oxyde de zinc sont d'environ 14,5 à 17,1 % en poids, c'est-à-dire de l'ordre de 12,5 à 15 % en moles.

D'autres ingrédients facultatifs sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de plomb, ainsi que l'oxyde d'antimoine et l'oxyde d'arsenic comme agents de raffinage. Des proportions d'oxyde de cérium supérieures à ce qui a été spécifié donnent de trop faibles propriétés de transmission de lumière dans la gamme importante de 350 à 700 nm, et si les proportions des agents de raffinage sont trop élevées le verre est improprement raffiné. Par ailleurs, des proportions d'oxyde de plomb supérieures à la gamme spécifiée donnent un CDT trop élevé.

Les limites qui définissent les gammes des proportions de chaque ingrédient peuvent être variées, dans les limites indiquées, pour établir des gammes plus étroites, c'est-à-dire que chaque gamme définie ci-dessus peut comprendre plusieurs gammes plus étroites. On donne par exemple pour ZnO une gamme de 12 à 18 % en poids, qui comprend les gammes plus étroites de 12,1 à 18 %, 12,0 à 17,9 %, 12,1 à 17,9 %, 12,2 à 18 % etc..., c'est-à-dire dans lesquelles une limite ou les deux limites varient d'un ou de plusieurs multiples de 0,1 %. Ainsi, la gamme générale de 12 à 18 % comprend également les gammes plus étroites de 12,5 à 18 %, 12,0 à 17,5 %, 12,5 à 17,5 % etc..., de même que les gammes préférées indiquées, par exemple de 14,5 à 17,1 % pour ZnO, ou même des gammes plus étroites,

par exemple de 14,6 à 15,1 %. Cette dernière constitue à peu près la différence pratiquement la plus petite qui peut être maintenue avec les procédés courants de fabrication. Les gammes d'autres ingrédients comprennent de la même façon des gammes correspondantes plus étroites.

On peut fabriquer le verre de cette invention suivant les techniques tout-à-fait ordinaires qui sont normalement appliquées pour des verres de ce genre. On mélange par exemple en une masse fondue les matières qui correspondent aux oxydes du verre, par exemple les oxydes eux-mêmes ou bien les carbonates, nitrates, hydroxydes etc..., dans les proportions qui correspondent aux proportions voulues pour le verre final. Des températures de fusion représentatives sont de 1200 à 1600°C, et l'on peut employer les creusets ou cuves habituels, par exemple recouverts de graphite, en une matière céramique ou en platine. La masse fondue homogène est ensuite traitée de la manière usuelle, par exemple raffinée, coulée dans des moules, progressivement refroidie etc... .

Comme il a été dit, un emploi particulièrement intéressant du verre à faible dilatation thermique de cette invention est le photomasquage qui a été décrit plus haut, mais ce verre peut servir à d'autres usages très divers, par exemple, et sans vouloir limiter ses emplois possibles, à des applications comprenant des substrats pour systèmes photovoltaïques, fenêtres, lentilles, miroirs, etc..., ou autres composants optiques nécessitant ses propriétés propres, par exemple devant avoir une grande résistance aux chocs thermiques, à des fins généraux qui demandent des miroirs de haute qualité avec très peu de déformation sous l'action de la chaleur, etc.... On peut couler ou mouler le présent verre ou lui donner d'une autre manière la forme ou la configuration voulue pour tous les nombreux usages qu'il permet.

On pense que sans explications supplémentaires, cette description permettra aux spécialistes d'appliquer la présente invention dans sa portée

la plus étendue.

Les modes d'exécution particuliers qui suivent ne sont donc donnés qu'à titre purement illustratifs, sans qu'ils limitent en aucune manière cette invention. Dans les exemples suivants toutes les températures sont données non corrigées en degrés Celsius, et à moins d'indications contraires toutes les parties et tous les pourcentages de matières sont donnés en poids.

EXEMPLES A à F :

Ce qui suit décrit une préparation du verre qui est dénommé ci-dessous composition préférée A, et on a utilisé des procédés correspondants pour préparer les autres compositions de verre qui sont groupées dans le tableau 3 ci-après.

Préparation du verre.

On pèse et on mélange intimement les matières suivantes :

		Quantités (kg)
	Dioxyde de silicium	0,723
20	Acide borique	0,073
	Hydroxyde d'aluminium	0,249
	Carbonate de magnésium	0,057
	Carbonate de calcium	0,059
	Nitrate de baryum	0,209
25	Plomb rouge	0,007
	Trioxyde d'antimoine	0,006.

On fond le mélange dans un creuset en platine d'une capacité d'un demi-litre, que l'on chauffe par induction à la température de 1530°C, puis on homogénéise le verre et on le raffine à 1580°C pendant 5 heures. On le coule ensuite dans des moules en acier recouverts de graphite, où il est recuit à une température d'environ 700°C, avec une vitesse de refroidissement de 30°C à l'heure. On peut ensuite broyer et polir le verre recuit, sans tensions, pour en former des composants optiques par les techniques courantes.

Le tableau 3 qui suit groupe plusieurs exemples de verres de cette invention, avec leurs caractéristiques, les exemples A, B et C constituant les exemples préférés.

T A B L E A U 3

Pourcentages pondéraux	Exemples préférés			D	E	F
	A*	B*	C*			
SiO ₂	55,28	55,56	50,51	50,56	55,17	56,49
B ₂ O ₃	3,16	3,18	3,68	3,18	3,16	2,17
Al ₂ O ₃	12,39	12,45	14,48	12,45	12,36	14,54
MgO	1,82	1,83	2,12	1,83	0	1,81
CaO	2,53	2,54	2,50	2,54	5,04	2,52
BaO	9,26	9,31	9,18	9,31	9,25	9,25
ZnO	14,60	14,67	17,08	14,67	14,57	12,27
CeO ₂	0	0	0	0	0	0
PbO	0,50	0	0	0	0	0,50
As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	0,46	0,46	0,45	0,46	0,45	0,46
nd	1,5514	1,548	1,5626	1,5694	1,5531	1,547
Vd	57,68	58,5	57,16	56,35	58,06	58,52
Masse volumique (g/cm ³)	2,84	2,83	2,91	2,98	2,84	2,80
CDT _{20-100°} (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	31,4	31,6	32,1	35,1	34,5	31,5
CDT _{20-300°} (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	36,4	36,3	38,5	40,3	39,2	35,7
CDT _{100-300°} (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	38,2	38,2	39,4	42,3	41,3	37,4
Tg (°C)	676	679	678	674	675	699
T 10 ^{7,6} (°C)		898				
Stabilité à l'hydrolyse (DIN12111)						
Classe, perte de poids (mg/dm ²)	1/12	1/12	N.E.	N.E.	1/11	1/11
Stabilité aux acides (DIN 12116)						
Classe, perte de poids (mg/dm ²)	3/9,5	3/9,5	N.E.	N.E.	3/8,3	3/6,1
Stabilité aux matières alcalines (DIN 52322)						
Classe, perte de poids (mg/dm ²)	2/153	2/153	N.E.	N.E.	2/152	2/141
Transmission UV						
λ 50 % T (5 mm)	314 nm	316 nm	N.E.	N.E.	315 nm	317 nm
% T à 350 nm (5 mm)	83 %	82 %	N.E.	N.E.	82 %	81%
Module d'Young E (x10 ³ N/mm ²)	83	83	N.E.	N.E.	82	84
ν, Rapport de Poisson	0,245	0,245	N.E.	N.E.	0,246	0,241
Conductibilité thermique (W/mK)		1,08	N.E.	N.E.	1,06	1,10

T A B L E A U 4

Pourcentages molaires correspondant
aux pourcentages pondéraux du
tableau 3

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
5	SiO ₂	64,74	64,86	59,87	61,35	64,86	66,24
	B ₂ O ₃	3,19	3,20	3,77	3,33	3,20	2,19
	Al ₂ O ₃	8,54	8,56	10,11	8,90	8,56	10,04
	MgO	3,17	3,18	3,75	3,31	---	3,17
	CaO	3,16	3,17	3,17	3,30	6,35	3,16
10	BaO	4,24	4,26	4,26	4,43	4,26	4,25
	ZnO	12,63	12,65	14,95	13,14	12,65	10,63
	PbO	0,2	---	---	---	---	0,20
	As ₂ O ₃						
	+ Sb ₂ O ₃	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11
15	CeO ₂	---	---	---	2,12	---	---

20 On peut recommencer les exemples
précédents avec des résultats semblables en remplaçant les
réactifs indiqués et/ou en modifiant les conditions opéra-
toires.

R E V E N D I - C A T I O N S

1.- Un verre sans alcali ayant un indice de réfraction au moins égal à 1,50, un indice d'Abbe d'au moins 55, une masse volumique ne dépassant pas 3,0 et un
 5 coefficient de dilatation thermique ne dépassant pas $40,5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 300°C , qui est essentiellement formé des composants suivants, en pourcentages pondéraux :

10	SiO_2	50-60%
	B_2O_3	1-6%
	Al_2O_3	12-15%
	MgO	0-2,5%
15	CaO	0-5,1%
	BaO	9-10%
	ZnO	12-18%
	CeO_2	0-5%
20	As_2O_3	0-1,5%
	+	
	Sb_2O_3	
	PbO	0-1%

25 Somme $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO} = 21-33,5 \%$.

2.- Verre défini à la revendication 1, dans lequel les pourcentages molaires des composants sont les suivants :

30	SiO_2	58-66,5
	B_2O_3	2-5
	Al_2O_3	8-11
	MgO	0-4
35	CaO	0-6,5
	BaO	3-5

15

ZnO	10-16
CeO ₂	0-2,5
As ₂ O ₃ +	0-0,5
Sb ₂ O ₃	
PbO	0-0,5

5

Somme MgO + CaO + BaO + ZnO = 13-31,5 .

3.- Verre selon la revendication 1

10 ayant les caractéristiques suivantes :

Indice de réfraction	1,54 - 1,57
Indice d'Abbe	56 - 59
Masse volumique (g/cm ³)	2,8 - 2,9
CDT _{30-300°} (x 10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	35,5 - 39,0.

4.- Verre selon la revendication 1

15 essentiellement formé des composants suivants, en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	50-56%
	B ₂ O ₃	2-3,7%
20	Al ₂ O ₃	12-15%
	MgO	1,5-2 5%
	CaO	2-3%
	BaO	9-10%
25	ZnO	14-18%
	CeO ₂	0-5%
	As ₂ O ₃ +	0-1.5%
	Sb ₂ O ₃	
30	PbO	0-1%

Somme MgO + CaO + BaO + ZnO = 26,5-33,5 %.

5.- Verre selon la revendication 2
ayant les caractéristiques suivantes :

	Indice de réfraction	1,54 - 1,57
	Indice d'Abbe	56 - 59
5	Massé volumique (g/cm^3)	2,8 - 2,9
	$\text{CDI}_{20-300^\circ} (\times 10^{-7} ^\circ\text{C}^{-1})$	35,5 - 39,0.

6.- Verre selon la revendication 2
essentiellement formé des composants suivants, en pourcen-
tages molaires :

10	SiO_2	58-65
	B_2O_3	2-3,8
	Al_2O_3	8-11
15	MgO	2,8-4
	CaO	2 5-3 5
	BaO	3-5
	ZnO	10-16
20	CeO_2	0-2,5
	As_2O_3 + Sb_2O_3	0-0,5
25	PbO	0-0,5 .

Somme $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{ZnO} = 23-26,5$.

7.- Verre selon la revendication 1
comprenant les proportions approximatives suivantes des
30 composants indiqués, en pourcentages pondéraux :

	SiO_2	55,3%
	B_2O_3	3,2%
35	Al_2O_3	12,4%
	MgO	1,8%

	CaO	2,5%
	BaO	9,3%
	ZnO	14,6%
	As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	0,5%
5	PbO	0,5%

8.- Verre selon la revendication 1
comprenant les proportions approximatives suivantes des
composants indiqués, en pourcentages pondéraux :

10	SiO ₂	55,6%
	B ₂ O ₃	3,2%
	Al ₂ O ₃	12,5%
	MgO	1,8%
15	CaO	2,5%
	BaO	9,3%
	ZnO	14,7%
	As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	0,5%

9.- Verre selon la revendication 1
comprenant les proportions approximatives suivantes des
composants indiqués, en pourcentages pondéraux :

	SiO ₂	50,5%
25	B ₂ O ₃	3,7%
	Al ₂ O ₃	14,5%
	MgO	2,1%
	CaO	2,5%
	BaO	9,2%
30	ZnO	17,1%
	As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	0,5%

10.- Verre selon la revendication 1
comprenant les proportions approximatives suivantes des
composants indiqués, en pourcentages pondéraux :

5	SiO_2	50,6%
	B_2O_3	3,2%
	Al_2O_3	12,5%
	MgO	1,8%
10	CaO	2,5%
	BaO	9,3%
	ZnO	14,7%
	CeO_2	5,0%
15	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	0,5%

11.- Verre selon la revendication 1
comprenant, en pourcentages pondéraux :

20	SiO_2	50,5 - 55,6
	B_2O_3	3,2 - 3,7
	Al_2O_3	12,4 - 14,5
25	MgO	1,8 - 2,1
	CaO	2,5 - 2,55
	BaO	9,2 - 9,3
	ZnO	14,6 - 17,1
30	As_2O_3 + Sb_2O_3	0,4 - 0,45
	PbO	0 - 0,5

12.- Un photomasque de verre dont la composition du verre est celle définie à la revendication 1.

13.- Un élément de verre optique transmettant la lumière dans lequel la composition du verre est
5 celle définie à la revendication 1.

14.- Élément optique selon la revendication 13 qui est une lentille simple ou composée ou une fenêtre.

15 10 15.- Un élément optique comprenant un substrat de verre recouvert, dans lequel la composition du substrat de verre est la composition définie à la revendication 1.

16.- Une méthode de photofabrication comprenant l'irradiation par un rayonnement actinique d'un
15 substrat recouvert d'une photoréserve, rayonnement qui est focalisé sur le substrat à travers un photomasque pour qu'un modèle de rayonnement voulu frappe le substrat, méthode caractérisée en ce que le photomasque est un verre de composition définie à la revendication 1.

20 17.- Une méthode de conduction de lumière suivant un trajet optique voulu comprenant un ou plusieurs éléments de verre optique transmettant ou réfractant la lumière, ou bien un ou plusieurs éléments de verre optique réfléchissant la lumière, méthode caractérisée en
25 ce que l'un au moins de ces éléments optiques comprend un verre ayant la composition définie à la revendication 1.