

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298330

(P2005-298330A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.C1.⁷

C03B 20/00
C03B 8/04
G03F 1/08
H01L 21/027
// G02B 1/00

F 1

C03B 20/00
C03B 8/04
G03F 1/08
H01L 21/30
H01L 21/30

テーマコード(参考)

F 2 H 095
P 4 G 014
A 5 F 046
5 O 2 P
5 1 5 D

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-131342 (P2005-131342)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成17年4月28日 (2005.4.28)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(62) 分割の表示	特願平11-307783の分割	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
原出願日	平成11年10月28日 (1999.10.28)	(72) 発明者	生田 順亮 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-307476	(72) 発明者	菊川 信也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成10年10月28日 (1998.10.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-338636		
(32) 優先日	平成10年11月30日 (1998.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-350116		
(32) 優先日	平成10年12月9日 (1998.12.9)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-353339		
(32) 優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】合成石英ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】均質性および耐紫外線性に優れた合成石英ガラスの提供。

【解決手段】紫外域から真空紫外域の光を照射して使用される光学用合成石英ガラスにおいて、OH基およびフッ素を含有する合成石英ガラスで形成され、光使用領域においてOH基濃度の変動幅が15 ppm以下、フッ素濃度の変動幅が15 ppm以下であり、かつ塩素濃度が25 ppm以下である合成石英ガラス。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

紫外域から真空紫外域の光を照射して使用される光学用合成石英ガラスにおいて、OH基およびフッ素を含有する合成石英ガラスで形成され、光使用領域においてOH基濃度の変動幅が15 ppm以下、フッ素濃度の変動幅が15 ppm以下であり、かつ塩素濃度が25 ppm以下である合成石英ガラス。

【請求項 2】

紫外域から真空紫外域の光を照射して使用される光学用合成石英ガラスにおいて、OH基およびフッ素を含有する合成石英ガラスで形成され、光使用領域において、OH基とフッ素が互いに濃度分布を打ち消しあうように分布し、かつOH基濃度の変動幅が25 ppm以下、フッ素濃度の変動幅が25 ppm以下、および塩素濃度が25 ppm以下である合成石英ガラス。10

【請求項 3】

光使用領域におけるフッ素濃度の変動幅とOH基濃度の変動幅の合計が5 ppm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の合成石英ガラス。

【請求項 4】

入射光に直交する平面内における屈折率変動幅(n)が 20×10^{-6} 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の合成石英ガラス。20

【請求項 5】

入射光に直交する平面内における屈折率変動幅(n)が 5×10^{-6} 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の合成石英ガラス。20

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の合成石英ガラスを製造する方法であって、
 (a) 石英ガラス形成原料を火炎加水分解させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて多孔質石英ガラス体を形成する工程と、
 (b) 多孔質石英ガラス体を600以下のフッ素含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を得る工程と、
 (c) フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得る工程と
 を含むことを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。30

【請求項 7】

請求項1～5のいずれか1項に記載の合成石英ガラスを製造する方法であって、
 (a) 石英ガラス形成原料を火炎加水分解させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて多孔質石英ガラス体を形成する工程と、
 (b) 多孔質石英ガラス体を酸素を5～90体積%含有するフッ素含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を得る工程と、
 (c) フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得る工程と
 を含むことを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。40

【請求項 8】

工程(b)と工程(c)の間に、さらに下記(e)の工程を行なう請求項6または7に記載の合成石英ガラスの製造方法。

(e) 雰囲気を減圧し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を減圧下に所定時間放置する工程

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、波長400nm以下の紫外線を光源とする装置の光学部材に用いられる合成石英ガラスおよびその製造方法に関する。より詳細にはエキシマレーザ(XeCl:308nm、KrF:248nm、ArF:193nm)、F₂レーザ(157nm)、低圧

10

20

30

40

50

水銀ランプ(185 nm)、 Xe_2^* エキシマランプ(172 nm)、重水素ランプ(110 ~ 400 nm)などの光源から発せられる紫外域から真空紫外域までの光に用いられるレンズ(投影系、照明系)、プリズム、エタロン、フォトマスク、ペリクル(ペリクル材、ペリクルフレームまたはその両者)、窓材などの光学部材(製品化したものと半製品化したものとを含む)として用いられる合成石英ガラスおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成石英ガラスは、近赤外域から真空紫外域までの広範囲の波長域にわたって透明な材料であること、熱膨張係数がきわめて小さく寸法安定性に優れていること、また、金属不純物をほとんど含有しておらず高純度であることなどの特徴がある。そのため、従来のg線(436 nm)、i線(365 nm)を光源として用いた光学装置の光学部材には合成石英ガラスが主に用いられてきた。

【0003】

近年、LSIの高集積化に伴い、ウエハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、より線幅の細い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために露光光源の短波長化が進められている。例えばリソグラフィ用ステッパーの光源には、従来のg線、i線に代わって、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザが用いられつつあり、さらにはF₂レーザが用いられようとしている。

【0004】

また、低圧水銀ランプ、 Xe_2^* エキシマランプや重水素ランプは、1)光CVDなどの装置、2)シリコンウェハのアッショング装置やエッチング装置、または3)オゾン発生装置などに用いられており、また今後光リソグラフィ技術に適用すべく開発が進められている。低圧水銀ランプ、エキシマランプ、重水素ランプなどに用いられるガス封入管、または前述の短波長光源を用いた光学装置など、これらの短波長光を照射して用いる光学部材にも合成石英ガラスを用いる必要がある。

【0005】

これらの光学部材に用いられる合成石英ガラスは、紫外域から真空紫外域にわたる波長での光透過性が要求されるとともに、紫外線照射により透過率が低下しないこと(以下、単に「耐紫外線性」という)が要求される。また、ArFエキシマレーザ、F₂レーザ、低圧水銀ランプ、 Xe_2^* エキシマランプ、重水素ランプ等等の光を照射して用いられる光学部材には、波長200 nm以下の真空紫外域での光透過性(以下、単に「真空紫外線透過性」という)に優れることが要求される。また、波長200 nm以下の光に使用する光学部材では、従来よりもさらに屈折率変動幅(Δn)が小さいこと(以下、「均質性」という)も要求される。

【0006】

従来の合成石英ガラスでは、例えばKrFエキシマレーザやArFエキシマレーザなどの光源から発せられる高エネルギー光を照射すると、紫外域に新たな吸収帯を生じ、紫外線を光源とした光学系を構築する際の光学部材としては問題があった。すなわち、紫外線が長時間照射されると、いわゆるE'センタ(Si·)と呼ばれる略215 nmの吸収帯とNBOHC(非架橋酸素ラジカル: Si-O·)と呼ばれる略260 nmの吸収帯が生起する。

【0007】

これらの吸収帯が生起する原因は大きく二つに分類でき、一つは合成石英ガラス中の構造欠陥、すなわちSi-Si(酸素欠乏型欠陥)やSi-Hなどの還元型欠陥、あるいはSi-O-O-Siなどの酸化型欠陥によるもの、別の一つは合成石英ガラス中の不安定な構造、すなわち三員環構造や四員環構造によるものである。これらの欠陥が、次式(1)~(4)に示すように、紫外線照射により切断され、常磁性欠陥(E'センタおよびNBOHC)が生成し、常磁性欠陥があると透過率の低下、耐紫外線性の低下、絶対屈折率の上昇、屈折率分布の変動や蛍光が生じると考えられている。

【0008】

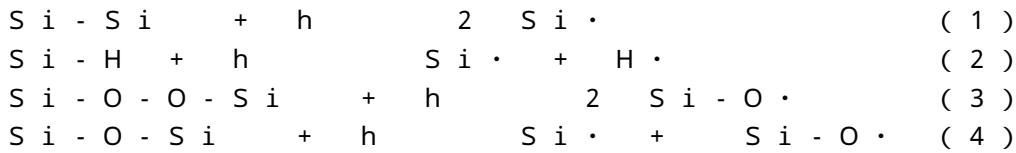
10

20

30

40

50



【0009】

これらの問題を解決するために種々の方法が検討されており、合成石英ガラス中に水素分子を何らかの形で含有させればよいことが知られている。例えば、特許文献1には、合成石英ガラス中に水素分子を 5×10^{16} 分子/ cm^3 以上含有し、かつOH基を100ppm以上含有させることにより、紫外線照射による透過率低下を抑制する方法が開示されている。

10

【0010】

しかし合成石英ガラス中のOH基は、紫外線照射により下記式(5)の反応が進んでNB OH Cが生じ260nm吸収および650nm蛍光が生成するため問題であった。



【0011】

たとえ水素分子を含有させても式(5)の反応を完全には防げず、特にOH基濃度が多い場合には650nm蛍光が強くなり、問題であった。またOH基濃度が多いと、150~180nmにおける光の透過率が低下するため、特に低圧水銀ランプ、Xe₂*エキシマランプ、F₂レーザなどを光源とする装置に使用される場合には問題であった。

20

【0012】

こうした問題を解決すべく、特許文献2には、OH基濃度が10ppm以下かつハロゲン濃度が400ppm以上であり水素分子を含有する合成石英ガラスが提案されている。この合成石英ガラスによれば、OH基濃度が少ないため耐紫外線性にも優れ、さらに150~180nmにおいて高い透過率が得られる。

【0013】

この特許文献2には、(1)ガラス形成原料を火炎加水分解して多孔質石英ガラス体を形成する工程と、(2)多孔質石英ガラス体をハロゲン含有雰囲気下にて800~1250の温度で加熱し脱水処理する工程と、(3)脱水処理した多孔質石英ガラス体を透明ガラス化温度まで昇温し透明ガラス化する工程と、(4)透明ガラス化した合成石英ガラスを水素を含む雰囲気下で500~1100の温度にて加熱処理し水素を含有させる工程とからなることを特徴とする製造方法が提案されている。

30

【0014】

さらに、高温で水素を含有した雰囲気下に合成石英ガラスを保持するとSi-SiおよびSi-Hの還元型欠陥が生成しやすくなるため、特許文献3には、特許文献2に開示の方法とほぼ同様に、透明ガラス化したフッ素含有石英ガラスを形成し、さらに500以下の温度で水素を含有した雰囲気下で水素を含有させる製造方法が提案されている。

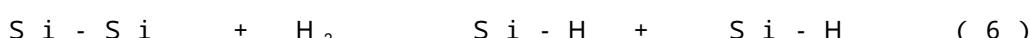
【0015】

しかし本発明者らが、特許文献2や特許文献3に記載される方法について検討した結果、必ずしも充分な耐紫外線性が得られない場合があることが判明した。すなわち、多孔質石英ガラス体をフッ素化合物を含んだ雰囲気下で800~1250の高温で処理すると、前記Si-Si欠陥が生成する。このSi-Si欠陥は、前述のように紫外線照射によりE'センタを生成するだけでなく、245nmおよび163nmに吸収を持つため問題であった。

40

【0016】

またSi-Si欠陥は、たとえ水素含有処理を行っても下記式(6)によりSi-Hが生成し、このSi-Hも紫外線照射によりE'センタを生成するため問題であった。



【0017】

50

一方、真空紫外線透過性の向上を図るために、特許文献4には、OH基濃度が200 ppm以下、塩素濃度が2 ppm以下、かつSi-Si濃度が 1×10^{15} 個/cm³以下である合成石英ガラスが提案されている。特許文献5には、OH基濃度が10~400 ppmかつ還元型欠陥および酸化型欠陥の濃度がそれぞれ 5×10^{16} 個/cm³以下である合成石英ガラスが提案されている。特許文献6には、OH基濃度が100~20000 ppm、かつ遷移金属、アルカリ金属やアルカリ土類金属をそれぞれ所定濃度以下含む合成石英ガラスが提案されている。

これら従来の合成石英ガラスは、いずれもOH基濃度を所定の範囲にすることにより真空紫外線透過性の向上を図るものであるが、必ずしも真空紫外域において高い透過率が得られなかった。

10

【0018】

また、合成石英ガラスの均質性を確保する方法として、特許文献7には、合成石英ガラス中にOH基および塩素を含有させ、OH基および塩素濃度の変動幅を調整する方法が提案されている。しかしながら、塩素はSi-C1の形で合成石英ガラス中に存在し、このSi-C1の結合は結合エネルギーが7~8 eVと弱く、紫外線照射によって下式に示すように容易に開裂し、やはりE'センタが生起する。



したがって、上記特許文献に示される方法では均質性に優れた合成石英ガラスが得られるものの、耐紫外線性に問題があった。

20

【0019】

【特許文献1】特開平3-88742号公報

【特許文献2】特開平6-227827号公報

【特許文献3】特開平8-75901号公報

【特許文献4】特開平8-91867号公報

【特許文献5】特開平9-235134号公報

【特許文献6】特開平7-267674号公報

【特許文献7】特公平6-27014号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明は、E'センタおよび蛍光発光の発生が低減され、耐紫外線性に優れる合成石英ガラスを提供する。

30

本発明は、また、真空紫外線透過性に優れる合成石英ガラスを提供する。

本発明は、均質性に優れる合成石英ガラスを提供する。

本発明は、これらの合成石英ガラスを製造するために好適な方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは、耐紫外線性および紫外線透過性に対して、合成石英ガラス中のハロゲン濃度が及ぼす影響、ならびに合成石英ガラス中の不安定な構造が及ぼす影響について、詳細な検討を行なった。その結果、合成石英ガラス中に於いて、フッ素はSi-Fの形で存在し、このSi-F結合は結合エネルギーが20 eV以上と非常に強く紫外線照射によっても開裂しないため、耐紫外線性については問題ないことを知見した。さらにフッ素は、その機構は定かではないが、石英ガラス中の歪んだ構造を低減し、耐紫外線性を改善することを知見した。

40

【0022】

そこで、本発明は、フッ素を含有し、レーザラマンスペクトルにおける 800 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_{800} に対する 2250 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_{2250} の値(I_{2250}/I_{800})が 1×10^{-4} 以下であり、かつ 245 nm の光の吸収係数(以下、単に 245 nm の吸収係数という)が $2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 以下である合成石英ガラスを提供する。

【0023】

50

800 cm^{-1} の散乱ピークは Si-O- の結合（ケイ素と酸素との間の基本振動）を示すピークであり、 2250 cm^{-1} の散乱ピークは還元型欠陥である Si-H の結合を示すピークであって、 I_{2250}/I_{800} の値は、Si-H 欠陥の濃度（Si-H 濃度）の指標となる。本発明においては、 I_{2250}/I_{800} が 1×10^{-4} 以下であることが重要である。 1×10^{-4} 超では、E' センタを生起しやすい。

【0024】

245 nm の吸収係数は、やはり還元型欠陥である Si-Si 欠陥の濃度の指標となる。本発明においては、 245 nm の吸収係数が $2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 以下であることが重要である。 $2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 超では、やはり E' センタを生起しやすい。また、 $2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 超では、 $150 \sim 180\text{ nm}$ における高透過性の達成が困難となる。また、 163 nm の光の吸収も低減されていることが好ましい。

本発明における 2250 cm^{-1} の散乱ピークの規定、および 245 nm の吸収係数の規定は、還元型欠陥量を規定するものである。

【0025】

E' センタの濃度は、KrF エキシマレーザ光をショット照射した直後の 214 nm の光の透過率を紫外可視分光光度計により測定し、照射前後での吸収係数変化量 $k_{214} [\text{cm}^{-1}]$ を求めることで評価できる。 k_{214} は、 1×10^{-1} 以下であることが好ましい。特に、 1×10^{-2} 以下であることが好ましい。

【0026】

蛍光発光の程度は、KrF エキシマレーザ光をショット照射した場合の 650 nm 蛍光強度 L_{650} および KrF エキシマレーザ散乱光強度 S_{248} を KrF レーザ光の入射軸の直角方向から測定し、KrF レーザ (248 nm) 散乱光強度に対する 650 nm 蛍光強度の比 L_{650}/S_{248} を求めることにより評価できる。 L_{650}/S_{248} は、 5×10^{-4} 以下であることが好ましく、 1×10^{-4} 以下であることが特に好ましい。

【0027】

また、本発明者らは、耐紫外線性に対する合成石英ガラス中のハロゲン濃度および OH 基濃度の影響についてさらに詳細な検討を行った結果、合成石英ガラス中において、フッ素と塩素はその作用が異なり、塩素は Si-C1 の形で合成石英ガラス中に存在し、この Si-C1 結合は結合エネルギーが $7 \sim 8\text{ eV}$ と弱く、紫外線照射によって次式 (7)



に示すように容易に開裂し、前記 E' センターを生じるため、耐紫外線性を低下させることを知見した。

【0028】

なお塩素を含有しないガラス原料を用いて製造した、塩素を含有しない合成石英ガラスも提案されている（特開平7-291635号公報）。これは高エネルギー光線の照射による透過率の低下抑止のためにフッ素濃度を 1000 ppm 以上とし、酸素欠乏型欠陥 Si-Si による 245 nm での吸収を抑制するために OH 基濃度を 50 ppm 以上としたものであるが、その反面 $150 \sim 180\text{ nm}$ における透過率の低下問題に言及しておらず、低圧水銀ランプ、Xe₂ エキシマランプおよび F₂ レーザなどを光源とする装置に使用するに際し支障があった。

【0029】

そこで常磁性欠陥の生成自体を抑制して、本質的な耐紫外線性の向上を達成するためには、合成石英ガラス中の OH 基、塩素、フッ素濃度の最適化を図る必要があると考え、この点に関する検討をさらに行つた結果、合成石英ガラス中のフッ素濃度を増やし、塩素濃度を低減すれば、OH 基濃度がやや少なくなても耐紫外線性に優れた合成石英ガラスが得られることを見い出した。

【0030】

すなわち、本発明は、フッ素を含有して還元型欠陥を特定量以下とし、塩素濃度が 100 ppm 以下である合成石英ガラスを提供する。特に、合成石英における不安定な構造、E' センター、蛍光発光の抑制に有効で、優れた耐紫外線性を示す合成石英ガラスとして

10

20

30

40

50

、合成石英ガラス中のOH基濃度が50 ppm未満、フッ素濃度が100 ppm以上、塩素濃度が100 ppm以下、水素分子濃度が 5×10^{16} 分子/cm³以上であることを特徴とする合成石英ガラスが好ましい。

【0031】

また、合成石英ガラス中のハロゲン濃度および水素分子濃度が及ぼす影響、ならびに石英ガラス中の不安定な構造が及ぼす影響の相互の関係について検討した。その結果、フッ素ドープにより不安定な構造の存在量を一定の限度まで低減するとともに、水素分子の含有による常磁性欠陥の修復作用を併用すれば、短波長光源から発せられる光に対する合成石英ガラスの紫外線透過性および耐紫外線性を満足できるレベルまで向上できることを知見した。

10

【0032】

そこで、本発明の合成石英ガラスの中でも、石英ガラス中の不安定な構造に帰属されるレーザラマンスペクトルの495 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₁)および606 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₂)と、440 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₀)との強度比I₁/I₀およびI₂/I₀が特定の範囲にある合成石英ガラスが、紫外線透過性および耐紫外線性の向上に有効であることを知見した。

【0033】

そこで、本発明は、前記知見に基づき、フッ素を含有して、還元型欠陥を特定量以下として、かつレーザーラマンスペクトルにおける495 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₁)および606 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₂)が、440 cm⁻¹の散乱ピーク強度(I₀)に対してそれぞれI₁/I₀ 0.585、I₂/I₀ 0.136であることを特徴とする合成石英ガラスをも提供する。特にフッ素を100 ppm以上、水素分子を 5×10^{16} 分子/cm³以上含有することが好ましい。

20

【0034】

本発明の合成石英ガラスは、フッ素濃度が100 ppm(重量ppmの意であり、以下も同様。ppbについても同様。)以上であることが好ましい。100 ppm未満では、合成石英ガラス中の不安定な構造を低減する作用が充分でない場合がある。フッ素濃度が400 ppm以上であることがより好ましく、400~3000 ppmの範囲が特に好ましい。フッ素の濃度が3000 ppmを超えて含有する場合には、還元型欠陥が生成して耐紫外線性が低下するおそれがある。

30

【0035】

本発明の合成石英ガラスは、OH基濃度が100 ppm以下であることが好ましい。100 ppm超では、略170 nm以下の波長領域での透過率が低下し、例えば、Xe₂*エキシマランプ、F₂レーザ、重水素ランプを光源とする装置の光学部材として適さないおそれがある。OH基濃度が50 ppm以下であれば、良好な耐紫外線性が得られ、真空紫外域において高い透過率が得られる点で、20 ppm以下、さらには10 ppm未満が好ましい。特に、OH基濃度は波長200 nm以下の真空紫外域における光透過性に影響を及ぼし、波長175 nm以下の真空紫外域の光に使用される合成石英ガラスでは、OH基濃度が10 ppm未満であることが好ましい。さらに、波長160 nm以下の真空紫外域の光に使用される合成石英ガラスでは、OH基濃度が5 ppm以下であることが好ましい。

40

【0036】

また、合成石英ガラス中の酸素欠乏型欠陥(Si-Si)は、真空紫外線透過性に大きな影響を及ぼし、この酸素欠乏型欠陥は、波長163 nmを中心とする吸収帯を有する。波長163 nmにおける内部透過率T₁₆₃(%/cm)は、合成石英ガラス中のOH基濃度C_{OH}(ppm)により次式(i)のように推測される。

$$T_{163} (\%) = \exp(-0.02 C_{OH}^{0.85}) \times 100 \quad (i)$$

【0037】

しかし、酸素欠乏型欠陥があると、163 nmを中心とした吸収帯があるため、実際の波長163 nmにおける透過率(T₁₆₃)は、式(i)の右辺の値よりも小さくなり、さ

50

らに、その吸収帯の大きさにもよるが、波長 200 nm 以下の透過率が低下する。したがって、酸素欠乏型欠陥を実質的に含有しないことが、優れた真空紫外線透過性を得るために重要であり、酸素欠乏型欠陥を実質的に含有しないこと、すなわち、波長 163 nm における内部透過率に関する式 (i) を満足することが好ましい。

【0038】

また、本発明による合成石英ガラスは、真空紫外線透過性の観点から、157 nm における内部透過率が 70 % / cm であることが好ましく、特に内部透過率が 80 % / cm 以上であることが好ましい。

【0039】

本発明の合成石英ガラスにおいて、塩素濃度は、少なければ少ないほど好ましく、塩素濃度は 100 ppm 以下であれば、良好な耐紫外線性が得られ、均質性の点からは 25 ppm 以下が好ましく、特に良好な真空紫外線透過性が得られる点から 10 ppm 以下であることが好ましい。さらに、波長 175 nm 以下の真空紫外域における耐紫外線性の点では、塩素は極力少ない方が好ましく、具体的には 100 ppb 以下、特に 50 ppb 以下が好ましい。

【0040】

本発明の合成石英ガラスにおいて、水素分子濃度が 5×10^{16} 分子 / cm³ 以上になると、紫外線照射により生成した常磁性欠陥を修復する作用を生じる。特に、水素分子濃度が 1×10^{17} 分子 / cm³ 以上、さらには $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子 / cm³、特に $5 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子 / cm³ であることが好ましい。

【0041】

一方、石英ガラスネットワーク中の Si - O - Si 結合における Si - O - Si 結合角はある分布を有している。合成石英ガラス中の不安定な構造とは、歪んだ Si - O - Si 結合のことをいう。合成石英ガラス中の不安定な構造は、正常な構造に比べて結合エネルギーが弱いため、不安定な構造が多いほど真空紫外線透過性が低下する。この不安定な構造は、合成石英ガラスの仮想温度に依存するとともに、合成石英ガラス中のフッ素濃度に影響を受ける。すなわち、合成石英ガラス中にフッ素をドープすると不安定な構造を低減することができ、また仮想温度が低いほど不安定な構造は低減される。具体的には合成石英ガラスの仮想温度が 1100 以下であれば、不安定な構造を低減することができ、優れた真空紫外線透過性が得られる。この場合、フッ素濃度は 100 ppm 以上であることが好ましい。本発明において、仮想温度とは、A. Agarwala の方法 (J. Non-Cryst., 185, 191, 1995) を用いて求めた仮想温度をいう。

【0042】

本発明の合成石英ガラス中のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属不純物は、紫外域から真空紫外域における透過率を低下させるだけでなく、耐紫外線性を低下させる原因ともなるため、その濃度は極力少ない方が好ましい。具体的には金属不純物の合計量が 100 ppb 以下、特に 50 ppb 以下が好ましい。

【0043】

また、合成石英ガラスにおいて、石英ガラス中の OH 基およびフッ素は屈折率に影響を与えるため、OH 基およびフッ素の濃度に分布が存在すると、均質性が悪化する。

【0044】

そこで常磁性欠陥の生成自体を抑制して耐紫外線性を向上させ、かつ、均質性の向上を達成するためには、OH 基、フッ素濃度の分布を最適化する必要があると考え、この点に関する検討を行った。その結果、光が透過する領域、すなわち光使用領域におけるフッ素濃度および OH 基濃度の分布を制御することにより、フッ素濃度および OH 基濃度の変動幅とともに、15 ppm 以下の範囲とすると、均質性を向上できるという知見を得た。

また、光が通過する領域において、OH 基とフッ素が互いに濃度分布を打ち消しあうように分布する場合には、フッ素濃度および OH 基濃度の変動幅の上限を 25 ppm 以下としても、均質性を向上できるという知見も得た。

【0045】

10

20

30

40

50

よって、本発明は、紫外域から真空紫外域の光を照射して使用される光学用合成石英ガラスにおいて、OH基およびフッ素を含有する合成石英ガラスで形成され、光使用領域においてOH基濃度の変動幅が15 ppm以下、フッ素濃度の変動幅が15 ppm以下であり、かつ塩素濃度が25 ppm以下である合成石英ガラスを提供する。

さらに、均質性および耐紫外線性に優れた合成石英ガラスとして、OH基およびフッ素を含有する合成石英ガラスで形成され、光使用領域において、OH基とフッ素が互いに濃度分布を打ち消しあうように分布し、かつOH基濃度の変動幅が25 ppm以下、フッ素濃度の変動幅が25 ppm以下、および塩素濃度が25 ppm以下である合成石英ガラスを提供する。

【0046】

本発明において、光使用領域におけるOH基濃度の変動幅およびフッ素濃度の変動幅が、ともに15 ppm以下である合成石英ガラスは、優れた均質性を安定して発現できるため、好ましい。また、光使用領域において、OH基とフッ素が互いに濃度分布を打ち消しあうように分布する場合には、OH基濃度の変動幅が25 ppm以下、およびフッ素濃度の変動幅が25 ppm以下である合成石英ガラスであっても、優れた均質性を安定して発現できる。

このとき、入射光に直交する平面内における屈折率変動幅(n)が 20×10^{-6} 以下であることが好ましく、特に 10×10^{-6} 以下、さらには 5×10^{-6} 以下であることが好ましく、最も好ましくは 2×10^{-6} 以下である。

このnの観点からは、光使用領域におけるフッ素濃度の変動幅とOH基濃度の変動幅との合計が5 ppm以下であることが、特に好ましい。

【発明の効果】

【0047】

本発明によれば、紫外線透過性に優れるとともに、エキシマレーザなどの光源からの高エネルギー光や放射線などの照射によるE'センタの発生に基づく透過率の低下や蛍光発光が低減され、耐紫外線性に優れる合成石英ガラスが得られる。

また、本発明によれば、真空紫外線透過性に優れた合成石英ガラスを得ることができる。特に、波長200 nm以下の真空紫外域でも透過率の高い合成石英ガラスを得ることができる。

さらに、本発明によれば、均質性および耐紫外線性に優れた合成石英ガラスを得ることができる。

したがって、本発明の合成石英ガラスは、紫外域から真空紫外域までの光に使用される光学系を構成する部材としてきわめて好適である。

また、本発明によれば、上記の耐紫外線性、真空紫外線透過性、または均質性に優れる合成石英ガラスを容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

本発明において、光使用領域とは、合成石英ガラスの使用時に、紫外域から真空紫外域までの光が透過または反射する領域をいう。さらに、本発明において、OH基とフッ素が互いに濃度分布を打ち消しあうように分布するとは、合成石英ガラスの光が通過する領域において、入射光に直交する任意の平面におけるフッ素濃度およびOH基濃度が互いに増減を相補する分布状態にあることをいう。すなわち、例えば、フッ素濃度が任意の平面の中心から外側に向けて増加する場合には、OH基濃度は平面の中心から外側に向けて減少するように分布している状態、またはその逆の分布状態をいう。具体的には、後記の例82～94の合成石英ガラスについて、表14～17に示すフッ素濃度およびOH基濃度の分布状態を表すグラフに図示されるように、入射光に直交する平面において、フッ素濃度が中心で最小値となる下に凸のグラフを示すのに対して、OH基濃度が中心で最大値となる上に凸のグラフを示し、両者の濃度が相補関係にある分布状態であること、またはその逆の相補関係にある分布状態をいう。

【0049】

本発明において、合成石英ガラスを製造する方法としては、直接法、ストート法（VAD法、OV D法）、プラズマ法等を挙げることができる。製造時の温度が低く、塩素および金属などの不純物の混入を避けることができる観点で、ストート法が特に好ましい。また、ストート法によれば、フッ素をドープすることで、OH基がフッ素により置換される。ストート法によれば、フッ素ドープ量と置換されるOH基量とはほぼ等しく、OH基を効率よく減少させることができるために、OH基濃度の少ない紫外線透過性に優れた合成石英ガラスを生産性よく得ることができる。

【0050】

ストート法によって、本発明の合成石英ガラスを製造する方法を具体的に説明する。

このストート法による合成石英ガラスの製造は、下記の（a）、（b）および（c）の工程を含む方法である。

（a）石英ガラス形成原料を火炎加水分解させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて多孔質石英ガラス体を形成させる工程と、

（b）多孔質石英ガラス体をフッ素含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を得る工程と、

（c）フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得る工程

【0051】

水素分子が含有される場合には、下記（a）、（b'）、（c'）、（d）の各工程をこの順で行うことで製造される。

（a）石英ガラス形成原料を火炎加水分解させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて多孔質石英ガラス体を形成させる工程。

（b'）多孔質石英ガラス体を600以下の温度にフッ素含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を得る工程。

（c'）フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を実質的にフッ素を含まない雰囲気下にて透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得る工程。

（d）フッ素を含有した透明石英ガラス体を600以下の温度に水素ガス含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した透明石英ガラス体に水素を含有させて合成石英ガラスを得る工程。

【0052】

多孔質石英ガラス体をフッ素化合物を含んだ雰囲気下で保持する際の温度が高いと、Si-Si欠陥が生成しやすい。すなわち、多孔質石英ガラス体をフッ素化合物を含んだ雰囲気下で高温で処理すると、フッ素化合物の活性が強く下記式（8）、（9）により

Si-Si欠陥が生成する傾向にある。

【0053】



フッ素化合物



フッ素化合物

【0054】

したがって600以下の低温にてフッ素化合物を含んだ雰囲気にて多孔質石英ガラス体を処理すれば、フッ素化合物の活性を抑制でき、式（8）の反応が生じることなく上記式（9）の反応のみ起こるため、Si-Si欠陥は生成しない。

【0055】

以下、各工程について説明する。工程（a）においては、石英ガラス形成原料を酸素ガスおよび水素ガスを多重管バーナーに供給し、火炎加水分解させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて多孔質石英ガラス体を形成させる。石英ガラス形成原料としては、ガス化可能な原料であれば特に限定されないが、SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂、SiCH₃Cl₃などの塩化物、SiF₄、SiHF₃、SiH₂F₂などのフッ化

10

20

30

40

50

物、 SiBr_4 、 SiHBr_3 などの臭化物、 SiI_4 などのヨウ化物、といったハロゲン化ケイ素化合物、または $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ (ここにRは炭素数1~4のアルキル基、nは0~3の整数)で示されるアルコキシシランが挙げられる。また前記基材としては石英ガラス製の種棒(例えば特公昭63-24973記載の種棒)を使用できる。また棒状に限らず板状の基材を使用してもよい。また、酸素ガスと水素ガスとの比率は、水素過剰雰囲気であると還元型欠陥が生成するため、酸素過剰雰囲気が好ましく、具体的には酸素ガスに対する水素ガスの比率は1.6~1.9が好ましい。

【0056】

次に、工程(b)において、前記多孔質石英ガラス体を600以下の温度にフッ素含有雰囲気下にて保持し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を得る。このフッ素含有雰囲気としては、含フッ素ガス(例えば SiF_4 、 SF_6 、 CHF_3 、 CF_4 、 F_2)を0.1~100体積%、特に1~20体積%含有する不活性ガス雰囲気が好ましい。これらの雰囲気下、600以下の温度にて圧力0.1~10気圧で数十分~数時間処理することが好ましい。特に、500~100の高温下でフッ素ドープを行なう場合は酸素を5~90体積%含有する雰囲気とし、還元型欠陥の生成を抑制することが好ましい。なお、本明細書において、「気圧」および後述する「Torr」は、ともにゲージ圧ではなく絶対圧の意である。

【0057】

さらに、工程(b)においては、多孔質石英ガラス体へ均一に短時間でフッ素をドープできることから、1200以下、好ましくは600以下の所定温度に減圧下(好ましくは100Torr以下、特に10Torr以下)で保持した状態とし、次いで、含フッ素ガスを常圧になるまで導入し、フッ素含有雰囲気とすることが好ましい。

【0058】

次に、工程(c)において、前記フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を実質的にフッ素を含まない雰囲気下にて透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得る。透明ガラス化温度は、1300以上であり、好ましくは1300~1600であり、1350~1500であることが特に好ましい。

【0059】

実質的にフッ素を含まない雰囲気としては、工程(c)による処理開始時において、含フッ素ガス(例えば SiF_4 、 SF_6 、 CHF_3 、 CF_4 、 F_2)が0.1体積%以下であれば特に限定されず、ヘリウムなどの不活性ガス100%の雰囲気、またはヘリウムなどの不活性ガスを主成分とする雰囲気であることが好ましい。圧力については、減圧または常圧であればよい。特に常圧の場合はヘリウムガスを使用できる。また、減圧の場合は100Torr以下、特に10Torr以下が好ましい。

【0060】

また、工程(b)と(c)との間に、雰囲気を減圧し、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を減圧下に所定時間放置する工程(e)をさらに有することが好ましい。具体的には、フッ素を含有した多孔質石英ガラス体を、前記工程(b)のフッ素ドープを行う温度において、圧力100Torr以下、より好ましくは10Torr以下の不活性ガス雰囲気中で数十分~数時間保持する工程を含むことが好ましい。工程(b)の後には、雰囲気からフッ素を取り除くことが必要である。常圧でもよいが長時間を要するため、工程(e)のように減圧にすれば短時間でフッ素を取り除ける。

【0061】

次いで、工程(d)においては、工程(c)で得られたフッ素を含有した透明石英ガラス体を水素ガスを含んだ雰囲気中にて、温度600以下で加熱処理して、合成石英ガラスを得る。圧力は、例えば1~30気圧である。600以下で水素処理を行うことにより、 $\text{Si}-\text{H}$ および $\text{Si}-\text{Si}$ の還元型欠陥の生成を防止できる。水素ガスを含んだ雰囲気としては、水素ガスを0.1~100体積%含有する不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。さらに仮想温度を制御するためには以下の工程(f)を透明石英ガラス体に行なうことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0062】

工程 (f) : フッ素を含有した透明石英ガラス体を、800 ~ 1100 の温度にて5時間以上保持した後、10 / hr 以下の降温速度で750 以下まで降温する熱処理を行ない、合成石英ガラスの仮想温度を制御する。750 以下まで降温した後は放冷できる。この場合の雰囲気は、ヘリウム、アルゴン、窒素などの不活性ガス100%の雰囲気下、これらの不活性ガスを主成分とする雰囲気下、又は空気雰囲気下で、圧力は減圧又は常圧が好ましい。

【0063】

また、本発明の合成石英ガラスにおいてOH基を極力低減するためには、工程 (a) の後に、多孔質石英ガラス体を1 Torr 以下の圧力で1000 ~ 1300 の温度にて所定時間保持して脱水を行った後、引き続き1 Torr 以下の圧力で透明ガラス化温度まで昇温して透明ガラス化することによってもよい。

【0064】

本発明の合成石英ガラスは、ステッパレンズその他の光学部品に用いられる。

この光学部品として必要な光学特性を与えるため、均質化、成形、アニールなどの各熱処理（以下、光学的熱処理という）を適宜行う必要があるが、光学的熱処理は工程 (d) の前でもよく後でもよい。

【0065】

ただし光学的熱処理には800 ~ 1500 の高温を要するため、工程 (d) で水素を含有させたとしても、その後の光学的熱処理により水素分子濃度が低下する可能性がある。したがって、工程 (d) 以後に光学的熱処理を行う場合は、水素ガスを0.1 ~ 100 体積%含み、圧力1 ~ 30 気圧の雰囲気下にて行なうことが好ましい。

また、工程 (d) 以降に光学的熱処理を行う場合は、光学的熱処理のための炉を防爆構造とする必要がある。したがって、工程 (d) の前に光学的熱処理を行う方が好ましい。

【0066】

本発明においては、ホウ素をドープすることにより、より多くのフッ素をドープできる。ホウ素をドープする場合のホウ素源としては、BF₃、BCl₃、ホウ素のアルコキシドなどが挙げられる。

また、ホウ素とフッ素とをドープする方法としては、例えば、まず、ホウ素をドープし、次いで、フッ素とをドープする方法が挙げられる。

具体的には、例えば以下の1)または2)のような方法でホウ素とフッ素とをドープする。

【0067】

1) 工程 (a) で得られた多孔質石英ガラス体を圧力容器内にセットし、圧力容器内の圧力を1 Torr 程度にまで減圧し、次いで、ホウ素源を含有するガス（例えば、He等の不活性ガスで5 体積% 程度に希釈されたBCl₃蒸気）を導入する。

常圧付近になったところで、前記のホウ素源を含有するガスの導入を停止し、所定時間放置することで多孔質石英ガラス体にホウ素をドープする。

次いで、工程 (b) に従ってフッ素をドープする。

【0068】

2) 工程 (a) で得られた多孔質石英ガラス体をホウ素のアルコキシドの蒸気で処理し、次いで、加湿雰囲気にして、ホウ素のアルコキシドの加水分解を行わせて多孔質石英ガラス体中にB₂O₃微粒子を析出させる。

次いで、工程 (b) に従ってフッ素をドープする。

【0069】

以上の1)または2)の方法により、ホウ素をドープした多孔質石英ガラス体に、さらにフッ素をもドープでき、しかも、より多くのフッ素をドープできる。フッ素ドープ後は、工程 (c)、(d) に従って、光学部材用合成石英ガラスを得ることができる。

【0070】

なお、この場合のフッ素ドープは、例えば以下のような手順で行う。

10

20

30

40

50

前記圧力容器内に不活性ガスを(例えばHeやN₂等)を導入し圧力を常圧とする。再度、圧力容器内の圧力を1 Torr程度にまで減圧し、次いで、不活性ガス(例えばHe等)で希釈したSiF₄ガスを導入する。

常圧付近になったところで、前記の不活性ガスで希釈したSiF₄ガスの導入を停止し、所定時間放置することでホウ素含有多孔質石英ガラス体にフッ素をドープする。

【実施例】

【0071】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下の例で製造した合成石英ガラスの評価は、下記の方法にしたがって、行つた。

【0072】

(評価)

(評価1) フッ素濃度の測定

合成石英ガラスを無水炭酸ナトリウムにより加熱融解し、得られた融液に蒸留水および塩酸(体積比1:1)を加えて試料液を調製した。試料液の起電力を、フッ素イオン選択性電極および比較電極としてラジオメータトレーディング社製No 945-220およびNo 945-468をそれぞれ用いてラジオメータにより測定し、フッ素イオン標準溶液を用いてあらかじめ作製した検量線に基づいて、フッ素濃度を求めた(日本化学会誌, 1972(2), 350)。

【0073】

(評価2) 水素分子濃度の測定

ラマン分光測定を行い、レーザラマンスペクトルの4135 cm⁻¹の散乱ピークにより検出した強度I₄₁₃₅と、800 cm⁻¹の散乱ピークの強度I₈₀₀との強度比(=I₄₁₃₅/I₈₀₀)より、水素分子濃度[分子/cm³]を求めた(V. S. Khotimchenko et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 46(6), 987~997(1986))。なお本法による検出限界は1×10¹⁶分子/cm³である。

【0074】

(評価3) OH基濃度の測定

赤外分光光度計による測定を行い、2.7 μm波長での吸収ピークからOH基濃度を求めた(J. P. Williams et al., Ceram. Bull., 55(5), 524(1976))。

【0075】

(評価4)

ラマン分光測定を行い、レーザラマンスペクトルの2250 cm⁻¹の散乱ピークにより検出した強度I₂₂₅₀を、800 cm⁻¹の散乱ピークの強度I₈₀₀で割った値(I₂₂₅₀/I₈₀₀)からSi-H欠陥の濃度(Si-H濃度)を評価した。ここで検出限界はI₂₂₅₀/I₈₀₀=1×10⁻⁴である。I₂₂₅₀/I₈₀₀の値が小さい方が良好な結果である。

【0076】

(評価5)

紫外可視分光光度計を用いて、厚み10 mmの試料と厚み35 mmの試料の245 nmの光の透過率を測定し、これらの透過率から245 nmの吸収係数を算出し、Si-Si欠陥の生成の有無を評価した。245 nmの吸収係数の値が小さい方が良好な結果である。

【0077】

(評価6) 還元型欠陥

真空紫外分光光度計(アクトンリサーチ社製V T M S - 502)を用いて、厚さ10 mmと4 mmの試料について、波長163 nmの透過率を測定し、その測定結果から波長163 nmの吸収係数(k₁₆₃)を求めた。該試料中に含まれるOH基濃度(C_{OH}、単位はppm)との関係が、k₁₆₃ = 0.02 × (C_{OH})^{0.85}を満たすとき、還元型欠陥「有り

10

20

30

40

50

」とし、満たさない場合は還元型欠陥「無し」とした。

【0078】

(評価7)

KrFエキシマレーザ(ラムダフィジーク社製L PX - 120i)からの光をエネルギー密度100mJ/cm²/Pulse、周波数200Hzの条件にて試料に照射した。KrFエキシマレーザ光を5×10⁶ショット照射した直後の214nmでの透過率を紫外可視分光光度計により測定し、KrFエキシマレーザ照射により生じる常磁性欠陥E'センタによる214nm吸収強度を、照射前後での吸収係数変化量k₂₁₄[cm⁻¹]により、評価した。k₂₁₄の値が小さい方がE'センターが低減されていることを示し、良好な結果である。

【0079】

(評価8)蛍光発光の評価

KrFエキシマレーザ(ラムダフィジーク社製L PX - 120i)をエネルギー密度100mJ/cm²/Pulse、周波数200Hzの条件にて試料に照射した。KrFエキシマレーザを1×10⁶ショット照射した場合の650nmの蛍光強度L₆₅₀および248nmの散乱光強度S₂₄₈をファイバ導光タイプの分光光度計を用いてそれぞれ測定し、248nmの散乱光強度S₂₄₈に対する650nmの蛍光強度L₆₅₀の比L₆₅₀/S₂₄₈を求めることにより、650nmの蛍光強度を評価した。L₆₅₀/S₂₄₈の値が小さい方が蛍光発光が抑制されていることを示し、良好な結果である。

【0080】

(評価9)172nmの内部透過率

真空紫外分光光度計(アクトソリサーチ社製V T M S - 502)を用いて、厚さ10mmと4mmの試料について、波長175nm以下の真空紫外域の透過率の指標として172nmの内部透過率を測定した。

(評価10)157nmの内部透過率

真空紫外分光光度計(アクトソリサーチ社製V T M S - 502)を用いて厚さ10mmと4mmの試料について、波長160nm以下の真空紫外域の透過率の指標として157nmの内部透過率を測定し、次式により同波長における内部透過率を求めた。

$$\text{内部透過率} (\% / \text{cm}) = \exp(\ln(T_1 / T_2) / (d_1 - d_2)) \times 100$$

ここで

T₁: 厚みd₁[cm]の試料の透過率(%)

T₂: 厚みd₂[cm]の試料の透過率(%)

透過率が高い方が良好な結果である。

【0081】

(評価11)

Xe₂*エキシマランプを10mW/cm²の条件で、厚さ10mmの試料に3時間照射した。照射前後での163nmにおける透過率を測定し、照射による163nmにおける透過率の変化(-T₁₆₃)を算出した。-T₁₆₃が小さいほど耐紫外線性に優れている。

【0082】

(評価12)仮想温度の測定

仮想温度の測定はA. Agarwalらの方法(J. Non-Cryst., 185, 191, 1995)を用いて求めた。鏡面研磨された石英ガラスを10%HF-2.5%H₂SO₄水溶液に浸漬し、表面に残留した研磨砥粒や傷などを除去する。その表面の反射スペクトルを赤外分光計(Nikol et社製Magna 760)を用いて取得する。この際の赤外光入射角は6.5度に固定し、データ間隔は約0.5cm⁻¹とし、64回スキヤンさせた平均値を用いる。このようにして得られた赤外反射スペクトルにおいて、約1120cm⁻¹に観察される最も大きなピークが石英ガラスのSi-O-Si結合による伸縮振動に起因する。このピーク位置を(c m⁻¹)とすると、仮想温度(T_f、単位:K)は下記の相関式により求められる。

$$= 1114.51 + (11603.51 / T_f)。$$

10

20

30

40

50

【0083】

(評価13) 塩素濃度の測定

C r の k 線を用いた蛍光 X 線分析を行い、塩素の特性 X 線強度を測定することにより、合成石英ガラス中の塩素濃度を求めた。なお本法による検出限界は 2 p p m である。

【0084】

(評価14) 不安定構造の評価

ラマン分光測定 (Jobin Yvon 製 Ramonor T 6 4 0 0 0 , 励起光源 : アルゴンイオンレーザ (波長 514.5 nm)) を行い、レーザラマンスペクトルにおける 495 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_1 および 605 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_2 と、 440 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_0 との強度比 I_1 / I_0 および I_2 / I_0 を求めた。強度比 I_1 / I_0 、強度比 I_2 / I_0 の値が小さいほど良好である。
10

【0085】

なお、各散乱ピーク強度 I_1 、 I_2 、 I_0 の求め方は以下の通りである。

495 cm^{-1} の散乱ピークおよび 605 cm^{-1} の散乱ピークに対してそれぞれ 1 本のローレンツ関数によりカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。

440 cm^{-1} の散乱ピークに対しては 3 本のガウス関数の合成により、また 495 cm^{-1} の散乱ピークと 605 cm^{-1} の散乱ピークと 440 cm^{-1} の散乱ピークとを除いた残余 (ベースライン) に対しては 2 次関数により、それぞれカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。
20

以上により求められた関数を用いて各散乱ピークの強度を求めた。

【0086】

(評価15)

ICP 質量分析法 (セイコーインスツルメンツ社製 SPQ9000) により、合成石英ガラス中の Na 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ti 濃度を分析した。これら不純物の検出限界は、 Ni および Cu については 0.1 p p b 、その他は 0.3 p p b である。

【0087】

(評価16)

フィゾー干渉計にて、オイルオンプレート法で、合成石英ガラス試料の 200 mm の面にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあて、200 mm の面内での屈折率分布を測定した。
30

【0088】

(例1)

公知の方法により、石英ガラス形成原料である SiCl₄ を酸水素火炎中で加熱加水分解 (火炎加水分解) させて得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて、直径 35 cm 、長さ 100 cm の多孔質石英ガラス体を形成した (工程 (a)) 。得られた多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、室温にて 10 Torr まで減圧して 1 時間保持した後、He / SiF₄ = 99 / 1 (体積比) の混合ガスを導入しながら、この雰囲気にて室温常圧下 5 時間保持しフッ素ドープを行った (工程 (b)) 。その後 SiF₄ の供給を遮断し He 100 % 雰囲気下で 10 時間保持した後、He 100 % 雰囲気下 40
1450 まで昇温し、この温度で 10 時間保持し透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得た (工程 (c)) 。

【0089】

得られたフッ素を含有した透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の 1750 に加熱して自重変形を行わせ、250 mm × 250 mm × 120 mm のブロック形状に成形した後、厚み 30 mm のブロックにスライスした。得られた 250 mm × 250 mm × 30 mm のブロックを水素 100 % 、 10 気圧、 500 の雰囲気下で 250 時間保持し、水素ドープ処理を行い、合成石英ガラスを得た (工程 (d)) 。
50

【0090】

(例2)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず300に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持した後、He/SiF₄=99/1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて300常圧下5時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0091】

(例3)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず500に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99/1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて500常圧下5時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0092】

(例4)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず700に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99/1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて700常圧下5時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0093】

(例5)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず1200に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99/1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて1200常圧下5時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0094】

(例6)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず300に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99.9/0.1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて300常圧で1時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0095】

(例7)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず300に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99.9/0.1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて300、300 Torrで1時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0096】

(例8)

例1における工程(b)において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、まず300に昇温し、10 Torrまで減圧して1時間保持し、He/SiF₄=99.9/0.1(体積比)の混合ガスを導入し、この雰囲気にて300、100 Torrで1時間保持しフッ素ドープを行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0097】

(例9)

例1における工程(d)において、水素100%、1気圧、温度500の雰囲気下で250時間保持し、水素ドープ処理を行った。これ以外は例1と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0098】

10

20

30

40

50

(例 1 0)

例 1 における工程 (d) において、水素 / ヘリウム = 10 / 90 (体積比) の混合ガス 1 気圧、温度 500 の雰囲気下で 250 時間保持し、水素ドープ処理を行った。これ以外は例 1 と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0099】

(例 1 1)

例 1 における工程 (d) において、水素 100%、10 気圧、温度 700 の雰囲気下で 250 時間保持し、水素ドープ処理を行った。これ以外は例 1 と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0100】

(例 1 2)

例 1 における工程 (d) において、水素 100%、10 気圧、温度 900 の雰囲気下で 250 時間保持し、水素ドープ処理を行った。これ以外は例 1 と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0101】

(例 1 3)

例 1 において工程 (b) を実施せず、He 100% 雰囲気下で 1450 まで昇温し、この温度で 10 時間保持し透明ガラス化した。これ以外は例 1 と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0102】

(例 1 4)

例 1 における工程 (b) の後、SiF₄の供給を遮断し、1 Torr まで減圧して、この状態で 1 時間保持した(工程 (e))。次いで、He 100% を導入し常圧まで戻した後、再度 1 Torr まで減圧して実質的にフッ素を含まない雰囲気とした。該雰囲気下にて 1450 まで昇温し、1450 で 10 時間保持し、透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得た(工程 (c))。これ以降は例 1 と同様に処理し、合成石英ガラスを作製した。

【0103】

(例 1 5)

例 1 における工程 (b) の後、SiF₄の供給を遮断し、He 100% 雰囲気下で 10 時間保持し、さらに He / SiF₄ = 99.95 / 0.05 (体積比) の混合ガス雰囲気にて 10 時間保持し、続いて 1450 まで昇温し、1450 で 10 時間保持し、透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得た(工程 (c))。これ以降は例 1 と同様に処理し、合成石英ガラスを作製した。

【0104】

(例 1 6)

例 1 における工程 (b) の後、SiF₄の供給を遮断し、He 100% 雰囲気下で 10 時間保持し、さらに He / SiF₄ = 99.8 / 0.2 (体積比) の混合ガス雰囲気にて 10 時間保持し、続いて 1450 まで昇温し、1450 で 10 時間保持し、透明ガラス化し、フッ素を含有した透明石英ガラス体を得た(工程 (c))。これ以降は例 1 と同様に処理し、合成石英ガラスを作製した。

【0105】

これらの例 1 ~ 16 で得られた合成石英ガラスを評価した。各評価の結果を表 1 に示す。ND は検出限界以下であることを示す。なお例 1 ~ 3、例 6 ~ 7、例 9 ~ 10 および例 14 ~ 15 は実施例、例 4 ~ 5、例 8、例 11 ~ 13 および例 16 は比較例に相当する。

【0106】

10

20

30

40

表 1

例	評価1	評価2	評価3	評価4	評価5	評価6	評価7	評価8
	フッ素濃度 (ppm)	水素濃度 [分子/ cm^3] (ppm)	OH 濃度 (ppm) $\equiv S_{\text{i}} - H$ 濃度 $(_{2250}/ _{800})$ [$-$]	吸収係数 [cm^{-1}] Δk_{214} [cm^{-1}]	163nm 吸収の有無	Δk_{214} [cm^{-1}]	蛍光強度比 $[S_{650}/S_{248}]$ [$-$]	
1 816	2. 9×10^{18}	5. 1	<1×10 ⁻⁴	7. 2×10^{-4}	無し	8. 0×10^{-3}	3. 1×10^{-5}	
2 983	3. 0×10^{18}	3. 8	<1×10 ⁻¹	7. 4×10^{-4}	無し	8. 1×10^{-3}	2. 0×10^{-5}	
3 1161	3. 0×10^{18}	3. 2	<1×10 ⁻⁴	7. 6×10^{-4}	無し	9. 0×10^{-3}	2. 1×10^{-5}	
4 2219	2. 9×10^{18}	1. 9	<1×10 ⁻⁴	2. 3×10^{-3}	有り	6. 2×10^{-1}	2. 5×10^{-5}	
5 10412	2. 9×10^{18}	ND	<1×10 ⁻⁴	4. 7×10^{-2}	有り	1. 5×10^0	1. 5×10^{-5}	
6 325	2. 8×10^{18}	1.2	<1×10 ⁻⁴	7. 4×10^{-4}	無し	8. 0×10^{-3}	6. 2×10^{-5}	
7 150	3. 0×10^{18}	4.0	<1×10 ⁻⁴	7. 5×10^{-4}	無し	8. 1×10^{-3}	1. 3×10^{-4}	
8 50	3. 0×10^{18}	110	<1×10 ⁻⁴	7. 4×10^{-4}	無し	8. 2×10^{-3}	2. 5×10^{-4}	
9 816	2. 8×10^{17}	5. 2	<1×10 ⁻⁴	7. 3×10^{-4}	無し	1. 6×10^{-2}	3. 5×10^{-5}	
10 816	2. 5×10^{16}	5. 3	<1×10 ⁻⁴	7. 4×10^{-4}	無し	3. 2×10^{-2}	3. 3×10^{-5}	
11 816	1. 8×10^{18}	5. 0	$6. 8 \times 10^{-3}$	7. 2×10^{-4}	無し	2. $.7 \times 10^{-1}$	3. 3×10^{-5}	
12 816	1. 3×10^{18}	5. 1	$1. 0 \times 10^{-2}$	7. 3×10^{-4}	無し	3. 2×10^{-1}	3. 4×10^{-5}	
13 0	2. 9×10^{18}	400	<1×10 ⁻⁴	7. 3×10^{-4}	無し	9. 0×10^{-3}	9. 8×10^{-4}	
14 816	3. 0×10^{18}	5. 6	<1×10 ⁻⁴	7. 3×10^{-4}	無し	7. 8×10^{-3}	2. 7×10^{-5}	
15 816	2. 9×10^{18}	4. 3	<1×10 ⁻⁴	7. 3×10^{-4}	無し	7. 8×10^{-3}	3. 0×10^{-5}	
16 913	2. 9×10^{18}	2. 1	<1×10 ⁻⁴	$2. 5 \times 10^{-3}$	有り	6. 5×10^{-1}	2. 7×10^{-5}	

例 17 ~ 例 34 は O H 基濃度、塩素濃度およびフッ素濃度の合成石英ガラスの特性への影響を調べた実験例である。

(例 17 ~ 31)

公知のストート法により、 SiCl_4 または $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ を 1200 ~ 1500 の酸水素火炎中で加水分解させて形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて直径 50 0 mm、長さ 600 mm の多孔質石英ガラス体を製造した。多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、圧力 10 Torr 以下の減圧下で、表 2 に示す割合の SiF_4 を含んだヘリウムガスを導入し、この雰囲気下にて常圧・室温で表 2 に示す時間保持することにより、多孔質石英ガラス体中の脱水を行うと同時にフッ素をドープした。続いて圧力 10 Torr 以下の減圧に保持した状態で 1450 まで昇温し、この温度にて 10 時間保持し透明石英ガラス体（直径 200 mm、長さ 450 mm）を製造した。さらに得られた透明石英ガラス体を直径 200 mm、厚さ 10 mm に切断し、表 2 に示す割合の水素含有雰囲気下、表 2 に示す圧力で 500 にて 30 時間保持した。上記の製法において、石英ガラス中の O H 基濃度およびフッ素濃度の制御は、多孔質石英ガラスを製造する際の原料ガスに対する酸素および水素ガスの流量比、またはフッ素化合物を含んだ雰囲気下に多孔質石英ガラス体を保持する際のフッ素化合物の濃度および保持時間を調整することにより実施した。また石英ガラス中の水素分子濃度は、水素雰囲気下に保持する時の雰囲気中の水素濃度および全圧を調整することにより制御した。なお製造条件（ガラス形成原料、酸素および水素ガスの流量比、フッ素化合物濃度と圧力、水素濃度と圧力）の詳細を表 2 に示した。

【 0108 】

10

20

【表2】

表 2

例	製法	ガラス 形成原料	(ガラス形成原料を基準にし たときの O_2/H_2 体積比率)	フッ素ドープ条件 (フッ素濃度・時間)		水素ドープ条件 (水素濃度・圧力)
				SiF ₄ /He=1/99vol%	10hr	
17	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	10hr	He = 100vol% 10atm
18	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 10atm
19	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	2hr	He = 100vol% 10atm
20	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	1hr	He = 100vol% 10atm
21	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	30min	He = 100vol% 10atm
22	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	5min	He = 100vol% 10atm
23	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	處理なし		He = 100vol% 10atm
24	スト法	Si(CH ₃ O) ₄	0 / 0	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 10atm
25	スト法	SiCl ₄	1 1 / 3 0	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 10atm
26	スト法	SiCl ₄	1 3 / 2 7	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 10atm
27	スト法	SiCl ₄	1 6 / 2 2	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 10atm
28	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /SiCl ₄ /He =1/0.01/98.99vol%	1hr	He = 100vol% 10atm
29	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /SiCl ₄ /He =1/0.2/99.98vol%	1hr	He = 100vol% 10atm
30	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He = 100vol% 5atm
31	スト法	SiCl ₄	1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol%	3hr	He/He=10/90vol% 1atm

【0109】
(例32~34)

公知の直接法により、ガラス形成原料として SiCl_4 を用い、 SiF_4 を表3に示す割合の原料ガスに対する酸素および水素ガスの流量で、1800～2000の酸水素火炎中で加水分解・酸化させ、基材上に直接透明石英ガラス体を製造した。この製法において、得られた石英ガラス中のフッ素濃度の制御は、 SiCl_4 と SiF_4 との混合比を調整することにより行い、またOH基濃度および水素濃度は酸素と水素の流量比を調整することにより行った。なお、製造条件(SiF_4 、酸素および水素ガスの流量比)の詳細を表3に示した。

【0110】

【表3】

表 3

例	製法	ガラス 形成原料	火炎加水分解条件 (ガラス形成原料を基準にした $\text{SiF}_4 / \text{O}_2 / \text{H}_2$ 体積比率)
32	直接法	SiCl_4	0.8 / 140 / 200
33	直接法	SiCl_4	0.8 / 80 / 800
34	直接法	SiCl_4	0.0 / 150 / 200

10

20

【0111】

例17～34により製造された合成石英ガラス中のOH基濃度、塩素濃度、フッ素濃度、水素分子濃度を表4に示す。なお各濃度は前記の方法により求め、NDは検出限界以下を示す。

【0112】

【表4】

表 4

例	O H基濃度 (p p m)	塩素濃度 (p p m)	フッ素濃度 (p p m)	水素分子濃度 [分子 / cm ³]
17	5.5	7.2	913	1.8×10^{18}
18	21	7.0	873	1.8×10^{18}
19	46	6.9	864	1.9×10^{18}
20	73	6.8	835	1.8×10^{18}
21	118	7.0	639	1.9×10^{18}
22	230	7.1	369	1.8×10^{18}
23	39	7.2	ND	1.8×10^{18}
24	21	ND	866	1.8×10^{18}
25	20	6.8	114	1.8×10^{18}
26	22	6.7	220	1.8×10^{18}
27	21	6.9	1860	1.8×10^{18}
28	21	61	873	1.8×10^{18}
29	19	134	462	1.9×10^{18}
30	21	7.0	854	5.4×10^{17}
31	20	7.1	829	1.8×10^{18}
32	950	72	1271	3.1×10^{18}
33	45	73	1293	3.1×10^{18}
34	930	68	ND	3.1×10^{18}

【0113】

30

次に、例17～34により製造された合成石英ガラスについて、それぞれ散乱ピーク強度比(I_1 / I_0 、 I_2 / I_0)、 k_{214} 、 L_{650} / S_{248} 、波長157 nmにおける内部透過率、合成石英ガラス中の不純物濃度を測定して評価した。

評価結果を表5に示す。例17～34の内、例20、21、22、32および34はOH基濃度が高いため、例29は塩素濃度が高いため、また例23および34はフッ素を含有しないため、他のものより特性が劣っている。

【0114】

10

20

【表5】

例	評価1		評価2		評価3		評価4		評価5	
	I_1 / I_0	I_2 / I_0	Δk_{214} [cm ⁻¹]	L_{650} / S_{248} [-]	157nmにおける 透過率 (%/cm)	不純物濃度 (ppb)	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
17	0.560	0.123	6.03 × 10 ⁻³	1.8 × 10 ⁻⁵	78.1	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
18	0.560	0.123	6.05 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻⁵	54.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
19	0.560	0.123	6.13 × 10 ⁻³	5.1 × 10 ⁻⁵	35.6	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
20	0.559	0.123	6.03 × 10 ⁻³	6.7 × 10 ⁻⁵	24.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
21	0.562	0.124	6.05 × 10 ⁻³	8.4 × 10 ⁻⁵	14.2	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
22	0.564	0.125	6.07 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻⁴	4.7	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
23	0.589	0.138	1.56 × 10 ⁻²	3.6 × 10 ⁻⁵	39.7	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
24	0.561	0.123	5.98 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻⁵	54.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
25	0.568	0.129	8.84 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻⁵	55.5	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
26	0.566	0.128	8.16 × 10 ⁻³	3.7 × 10 ⁻⁵	53.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
27	0.543	0.115	5.48 × 10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻⁵	54.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
28	0.560	0.123	9.38 × 10 ⁻³	3.7 × 10 ⁻⁵	54.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
29	0.570	0.128	4.03 × 10 ⁻¹	3.6 × 10 ⁻⁵	56.6	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
30	0.561	0.124	7.56 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻⁵	54.4	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
31	0.562	0.124	2.43 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻⁴	55.5	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
32	0.516	0.101	1.51 × 10 ⁻²	2.6 × 10 ⁻⁴	<0.1	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
33	0.515	0.103	1.45 × 10 ⁻²	3.6 × 10 ⁻⁵	36.1	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND
34	0.552	0.119	1.61 × 10 ⁻²	2.5 × 10 ⁻⁴	<0.1	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND	すべてND

【0115】

例35～47は、 I_1 / I_0 、 I_2 / I_0 の合成石英ガラスの特性への影響を調べた実験例である。

(例35～例47)

公知のストート法により、 $SiCl_4$ を酸水素火炎中で加水分解させ、形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて500mm × 長さ600mmの多孔質石英ガラス体を作製

した（工程（a））。多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、10 Torr 以下の減圧状態から室温下で、フッ素化合物を含んだヘリウムガスを常圧になるまで導入した。この雰囲気下にて常圧・室温で数時間保持することにより、多孔質石英ガラス中の脱水を行うと同時にフッ素をドープした（工程（b））。続いて圧力10 Torr 以下の減圧に保持した状態で1450℃まで昇温し、この温度にて10時間保持し透明石英ガラス体（200mm × 長さ450mm）を作製した。

【0116】

さらに、得られた透明石英ガラス体を200mm × 厚さ10mmに切断し、水素含有雰囲気下、表6に示す条件で500℃にて30時間保持して石英ガラス中に水素ドープを行って、表7に示す例35～47の合成石英ガラスを得た（工程（c））。

10

上記の製法において、石英ガラス中のOH基濃度およびフッ素濃度の制御は、工程（a）における原料ガスに対する酸素および水素ガスの流量比、工程（b）におけるフッ素化合物の濃度および処理時間を調整することにより実施した。また石英ガラス中の水素分子濃度は、工程（c）における水素処理時の雰囲気中の水素濃度および全圧を調整することにより制御した。なお、各例の工程（a）、工程（b）および工程（c）における処理条件の詳細を表6に示した。

【0117】

【表6】

工 程 (a) 合 成 条 件 (ガラス形成原料を基準にし たときのO ₂ / H ₂ 体積比率)	工 程 (b) フ ッ 素 处 理 条 件 (雰囲気・処理時間)	水 素 处 理 条 件 (雰囲気・圧力)	工 程 (d)
例35 1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1/99vol% · 5 min	H ₂ =100vol% · 10atm	
例36 1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1/99vol% · 10 min	H ₂ =100vol% · 10atm	
例37 1 3 / 2 7	SiF ₄ /He=1/99vol% · 30 min	H ₂ =100vol% · 10atm	
例38 1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1/99vol% · 30 min	H ₂ =100vol% · 10atm	
例39 1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ =100vol% · 10atm	
例40 1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ =100vol% · 10atm	
例41 1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ =100vol% · 10atm	
例42 1 6 / 2 2	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ =100vol% · 10atm	
例43 1 5 / 2 0	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ =100vol% · 1 atm	
例44 1 5 / 2 5	SiF ₄ /He=1/99vol% · 3 hr	H ₂ /He=15/85vol% · 1 atm	
例45 1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=0.5/99.5vol% · 5 min	H ₂ =100vol% · 10atm	
例46 1 5 / 2 5	処 理 無 し	H ₂ =100vol% · 10atm	
例47 1 3 / 2 5	処 理 無 し	H ₂ =100vol% · 10atm	

【0 1 1 8】

次に、例35～47の合成石英ガラスから調製された試料について、OH基濃度、フッ素濃度および水素分子濃度を、下記の方法にしたがって測定した。また、散乱ピーク強度比(I₁ / I₀、I₂ / I₀)、k₂₁₄、L₆₅₀ / S₂₄₈、波長157 nmにおける内部透過率を測定して評価した。評価結果を表7に示す。例35～47の内、例45～47はI₁ / I₀、I₂ / I₀が高いため、他のものより特性が劣っている。

【0119】

【表7】

表 7

フッ素濃度(ppm)	水素濃度 [分子/cm ³]	OH基濃度 (ppm)	評価2		Δk_{214} [cm ⁻¹]	$\Delta k_{214} \times 10^{-3}$	評価3 内部透過程率 (%/cm)
			$ _1 / _0$	$ _2 / _0$			
例35	130×10^{18}	241	0.584	0.136	9.10×10^{-3}	4.3	157nm
例36	1.8×10^{18}	135	0.580	0.134	8.03×10^{-3}	11.9	
例37	1.8×10^{18}	38	0.580	0.134	8.35×10^{-3}	40.4	
例38	410×10^{18}	43	0.572	0.131	6.40×10^{-3}	37.3	
例39	815×10^{18}	13.8	0.561	0.127	6.15×10^{-3}	63.3	
例40	1.8×10^{18}	6.8	0.557	0.125	5.98×10^{-3}	75.3	
例41	1.8×10^{18}	3.2	0.555	0.125	5.52×10^{-3}	84.3	
例42	1.8×10^{18}	1.2	0.535	0.116	5.37×10^{-3}	91.5	
例43	1.7×10^{17}	6.7	0.557	0.125	1.12×10^{-2}	75.5	
例44	1.7×10^{16}	5.6	0.557	0.125	2.29×10^{-2}	77.9	
例45	1.8×10^{18}	213	0.588	0.137	1.28×10^{-2}	5.5	
例46	0×10^{18}	198	0.590	0.138	1.62×10^{-2}	6.3	
例47	0×10^{18}	33	0.591	0.140	1.68×10^{-2}	43.9	

【0120】

例48～65は、OH基濃度、還元性欠陥の濃度の合成石英ガラスの特性への影響を調べた実験例である。

(例48～60)

ストーク法により、 $SiCl_4$ を酸水素火炎中で加水分解させて、形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて400mm ×長さ600mmの多孔質石英ガラス体を作製した。多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、室温で10Torr以下の減

圧状態に保持した後、 SiF_4 を含んだヘリウムガスを常圧になるまで導入した。この雰囲気下にて常圧・室温で数時間保持することにより、多孔質石英ガラス体中の脱水を行った。続いて、実質的にフッ素を含まない雰囲気下にて圧力 10 Torr 以下の減圧に保持した状態で 1450¹⁰まで昇温し、この温度にて 10 時間保持し合成石英ガラス (200 mm × 長さ 450 mm) を作製した。

【0121】

さらに、得られた合成石英ガラスを、200 mm × 厚さ 10 mm に切断し、水素含有雰囲気下、表 8 に示す条件に 30 時間保持して合成石英ガラス中に水素ドープを行った。

【0122】

上記の製造工程において、多孔質石英ガラス体を製造する際の酸水素炎の酸素および水素ガスの体積比、ならびにフッ素化合物を含んだ雰囲気で多孔質ガラス体を保持する際のフッ素化合物の濃度、処理時間、および処理温度を調整することにより、得られる合成石英ガラス中の OH 基濃度および還元型欠陥濃度を制御した。また、合成石英ガラス中の水素分子濃度は、水素ドープを行う際の処理温度、雰囲気中の水素濃度および全圧を調整することにより制御した。なお、各例の製造工程における処理条件の詳細を表 8 に示した。

【0123】

【表 8】

	(O ₂ / H ₂ 体積比率)	フッ素処理条件 (雰囲気・処理温度・処理時間)	水素処理条件 (処理温度・雰囲気・圧力)	
			500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例48	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 10hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例49	1.6 / 2.2	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 10hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例50	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 300°C • 5 hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例51	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 550°C • 5 hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例52	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 700°C • 5 hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例53	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 900°C • 5 hr	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例54	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 5 hr	700°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例55	1.4 / 2.6	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 30min	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例56	1.4 / 2.6	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 10min	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例57	1.5 / 2.5	処理無し	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm	500°C • H ₂ =100vol% • 10atm
例58	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 5 hr	500°C • H ₂ =100vol% • 1 atm	500°C • H ₂ =100vol% • 1 atm
例59	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 5 hr	500°C • H ₂ /He=15/85vol% • 1 atm	500°C • H ₂ /He=15/85vol% • 1 atm
例60	1.5 / 2.5	SiF ₄ /He=1/99vol% • 25°C • 10hr	処理なし	処理なし

【0 1 2 4】

(例 6 1 ~ 6 5)

ストーク法により、SiCl₄を酸水素火炎中で加水分解させて、形成されたSiO₂微粒子を基材上に堆積させて400mm ×長さ600mmの多孔質石英ガラス体を作製した。多孔質石英ガラス体を、雰囲気制御可能な電気炉に設置し、1 Torr以下の減圧下で

昇温し、1200にて所定時間保持し、続いて1450まで昇温し、この温度にて10時間保持し合成石英ガラス(200mm×長さ450mm)を作製した。

得られた合成石英ガラスを200mm×厚さ10mmに切断し、水素含有雰囲気下、表9に示す条件にて30時間保持して合成石英ガラス中に水素ドープを行った。

【0125】

上記の製造工程において、1200での保持時間を調整することにより、合成石英ガラス中のOH基濃度および還元型欠陥の濃度を制御した。また、合成石英ガラス中の水素分子濃度は、水素ドープを行う際の処理温度、雰囲気中の水素濃度および全圧を調整することにより制御した。なお各例の製造工程における処理条件の詳細を表9に示した。

【0126】

【表9】

表 9

	ガラス化条件 (1200°Cにおける保持時間)	水素処理条件 (処理温度・雰囲気・圧力)
例61	10hr	500°C・H ₂ =100vol%・10atm
例62	20hr	500°C・H ₂ =100vol%・10atm
例63	40hr	500°C・H ₂ =100vol%・10atm
例64	無し	500°C・H ₂ =100vol%・10atm
例65	20hr	処理なし

【0127】

例48～65で得られた合成石英ガラスのOH基濃度、水素分子濃度、163nm内部透過率および還元型欠陥の有無を、前記の方法にしたがって求めた。また、172nmの内部透過率、157nmの内部透過率、および耐紫外線性の指標としてT₁₆₃を測定し、それぞれ波長175nm以下の真空紫外透過性、波長160nm以下の真空紫外線透過性、および耐紫外線性を評価した。各評価結果を表10および表11に示す。例48～65の内、例52～54は還元性欠陥があるため、例55～58および例64はOH基濃度が比較的高いため、他のものより内部透過率が低い。

【0128】

10

20

30

【表10】

表 10

	OH基濃度 (ppm)	水素分子濃度 [分子/cm ³]	163nm内部透過率 (%/cm)	還元型欠陥 の有無
例48	4.6	1.8×10^{18}	93.7	無し
例49	2.7	1.8×10^{18}	96.0	無し
例50	5.8	1.8×10^{18}	92.3	無し
例51	5.6	1.8×10^{18}	92.5	無し
例52	4.1	1.8×10^{18}	66.5	有り
例53	3.8	1.8×10^{18}	15.5	有り
例54	5.8	1.4×10^{18}	84.8	有り
例55	13.7	1.8×10^{18}	84.8	無し
例56	23.1	1.8×10^{18}	77.4	無し
例57	143	1.8×10^{18}	29.8	無し
例58	6.6	1.7×10^{17}	91.6	無し
例59	6.5	2.1×10^{16}	91.7	無し
例60	4.5	5×10^{16} 未満	93.7	無し
例61	7.4	1.8×10^{18}	90.7	無し
例62	4.3	1.8×10^{18}	94.1	無し
例63	2.8	1.8×10^{18}	95.8	無し
例64	53	1.8×10^{18}	59.4	無し
例65	4.2	5×10^{16} 未満	94.1	無し

【0129】

例66～81は、フッ素濃度、OH基濃度、仮想温度および還元性欠陥の有無の合成石英ガラスの特性への影響を調べた実験例である。

10

20

30

40

【表11】

表 11

	評価1	評価2	評価3
	172nm内部透過率 (%/cm)	157nm内部透過率 (%/cm)	ΔT_{163} (%/cm)
例48	93.7	80.5	ND
例49	95.8	86.0	ND
例50	92.6	77.6	ND
例51	92.8	78.1	ND
例52	77.8	73.2	0.35
例53	48.9	20.5	0.63
例54	90.4	71.3	0.10
例55	86.1	63.6	ND
例56	80.0	52.5	ND
例57	40.5	10.9	ND
例58	91.8	75.9	0.01
例59	91.9	76.1	0.05
例60	93.8	80.8	0.05
例61	91.1	74.2	ND
例62	94.1	81.3	ND
例63	95.7	85.7	ND
例64	65.6	32.2	ND
例65	94.2	81.6	0.06

【0130】

(例66~81)

ガラス形成材料として $SiCl_4$ を用い、公知のストート法により $SiCl_4$ を 1200 ~ 1500 の酸水素火炎中で加水分解させて形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて 300mm × 長さ 800mm の多孔質石英ガラス体を作製した。酸水素火炎の条件は表12の工程(a)に示した。表12の工程(a)は、ガラス形成原料である $SiCl_4$ に対する酸素と水素の体積比率を示している。

多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、表12の工程(b)に示した雰囲気、処理温度、処理時間にて多孔質石英ガラス体中の脱水(OH基低減)を行なうと同時にフッ素をドープした。なお、表12の工程(b)において、雰囲気は体積%で示している。続いて 10 Torr 以下の減圧に保持した状態で 1450 まで昇温し、この温

10

20

30

40

50

度にて 10 時間保持し透明石英ガラス体 (105 mm × 長さ 650 mm) を作製した。

さらに得られた透明石英ガラス体をカーボン製発熱体を有する電気炉内で、窒素ガス 100 %、常圧下で、軟化点以上の 1750 に加熱して成長軸方向に自重変形を行なわせ円柱状のブロックに成形した。引き続き電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を表 12 の工程 (d) に記載した処理温度、処理時間で処理した後、表 12 の工程 (d) に記載した降温プロファイルで室温まで降温させ仮想温度を制御した。

【0131】

上記製造工程において、多孔質石英ガラス体を製造する際の原料ガスに対する酸素および水素のガスの流量比、またはフッ素化合物を含んだ雰囲気下で多孔質石英ガラス体を保持する際の雰囲気ガス組成、温度を調整することにより、得られる合成石英ガラス中の OH 基濃度およびフッ素濃度を制御した。また仮想温度は、成形した円柱状ブロックを高温保持する際の温度および降温プロファイルを調整することにより、制御した。

各例で得られた合成石英ガラスのフッ素濃度、OH 基濃度、仮想温度、還元型欠陥の有無を測定して表 13 に示した。

また、波長 200 nm 以下の真空紫外域の透過率の指標として波長 157 nm の内部透過率を測定した。評価結果を表 14 に示す。

なお表 12 から 14 を通じて、例 67 ~ 例 81 の内、例 66 および例 73 は OH 基濃度が高いいため、例 73 はフッ素濃度が低いため、例 74 は仮想温度が高いいため、また、例 81 は還元性欠陥があるため、他のものより特性が劣っている。

【0132】

【表 1 2】

合成条件 (ガラス形成原料を 基準にしたときの酸 素／水素体積比率)	工程 (a)		工程 (b)		工程 (d)	
	(雰囲気・処理温度・処理時間)				アニール条件 (処理温度・処理時間・降温プロファイル)	
例 6 6	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=0.5vol%/99vol%, 室温, 3hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 6 7	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 室温, 15hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 6 8	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 室温, 20hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 6 9	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 0	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 500°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 1	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 2	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 3	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 4	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温	無し		
例 7 5	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	1050°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 6	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=1vol%/99vol%, 300°C, 10hr	900°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 7	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=5vol%/95vol%, 500°C, 10hr	850°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 8	1 5 / 2 5	SiF ₄ /O ₂ /He=5vol%/20vol%/75vol%, 700°C, 10hr	850°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 7 9	1 5 / 2 5	SiF ₄ /O ₂ /He=5vol%/50vol%/45vol%, 900°C, 10hr	800°C × 200hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			
例 8 0	1 5 / 2 5	SiF ₄ /O ₂ /He=10vol%/80vol%/10vol%, 900°C, 10hr	700°C × 200hr			
例 8 1	1 4 / 2 6	SiF ₄ /He=5vol%/95vol%, 700°C, 10hr	1000°C × 100hr, 700°Cまで 5°C/hr で降温			

【0 1 3 3】

【表13】

表 13

	OH基濃度 (ppm)	フッ素濃度 (ppm)	仮想温度 (°C)	還元型欠陥の有無
例66	17.1	150	990	無し
例67	8.8	160	990	無し
例68	6.4	190	990	無し
例69	4.7	200	985	無し
例70	3.6	200	985	無し
例71	1.2	200	985	無し
例72	2.5	230	980	無し
例73	13.4	50	1010	無し
例74	9.8	135	1140	無し
例75	2.4	230	1040	無し
例76	2.1	230	930	無し
例77	1.2	460	860	無し
例78	1.1	820	830	無し
例79	1.1	1520	780	無し
例80	1.1	2830	720	無し
例81	1.2	790	990	有り

【0134】

【表14】

表 14

	157nm内部透過率 (%/cm)
例66	59.1
例67	73.9
例68	78.6
例69	82.6
例70	85.6
例71	94.0
例72	89.0
例73	64.3
例74	69.5
例75	86.7
例76	92.1
例77	95.7
例78	96.1
例79	96.6
例80	96.8
例81	63.3

10

20

30

【0135】

(例82～例86)

公知の直接法により、 SiCl_4 および SiF_4 を1800～2000の酸水素火炎中で加水分解および酸化させ、基材上に250mmの透明石英ガラスを直接合成した。透明石英ガラスを200mmの棒状体に延伸した後、横型帯域融解法(FZ法)により混練し均質化させた。次に、電気炉内にセットして1250にて一定時間保持し、800まで1/hの冷却速度で徐冷を行い、その後放冷して合成石英ガラスを得た。

上記の製造工程において、 SiCl_4 と SiF_4 との混合比を調整することによりフッ素濃度およびその分布を制御し、また、酸素と水素との流量比を調整することによりOH基濃度およびその分布と、水素分子濃度とを制御し、表15および16の例82～86に示す合成石英ガラスを得た。

【0136】

(例87～例94)

公知のストート法により、 SiCl_4 を1200～1500の酸水素火炎中で加水分解させて形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて300mm×長さ800mmの多孔質石英ガラス体を作製した。多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、圧力10Torr以下の減圧下で、フッ素化合物を1体積%含んだヘリウムガスを導入した。この雰囲気下にて常圧・室温で数時間保持することにより、多孔質石英ガラス中の脱水を行うと同時にフッ素をドープした。続いて圧力10Torr以下の減圧に保持した状態で1450まで昇温し、この温度にて10時間保持し透明石英ガラス体(105mm×長さ650mm)を作製した。

【0137】

さらに、得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750に加熱して成長軸方向に自重変形を行わせ円柱状のブロックに成形した

40

50

。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を 1250 まで降温させ、以後 1 / hr の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 800 になったところで給電を停止した。得られた石英ブロックを厚さ 30 mm に切断し、水素含有雰囲気下、 500 にて 240 時間保持して石英ガラス中に水素ドープを行って、表 16 ~ 19 の例 87 ~ 94 の合成石英ガラスを得た。

【 0138 】

上記の製造工程において、多孔質石英ガラス体を製造する際の原料ガスに対する酸素および水素ガスの流量比、またはフッ素化合物を含んだ雰囲気下で多孔質石英ガラス体を保持する際のフッ素化合物の濃度および保持時間を調整することにより、得られる合成石英ガラス中の OH 基濃度およびフッ素濃度を制御した。また、合成石英ガラス中の OH 基濃度およびフッ素濃度の変動幅の制御は、成形時のサイズを調整することにより実施した。さらに合成石英ガラス中の水素分子濃度は、水素含有雰囲気において熱処理する際の条件を調整することにより制御した。

【 0139 】

例 82 ~ 94 で得られた合成石英ガラスのフッ素濃度およびその変動幅、OH 基濃度およびその変動幅、塩素濃度ならびに水素分子濃度を測定した。

【 0140 】

次に、例 82 ~ 94 の合成石英ガラスから調製された試料について、屈折率分布、 L_{650} / S_{248} 、157 nm における内部透過率を測定し、評価した。

各評価の結果を表 15 ~ 表 21 に示す。なお例 82 ~ 84 および例 87 ~ 91 および例 94 は、本発明の実施例に相当し、その他は比較例に相当する。

【 0141 】

【表 15】

表 15

	製法	F 濃度 (ppm)	OH 基濃度 (ppm)	塩素濃度 (ppm)	屈折率変動幅
例 82	直接法	最大 = 900 最小 = 885 変動幅 = 15	最大 = 950 最小 = 935 変動幅 = 15	最大 = 23 最小 = 14 変動幅 = 9	6.6 ppm
例 83	直接法	最大 = 895 最小 = 890 変動幅 = 5	最大 = 945 最小 = 940 変動幅 = 5	最大 = 23 最小 = 18 変動幅 = 5	2.0 ppm
例 84	直接法	最大 = 893 最小 = 891 変動幅 = 2	最大 = 943 最小 = 941 変動幅 = 2	最大 = 23 最小 = 20 変動幅 = 3	0.7 ppm

【0 1 4 2】

【表 16】

表16

	製法	F濃度(ppm)	OH基濃度(ppm)	塩素濃度(ppm)	屈折率変動幅
例 85	直接法	最大 = 940 最小 = 910 変動幅 = 30	最大 = 960 最小 = 930 変動幅 = 30	最大 = 21 最小 = 14 変動幅 = 7	14.3 ppm
例 86	直接法	最大 = 936 最小 = 914 変動幅 = 22	最大 = 956 最小 = 934 変動幅 = 22	最大 = 68 最小 = 53 変動幅 = 15	9.5 ppm
例 87	スート法	最大 = 606 最小 = 583 変動幅 = 23	最大 = 40 最小 = 18 変動幅 = 22	最大 = 10 最小 = 7 変動幅 = 3	6.7 ppm

【0 1 4 3】

【表17】

表17

	製法	F濃度(ppm)	OH基濃度(ppm)	塩素濃度(ppm)	屈折率変動幅
例 88	スート法	最大 = 598 最小 = 596 変動幅 = 2	最大 = 28 最小 = 26 変動幅 = 2	最大 = 8 最小 = 8 変動幅 = 0	0.6 ppm
例 89	スート法	最大 = 617 最小 = 615 変動幅 = 2	最大 = 24 最小 = 23 変動幅 = 1	最大 = 8 最小 = 8 変動幅 = 0	0.7 ppm
例 90	スート法	最大 = 639 最小 = 637 変動幅 = 2	最大 = 10.5 最小 = 10.1 変動幅 = 0.4	最大 = 8 最小 = 8 変動幅 = 0	0.8 ppm

【0 1 4 4】

【表18】

表18

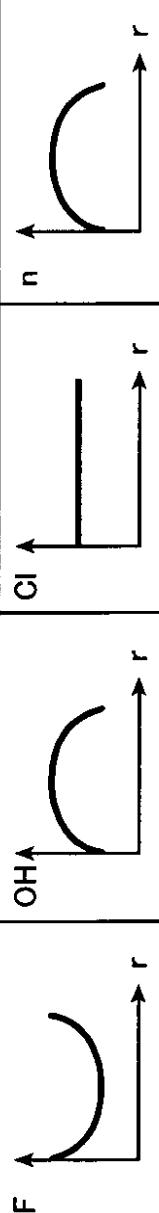
	製法	F濃度(ppm)	OH基濃度(ppm)	塩素濃度(ppm)	屈折率変動幅
例 91	スート法	最大 = 715 最小 = 713 変動幅 = 2	最大 = 5.6 最小 = 5.5 変動幅 = 0.1	最大 = 8 最小 = 8 変動幅 = 0	0.8 ppm
例 92	スート法	最大 = 557 最小 = 515 変動幅 = 42	最大 = 75 最小 = 20 変動幅 = 55	最大 = 10 最小 = 6 変動幅 = 4	10.9 ppm
例 93	スート法	最大 = 634 最小 = 592 変動幅 = 42	最大 = 59 最小 = 31 変動幅 = 28	最大 = 10 最小 = 6 変動幅 = 4	13.6 ppm

【0 1 4 5】

【表 19】

表19

製法		F濃度(ppm)	OH基濃度(ppm)	塩素濃度(ppm)	屈折率変動幅
例 94	スート法	最大 = 730 最小 = 728 変動幅 = 2	最大 = 3.7 最小 = 3.6 変動幅 = 0.1	最大 = 8 最小 = 8 変動幅 = 0	0.8 ppm



【0 1 4 6】

10

20

30

40

【表20】

	水素分子濃度 [分子/cm ³]	$\Delta K_{214} [\text{cm}^{-1}]$		$L_{650}/S_{248} [-]$
		最大	最小	
例 82	3.1×10^{18}	8.8×10^{-3}	8.6×10^{-3}	36.3×10^{-5}
例 83	3.1×10^{18}	9.1×10^{-3}	8.8×10^{-3}	36.2×10^{-5}
例 84	3.1×10^{18}	9.1×10^{-3}	8.7×10^{-3}	36.2×10^{-5}
例 85	3.1×10^{18}	8.8×10^{-3}	8.4×10^{-3}	36.5×10^{-5}
例 86	1.8×10^{18}	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	36.4×10^{-5}
例 87	1.8×10^{18}	6.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	6.0×10^{-5}
例 88	1.8×10^{18}	6.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	4.1×10^{-5}
例 89	1.8×10^{18}	6.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	2.5×10^{-5}
例 90	1.8×10^{18}	6.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	1.7×10^{-5}
例 91	1.8×10^{18}	5.9×10^{-3}	5.9×10^{-3}	8.1×10^{-5}
例 92	1.8×10^{18}	6.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	7.0×10^{-5}
例 93	1.7×10^{17}	6.1×10^{-3}	6.1×10^{-3}	11.0×10^{-5}
例 94	1.8×10^{16}	5.9×10^{-3}	5.9×10^{-3}	21.3×10^{-5}

【0147】

【表21】

表21

	157nm 内部透過率(%/cm)	
	最大	最小
例 82	<0.1	<0.1
例 83	<0.1	<0.1
例 84	<0.1	<0.1
例 85	<0.1	<0.1
例 86	<0.1	<0.1
例 87	58.0	39.2
例 88	49.7	48.0
例 89	52.6	51.6
例 90	69.2	68.5
例 91	78.3	78.1
例 92	55.7	23.9
例 93	45.5	29.6
例 94	83.8	83.3

10

20

【手続補正書】

【提出日】平成17年5月2日(2005.5.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

(評価14) 不安定構造の評価

ラマン分光測定 (Jobin Yvon 製 Ramon or T 64000, 励起光源: アルゴンイオンレーザ(波長 514.5 nm)) を行い、レーザラマンスペクトルにおける 495 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_1 および 606 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_2 と、 440 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_0 との強度比 I_1 / I_0 および I_2 / I_0 を求めた。強度比 I_1 / I_0 、強度比 I_2 / I_0 の値が小さいほど良好である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

なお、各散乱ピーク強度 I_1 、 I_2 、 I_0 の求め方は以下の通りである。 495 cm^{-1} の散乱ピークおよび 606 cm^{-1} の散乱ピークに対してそれぞれ 1 本の口

ーレンツ関数によりカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。

440 cm⁻¹の散乱ピークに対しては3本のガウス関数の合成により、また495 cm⁻¹の散乱ピークと606 cm⁻¹の散乱ピークと440 cm⁻¹の散乱ピークとを除いた残余(ベースライン)に対しては2次関数により、それぞれカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。

以上により求められた関数を用いて各散乱ピークの強度を求めた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 02 B 1/00

- (31) 優先権主張番号 特願平10-353351
(32) 優先日 平成10年12月11日(1998.12.11)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平10-367671
(32) 優先日 平成10年12月24日(1998.12.24)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平10-370014
(32) 優先日 平成10年12月25日(1998.12.25)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平11-93613
(32) 優先日 平成11年3月31日(1999.3.31)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平11-275030
(32) 優先日 平成11年9月28日(1999.9.28)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(72) 発明者 増井 晓夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 下平 憲昭

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉沢 修平

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

F ターミ(参考) 2H095 BC27 BC33

4G014 AH15 AH21

5F046 CB10 CB12 CB17