

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C03B 11/00

C03B 20/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98120254.3

[43]公开日 1999年4月28日

[11]公开号 CN 1215031A

[22]申请日 98.10.8 [21]申请号 98120254.3

[30]优先权

[32]97.10.9 [33]JP [31]277021/97

[71]申请人 株式会社尼康

地址 日本东京都

[72]发明人 藤原诚志 小峰典男 神保宏树

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

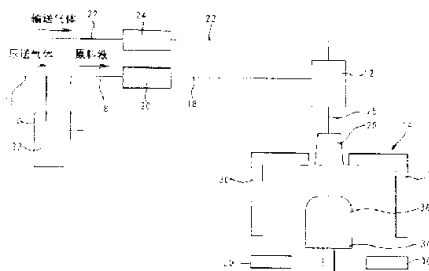
代理人 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

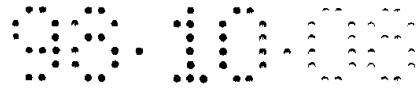
[54]发明名称 合成石英玻璃制造方法

[57]摘要

控制高沸点硅化合物向合成炉的导入量,其方法是将压送气体送入液体原料泵 10;将沸点高的有机硅化合物的原料液 32 通过液体流量计 20 供给气化器 12。此原料液 32 送往气化器 12 的导入量由液体流量计 20 控制。在气化器 12 中,将雾化了的原料液 32 同输送气体相混合,再以高过有机硅化合物沸点 10℃ 以上的高温加热,由此生成原料气体,再将其导入合炉 14。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

5 1. 合成石英玻璃制造方法，其特征是将由硅化合物组成的原料液导入气化器，再将前述气化器中前述原料液气化后的原料气体导入合成炉，此时，用液体流量计将前述原料液向前述气化器的导入量进行控制。

10 2. 合成石英玻璃制造方法，其特征是将由硅化合物组成的原料液导入气化器，再将前述气化器中前述原料液气化后的原料气体导入合成炉，此时，用液体流量计将前述原料液向前述气化器的导入量进行控制，且通过将前述气化器中雾化了的前述原料液同输送气体混合并加热，生成前述原料气体。

15 3. 根据权利要求 1 所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是在前述气化器内将前述原料气体加热到比前述硅化合物的沸点高出 10 °C 以上的高温。

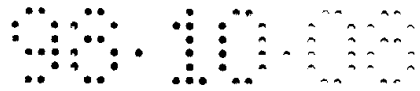
20 4. 根据权利要求 2 所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是在前述气化器内将前述原料气体加热到比前述硅化合物的沸点高出 10 °C 以上的高温。

25 5. 根据权利要求 1~4 的任一项中所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是前述硅化合物的沸点在 50 °C 以上，140 °C 以下。

6. 根据权利要求 1~4 的任一项中所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是作为前述硅化合物，采用烷氧基硅烷。

30 7. 根据权利要求 1~4 的任一项中所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是作为前述硅化合物，采用烷基环状硅氧烷。

8. 根据权利要求 1~4 的任一项中所述的合成石英玻璃制造方法，其特征是作为前述硅化合物，采用烷基硅氧烷。



说明书

合成石英玻璃制造方法

5 本发明是关于合成石英玻璃的制造方法。

10 以往，半导体装置的制造过程中，在半导体印刷电路板等材料上将集成电路的微细的图形曝光、复制的光平板印刷技术所用的曝光装置称做逐次移动式曝光装置，近年来，该装置所用的光源，伴随着大规模集成电路(LSI)的高集成化，已开始使用在可视光波长更短的紫外光。为此，曝光装置的光学系统也需由不同于传统的光学玻璃的、能够透过紫外光的材料来组成。作为紫外光的透过高率的光学材料，常见的如石英玻璃。

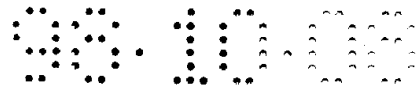
15 还有，曝光装置的光学系统，为进行像差校正，其镜头等多由光学部件构成。为要提高曝光装置光学系统整体的透光率，必须提高每一单元光学部件的透光率。为要提高石英玻璃的透光率，必须使石英玻璃达到高纯度状态。能够得到高纯度石英玻璃的制造方法已知的有火焰加水分解法(又称“直接法”或“直接火焰加水分解法”)。

20 在火焰加水分解法中使用了四氯化硅(SiCl_4)等高纯度的硅化合物为原料。由喷枪将这种原料和为进行加热及加水分解反应的助燃及燃烧气体(如氧、氢)对准制造装置的合成炉内的目标台进行喷射。该目标台在合成炉内进行旋转、升降。从喷枪中喷出的原料经氧、氢、火焰加水分解后形成石英玻璃微粒。这些微粒在目标台上堆积、熔融、透明化后，
25 形成石英玻璃的结晶块。这样得到的石英玻璃称为合成石英玻璃。

30 合成石英玻璃中氯浓度含量偏高时，合成石英玻璃对紫外线的耐久性便下降。为降低合成石英玻璃中的氯浓度，作为合成石英玻璃的原料，最好选用非氯化物的硅化合物。

另外，用氯化物的硅化合物做原料时，合成炉内会产生腐蚀性气体氯化氢。为避免产生氯化氢，作为合成石英玻璃的原料也最好选用非氯化物的硅化合物。

35



作为这种非氯化物的硅化合物,将有机硅化合物作为合成石英玻璃的原料的技术范例在日本特开平 4-270130 已有披露。

5 不尽人意的是,与 SiCl_4 的沸点为 $58\sim 59\text{ }^\circ\text{C}$ 不同,多数有机硅化合物由于分子量大其沸点均在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。而用于气体的市售流量计的耐热温度即使是耐热型的也最多达到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。所以,如何控制合成炉内有机硅化合物原料气体的导入量是个难题。

10 因此,人们期待着出现能够控制高沸点硅化合物向合成炉的导入量的合成石英玻璃制造方法。

15 本申请的发明人反复进行各种实验和研究的结果,设计出了将高沸点硅化合物的流量在低于沸点温度的液体状态时用液体流量计进行控制的办法。

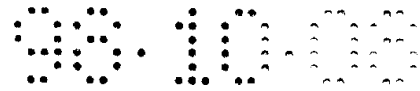
20 本发明的合成石英玻璃制造方法的特征是,将由硅化合物组成的原料液导入气化器,在此气化器中使原料液气化,生成原料气。当将这种原料气导入合成炉时,用液体流量计将原料液向气化器的导入量进行控制。

25 这样,由硅化合物组成的原料液的温度就比硅化合物(如有机硅化合物)的沸点要低。原料液的流量就能够用液体流量计进行控制。通过控制原料液向气化器的导入量,就能够间接地控制原料气向合成炉的导入量。

30 另外,当原料液中混入杂质(如碳氢化合物)时,比硅化合物的沸点低的杂质不能气化而残留在气化器中,为此,可在气化器中将杂质从原料气中分离出来。

35 本发明的合成石英玻璃制造方法最好是,通过气化器将雾状化的原料液与输送气体相混合,然后加热生成原料气。

这样,一旦原料液雾化(微粒子化)后,只要同输送气体混合,原料液就能有效地获得输送气体的运动能量。因此,雾化的原料液能够在气化器部分体积内扩散,其结果能使原料液有效地气化。



然而，当原料气的温度达到原料硅化合物的沸点温度时，气化了了的原料气在导入合成炉之前有可能出现再次液化的问题。

5 本发明的合成石英玻璃制造方法最好是以在气化器中将原料气的温度加热到比前述硅化合物的沸点高出 10 °C 以上的温度。

这样将原料气的温度加热到比原料硅化合物的沸点高出 10 °C 以上的温度，就能解决原料气出现再液化的问题。

10 而当原料硅化合物的沸点不到例如 50 °C 时，因原料易被气化，难以处理原料。再者，当原料硅化合物的沸点高过 140 °C 时，原料气在向合成炉导入的配管中其温度将下降得低于沸点，结果，原料气将再度液化。

15 本发明的合成石英玻璃制造方法是以硅化合物的沸点在 50 °C 以上 140 °C 以下为好。

本发明在实施时，作为硅化合物以使用烷氧基硅烷为好。

20 本发明在实施时，作为硅化合物以使用烷基环状硅氧烷为好。

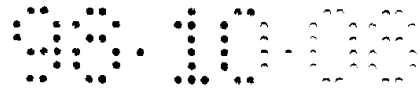
本发明在实施时，作为硅化合物以使用烷基硅氧烷为好。

附图说明

25 下面参照附图对本发明的合成石英玻璃制造方法加以说明。附图只是在了解本发明的基础上将各组成部分的大小、形状和配置关系等作一大概的表示，因此本发明不受图示所限。

30 首先参照图 1，就本合成石英玻璃制造方法中所用的合成石英玻璃制造装置的结构加以说明。图 1 是为说明本实施例的合成石英玻璃制造方法中所用的合成石英玻璃制造装置的方框图。

35 本合成石英玻璃制造装置具有液体原料泵 10、气化器 12 和合成炉 14。在液体原料泵 10 上联接有压送气体用配管 16。在液体原料泵 10 与气化器 12 之间，联接着原料液用配管 18。在原料液用配管 18 的中途，设有液体流量计 20，此处，使用的液体流量计 20 是日本时代株式



会社制造的 LX-1200(产品名称)。

在气化器 12 上还联接着输送气用配管 22。输送气用配管 22 的中途设有气体流量计 24。

5

在气化器 12 与合成炉 14 之间，联接着原料气用配管 26，该原料气用配管 26 的位于合成炉 14 侧的一端接续在合成炉 14 的喷枪 28 上。合成炉 14 用耐火材料包覆着。

10

图 1 中省略了为将原料气以外的助燃气(如：氧)、可燃气(如：氢)供给合成炉 14 的设施(如：配管)。

本发明中，当制造合成石英玻璃时，先将由硅化合物组成的原料液导入液体原料泵 10。

15

在本实施方案中，从压送气体用配管 16 将压送气体送入贮藏着原料液 32 的液体原料泵 10。该原料液 32 为液体的有机硅化合物。此硅化合物的沸点为 50℃ 以上 140℃ 以下即可，硅化合物的沸点在 70℃~130℃ 以内为最佳。

20

压送气体以使用不易溶入原料液的气体为宜，这里使用的压送气体为氦气。当液体原料泵 10 中送入压送气体后，原料液 32 便从液体原料泵 10 中挤出，被挤出的原料液 32 通过液体流量计 20 后供给气化器 12。

25

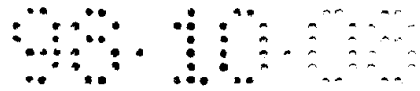
此时，本发明中原料液 32 向气化器 12 的导入量用液体流量计 20 进行控制。由于原料液 32 的温度为低于沸点的室温，因此使用普通的液体流量计就能很好地进行控制。

接着由气化器 12 将原料液气化、生成原料气。

30

本实施方案中，由气化器 12 将雾状化了的原料液 32 同送气体混合并加热，而后生成原料气体。作为输送气体以惰性气体(包括氮气)为宜。这里使用的是氦气。当然，压送气体不必同输送气体的种类一致。输送气体以诸如 1.5~2.0 SLM(逐次移动式曝光装置)供给为宜。此输送气体的供给量由气体流量计 24 进行控制。

35



本气化器 12 中, 将原料气体加热至高出有机硅化合物的沸点 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上为宜。加热时使用橡胶加热器为宜, 另外, 加热时最好使用高频感应线圈。

5 接下来, 本发明中将原料气导入合成炉 14。由气化器 12 生成的原料气体同输送气体一并供到合成炉 14 的喷枪 28 内。供给喷枪 28 的原料气体由喷枪 28 向在合成炉 14 内的目标台 34 上形成的合成石英玻璃的结晶块 36 进行喷射。

10 实施例

下面以实施例 1~4 为例, 对使用各种有机硅化合物制造合成石英玻璃的情况加以说明。

15 在制造合成石英玻璃时各实施例都将作为助燃气体的氧气(O_2)及可燃气体的氢气(H_2)以 $2.6\sim 50\text{m/s}$ 的流速从喷枪 28 的喷口喷射出去。气体的量因喷口不同而各不相同。氧气/氢气的流量比率为喷枪全体的 0.35。

20 从喷枪 28 喷出的原料气体形成微尘, 此微尘堆积在合成石英玻璃的结晶块 36 的合成面上。在石英玻璃合成时, 为使结晶块 36 的合成面的温度保持均匀, 使载有结晶块 36 的目标台 34 以固定的周期旋转及摇动。为保持结晶块 36 的合成面与喷枪 28 的前端距离固定不变, 使目标台 34 缓慢下降。这样, 就得到了直径 240mm 、长 600mm 的合成石英玻璃的结晶块。

25 实施例 1

30 在实施例 1 中, 作为原料使用的是属烷氧基硅烷类的四甲氧基硅烷(TMOS)。TMOS 的沸点为 $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 TMOS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。实施例 1 中, 原料液的供给量控制在 5g/分 。此供给量相当于四氯化硅(SiCl_4)的 $12\sim 13\text{g/分}$ 的流量。

35 将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到高过其沸点 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度, 再将气化后的原料气体供给合成炉 14。

由实施例 1 制造的结晶块以肉眼观察, 结晶块中未发现气泡。



实施例 1 制造的结晶块的捕集率为 65%。此捕集率越高，导入合成炉的原料气化的越好。捕集率是用导入原料换算为 SiO_2 的质量与结晶块的质量之比来计算。

5

实施例 1 制造的结晶块中碳杂质的含量采用以往常见的燃烧法进行测定，结论是，含碳率(残留碳浓度)不到 10ppm，未超过检测限度。

10

对实施例 1 制造的结晶体进行了波长为 193nm 的紫外线透过率的测定，结果是透过率高于 99.9%。因此可知，由此结晶体制成的光学元件，非常适合用作紫外线用光学元件。

实施例 2

15

在实施例 2 中，作为原料使用的是属烷基环状硅氧烷类的六甲基二硅氧烷(HMDS)，HMDS 的沸点为 99 °C，从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 HMDS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。实施例 2 中，原料液的供给量控制在 5g/分。

20

将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到高过其沸点 16 °C 即 115 °C 的温度，再将气化后的原料气体供给合成炉 14。

25

由实施例 2 制造的结晶块以肉眼观察，结晶块中未发现气泡。此结晶块的捕集率为 75%。此结晶块的含碳率(残留碳浓度)不到 10ppm，未超过检测限度。此结晶体对波长为 193nm 的紫外线透过率高于 99.9%。因此可知，以此结晶体制成的光学元件非常适合用做紫外线用光学元件。

30

以六甲基二硅氧烷为代表的硅氧烷，每个分子中含有硅(Si)原子 2 个。因此，适合用作合成石英玻璃的原料。

实施例 3

35

在实施例 3 中，作为原料，使用的是属烷氧基硅烷类的甲基三甲氧基乙硅烷(MTMS)。MTMS 的沸点为 103 °C。从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 MTMS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。实施例 3 中，原料液的供给量控制在 5g/分。



将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到高过其沸点 12 °C 即 115 °C 的温度。再将气化后的原料气体导入合成炉 14 。

5 实施例 3 制造的结晶块以肉眼观察，结晶块中未发现气泡。此结晶块的捕集率为 70%。此结晶块的含碳率(残留碳浓度)不到 10ppm，未超过检测限度。对此结晶体进行波长为 193nm 的紫外线透光率的测定，结果，透光率高于 99.9%。因此可知，由此结晶体制成的光学元件非常适合用作紫外线用光学元件。

10 实施例 4

在实施例 4 中，作为原料，使用的是属烷基硅氧烷类的 2,4,6,8 四甲基环丁硅氧烷(TMCTS)。TMCTS 的沸点为 135 °C。从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 TMCTS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。实施例 4 中，原料液的供给量控制在 5g/分。

15

将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到高过沸点 10 °C 即 145 °C 的温度，再将气化后的原料气体供给合成炉 14 。

20

由实施例 4 制造的结晶块以肉眼观察，结晶块中未发现气泡。此结晶块的捕集率为 65%。此结晶块的含碳率(残留碳浓度)不到 10ppm，未超过检测限度。对此结晶体进行波长为 193nm 的紫外线透光率的测定，结果，透光率高于 99.9%。因此可知，由此结晶块制成的光学元件非常适合用作紫外线用光学元件。

25

以下是关于比较例的说明。在比较例中，制造合成石英玻璃的方法除去原料的种类及加热温度之外，其它条件都与上述各实施例一样。

比较例 1

30

在比较例 1 中，作为原料，使用的是属烷基环状硅氧烷类的六甲基二硅氧烷(HMDS)，HMDS 的沸点为 99 °C。从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 HMDS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。在比较例 1 中，原料液的供给量控制在 5g/分。

35

在比较例 1 中，将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到与其沸点相同的 100 °C 温度，再将气化后的原料气体供给合成炉 14 。



由比较例 1 制造的结晶块以肉眼观察，结晶块中发现大量气泡。此结晶块的捕集率为 5%。以此捕集率可想而知，供给合成炉的原料气体由于加热温度低，将在原料气体用配管 26 中再度液化。

5 比较例 1 制造的结晶块中碳杂质的含量用以往常见的燃烧法进行测定，结果是，含碳率(残留碳的浓度)为 500ppm。

对此结晶块进行波长为 193nm 的紫外线透过率的测定，结果是，透过率为 98.5%。可想而知，透过率下降是钱留碳浓度高所至。

10

比较例 2

在比较例 2 中，作为原料使用的是属烷氧基硅烷类的四乙氧基硅烷 (TEOS)。TEOS 的沸点为 168 °C。从液体原料泵 10 送往气化器 12 的原料液 TEOS 的供给量由液体流量计 20 进行控制。在比较例 2 中，原料液的供给量控制在 5g/分。

15

将导入气化器 12 的原料液在气化器 12 中加热到高过其沸点 12 °C 即 180 °C 的温度，再将气化后的原料气体供给合成炉 14。

20

由比较例 2 制造的结晶块以肉眼观察，结晶块中发现大量气泡。此结晶块的捕集率为 5%，以此捕集率可想而知，供结合成炉的原料气体因其沸点高，将在原料气体用配管 26 中再度液化。此结晶块中碳杂质的含量用燃烧法进行测定，结果是，含碳率(残留浓度)为 1000ppm。

25

对此结晶块进行波长为 193nm 的紫外线透过率的测定，结果是，透过率为 97.5%，可知透过率下降是由于残留碳浓度高所至。

下列表 1，为上述实施例 1~4 及比较例 1、2 的测定结果一览表。



表 1

	原料种类	原料流量 (g/分)	蒸气化温度 (°C)	泡	捕集率 (%)	碳含有量 (ppm)	193nm 透过率 (%)
实施例 1	TMOS	5.0	150	无	65	<10	>99.9
实施例 2	HMDS	5.0	115	无	75	<10	>99.9
实施例 3	MTMS	5.0	115	无	70	<10	>99.9
实施例 4	TMCTS	5.0	145	无	65	<10	>99.9
比较例 1	HMDS	5.0	100	多数	5	500	98.5
比较例 2	TEOS	5.0	180	多数	5	1000	97.5

5 上述各项实施例中，仅以使用特定的材料、在特定的条件下为例对本发明进行了说明。而本发明还可进行许多变更及变形。例如：在上述实施例中是将原料液先雾化再与输送气体混合，而本发明也可将原料气体在雾化前就与输送气体先行混合。

10 根据本发明之合成石英玻璃制造方法，可将原料气体向合成炉的导入量通过使用液体流量计控制原料液向气化器的导入量来实现间接地控制。

说明书附图

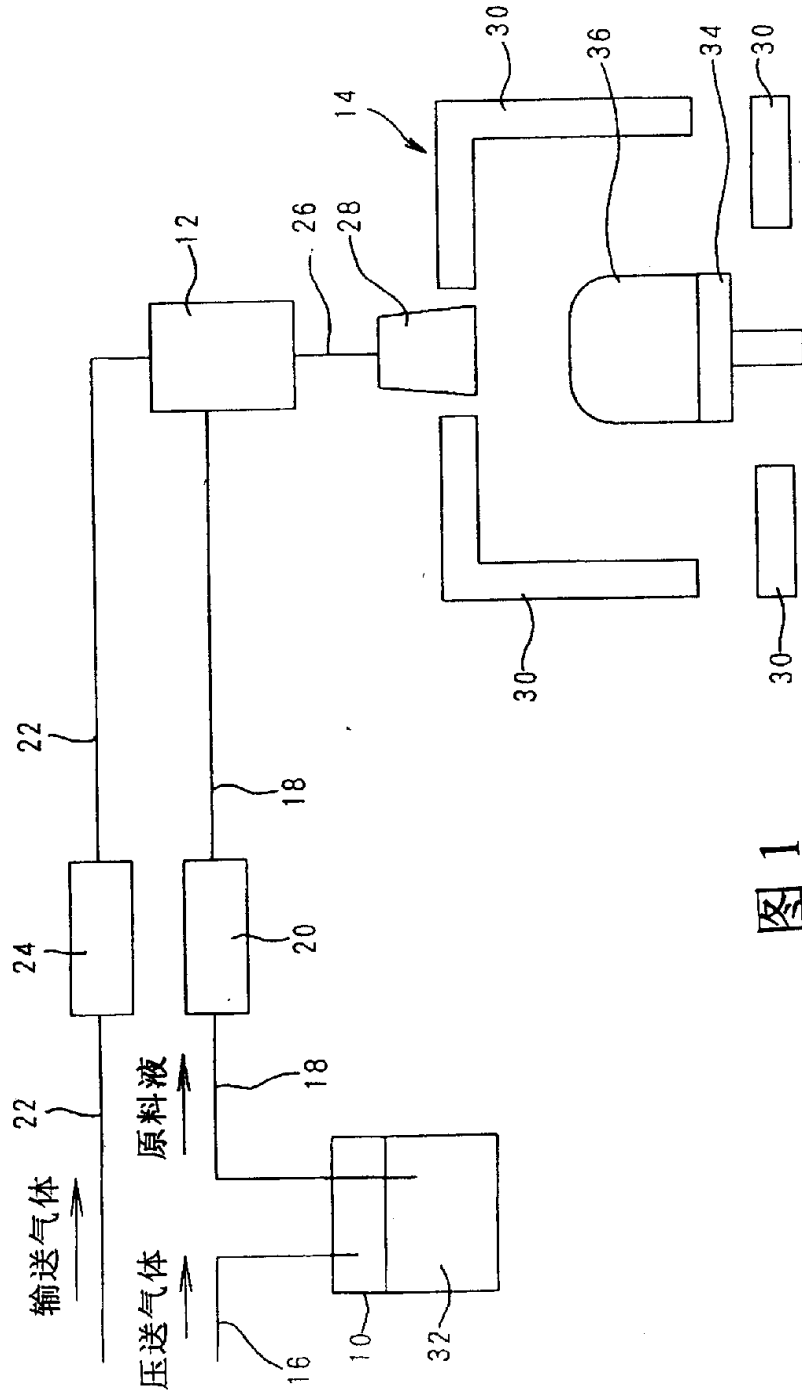


图 1