

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4066632号
(P4066632)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 B 20/00 (2006.01)**C O 3 B** 8/04 (2006.01)**G O 2 B** 1/00 (2006.01)

C O 3 B 20/00 F

C O 3 B 20/00 E

C O 3 B 20/00 G

C O 3 B 8/04 P

C O 3 B 8/04 R

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-309953 (P2001-309953)
 (22) 出願日 平成13年10月5日(2001.10.5)
 (65) 公開番号 特開2003-112933 (P2003-112933A)
 (43) 公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)
 審査請求日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(73) 特許権者 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
 (72) 発明者 岩橋 康臣
 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 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
 (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

審査官 時田 稔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成石英ガラス光学体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

合成石英ガラス光学体の製造方法であって、

(a) ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積、成長し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水素含有雰囲気下におき、含有するOH基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を形成する工程と、

(c) 含有するOH基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を、不活性ガスを主成分とする実質的に水素を含まない雰囲気下におき、含有する水素を低減した多孔質石英ガラス体を形成する工程と、

(d) 含有する水素を低減した多孔質石英ガラス体を酸素含有雰囲気下におき、酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない多孔質石英ガラス体を形成する工程と、

(e) 酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない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する工程と、

を含む合成石英ガラス光学体の製造方法。

【請求項2】

工程(c)を実質的に水素を含まない減圧雰囲気下で行う請求項1記載の合成石英ガラス光学体の製造方法。

【請求項3】

工程(d)を圧力1～15気圧雰囲気下で行う請求項1または2記載の合成石英ガラス

光学体の製造方法。

【請求項 4】

工程 (b) を 1 気圧から 15 気圧までの範囲の圧力、かつ 500 から 1200 までの範囲の温度で行う請求項 1、2 または 3 記載の合成石英ガラス光学体の製造方法。

【請求項 5】

工程 (c) を 500 から 1400 までの範囲の温度で行う請求項 1、2、3 または 4 記載の合成石英ガラス光学体の製造方法。

【請求項 6】

工程 (d) を 1 気圧から 15 気圧までの範囲の圧力、かつ 500 から 1400 までの範囲の温度で行う請求項 1 ~ 5 記載の合成石英ガラス光学体の製造方法。

10

【請求項 7】

工程 (e) の後に、
(f) 透明石英ガラス体を軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形し、成形石英ガラス体を得る工程と
(g) 成形石英ガラス体を徐冷する工程と
(h) 成形石英ガラス体を、水素を含んだ雰囲気下におき、成形石英ガラス体に水素をドーピングする工程と、
をさらに含む請求項 1 ~ 6 記載の合成石英ガラス光学体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、合成石英ガラス光学体およびその製造方法に関し、特に紫外域から真空紫外域までの光を照射して用いるレンズやプリズム、窓材などの光学部材として用いられる合成石英ガラス光学体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、光リソグラフィ技術においては、ウエハ上に微細な回路パターンを転写して集積回路を製造するための露光装置が広く利用されている。集積回路の高集積化および高機能化に伴い、集積回路の微細化が進み、露光装置には深い焦点深度で高解像度の回路パターンをウエハ面上に結像させることが求められ、露光光源の短波長化が進められている。露光光源は、従来の g 線 (波長 436 nm) や i 線 (波長 365 nm) から進んで、KrF エキシマレーザ (波長 248 nm) や ArF エキシマレーザ (波長 193 nm) が用いられようとしている。またさらに回路パターンの線幅が 100 nm 以下となる次世代の集積回路に対応するため、露光光源として F₂ レーザ (波長 157 nm) を用いることが検討され始めている。

30

【0003】

こうした光源を用いた光学装置に使用される光学部材には露光光源の波長域における透過率が高いこと (以下、「紫外線透過性が高い」という)、光使用領域における屈折率変動幅 (Δn) が小さいこと (以下、「均質性が高い」という)、紫外線照射による、透過率低下、蛍光発光強度および屈折率変動 (コンパクション) が少ないこと (以下、これらを併せて「耐紫外線性が高い」という) が要求される。

40

【0004】

従来の合成石英ガラスでは、例えば KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザや F₂ 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・) とよばれるほぼ波長 214 nm を中心とする吸収帯と NBOHC (非架橋酸素ラジカル: Si-O・) と呼ばれるほぼ波長 260 nm を中心とする吸収帯が生起する。

【0005】

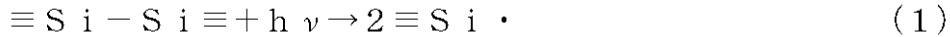
これらの吸収帯が生成する原因は大きく二つに分類でき、一つは合成石英ガラス中の構

50

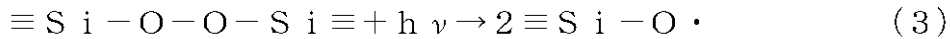
造欠陥、すなわち $\text{Si}-\text{Si}$ や $\text{Si}-\text{H}$ などの還元型欠陥あるいは $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$ などの酸化型欠陥によるもの、別の一つは合成石英ガラス中の不安定な構造、すなわち三員環構造や四員環構造によるものである。これら欠陥が、次式(1)~(4)に示すように、紫外線照射により切断され、常磁性欠陥(E' センターおよび NBOHC) が生成し、常磁性欠陥があると透過率の低下、屈折率の絶対値の上昇、屈折率分布の変動や蛍光が生じると考えられている。

【0006】

【数1】



10



【0007】

耐紫外線性を確保する方法としては、特公平6-53593号公報に、10ppm以上のOH基を含有する合成石英ガラス中に、水素分子を添加する方法が提案されており、ここで、水素分子は、紫外線照射によって生成する前述の常磁性欠陥を修復する作用があるとされている。

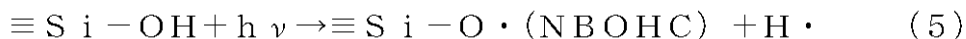
20

【0008】

しかし、合成石英ガラス中のOH基からは紫外線照射により、次式(5)に示すような反応により、 NBOHC が生成し、波長260nmの吸収帯および波長650nmの蛍光が生じる問題があった。

【0009】

【数2】



【0010】

30

これを解決するために、合成石英ガラス中に水素分子を含有させても式(5)の反応を完全に防ぐことはできず、特にOH基含有量が多い場合には、波長260nmの吸収帯および波長650nmの蛍光が強くなる傾向があった。

【0011】

さらに、OH基は屈折率に影響を与えるため、高濃度に含有すると光使用領域においてOH濃度にばらつきが生じ易くなり、光学部材に要求される均質性を必ずしも満足できなかった。

【0012】

加えて、合成石英ガラス中のOH基含有量が多いと、波長150~180nmにおける透過率が低下するため、フッ素レーザなど真空紫外域の光を光源とする装置への使用には特に問題であった。

40

【0013】

一方、OH基濃度を低減させる方法として、多孔質石英ガラス体を、塩素、四フッ化ケイ素、六フッ化イオウなどで処理する方法が提案されている。これら方法で得られる合成石英ガラスは、それぞれ塩素、フッ素、イオウを含有するが、いずれの場合も屈折率に影響を与えるため、高濃度に含有すると、光使用領域において塩素、フッ素、イオウ濃度にばらつきが生じ易くなり、光学部材に要求される均質性を必ずしも満足できなかった。さらに、OH基濃度を低減すると、前述の酸素欠乏型欠陥($\text{Si}-\text{Si}$)が増える傾向にあり、耐紫外線性が低下するおそれがあった。

【0014】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来から用いられた塩素、四フッ化珪素、六フッ化イオウを用いずに含有するOH濃度を10ppm以下に低減させ、均質性に優れ、かつ、耐紫外線性に優れた合成石英ガラス光学体およびその製造方法の提供を目的とする。

【0015】**【課題を解決するための手段】**

本発明の第一は波長400nm以下の紫外光域にて使用される合成石英ガラス光学体において、OH基濃度が10ppm未満、塩素濃度が10ppm以下、フッ素濃度が10ppm以下、入射光に直行する平面内における屈折率変動幅(n)が 1×10^{-6} 以下であり、かつ実質的に酸素欠乏型欠陥を含有しないことを特徴とする合成石英ガラス光学体である。OH基濃度は5ppm以下とすることが好ましい。

10

【0016】

本発明の第二は、合成石英ガラス光学体の製造方法であって、
(a) ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積、成長し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水素含有雰囲気下におき、含有するOH基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を形成する工程と、
(c) 含有するOH基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を、不活性ガスを主成分とする実質的に水素を含まない雰囲気下におき、含有する水素を低減した多孔質石英ガラス体を形成する工程と、
(d) 含有する水素を低減した多孔質石英ガラス体を酸素含有雰囲気下におき、酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない多孔質石英ガラス体を形成する工程と、
(e) 酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない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する工程と、
を含む合成石英ガラス光学体の製造方法である。

20

本発明の第三は、本発明の第二の合成石英ガラス光学体の製造方法において、工程(c)を実質的に水素を含まない減圧雰囲気下で行う合成石英ガラス光学体の製造方法である。

。

【0017】**【発明の実施の形態】**

30

合成石英ガラス中の、OH基濃度は10ppm未満、塩素濃度およびフッ素濃度はそれぞれ10ppm以下であれば、各濃度のばらつきが抑制され、良好な均質性が得られるが、OH基濃度、塩素濃度およびフッ素濃度は少なければ少ないほど好ましい。更に、OH基濃度は5ppm未満であれば、特に真空紫外域において高い透過率が得られる。また、イオウ濃度は10ppm以下であることが好ましく、少なければ少ないほど好ましい。

【0018】

また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にもなるため、その含有量は極力少ない方が好ましく、具体的にはそれぞれ含量で10ppb以下が好ましい。

40

【0019】

また、合成石英ガラス中の酸素欠乏型欠陥($\text{Si} - \text{Si}$)は、波長200nm以下の真空紫外域における光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163nmを中心とする吸収対を有する。波長163nmにおける内部透過率 T_{163} (%/cm)は、合成石英ガラス中のOH基含有量 C_{OH} (ppm)により次式のように推測される。

【0020】**【数3】**

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

【0021】

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における内部透過率(T_{163})は、式(1)の右辺の値よりも小さくなる。従って、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は、波長163 nmにおける内部透過率に関する式(i)を満足することを意味する。

【0022】

本発明において必須ではないが、本発明により得られる合成石英ガラスに、水素分子を添加すると耐紫外線性がさらに向上する。前述のように、水素分子には、紫外線照射により生成した常磁性欠陥を修復する作用があるため、その含有量は多ければ多いほど好ましいが、 1×10^{17} 分子/cm以上あることが好ましい。

【0023】

本発明の合成石英ガラスを製造する方法としては、直接法、スート法(VAD法、OVD法)やプラズマ法を挙げることができるが、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ことから、スート法が特に好ましい。

【0024】

スート法による合成石英ガラスの製造方法を具体的に説明する。

工程(a): 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。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、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl などの塩化物、 SiF_4 、 $SiHF_3$ 、 SiH_2F_2 などのフッ化物、 $SiBr_4$ 、 $SiHBr_3$ 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 $R_nSi(OR)_{4-n}$ (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号公報記載の種棒)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。

【0025】

工程(b): 多孔質石英ガラス体を水素含有雰囲気下におき、含有するOH基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を得る。

【0026】

水素含有雰囲気としては、水素ガスを0.1~100体積%含有する不活性ガス雰囲気が好ましい。

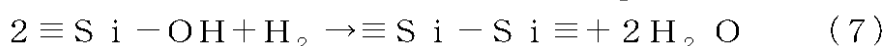
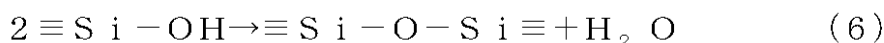
これらの雰囲気下、500~1200の温度にて、圧力1~15気圧で数十時間熱処理することが好ましい。なお、本明細書において、圧力値は、ゲージ圧ではなく、絶対圧を意味する。

【0027】

工程(b)では、多孔質石英ガラス体を、水素含有の還元雰囲気下にて処理することにより、式(6)および式(7)に示す反応によって、多孔質石英ガラス体の脱水反応が進行する。

【0028】

【数4】

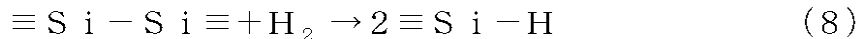


【0029】

さらに工程 (b) では、式 (7) により生成された $\text{Si} - \text{Si}$ から、式 (8) に示す反応により $\text{Si} - \text{H}$ が生成される。

【 0 0 3 0 】

【 数 5 】



【 0 0 3 1 】

式 (7) および式 (8) により生成される還元型欠陥 $\text{Si} - \text{Si}$ および $\text{Si} - \text{H}$ は、合成石英ガラスの耐紫外線性を劣化させる傾向があるため、続いて工程 (c) ~ (d) を実施することにより、これら還元型欠陥を修復させる。 10

【 0 0 3 2 】

工程 (b) を前記条件範囲未満の温度および圧力で実施すると、脱水反応が十分に進行しないため、最終的に得られる合成石英ガラス中の OH 基濃度は 10 ppm 未満にならないおそれがある。また、工程 (b) を前記条件範囲を超える温度、圧力および時間で実施すると、多孔質石英ガラス体中に含有する還元型欠陥 $\text{Si} - \text{Si}$ および $\text{Si} - \text{H}$ 濃度が増大し、次の工程 (c) ~ (d) を実施しても、完全に修復できないおそれがでくる。

【 0 0 3 3 】

工程 (c) : 含有する OH 基濃度を低減した多孔質石英ガラス体を、実質的に水素を含まない雰囲気下におき、含有する水素を排出した多孔質石英ガラス体を得る。 20

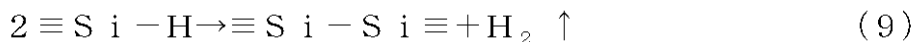
実質的に水素を含まない雰囲気としては、工程 (c) による処理開始時において、水素ガスが 0.1 体積 % 以下であれば特に限定されず、不活性ガスを主成分とする雰囲気であることが好ましい。圧力については、常圧でも可能であるが、長時間を要するため、減圧で行うことが好ましい。さらに減圧の場合は、 100 Torr (13300 Pa) 以下が特に好ましい。これらの雰囲気下、 $500 \sim 1400$ で数十時間熱処理することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

工程 (c) は、工程 (b) により得られる、含有する OH 基濃度を低減させた多孔質石英ガラス体中に含まれる水素を排出する工程であり、式 (9) に示す反応が進行する。 30

【 0 0 3 5 】

【 数 6 】



【 0 0 3 6 】

工程 (c) を前記条件範囲外で実施すると、水素の排出が十分に行われず、多孔質石英ガラス体中に還元型欠陥 $\text{Si} - \text{H}$ が残存するおそれがある。残存する $\text{Si} - \text{H}$ は、次の工程 (d) により、合成石英ガラス体中に含有する OH 基濃度を増大させる。そして結果的には、得られる合成石英ガラス中の OH 基濃度は 10 ppm 未満にならないおそれがでくる。 40

【 0 0 3 7 】

工程 (d) : 含有する水素を低減した多孔質石英ガラス体を酸素含有雰囲気下におき、酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない多孔質石英ガラス体を得る。

酸素含有雰囲気としては、酸素ガスを $0.1 \sim 100$ 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、 $500 \sim 1400$ の温度にて、圧力 $1 \sim 15$ 気圧で数十時間熱処理することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

工程 (d) は、式 (7) および式 (9) に示す反応により生成される酸素欠乏型欠陥を 50

修復する工程であり、式(10)に示す反応が進行する。

【0039】

【数7】



【0040】

工程(d)を前記条件範囲外で実施すると、酸素欠乏型欠陥の修復が充分に行われず、多孔質石英ガラス体中に $\text{Si} - \text{Si}$ が残存するおそれがある。

【0041】

工程(e)：酸素欠乏型欠陥を実質的に含まない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、合成石英ガラスを得る。透明ガラス化温度は、通常は1300～1600であり、特に1350～1500であることが好ましい。雰囲気としては、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用いることができる。また、減圧の場合は100 Torr (13300 Pa) 以下が好ましい。

【0042】

前記の方法により得られる合成石英ガラスは、ステップレンズその他の光学部材として用いるために、光学部材として必要な光学特性を与えるための工程(f)～(h)を行うことが好ましい。

(f) 合成石英ガラス体を軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形し、成形石英ガラス体を得る工程、

(g) 成形石英ガラス体を除冷する工程、および

(h) 成形石英ガラス体を水素を含んだ雰囲気下におき、成形石英ガラス体に水素をドーピングする工程。

【0043】

工程(f)～(h)を具体的に説明する。

工程(f)：工程(e)で得られた合成石英ガラス体を軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形し、成形石英ガラス体を得る。成形加工の温度としては、1650～1800が好ましい。1650以下では、石英ガラスの粘度が高いため、実質的に自重変形が行われず、また SiO_2 の結晶相であるクリストバライトの成長が起こり、いわゆる失透が生じる。1800以上では、 SiO_2 の昇華が無視できなくなる。

【0044】

工程(g)：工程(f)で得られた石英成形ガラス体を除冷点近傍の温度域を所定の冷却速度以下の冷却速度で除冷し、均質性の高い石英成形ガラス体を得る。冷却速度は、石英成形ガラス体の大きさにもよるが、40 / hr 以下が好ましい。40 / hr 以上では、石英成形ガラス体外周部における屈折率の変動幅が大きくなり、結果として、本発明の目的とする均質性 1×10^{-6} 以下となる領域が石英成形ガラス体中央部に限られ、光学部材用合成石英ガラスの製品歩留まりが低下するおそれが出てくる。石英ガラスの除冷点はおおむね1100であるので、冷却速度40 / hr 以下とする温度域は、1300～1000が適切である。

【0045】

工程(h)：工程(h)で得られた石英成形ガラス体を水素を含んだ雰囲気下におき、水素をドーピングし、光学用合成石英ガラスを得る。温度は600以下で熱処理することが好ましく、低温で水素処理を行うことにより、 $\text{Si} - \text{Si}$ や $\text{Si} - \text{H}$ などの還元型欠陥の生成を防止することができる。圧力は1～30気圧である。水素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が好ましい。

【0046】

本発明において得られる合成石英ガラスは、高純度であり、典型的には、含有されるア

10

20

30

40

50

ルカリ金属 (Li、Na、K等) 濃度は含量で 10 ppb 以下、アルカリ土類金属 (Ca、Mg等) 濃度は含量で 10 ppb 以下、遷移金属 (Cr、Fe、Ni、Mo、W、Cu、Ti等) 濃度は含量で 10 ppb 以下である。

【0047】

また、OH基の低減処理時に、フッ素、塩素、またはイオウを使用しないので、これらの含有率を 10 ppm 以下と低くすることができる。

さらに、多孔質体の状態でOH基を低減し、酸素欠乏欠陥の低減処理も行うので、大口徑 (例えば 300 mm 以上) の合成石英ガラス光学体が得られる。

【0048】

【実施例】

以下、本発明の実施例および比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。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、行った。

【0049】

(評価1: OH基濃度)

赤外分光光度計による測定を行い、波長 $2.7 \mu\text{m}$ での吸収ピークからOH基濃度を求めた (J. P. Williams et al., Ceramic Bulletin, 55 (5), 524, 1976)。本法による検出限界は 0.1 ppm である。

【0050】

(評価2: 水素分子濃度)

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} の散乱ピーク強度 I_{4135} と、ケイ素と酸素との間の基本振動である 800 cm^{-1} の散乱ピーク強度 I_{800} との強度比 ($= I_{4135} / I_{800}$) より、水素分子濃度 [分子 / cm^3] を求めた (V. S. Khotimchenko et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, 987~997, 1986)。なお本法による検出限界は 5×10^{16} 分子 / cm^3 である。

【0051】

(評価3: フッ素濃度)

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を融液に対する体積比でそれぞれ 1 ずつ加えて試料液を調整した。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成した検量線に基づいて、フッ素含有量を求めた (日本化学会誌、1972 (2), 350)。なお本法による検出限界は 10 ppm である。

【0052】

(評価4: 塩素濃度)

Cr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 ppm である。

【0053】

(評価5: 酸素欠乏型欠陥)

試料の温度を 25 に保持した状態で真空紫外分光光度計 (分光計器社製「UV201M」、以下同じ) を用いて、厚み 3 mm および厚み 10 mm の 2 種類の試料について、波長 163 nm での光透過率を測定した。波長 163 nm 光透過率 T_1 、 T_2 より、波長 163 nm における内部光透過率 T_{163} を式 (ii) に従って求め、式 (i) の条件が満足するかどうかを調べた。式 (i) の条件を満たさない場合、すなわち式 (i) の左辺の値が右辺の値より小さい場合は、酸素欠乏型欠陥が存在することを意味する。

【0054】

【数8】

10

20

30

40

$$T_{163} (\% / \text{cm}) \geq \exp (-0.02_{\text{OH}}^{0.85}) \times 100 \quad (\text{i})$$

$$T_{163} (\% / \text{cm}) = \exp (-\ln (T_1 / T_2) / 0.7) \times 100 \quad (\text{ii})$$

【0055】

(評価6：均質性)

フィゾー干渉計(Zygo I V)にて、オイルオンプレート法で、合成石英ガラス試料の300mmの面にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあて、300mm面内での屈折率分布を測定した。

10

【0056】

(評価7：耐紫外線性)

ArFエキシマレーザ(ラムダフィジック社製LPX120i)からの光をエネルギー密度 $100\text{mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数 200Hz の条件にて試料に照射した。ArFエキシマレーザ光を 5×10^6 ショット照射した直後の波長 214nm での透過率を紫外可視分光光度計により測定し、ArFエキシマレーザ照射により生じる常磁性欠陥E'センターによる波長 214nm 吸収強度を、照射前後での吸収係数変化量 $k_{214} [\text{cm}^{-1}]$ により、評価した。 k_{214} の値が小さいほど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。

20

【0057】

(評価8：蛍光発光の評価)

KrFエキシマレーザ(ラムダフィジック社製LPX120i)からの光をエネルギー密度 $100\text{mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、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 1×10^6 ショット照射した場合の波長 650nm の蛍光強度 L_{650} および波長 248nm の散乱光強度 S_{248} 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 S_{248} に対する波長 650nm の蛍光強度の比 L_{650} / S_{248} を求めることにより、波長 650nm の蛍光強度を評価した。 L_{650} / S_{248} 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。

30

【0058】

(評価9：波長 157nm の内部透過率)

試料の温度を 25°C に保持した状態で真空紫外分光光度計(分光計器社製「UV201M」、以下同じ)を用いて、厚み 3mm および厚み 10mm の2種類の試料について、波長 157nm での光透過率を測定した。波長 157nm 光透過率 T_1 、 T_2 より、波長 157nm における内部光透過率 T_{157} を式(iii)に従って求めた。

【0059】

【数9】

$$T_{157} (\% / \text{cm}) = \exp (-\ln (T_1 / T_2) / 0.7) \times 100 \quad (\text{iii})$$

40

【0060】

(例1～例9)

公知のスート法により、 SiCl_4 を酸水素火炎中で加水分解し、形成された SiO_2 微粒子を基材上に堆積させて $400\text{mm} \times$ 長さ 800mm 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水素ガス 100% の雰囲気下、表1に示す条件で熱処理を行い、多孔質石英ガラス体の脱水を行った(工程(b))。続いて、圧力 10Torr (1330Pa)以下の減圧に保持した状態で、表1に示す条件で熱処理を行い、多孔質石英ガラス体中の水素の除去処理を行った(工程(c))。

【0061】

さらに、酸素ガス 100% の雰囲気下、表1に示す条件で熱処理を行い、多孔質石英ガ

50

ラス体中の酸素欠乏型欠陥 $\text{Si} - \text{Si}$ の修復処理を行った（工程（d））。続いて、圧力 10 Torr (1330 Pa) 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2時間保持し透明石英ガラス体 ($160 \text{ mm} \times$ 長さ 450 mm) を作製した（工程（e））。

【0062】

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 に加熱して自重変形を行わせ石英成形ガラス体 ($340 \text{ mm} \times$ 長さ 100 mm) を得た（工程（f））。得られた石英成形ガラス体を $340 \text{ mm} \times$ 厚さ 40 mm に切断し、これを電気炉内に設置し、除冷点近傍である 1250 に加熱し、以後 $0.5 / \text{hr}$ の冷却速度で除冷を行い、炉内温度が 950 になったとき給電を中止し炉内放冷した（工程（g））。続いて、水素含有雰囲気下、表1に示す条件で 500 にて 450 時間保持して石英ガラス中に水素ドーブを行い（工程（h））、表2に示す例1～9の合成石英ガラスを得た。

【0063】

上記の製法において、石英ガラス中のOH基濃度の制御は、工程（b）における処理圧力および温度、工程（c）における処理温度を調整することにより制御した。また石英ガラス中の $\text{Si} - \text{Si}$ の有無は、工程（d）における処理温度および時間を調整することにより制御した。さらに、石英ガラス中の水素分子濃度は、工程（h）における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。

【0064】

【表1】

10

20

	工程 (b)			工程 (c)		工程 (d)		工程 (h)	
	水素脱水処理条件			水素排気処理		酸素処理条件		水素添加処理条件	
	圧力	温度	処理時間	温度	処理時間	温度	処理時間	雰囲気	圧力
例 1	10 a t m	1000°C	50 h r	1275°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 2	10 a t m	1000°C	50 h r	1200°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 3	10 a t m	1000°C	50 h r	1100°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 4	1 a t m	1300°C	50 h r	1275°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 5	10 a t m	1000°C	50 h r	1275°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	1 a t m
例 6	10 a t m	450°C	50 h r	1275°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 7	10 a t m	1000°C	50 h r	450°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 8	10 a t m	1000°C	50 h r	1275°C	50 h r	450°C	60 h r	H ₂ =100vol%	10 a t m
例 9	10 a t m	1000°C	50 h r	1275°C	50 h r	1000°C	60 h r	H ₂ /He=15/85vol%	1 a t m

【 0 0 6 5 】

例 1 ~ 9 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 2 に示す。N D は検出限界以下であることを示す。なお例 1 ~ 5、9 は実施例、例 6 ~ 8 は比較例に相当する。例 1 ~ 9 のうち、例 6、7 は含有する O H 濃度が高いため、例 8 は酸素欠乏型欠陥があるため、他のものより特性が劣っている。なお、例 1 ~ 9 では、いずれも、フッ素は検出されず、塩素は 10 p p m 以下であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

【表 2】

	OH基濃度 (ppm)	水素分子濃度 [分子/cm ³]	≡Si-Si≡ の有無	Δn	Δk ₂₁₄ [cm ⁻¹]	L ₆₅₀ /S ₂₄₈ [-]	157nm内部透過率 (%/cm)
例1	ND	1×10 ¹⁸	無し	0.4×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	2×10 ⁻⁵	92
例2	5	1×10 ¹⁸	無し	0.6×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	3×10 ⁻⁵	78
例3	9	1×10 ¹⁸	無し	0.9×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	4×10 ⁻⁵	70
例4	ND	1×10 ¹⁸	無し	0.4×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	2×10 ⁻⁵	92
例5	ND	1×10 ¹⁷	無し	0.4×10 ⁻⁶	1×10 ⁻²	2×10 ⁻⁵	92
例6	70	1×10 ¹⁸	無し	3.0×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	2×10 ⁻⁴	23
例7	65	1×10 ¹⁸	無し	2.8×10 ⁻⁶	8×10 ⁻³	2×10 ⁻⁴	25
例8	ND	1×10 ¹⁸	有り	0.4×10 ⁻⁶	1×10 ⁰	2×10 ⁻⁵	<0.1
例9	ND	1×10 ¹⁶	無し	0.4×10 ⁻⁶	3×10 ⁻²	2×10 ⁻⁵	92

【 0 0 6 7 】

(例 10)

公知のスート法により、SiCl₄を酸水素火炎中で加水分解させ、形成されたSiO₂微粒子を基材上に堆積させて400mm×長さ800mmの多孔質石英ガラス体を作

10

20

30

40

50

製した（工程（a））。多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、 10 Torr 以下の減圧状態から $\text{SiF}_4/\text{He} = 5/95$ （vol%）の混合ガスを常圧になるまで導入した。この雰囲気下、 500°C で 10 hr 保持することにより、多孔質ガラス体の脱水を行うと同時にフッ素の添加を行った（工程（b'））。続いて、圧力 10 Torr 以下の減圧に保持した状態で 1450°C まで昇温し、この温度にて2時間保持し透明石英ガラス体（ $160\text{ mm} \times$ 長さ 450 mm ）を作製した（工程（e））。

【0068】

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°C に加熱して自重変形を行わせ石英成形ガラス体（ $340\text{ mm} \times$ 長さ 100 mm ）を得た（工程（f））。得られた石英成形ガラス体を $340\text{ mm} \times$ 厚さ 40 mm に切断し、これを電気炉内に設置し、除冷点近傍である 1250°C に加熱し、以後 0.5°C/hr の冷却速度で除冷を行い、炉内温度が 950°C になったとき給電を中止し炉内放冷した（工程（g））。続いて、水素ガス 100% 、 10 気圧 、 500°C の雰囲気下で 450 時間 保持して石英ガラス中に水素ドーピングを行い（工程（h））、合成石英ガラスを得た。

【0069】

（例11）

例10の工程（b'）において、多孔質石英ガラス体を電気炉に設置し、 10 Torr 以下の減圧状態から $\text{Cl}_2/\text{He} = 2/98$ （vol%）の混合ガスを常圧になるまで導入した。この雰囲気下、 1000°C で 10 hr 保持することにより、多孔質ガラス体の脱水を行うと同時に塩素の添加を行った（工程（b''））。これ以外は例10と全く同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0070】

例10および11と上記例1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3および4に示す。なお例10および11は比較例である。例10は含有するフッ素濃度が高く、またその濃度のばらつきが大きいいため、例11は含有する塩素濃度が高く、またその濃度のばらつきが大きいいため、例1より特性が劣っている。

【0071】

【表3】

	脱水方法	OH基濃度 (ppm)			フッ素濃度 (ppm)			塩素濃度 (ppm)			水素分子濃度 [分子/cm ³]
		最大	最小	最大-最小	最大値	最小値	最大-最小	最大値	最小値	最大-最小	
例1	水素処理	ND	ND	0	0	0	0	5	5	0	1×10^{18}
例10	フッ素処理	1	1	0	430	360	70	5	5	0	1×10^{18}
例11	塩素処理	ND	ND	0	0	0	0	2000	1600	400	1×10^{18}

【 0 0 7 2 】

【 表 4 】

10

20

30

40

	≡Si-Si≡ の有無	Δn	Δk_{214} [cm^{-1}]	L_{650}/S_{248} [—]	157nm内部透過率 (%/cm)
例1	無し	0.4×10^{-6}	8×10^{-3}	2×10^{-5}	92
例10	無し	32×10^{-6}	8×10^{-3}	2×10^{-5}	92
例11	無し	40×10^{-6}	8×10^{-2}	2×10^{-4}	92

10

20

30

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、均質性および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。また、本発明によれば、耐紫外線性にも優れた合成石英ガラスを得ることができる。したがって、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の素材としてきわめて好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 1/00

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 4 6 4 3 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 8 0 9 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 5 5 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C03B 1/00- 5/44
C03B 8/00- 8/04
C03B 19/12-20/00
C03B 37/00-37/16