



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I687663 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：105137420

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl. : G01K11/06 (2006.01)

G01K11/32 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/16 日本

2015-223808

(71)申請人：日商奇貴賜股份有限公司(日本) G-QUEST CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藤井寿 FUJII, HISASHI (JP)；良知健 RACHI, TAKESHI (JP)；小田代健
ODASHIRO, KEN (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW I274342

CN 101344438A

JP 昭 59-160728A

JP 昭 63-79339A

US 2015/0146761A1

審查人員：林秀峰

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置

(57)摘要

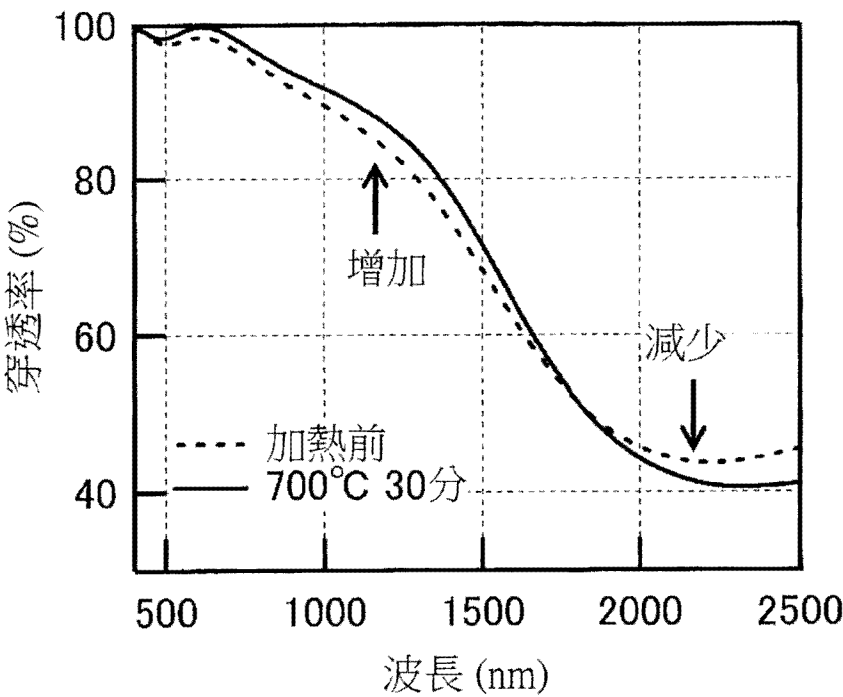
本發明提供一種不需要配線等且可使用在搬送式或密閉式之熱處理爐，且可在約 300 至 1000°C 之寬廣之溫度範圍簡便且正確地測量加熱溫度或加熱時間之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置。

本發明係藉由利用摻雜有雜質之氧化錫膜之從可見光至近紅外線區域的穿透率會取決於所收到之熱履歷而不可逆地變化之現象，而可估算加熱溫度或加熱時間。

Provided are a method for measuring thermal history, a thermal history measuring instrument, and an apparatus for measuring thermal history, which can be used in conveyance type or closing type heat treat furnaces without wiring, and are capable of simply and accurately measuring heating temperature and heating time in a wide temperature region from about 300~1000°C.

By using the phenomenon that the transmittance of a tin oxide film doped with impurity in a visible-to-near-infrared region would vary irreversibly according to received thermal history, it is possible to estimate heating temperature and heating time.

指定代表圖：



第1圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置

METHOD FOR MEASURING THERMAL HISTORY,
THERMAL HISTORY MEASURING INSTRUMENT, AND
APPARATUS FOR MEASURING THERMAL HISTORY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種使用在熱處理步驟之溫度管理的熱履歷測量方法等。更詳細而言，係在搬送式或密閉式之熱處理爐內，不需要配線等而可簡便且正確地測量熱履歷之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置。

【先前技術】

【0002】 在液晶、半導體、玻璃、陶瓷等製造領域中，設置許多的熱處理步驟，其溫度範圍係因製品之特性而異。例如，在液晶之熱處理中係使用玻璃基板，因此在150至400℃、半導體之熱處理中，係採用矽基板，而在比150至400℃更高溫之150至600℃、玻璃或陶瓷等熱處理中，大多採用又更高溫之600至1000℃附近的熱處理。

【0003】 在該等之熱處理步驟的溫度管理中，係對應於溫度範圍或熱處理爐之構造，而採用各種的溫度測量方法。例如，在以熱電偶進行之測量係藉由測量在異種金屬之接合點所產生之熱電，而可簡便且正確地在低溫至高

溫之範圍進行測量，因而被最廣泛地採用。再者，以紅外線放射溫度計進行之測量，係藉由測量對象物所放射之紅外線的強度，而能以非接觸之方式高速地測量。

【0004】 然而，以熱電偶所進行之測量係需要用以電性連接之配線，且必須正確地設置在測量熱電偶前端之部位，因此難以在製品移動於搬送路徑之同時被加熱之搬送式的熱處理步驟中使用。

再者，以紅外線放射溫度計進行之測量並非用來遮蔽紅外線感測器者且必須直接朝向測量對象物，而難以使用在於真空減壓容器內被加熱之密閉式的熱處理步驟。

【0005】 因此，開發一種藉由在製品之附近設置標籤或測量具，而可彈性地對應於搬送式或密閉式之熱處理步驟的溫度測量方法及測量具。

例如，溫度顯示標籤係封入至樹脂薄膜間之脂肪酸或蠟以預定之溫度熔解而發色之構造的標籤，可簡便地測量最高到達溫度或溫度分佈。此外，具有測量陶瓷成形體之鍛燒時之體積變化的方法、或利用使用示溫熔錐(seger cone)之陶瓷的軟化變形之方法，且不需要配線等即可在1000℃以上之高溫範圍進行測量。

【0006】 然而，溫度顯示標籤係包含樹脂構件，因此難以使用在300℃以上之熱處理。此外，利用陶瓷成形體之測量方法係一般而言利用在1000℃以上之高溫範圍的測量，原理上係在比1000℃更低溫的範圍，測量精確度會降低，以示溫熔錐進行之測量方法，係以目視來確認其

變形度來估算到達溫度，因此測量精確度並不佳。

【0007】 在此，在專利文獻 1 中，揭示有一種利用成膜在硬質之基板上的鋁薄膜之反射率隨著接受到的熱履歷而降低下之現象，來估算最高到達溫度之溫度測量方法等。該方法係可利用在不需要配線等附加物且搬送式或密閉式之熱處理爐，並且可簡便且正確地測量 150 至 600℃ 左右之最高到達溫度。

(先前技術文獻)

(專利文獻)

【0008】

專利文獻 1：日本特開 2009-36756 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0009】 然而，專利文獻 1 所揭示之測量方法係利用伴隨著因鋁薄膜之塑性變形等所造成之物理性的構造變化而使反射率降低之現象，因此考慮鋁之融點時，原理上 600℃ 附近係成為上限。

因此，可使用在不需要配線等附加物且為搬送式或密閉式之熱處理爐，且可在 600 至 1000℃ 之溫度範圍簡便且正確地測量溫度之方法，目前尚不存在。

【0010】 而且，利用習知之標籤或測量具的溫度測量方法，一般而言係以測量最高到達溫度為目的，並無法得知是以其最高到達溫度加熱了多久的時間。因此，謀求一種除了加熱溫度之外，亦可獲得加熱時間相關之資訊的

方法。

【0011】 本發明係鑑於上述課題而研創者，其目的在於可提供一種可使用在不需要配線等附加物且為搬送式或密閉式之熱處理爐，並且可在包含 600 至 1000℃ 之範圍的溫度範圍簡便且正確地測量加熱溫度或加熱時間之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置。

(解決課題之手段)

【0012】 本發明人係為瞭解決上述課題而精心研究的結果發現，藉由利用摻雜有雜質之氧化錫膜之從可見光至近紅外線區域的穿透率會取決於所收到之熱履歷而不可逆地變化之現象，而不需要配線等附加物，且在約 300 至 1000℃ 之廣泛的溫度範圍，可簡便且正確地估算加熱溫度或加熱時間，並進一步進行研究之結果而完成本發明。

【0013】 亦即，本發明係一種利用記錄熱履歷之熱履歷測量具來估算熱履歷之熱履歷測量方法，前述熱履歷測量具係包含由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層，前述熱履歷測量方法係包含下列步驟：在對前述熱履歷測量具進行熱處理之前，測量前述記錄層對於從可見光至近紅外線區域之光的至少一個波長之初始穿透率的步驟；在對前述熱履歷測量具進行熱處理之後，測量前述記錄層對於與經測量前述初始穿透率之至少一個波長相同之波長的加熱後穿透率之步驟；以及依據前述初始穿透率與前述加熱後穿透率之間的至少一個變化量，來估算前述熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱溫度的步驟。

【0014】 本發明之熱履歷測量方法係在測量初始穿透率及加熱後穿透率之步驟中，亦可包含：測量記錄層對於至少二個波長之穿透率，且依據所估算之加熱溫度與至少一個穿透率變化量，來估算熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱時間的步驟。

【0015】 此外，本發明係一種記錄熱履歷之熱履歷測量具，該熱履歷測量具係包含：由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層；以及具有 300°C 以上之耐熱性或近紅外線區域之透明性及 300°C 以上之耐熱性的基板。

【0016】 本發明之熱履歷測量具亦可作為摻雜有雜質之氧化錫為摻雜銻之氧化錫(ATO)或摻雜氟之氧化錫(FTO)，且基板由玻璃、矽、石英、藍寶石或陶瓷之任一種所構成之熱履歷測量具。

(發明之效果)

【0017】 依據本發明，可使用在不需要配線等附加物且為搬送式或密閉式之熱處理爐，且可在至約 1000°C 為止的廣泛溫度範圍簡便且正確地測量加熱溫度或加熱時間。

【圖式簡單說明】

【0018】

第 1 圖係顯示實施例 1(ATO 膜/石英基板)之熱處理前後之穿透光譜的圖。

第 2 圖係顯示實施例 1(ATO 膜)及比較例 1(Al 膜)之熱處理後之表面狀態的掃描型電子顯微鏡之觀察圖像。

第 3 圖係顯示實施例 1(ATO 膜/石英基板)之熱處理後之波長 2000nm 及波長 1400nm 之吸光度比與加熱溫度之關係的圖。

第 4 圖係顯示實施例 1(ATO 膜/石英基板)之熱處理後之波長 2000nm 及波長 1400nm 之吸光度比與加熱時間之關係的圖。

第 5 圖係顯示實施例 2(ATO 膜/石英基板)之熱處理後之波長 2300nm 之吸光度比與加熱溫度之關係的圖。

第 6 圖係顯示實施例 3(ATO 膜/石英基板)之膜厚與初始穿透率之關係的圖。

第 7 圖係顯示實施例 4(ATO 膜/矽基板)之熱處理前後之穿透光譜的圖。

第 8 圖係顯示實施例 4(ATO 膜/矽基板)之熱處理後之波長 2300nm 之吸光度比與加熱溫度之關係的圖。

【實施方式】

【0019】 以下，針對本發明之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置，詳細地加以說明。此外，針對省略說明之方法、構造、功能等，可設為與該技術領域之相關業者所熟知者相同或實質上相同者。

【0020】 本發明之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置係利用摻雜有雜質之氧化錫膜之從可見光至近紅外線區域的穿透率會取決於所收到之熱履歷而不可逆地變化之現象者。此穿透率變化之特徵為顯示依波長而不同之溫度依存性及時間依存性。

【0021】

<熱履歷測量方法>

本發明之熱履歷測量方法中使用之記錄熱履歷的熱履歷測量具係包含由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層。

就摻雜有雜質之氧化錫而言，可列舉摻雜有銻之氧化錫(ATO)、摻雜有氟之氧化錫(FTO)、摻雜有磷之氧化錫等。

【0022】 在本發明之熱履歷測量方法中，在對上述熱履歷測量具進行熱處理之前，測量該記錄層對於從可見光至近紅外線區域之光的至少一個波長之初始穿透率。從可見光至近紅外線區域係指波長 400 至 2500nm 之區域。

【0023】 接著，在將經測量初始穿透率之熱履歷測量具配置在測量對象物之附近而進行熱處理之後，測量該記錄層對於從可見光至近紅外線區域之光的至少一個波長之加熱後穿透率。測量初始穿透率及加熱後穿透率之波長係相同者。

【0024】 再者，依據初始穿透率與加熱後穿透率之間的至少一個變化量，估算熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱溫度(最高到達溫度)。

就依據至少一個穿透率變化量來估算加熱溫度之手法而言，係藉由預備試驗至少作成一個對加熱溫度描繪穿透率變化量之圖表或穿透率變化量與加熱溫度之間的關係式。而且，可採用將所測量之穿透率變化量描繪或代入於該圖表或關係式而進行估算的手法。

【0025】 再者，亦能以從可見光至近紅外線區域之光的至少二個波長來測量初始穿透率及加熱後穿透率。具體而言，以至少一個顯示溫度依存性之波長、至少一個顯示溫度及時間依存性之波長進行測量。藉此，可依據所推定之加熱溫度及至少一個穿透率變化量，估算熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱時間。

【0026】 就依據所估算之加熱溫度及至少一個穿透率變化量來估算加熱時間之手法而言，依加熱溫度藉由預備試驗至少作成一個對加熱溫度描繪穿透率變化量之圖表或穿透率變化量與加熱溫度之間的關係式。再者，可採用下述手法：依據由上述手法所估算之加熱溫度來選擇顯示穿透率變化量與加熱時間之關係的圖表或關係式，並將所測量之穿透率變化量描繪或代入於該圖表或關係式而進行估算的手法。

【0027】 再者，當將初始穿透率(T_0)及加熱後穿透率(T_a)直接採用在演算時，容易受到因膜厚之參差不齊所造成之影響，因此較佳為將穿透率(T)轉換成吸光度($\log_{10}(1/T)$)，並將穿透率變化量設為吸光度比($\log_{10}(1/T_a)/\log_{10}(1/T_0)$)而用於演算。

【0028】 再者，亦可依據至少二個穿透率變化量來估算加熱溫度，並依據所估算之加熱溫度及至少二個穿透率變化量來估算加熱時間，藉此分別提升加熱溫度及加熱時間之測量精確度。

【0029】 此外，在本發明中，「測量記錄層之穿透率」

係指包含由穿透記錄層之光來測量穿透率之情形、及由記錄層之表面或介面所反射之光來測量穿透率之情形的兩種情形。

【0030】 在此，測量初始穿透率及加熱後穿透率之最適當的波長係因記錄層及基板之種類、作為測量對象之熱處理步驟的條件(加熱溫度、加熱時間、雰圍氣體、爐內壓力等)、測量項目(加熱溫度、加熱時間)而不同。因此，必須藉由下述之順序來進行預備試驗，並預先確認最適當之波長，而預先作成顯示穿透率變化量與加熱溫度及加熱時間之關係的圖表或關係式。

【0031】 首先，考慮作為測量對象之熱處理步驟的條件，並選擇記錄層及基板之種類而製作測試用之熱履歷測量具。接著，測量測試用測量具之從可見光至近紅外線區域之熱處理前的初始穿透率、及在測量對象之熱處理步驟中之熱處理後之加熱後穿透率。再者，由熱處理前後之穿透光譜的測量結果，來選擇可獲得充分之穿透率變化量且可期待高測量精確度的最適當的波長。再者，作成對加熱溫度描繪該最適當波長之穿透率變化量之圖表或穿透率變化量與加熱溫度之間的關係式。再者，依加熱溫度作成對加熱時間描繪穿透率變化量之圖表或穿透率變化量與加熱時間之間的關係式。

【0032】 具體而言，在後述之實施例 1 中，以 600 至 850℃ 之溫度在大氣雰圍氣體下對熱履歷測量具進行熱處理 5 至 120 分鐘，該熱履歷測量具係將摻雜有銻之氧化

錫(ATO)膜成膜在合成石英玻璃基板上者。

由熱處理前後之從可見光至近紅外線區域的穿透光譜之測量結果，確認出下述傾向：以波長 1800nm 附近為邊界，在比該邊界長之波長側穿透率會減少，在比該邊界短之波長側穿透率會增加。

【0033】 再者，在波長 1900 至 2500nm 之區域、特別是波長 2000 至 2400nm 之區域可獲得充分之穿透率變化量，且將波長 2000nm 之穿透率變化量換算成吸光度比並對加熱溫度進行描繪時，確認出吸光度比會隨著加熱溫度而單調地增加之溫度依存性。另一方面，在對加熱時間描繪吸光度比時，即使加熱時間增加吸光度比亦大致一定，而幾乎確認不出時間依存性。

【0034】 再者，在波長 1100 至 1600nm 之區域、特別是波長 1200 至 1500nm 之區域可獲得充分之穿透率變化量，且將波長 1400nm 之穿透率變化量換算成吸光度比並對加熱時間進行描繪時，確認出依加熱溫度吸光度比會隨著加熱時間而單調地減少之時間依存性。另一方面，在對加熱溫度描繪吸光度比時，吸光度比雖會隨著加熱溫度而增減，但確認不出有單調地增減之傾向。

【0035】 因此，利用在相同條件下製作之熱履歷測量具來測量波長 2000nm 及 1400nm 之熱處理前之初始穿透率，且在相同條件下測量熱處理後之加熱後穿透率。並且，由波長 2000nm 之穿透率變化量來算出吸光度比，且將顯示單調增加之溫度依存性描繪或代入於圖表或關係式，藉

此可估算熱履歷測量具所收到之加熱溫度(最高到達溫度)。

【0036】 若可估算加熱溫度，接著由波長 1400nm 之穿透率變化量算出吸光度比，且在該加熱溫度下將該吸光度比描繪或代入於顯示單調減少之時間依存性的圖表或關係式，藉此估算熱履歷測量具所收到之保持著加熱溫度(最高到達溫度)之加熱時間。

【0037】

<熱履歷測量具>

本發明之熱履歷測量具係包含由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層。摻雜有雜質之氧化錫的種類係與前述之熱履歷測量方法相同。由溫度依存性之傾向來看，較佳為摻雜有銻之氧化錫(ATO)及摻雜有氟之氧化錫(FTO)，更佳為摻雜有銻之氧化錫(ATO)。

【0038】 該成膜方法係只要為可有效率地將均質且平滑之薄膜予以成膜之方法，則無特別限定。較佳為例示濺鍍法、蒸鍍法等物理氣相法、熱 CVD 法、電漿 CVD 法等化學氣相法、利用透明導電性奈米粒子之分散液或塗料的旋轉塗覆法、噴淋塗覆法、浸漬塗覆法等液相成膜法。

【0039】 再者，本發明之熱履歷測量具係包含具有 300℃ 以上之耐熱性的基板。該耐熱性係在 300℃ 以上、較佳為在 600℃ 以上之溫度下，要求維持作為支持體之一定的機械性強度。

此外，基板亦可具有近紅外線區域之透明性。該透明

性之波長 1100 至 2500nm 之區域的穿透率較佳為 20%以上，更佳為 35%以上。

【0040】 就基板之種類而言，可列舉蘇打玻璃、耐熱玻璃、矽、熔融或合成石英、藍寶石、二氧化鋯等陶瓷等。由耐熱性、透明性及製造成本之觀點來看，較佳為耐熱玻璃及石英。測量對象物為半導體之情形，較佳為矽。

【0041】 再者，本發明之熱履歷測量具的記錄層之對於波長 1100nm 之初始穿透率 T_1 與對於波長 2300nm 之初始穿透率 T_2 的比 (T_1/T_2) 較佳為 1.5 至 23，更佳為 1.8 至 7.0 之範圍。若該比值過小，則會有所得之穿透率變化量變小之傾向而使測量精確度降低。另一方面，若該比值過大，則長波長側之初始穿透率會過低，從一開始就會成為飽和之狀態，而使測量精確度降低。

【0042】 記錄層之膜厚雖會因摻雜有雜質之氧化錫的種類而不同，但例如在 ATO 中，較佳為 0.2 至 1.4 μm ，更佳為 0.3 至 1.0 μm 之範圍。若過厚的話，長波長側之初始穿透率會過低，加熱後之穿透率變化量會變小，且測量精確度會降低。另一方面，即使過薄，加熱後之穿透率變化量亦會變小，且測量精確度會降低。

【0043】 本發明之熱履歷測量具係具有下述二種類：穿透型，基板具有耐熱性及透明性，且在測量時由穿透記錄層及基板之光來測量記錄層之穿透率；反射型，基板具有耐熱性，在測量時由在記錄層之表面或記錄層與基板之界面反射之光來測量記錄層之穿透率。由測量精確度

之觀點來看，較佳為穿透型。

在反射型之情形時，亦可在記錄層與基板之間或隔著基板而在記錄層的相反側設置反射層。就反射層之種類而言，可列舉金、白金、矽等。

【0044】

<熱履歷測量裝置>

本發明之熱履歷測量裝置係用於本發明之熱履歷測量方法的測量裝置。

前述熱履歷測量裝置之構成係具備：用以設置熱履歷測量具之設置部；朝向前述熱履歷測量具之記錄層，照射從可見光至近紅外線區域之光的照射部；接受穿透前述熱履歷測量具之記錄層的光之照射的受光部；由前述照射光之強度及前述穿透光之強度來算出前述記錄層對於至少一個波長之穿透率的穿透率演算部；依據初始穿透率與加熱後穿透率之間的至少一個變化量，來算出前述熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱溫度的熱履歷演算部。

【0045】 此外，本發明之熱履歷測量裝置亦可作為由穿透率演算部算出記錄層對於至少二個波長之穿透率，且熱履歷演算部更依據所推定之加熱溫度及至少一個穿透率變化量來算出加熱時間的熱履歷測量裝置。

【0046】 就估算上述熱履歷演算部中之加熱溫度及加熱時間的手段，與前述之本發明的熱履歷測量方法同樣地，可採用下述手段：輸入藉由預備試驗所預先作成之顯示穿透率變化量與加熱溫度或加熱時間之關係的圖表或關

係式，並將所測量之穿透率變化量描繪或代入於該圖表或關係式並予以算出之手段。

【0047】 在要測量之熱履歷測量具為穿透型之情形時，在照射部與受光部之間配置設置部，並由穿透熱履歷測量具之光來算出穿透率。再者，在要測量之熱履歷測量具為反射型之情形時，設定入射角度將照射部與受光部配置在與設置部相同之側，且由使熱履歷測量具反射之光算出穿透率。

【0048】 此外，本發明之熱履歷測量裝置的上述各構成係可採用測量一般之固體試料之穿透率的分光光度計等構成。

[實施例]

【0049】 以下，針對本發明之熱履歷測量方法等，參照實施例及比較例具體地加以說明。此外，本發明並非由該等實施例所限定者，在不脫離本發明之技術思想的範圍可進行各種之變更。

【0050】

[實施例 1]

(ATO 膜之製作・評價)

以旋轉塗覆法將 ATO 膜用塗覆材料(日揮觸媒化成社製、ELCOM V-3560) 均勻地塗膜在 25mm 角、厚度 1mm 之合成石英玻璃基板的表面。接著，以 300℃ 在大氣中電氣爐進行加熱一小時並將 ATO 膜予以成膜。ATO 膜之膜厚為 0.3 μ m。

然後，對所製作之 ATO 膜在大氣中電氣爐中進行熱處理。以最高到達溫度 600 至 850℃ 保持 15 至 120 分鐘。溫度係採用電氣爐之熱電偶的指示值。

【0051】 利用分光光度計(島津製作所社製、UV-3100PC)而由所製作之 ATO 膜來測量從可見光至近紅外線區域(400 至 2500nm)中之熱處理前的初始穿透率及熱處理後的加熱後穿透率。此外，將上述石英基板作為基準件進行測量。

在第 1 圖中顯示熱處理前及以 700℃ 進行熱處理 30 分鐘後之 ATO 膜的透光譜之測量結果。此外，在第 2 圖中顯示利用掃描型電子顯微鏡觀察以 400 至 800℃ 進行熱處理 30 分鐘後之 ATO 膜的表面狀態之圖像。

【0052】

[比較例 1]

(Al 膜之製作・評價)

利用磁控管濺鍍裝置將鋁薄膜成膜在直徑 6 吋、厚度 0.625mm 之單結晶矽基板的表面。Al 膜之膜厚為 $0.6\mu\text{m}$ 。

接著，將所製作之 Al 膜以 300 至 500℃ 之溫度在大氣中電氣爐進行熱處理 30 分鐘。溫度係採用電氣爐之熱電偶的指示值。在第 2 圖中顯示利用掃描型電子顯微鏡來觀察熱處理後之 Al 膜的表面狀態之圖像。

【0053】 由第 1 圖之結果得知，藉由對 ATO 膜進行熱處理，以波長 1800nm 左右為邊界，在比該邊界長之波長側穿透率會減少，在比該邊界短之波長側穿透率會增加。

再者，由第 2 圖之結果得知，雖可確認出在 Al 膜中會隨著溫度而產生膜表面之構造性的變化，但確認不出在 ATO 膜中即使溫度上升亦不會在膜表面產生構造性的變化。

【0054】 以 ATO 膜進行之熱處理所產生之穿透率變化並非因薄膜之物理性構造變化所產生者，可能是由於屬於母材之氧化錫(SnO_2)之性質。該機制雖不一定明確，但關於近紅外線區域之穿透率的減少，可能是因加熱所致之載體的增加使得反射或吸收增加等因素。另一方面，關於 500 至 1800nm 左右之穿透率的增加，可能是因加熱所致之缺陷等的減少而使吸收或散射減少等因素。此外，該變化可能是不可逆且穩定者。

【0055】

(溫度依存性之確認)

接著，由熱處理前與以 600 至 850°C 進行 30 分鐘之熱處理後的 ATO 膜之穿透率測量結果，確認出穿透率變化量與加熱溫度之間的溫度依存性。由波長 2000nm 及 1400nm 之初始穿透率(T_0)及加熱後穿透率(T_a)之測量結果，算出吸光度比($\log_{10}(1/T_a)/\log_{10}(1/T_0)$)，且在第 3 圖中顯示對熱處理溫度描繪吸光度比之圖表。

【0056】 由第 3 圖之結果得知，波長 2000nm 之吸光度比係隨著加熱溫度而單調地增加，但波長 1400nm 之吸光度比係即使加熱溫度上升，亦不會單調地變化，而顯現因波長而異之溫度依存性。藉由利用該長波長側之單調增

加的溫度依存性，可依據所測量之穿透率變化量來估算加熱溫度(最高到達溫度)。

【0057】

(時間依存性之確認)

再者，由熱處理前及以 600℃ 或 800℃ 進行 15 至 120 分鐘之熱處理後的 ATO 膜之穿透率測量結果，來確認穿透率變化量與加熱時間之間的時間依存性。依熱處理溫度，由波長 2000nm 及 1400nm 之初始穿透率(T_0)及加熱後穿透率(T_a)的測量結果，算出吸光度比($\log_{10}(1/T_a)/\log_{10}(1/T_0)$)，且在第 4 圖中顯示對熱處理時間描繪吸光度比之圖表。

【0058】 由第 4 圖之結果得知，波長 1400nm 之吸光度比係隨著加熱時間而單調地減少，波長 2000nm 之吸光度比係即使加熱時間增加亦幾乎沒有變化，而顯現因波長而不同之時間依存性。藉由利用該短波長側之單調減少的時間依存性，而可依據所估算之加熱溫度及所測量之穿透率變化量來估算加熱時間。

【0059】

[實施例 2]

(適用溫度範圍之確認)

藉由與實施例 1 相同之順序，將膜厚 1 μ m 之 ATO 膜成膜在合成石英玻璃基板上。再者，藉由與實施例 1 相同之方法，以 400 至 1100℃ 進行 30 分鐘之所製作之 ATO 膜的熱處理。再者，藉由與實施例 1 相同之方法，來測量波長 2300nm 之初始穿透率及加熱後穿透率。

由穿透率測量結果算出吸光度比，並且在第 5 圖中顯示對熱處理溫度描繪吸光度比之圖表。

【0060】 由第 5 圖之結果得知，波長 2300nm 之吸光度比係在 400 至 1000℃ 之溫度範圍隨著加熱溫度而單調地增加，且在 1100℃ 之溫度下會大幅地降低。因此，若在約 1000℃ 為止之溫度範圍內，可考慮藉由利用單調增加之溫度依存性，而可估算加熱溫度(最高到達溫度)。

【0061】

[實施例 3]

(膜厚之影響)

藉由與實施例 1 相同之順序，將 ATO 膜成膜在合成石英玻璃基板上。在 ATO 膜用塗覆材料添加溶媒並調整濃度，且在 0.2 至 1.4 μm 之範圍調製六種類之膜厚。並且，藉由與實施例 1 相同之方法，測量從可見光至近紅外線區域(400 至 2500nm)之初始穿透率。在第 6 圖中顯示穿透光譜之測量結果。

【0062】 由第 6 圖之結果得知，當膜厚變厚時，長波長側之初始穿透率會降低。另一方面，得知若膜厚變薄，則短波長側之初始穿透率 T_1 與長波長側之初始穿透率 T_2 的比(T_1/T_2)會變小。亦在任一情形時，熱處理前後之穿透率變化量都會變小，且測量精確度會降低。在本實施例之條件下，若為膜厚 0.2 至 1.4 μm 之範圍，則認為可實現充分之測量精確度。

【0063】

[實施例 4]

(基板之影響)

利用自動塗工裝置，將 ATO 膜用塗覆材料(日揮觸媒化成社製、ELCOM V-3560)均勻地塗膜在 25mm 角、厚度 0.625mm 之單結晶矽基板的表面。接著，以 300℃ 之溫度在大氣中電氣爐加熱一小時並將 ATO 膜予以成膜。ATO 膜之膜厚為 1.0 μm 。

【0064】 然後，藉由與實施例 1 相同之方法，以 400 至 1000℃ 之溫度對所製作之 ATO 膜進行 30 分鐘之熱處理。此外，藉由與實施例 1 相同之方法，測量從可見光至近紅外線區域(400 至 2500nm)之初始穿透率及加熱後穿透率。此外，基準件並未進行測量。

在第 7 圖中顯示熱處理前及以 700℃ 之溫度進行 30 分鐘之熱處理後的 ATO 膜及矽基板之穿透光譜的測量結果。

【0065】 由第 7 圖之結果得知，藉由採用矽基板，可見區域之穿透率雖會成為大致 0%，且近紅外線區域之穿透率亦會降低至 35% 以下，但這是因矽所造成之吸收的影響。再者，藉由進行熱處理，得知以 1700nm 左右為邊界，在比該邊界短之波長側穿透率會增加，在比該邊界長之波長側穿透率會減少。因該熱處理所致之穿透率變化的傾向，係與採用石英基板之情形相同。

【0066】 接著，由熱處理前及以 400 至 1000℃ 之溫度進行 30 分鐘之熱處理後的 ATO 膜及矽基板之穿透率測量結果，確認出穿透率變化量與加熱溫度之間的溫度依存

性。由波長 2300nm 之初始穿透率及加熱後穿透率之測量結果算出吸光度比，且在第 8 圖中顯示對熱處理溫度描繪吸光度比之圖表。

【0067】 由第 8 圖之結果得知，波長 2300nm 之吸光度比係在 400 至 1000℃ 之溫度範圍，隨著加熱溫度而單調地增加。因此，即使在採用矽基板之情形時，亦認為可藉由利用該單調增加之溫度依存性而可估算加熱溫度(最高到達溫度)。

(產業上之可利用性)

【0068】 本發明之熱履歷測量方法及熱履歷測量具係可使用在不需配線等附加物且為搬送式或密閉式的熱處理爐，且可在約 300 至 1000℃ 之廣泛溫度範圍簡便且正確地測量熱履歷或溫度分佈。再者，本發明之熱履歷測量具及熱履歷測量裝置係可容易地進行處理且操作簡便。

【0069】 因此，本發明之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置係特別適用在包含有多樣之熱處理步驟之液晶、半導體、玻璃、陶瓷等製造領域。

【符號說明】

無

I687663

發明摘要

※ 申請案號：105137420

※ 申請日：105/11/16

※IPC 分類：*G01K 11/06* (2006.01)
G01K 11/32 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置

METHOD FOR MEASURING THERMAL HISTORY,
THERMAL HISTORY MEASURING INSTRUMENT, AND
APPARATUS FOR MEASURING THERMAL HISTORY

【中文】

本發明提供一種不需要配線等且可使用在搬送式或密閉式之熱處理爐，且可在約 300 至 1000℃ 之寬廣之溫度範圍簡便且正確地測量加熱溫度或加熱時間之熱履歷測量方法、熱履歷測量具及熱履歷測量裝置。

本發明係藉由利用摻雜有雜質之氧化錫膜之從可見光至近紅外線區域的穿透率會取決於所收到之熱履歷而不可逆地變化之現象，而可估算加熱溫度或加熱時間。

【英文】

Provided are a method for measuring thermal history, a thermal history measuring instrument, and an apparatus for measuring thermal history, which can be used in conveyance type or closing type heat treat furnaces without wiring, and are capable of simply and accurately measuring heating temperature and heating time in a wide temperature region from about 300~1000°C .

By using the phenomenon that the transmittance of a tin oxide film doped with impurity in a visible-to-near-infrared region would vary irreversibly according to received thermal history, it is possible to estimate heating temperature and heating time.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式

申請專利範圍

1. 一種熱履歷測量方法，係利用記錄熱履歷之熱履歷測量具來估算熱履歷之熱履歷測量方法，

前述熱履歷測量具係包含由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層，

前述熱履歷測量方法係包含下列步驟：

在對前述熱履歷測量具進行熱處理之前，測量前述記錄層對於從可見光至近紅外線區域之光的至少一個波長之初始穿透率的步驟；

在對前述熱履歷測量具進行熱處理之後，測量前述記錄層對於與經測量前述初始穿透率之至少一個波長相同之波長的加熱後穿透率之步驟；以及

依據前述初始穿透率與前述加熱後穿透率之間的至少一個變化量，來估算前述熱履歷測量具所收到之熱履歷中之加熱溫度的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱履歷測量方法，在測量初始穿透率及加熱後穿透率之步驟中，包含：測量記錄層對於至少二個波長之穿透率，且依據所估算之加熱溫度與至少一個穿透率變化量，來估算熱履歷測量具所受到之熱履歷中之加熱時間的步驟。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱履歷測量方法，其中，摻雜有雜質之氧化錫為摻雜銻之氧化錫(ATO)或摻雜氟之氧化錫(FTO)，且在測量初始穿透率及加熱後穿透率之步驟中，測量對於波長 1900nm 至 2500nm 之穿透

率。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之熱履歷測量方法，其中，
摻雜有雜質之氧化錫為摻雜銻之氧化錫(ATO)或摻雜氟之氧化錫(FTO)，且在測量初始穿透率及加熱後穿透率之步驟中，測量對於波長 1900nm 至 2500nm 及波長 1100nm 至 1600nm 之穿透率，且在估算熱履歷之步驟中，依據於前述波長 1900nm 至 2500nm 之穿透率變化量來估算加熱溫度，並依據該經推定之加熱溫度與於前述波長 1100nm 至 1600nm 之穿透率變化量來估算加熱時間。
5. 一種熱履歷測量具，係記錄熱履歷者，
該熱履歷測量具係包含：由摻雜有雜質之氧化錫所構成之記錄層；以及具有 300℃ 以上之耐熱性或於近紅外線區域之透明性及 300℃ 以上之耐熱性的基板。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之熱履歷測量具，其中，摻雜有雜質之氧化錫係摻雜銻之氧化錫(ATO)或摻雜氟之氧化錫(FTO)，且基板係由玻璃、矽、石英、藍寶石或陶瓷之任一種所構成。
7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述之熱履歷測量具，其中，記錄層之對於波長 1100nm 的初始穿透率 T_1 與對於波長 2300nm 之初始穿透率 T_2 的比(T_1/T_2)為 1.5 至 23 之範圍。
8. 一種熱履歷測量裝置，係使用在申請專利範圍第 1 項所述之熱履歷測量方法者，

前述熱履歷測量裝置係具備：

用以設置熱履歷測量具之設置部；

朝前述熱履歷測量具之記錄層，照射從可見光至近紅外線區域之光的照射部；

接受穿透前述熱履歷測量具之記錄層之光之照射的受光部；

由前述照射光之強度及前述穿透光之強度來算出前述記錄層對於至少一個波長之穿透率的穿透率演算部；

依據初始穿透率與加熱後穿透率之間的至少一個變化量，算出前述熱履歷測量具所受到之熱履歷中之加熱溫度的熱履歷演算部。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之熱履歷測量裝置，前述熱履歷測量裝置係使用在申請專利範圍第 2 項所述之熱履歷測量方法者，其中，穿透率演算部係算出記錄層對於至少二個波長之穿透率，熱履歷演算部係進一步依據所推定之加熱溫度及至少一個穿透率變化量而算出加熱時間。