

發明專利說明書 200307652

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92107659 ※IPC分類： (03C 21/00)

※申請日期： 92年04月03日

壹、發明名稱：

(中文) 石英玻璃熱噴灑構件及其製造方法

(英文) Quartz glass thermal sprayed parts and method for producing the same

貳、發明人(共 2 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 高橋小彌太

(英文) 高橋小弥太

住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣相模原市大野台二-一三一七

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 東曹股份有限公司

(英文) 東ソー株式会社

住居所地址：(中文) 日本國山口縣新南陽市開成町四五六〇番地
(或營業所) (英文)

國 籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1. 土屋隆

(英文)

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 向後雅則
(英文) 向後雅則
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣藤沢市川名八八八－二－六
○八
(英文)

捌、聲明事項**■主張專利法第二十四條第一項優先權：****【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】**

- | | |
|------|-------------------------|
| 1.日本 | ；2002/04/04；2002-102656 |
| 2.日本 | ；2002/08/01；2002-225103 |
| 3.日本 | ；2002/08/30；2002-254686 |
| 4.日本 | ；2002/10/01；2002-288946 |
| 5.日本 | ；2002/10/24；2002-310241 |

(1)

玖、發明說明**【所屬發明之技術領域】**

本發明係關於用於半導體與類似者的製造裝置之構件，且尤指其產生由於已經沉積於其之類似薄膜材料的脫落或是構件本身由於電漿之惡化所引起的少量灰塵與少量粒子之構件、其具有良好的黏著性至其他構件的接合區域之構件、以及其具有良好的熱絕緣與耐久性之構件。

本發明之構件係藉著熱噴灑石英玻璃於一基板而製造，該基板係主要包含石英玻璃而且可包含金屬或陶瓷。本發明之石英玻璃熱噴灑構件係具有其為優異以作為一保護薄膜或障壁薄膜之一石英玻璃熱噴灑薄膜，因此係適合作為構件以運用於氧化擴散處理裝置、CVD 薄膜形成裝置、電漿處理裝置（電漿蝕刻裝置、電漿清洗裝置）、燈退火裝置與類似者，其為運用於製造半導體等等。

【先前技術】

於半導體與其他者的製造時之形成一薄膜的聚矽、氮化矽、氧化矽或類似者於一薄膜基板，問題係經常發生在於，該薄膜係不僅是沉積於薄膜基板而且亦為於諸如反應器管、鐘形罩、等等之機器構件。於機器構件之沉積薄膜係透過薄膜形成作業之重複而增加其厚度，因而該等構件係歸因於沉積薄膜與構件之間的熱膨脹差異而破裂，或是沉積薄膜係可能由構件所脫離而污染於機器內側的區域。

迄今，運用於此技藝以供移除構件的沉積薄膜之一種

(2)

常用方法係包含：藉著包括氟氫酸之一種酸而週期性清潔該等構件。然而，假使當沉積薄膜係難於透過藉著氟氫酸之處理以移除而且當構件係易於由氟氫酸所腐蝕（例如：石英玻璃構件），該種方法係問題在於，構件本身係進而腐蝕於沉積薄膜為透過氟氫酸的清洗以部分失去之其區域，結果，構件係進而惡化。

迄今，某些方法係已經提出以防止沉積薄膜為脫離自構件。舉例而言，薄膜形成裝置之結構係作修正，如為揭示於例如：美國專利第 5,460,689 號；薄膜形成裝置之構件係電漿噴灑塗覆具有鉬（Mo）、鎢（W）、鋁（Al）或碳化鎢（WC）之一金屬或金屬碳化物，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-60-120515；或是，構件係噴灑塗覆具有金屬－鋁，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-4-268065。一種方法係亦提出，於其，相較於石英而對電漿為較具抗腐蝕性的一絕緣膜係施加至一石英構件表面，舉例而言，一氧化鋁基的陶瓷薄膜係透過爆炸性之熱噴灑而形成，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-8-339895。

然而，具有形成於一基板之 Mo、W、Al、WC、氧化鋁或類似者之一薄膜之構件係仍然具有問題在於：薄膜本身係易於脫落。此外，於運用石英為基板之技術領域，用於薄膜之塗覆組成物係由於引起雜質而為不利，且因此係已為經常不願意以運用該等薄膜。

為了減少沉積薄膜之脫落自構件（石英玻璃構件），

(3)

構件表面係透過噴砂及／或酸蝕刻而粗糙化，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-10-59744 與 11-106225。

然而，透過噴砂所處理之石英玻璃構件係具有微小裂縫於其粗糙化的表面，且起始自其微小裂縫之構件的碎片係成為於裝置中的雜質。於該等構件之另一個問題係在於，由於其機械強度係低，其壽命係短的，且雜質係易於穿透該等微小裂縫以去玻璃化該等裝置。碎裂以產生雜質之問題係將仍然無法解決，即使噴砂係結合酸蝕刻以供處理該等構件。甚者，當已透過噴砂而表面粗糙化之石英玻璃構件係藉著硝酸／氟氫酸以重複清洗，於其表面的凹窩係成為緩和的斜坡且具有加大直徑，結果，欲保持沉積薄膜於其之能力係降低。因此，重複清洗構件係具有問題在於：欲保持沉積薄膜於其之能力係降低。

假使當該石英玻璃構件之表面係透過僅有化學處理而粗糙化，微裂縫係難以形成於其且構件係可維持其原始的機械強度。然而，此型式之構件係具有問題在於，其表面係易於透過酸清洗而變為平滑且其保持沉積物之能力係容易降低。

假使當石英玻璃係運用於熱處理裝置之構件（例如：芯管），問題係在於：由於石英玻璃係高度透明，於裝置之內的熱能量係可能漏出而降低裝置之熱效率。欲解決問題，考慮運用具有氣泡於其之不透明的石英玻璃。然而，仍然具有問題在於：於其接合區域之對於其他構件的黏著性（可密封能力）係不佳，由於氣泡係可能露出於不透明

(4)

的石英玻璃之表面而惡化該玻璃者之表面平滑度。

於運用於半導體製造之諸多的氧化擴散處理裝置、CVD（化學蒸氣沉積）裝置與其他者，諸如矽晶圓之欲塗覆以一薄膜的一薄膜基板係通常加熱於一室、鐘形罩或類似單元。假使當該室或鐘形罩係由主要為石英玻璃之一材料所形成，其凸緣或熱絕緣器係通常由低熱傳導性之多孔的不透明石英玻璃所形成，以使其密封端部係未由產生於單元內的輻射熱量所熱惡化。然而，多孔的不透明石英玻璃係具有問題在於，其形成之凸緣的可密封性為不佳，由於氣泡係可能露出於玻璃表面。另一個問題係在於，當多孔的不透明石英玻璃所形成之構件係在運用後而藉著硝酸／氟氫酸或類似者所清洗，其表面平滑度係大為降低且其係很快成為無用。

假定該狀況，藉著焊接透明的石英玻璃至其由不透明石英玻璃所形成的凸緣而製成之石英玻璃構件係已經提出，如為揭示於例如：日本專利 JP-UM-B-1-43164。然而，藉著焊接透明玻璃片至其由不透明石英玻璃所形成的凸緣而如此製成之構件係仍具有問題在於其為易於破裂，此外，焊接的構件係易於劈開。另外，焊接作業係需要某些技術能力且因此係不適用於產業運用。

另一種方法係已經提出以供形成一平滑表面且具有密封構件為繞於由不透明石英玻璃所形成的凸緣，且其包含：以攝氏 1900 度或更高者而加熱整個不透明石英玻璃基板、熱噴灑石英玻璃粉末於如此加熱後的基板、且藉著氫

(5)

氧焰（此係通常稱為一種 Verneuil's 方法）以進而加熱基板，藉以形成一層的透明石英玻璃於不透明石英玻璃基板，如為揭示於例如：日本專利 JP - A - 7 - 300327。然而，此仍然具有問題在於，形成於不透明石英玻璃基板之透明石英玻璃層係易於破裂，且其具有複雜形狀之石英玻璃構件係無法製成。於 Verneuil's 方法之另一個問題係在於，由於基板係維持於溫度為攝氏 1900 度或更高者而持續一段長時間期間，甚至是當基板係由高純度的合成石英玻璃所形成時，雜質係可能擴散出自基板，且所製成的構件之表面的純度係因而降低。

一種製造具有控制表面粗糙度的石英玻璃構件之鑄造製程係亦提議於如為揭示於例如：日本專利 JP - T - 9 - 506324（在此所用之術語“JP - T”意指一 PCT 申請案之公開的日本譯文）。提議的製程包含：局部加熱已燒結的石英玻璃構件之表面以將其玻璃化。然而，此亦具有問題在於：當已燒結的石英玻璃構件之機械加工表面係局部加熱，其接收應力且因而破裂或劈開。

藉著電漿 CVD 以形成高純度石英玻璃之極薄的薄膜之一種方法係提出，如為揭示於例如：日本專利 JP - A - 6 - 112133。然而，此方法亦具有問題在於，當高純度的石英玻璃薄膜係透過電漿 CVD 而形成於構件，其厚度係最多為數十微米左右，且薄膜係因此為不足以使得由不透明石英玻璃所形成之構件的粗糙表面為平坦化，且不足以防止雜質之擴散。

(6)

進一步的建議係藉著諸如氧化鋁或氧化釔之陶瓷以熱噴灑構件而塗覆該等構件為具有陶瓷薄膜之一種方法，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-8-339895 與 2001-226773。然而，氧化鋁或氧化釔具有如同前述之於半導體製造的雜質之問題，且其為不適用於構件之熱噴灑材料。

除了如上所述之可密封性的問題，運用於半導體製造之氧化擴散處理裝置與 CVD 裝置的另一個問題係在於，熱效率係透過來自該等裝置之熱擴散而降低，且於該等裝置之輸出量係因此為低。

欲解決該等問題，舉例而言，提議係使得石英玻璃為整體變黑以提高其光線屏蔽能力與遠紅外線輻射而增強於裝置的熱效率之一種方法，或是提高於裝置的加熱速率之一種方法，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-2002-75901。

為了石英玻璃為變黑，舉例而言，添加釩（V）、鉬（Mo）或鈮（Nb）或碳（C）之一化合物至一石英玻璃材料、將其於熱量下以混合且熔化之一種方法係習知，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-54-157121、5-262535、與 5-306142。於此型式之變黑的石英玻璃，變黑基板係必須防止於氧化。因此，玻璃係必須於降低氣壓或於真空而熔化，然而，其具有問題在於：一特殊裝置係為必需以針對特定氣壓控制。於習用的變黑石英玻璃之另一個問題係在於：當其為運用在高溫，附加至其以將其變黑之金

(7)

屬元素係可能污染於室內的區域，或是可能晶體化而使得玻璃為惡化。

關連於此，一個提議係一種方法：置放黑石英玻璃與透明石英玻璃之諸層於一熱阻模具、且將其加熱與熔化於一真空爐而藉著透明石英玻璃層以覆蓋黑石英玻璃層，如為揭示於例如：日本專利 JP-A-2000-256037。然而，歸因於其晶體化之石英玻璃的惡化問題係並未由該種方法所完全解決。此外，該種方法係具有另一個問題在於，其需有一大規模的真空爐且該方法本身係麻煩，另外，於該種方法所可得到之構件的尺寸係受限制，且該種方法係將無法應用於大尺寸的構件。

另一方面，另一種方法係考慮以製造黑石英玻璃，其包含：加熱石英玻璃於攝氏 1900 度或更高的高溫之一加熱爐、以及藉著施加石英玻璃粉末或晶石粉末於其而加厚所得到的玻璃層、且隨後藉著氫氧焰或電弧焰以將其加熱及熔化，如為揭示於例如：日本專利 JP 3,114,835。然而，運用氫氧焰之方法係具有問題在於：附加至玻璃以將其變黑之元素係氧化，且玻璃係因而經常為玻璃化。此外，該種方法係仍將無法解決石英玻璃之晶體化的問題。另外，由於加厚層之厚度與寬度的準確度係無法控制於該方法，該方法所製成之構件係必須於後製處理而機械加工，且於該方法係難以製造大尺寸的石英玻璃構件。

如上所述，薄膜形成裝置、氧化擴散處理裝置、電漿處理裝置與其他之構件係具有諸多問題在於，於其的沉積

(8)

薄膜係脫落而產生粒子，欲保持沉積薄膜之其能力係在以酸所重複清洗之後而降低，其表面平滑度係不良而因此引起對於其他構件之接合失效（氣密式密封失效），且其能量效率係由於其熱絕緣為不良而降低。

【發明內容】

廣泛研究以克服上述問題之結果，已發現的是，藉著熱噴灑石英玻璃於基板所製造之石英玻璃熱噴灑構件係未破裂或劈開，尤其是，當熱噴灑石英玻璃層之表面粗糙度係至少為 5 微米，該等構件欲保持沉積薄膜於其之能力係良好，且當其為低於 5 微米，該等構件至其他構件之黏著性與可密封能力係良好。已經進而發現的是，當形成於構件上的石英玻璃薄膜之多孔條件係改變，構件欲保持沉積薄膜於其之能力、以及於石英玻璃薄膜與基板之間的黏著性係進而改善，且甚至在構件為以氟氫酸所清洗之後，仍可具有能力以保持沉積薄膜於其。又進而發現的是，塗覆以其含有引入於其的一變黑元素之一熱噴灑石英玻璃薄膜的構件係具有良好的熱絕緣性質，此外，歸因於石英玻璃的晶體化之惡化係並未發生。

再者，已發現的是，石英玻璃熱噴灑構件係可藉著在基板表面熔化之條件下而熱噴灑石英玻璃於基板所製造。本發明係基於此發現而為完成。

【實施方式】

(9)

本發明係詳述於後。

本發明係提出一種石英玻璃熱噴灑構件，其具有形成於一基板之表面上的一表面粗糙度 Ra 為自 5 至 100 微米之一石英玻璃薄膜。

藉著形成其具有厚度為自 5 至 100 微米的一表面粗糙度 Ra 之石英玻璃熱噴灑薄膜於其表面，基板具有一增大的表面積，藉以改善其能力以保持一沉積的薄膜於其上。若其 Ra 係小於 5 微米，欲保持沉積的薄膜於其上之噴灑基板的能力係不充分，而若其為大於 100 微米，塗覆的基板之表面係過於粗糙，且形成於基板上之石英玻璃熱噴灑薄膜的機械強度係減小。透過習用的噴砂方式而粗糙化之基板（尤其當基板為由玻璃作成）係具有問題在於，其具有微小裂縫且因此其機械強度降低。反之，本發明之石英玻璃熱噴灑構件係無此問題。

本文所稱之表面粗糙度 Ra 係可藉著一般的輪廓測定器而測量。

石英玻璃熱噴灑薄膜之表面輪廓係未特別受限制，至於其表面粗糙度係落於以上界定的範圍。然而，薄膜表面係較佳具有丘部與介於丘部之間的 V 形谷部。更佳而言，介於丘部之間的距離係 2 毫米或更小，較佳為 1 毫米或更小，針對塗覆有薄膜的基板欲保持沉積的薄膜於其上之能力。若其為大於 2 毫米，塗覆有薄膜的基板欲保持沉積的薄膜於其上之能力係易於降低。於丘部之間的距離係可藉著光學顯微鏡、電子顯微鏡、輪廓表、……、等等而

(10)

測量。第 1 圖顯示於本發明之石英玻璃熱噴灑薄膜的一個實施例之示意圖，其為透過熱噴灑於一基板而形成。

爲了進一步改善本發明之石英玻璃構件的能力以保持一沉積的薄膜於其上，更爲合意的是，石英玻璃之粗糙表面係進一步爲具有更細微的粒狀突出部之一表面。粒狀的突出部係應爲不易於脫落或散去，且必須爲堅固接合至該石英玻璃熱噴灑薄膜之表面。

爲了確保於本發明之構件上的石英玻璃熱噴灑薄膜之能力以保持沉積的薄膜於其上，合意的是，至少其靠近薄膜表面之部位係多孔，且具有自 60 至 95% 之一相對密度。

另一方面，石英玻璃熱噴灑薄膜係必須具有某個程度之一機械強度，且其相對密度係更佳爲 70% 或更大。然而，若薄膜之相對密度係高於 95%，欲保持一沉積的薄膜於其上之其能力係將成爲不足。

石英玻璃熱噴灑薄膜之相對密度可藉著一般之阿基米得 (Archimede's) 方法而作測量。石英玻璃之理論的密度 (100% 相對密度) 係 2.20 g/cm^3 。

較佳而言，於本發明之石英玻璃熱噴灑薄膜係具有一密度梯度，使得其相對密度爲朝著自石英玻璃介面 (下部) 至石英玻璃熱噴灑薄膜的表面 (上部) 之方向而減小。

石英玻璃熱噴灑薄膜之密度梯度係可達成，藉著由重複的熱噴灑作業而沉積其具有不同的相對密度之多個石英玻璃層於一基板。假使所沉積的薄膜係由二層所構成，上

(11)

層與下層係具有介於其間之密度的差異（梯度），而假使該薄膜係由三層所構成，上層、中層與下層係具有介於其間之密度的差異。假使欲構成該薄膜之層數係進一步為更多，層狀的薄膜係將具有一更細之梯度變化於構成的諸層。具有上述的密度梯度之石英玻璃熱噴灑薄膜係可維持其良好的表面輪廓，以確保其能力而保持一沉積的薄膜於其上，甚至是在其表面係透過以硝酸／氟氫酸等等之清洗而為蝕刻之後。

假使該石英玻璃熱噴灑薄膜係形成以具有該一密度梯度，合意的是，至少該薄膜之第一層（其接觸於基板）的相對密度係自 95 至 100%。若薄膜之第一層的相對密度係低，則為不合意，由於介於石英玻璃熱噴灑薄膜與石英玻璃基板之間的黏著性係低。另一方面，合意的是，在其接觸於基板之第一層的上方之層的相對密度（即：較為靠近該熱噴灑薄膜的表面之層的相對密度）係低於第一層者。明確而言，上層之相對密度係較佳為自 50 至 90%，更加為自 70 至 90%。

石英玻璃熱噴灑薄膜之密度係可藉著以掃描電子顯微鏡觀察該薄膜之橫截面且隨後處理影像資料而判定。明確而言，存在於薄膜之氣孔與氣泡的面積係自該石英玻璃熱噴灑薄膜之橫截面的面積而減去，所得到的差異係除以該薄膜之橫截面，且接著乘以 100。所得到的乘積係指出該薄膜之相對密度。

第 2 圖係顯示本發明之一種石英玻璃熱噴灑構件圖，

(12)

其中，石英玻璃薄膜係由三層（上層、中層、下層）所構成。

當以硝酸／氟氫酸而蝕刻，其具有一密度梯度之石英玻璃熱噴灑薄膜係再次提供一複雜的表面輪廓。因此，即使是在以硝酸／氟氫酸而重複清洗之後，欲保持一沉積薄膜於其之能力係仍為高。相對於此，當以一般方式所噴砂之石英玻璃構件係以硝酸／氟氫酸而清洗，其表面係變得平坦，結果，欲保持一沉積薄膜於其上之能力係在清洗之後而降低。然而，當本發明之石英玻璃熱噴灑構件係以酸而清洗，其表面係開始溶解為沿著所溶化沉積於其的粒子，因此，溶解係不規則進行，由於薄膜具有於其厚度方向之一密度梯度，且如此溶解的表面係因而變得粗糙。

較佳而言，本發明之石英玻璃熱噴灑構件係具有氣泡於其石英玻璃熱噴灑薄膜。存在於薄膜之氣泡的狀況係顯示於第 1 與 2 圖之示意圖。

亦為較佳而言，於石英玻璃熱噴灑薄膜之氣泡係具有尺寸為小於 100 微米之細微的氣泡。於石英玻璃熱噴灑薄膜之細微的氣泡係獨立存在於該薄膜之氣孔。氣泡之尺寸係小於 100 微米，較佳為自 2 至 20 微米。氣泡之存在與否係可藉著石英玻璃熱噴灑薄膜的橫截面之顯微鏡觀察而確認。

氣泡之數目係未特別限制，且於該薄膜的橫截面之顯微鏡觀察，石英玻璃熱噴灑薄膜的每一個丘部，約為 1 至 100 個氣泡係充分。

(13)

當多孔的石英玻璃熱噴灑薄膜係以含有氟氫酸之一溶液而蝕刻，氣泡係露出於薄膜之表面，且該表面係因而變得粗糙。是以，即使是在薄膜係以氟氫酸而重複清洗之後，欲保持一沉積薄膜於其上之高能力係仍維持。

較佳而言，本發明之石英玻璃熱噴灑構件係不具有 100 微米或更大之一氣孔於該石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間的介面，且令人合意的是，該薄膜係氣密式附著至基板。若其存在 100 微米或更大之一些氣孔於該石英玻璃熱噴灑構件的石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間的介面，薄膜係將脫離自於其間之介面的基板，且其耐久性係不充分。

本發明之石英玻璃熱噴灑構件係以氟氫酸而清洗，以具有自 10 至 200 微米之一表面粗糙度 R_a ，且凹窩係形成於該構件之如此變得粗糙的表面之凹部。本發明係涵蓋如此變得粗糙之石英玻璃熱噴灑構件。該型式之石英玻璃熱噴灑構件欲保持一沉積薄膜於其上之能力係良好，且該構件係產生少量的粒子，類似於以酸作清洗之前。第 3 圖係顯示本發明之石英玻璃熱噴灑構件的示意圖，其係已經以氟氫酸而清洗。

於此構件之石英玻璃熱噴灑薄膜的粗糙表面，合意的是，一或多個凹窩係形成於一凹部，且薄膜之表面粗糙度 R_a 係落在於 10 與 200 微米之間，更佳為落在於 20 與 100 微米之間。當該石英玻璃熱噴灑薄膜係以氟氫酸而蝕刻，且當如此蝕刻的薄膜之 R_a 係小於 10 微米，該薄膜欲保持一沉積薄膜於其之能力係不充分。另一方面， R_a 之上限

(14)

係可允許為高達 200 微米。此係因為具有凹窩於其的一複雜表面輪廓之石英玻璃熱噴灑薄膜係仍可具有良好的機械強度，即使是當表面粗糙度 Ra 係 200 微米。

較佳而言，於石英玻璃熱噴灑薄膜之凹部的直徑係自 0.05 至 1 毫米，更佳為自 0.1 至 0.5 毫米。若其為小於 0.05 毫米，凹部係太小，且熱噴灑薄膜欲保持一沉積的薄膜於其上之能力係將為不佳；但若為大於 1 毫米，熱噴灑薄膜之表面係平滑，且欲保持一沉積的薄膜於其上之能力亦為不佳。凹部之直徑係可藉著一顯微鏡與一輪廓表而作測量。

關於表面凹部之凹窩的數目，一個凹窩係可存在於一個凹部，但是於各個凹部之凹窩的數目係較佳為較大，以供熱噴灑薄膜之較佳能力而保持沉積薄膜於其。當較小的凹窩係進而形成於該凹窩，更為合意以進而改善欲保持沉積薄膜於其之能力。於主要凹窩之較小凹窩的直徑係應為小於該主要凹窩者，較佳為落於 5 微米與 500 微米之間。

當一般的噴砂式石英玻璃構件係以含有氟氫酸之一溶液而蝕刻，形成於其表面的凹部係大於所形成於本發明的構件之其表面者。此外，並無凹窩係形成於蝕刻表面所形成的凹窩。因此，甚至在蝕刻後，一般的噴砂式石英玻璃構件欲保持沉積薄膜於其之能力係仍為不佳。甚者，一般噴砂式石英玻璃構件係既不具有密度梯度且不具有於其微裂縫下的氣泡（類似於本發明者），因此，當以氟氫酸所蝕刻，其為均勻溶解且將不具有於本發明之一複雜的表面

(15)

輪 廓 。

令人合意的是，用於本發明之石英玻璃熱噴灑構件的基板係主要為石英玻璃，但亦可為金屬或陶瓷。假使當基板係由金屬所形成，金屬之型式係未特別限制。對於該基板而言，較佳為運用諸如不銹、鉻鎳鐵合金或鈦之抗熱的材料、或是諸如不變鋼合金之低熱膨脹的材料。假使當諸如鋁之其具有低熔點的一金屬係運用作為基板，令人合意的是，石英玻璃熱噴灑薄膜係形成於其上，經由其為藉著熱噴灑一抗熱的金屬或陶瓷材料於其上而先前形成於基板之一薄膜。假使當一陶瓷材料係運用作為該基板，陶瓷係較佳為高度抵抗於熱衝擊。陶瓷之實例包括：氧化鋁、氧化鋯、堇青石、碳化矽、氮化矽、與富鋁紅柱石。

於本發明之石英玻璃熱噴灑構件中的石英玻璃熱噴灑薄膜之厚度係未特別限制。具有一厚膜之構件係可透過以硝酸／氟氫酸之清洗而為重複使用多次。因此，薄膜之厚度係較佳為至少 0.1 毫米。然而，若薄膜係太厚，構件之尺寸的準確度係將降低。因此，合意的是，薄膜之厚度係 1 毫米或更小。

本發明之石英玻璃熱噴灑構件係較佳為具有於石英玻璃熱噴灑薄膜中的丘部與凹部之至少 20 度的平均傾斜角度。若該角度係小於 20 度，薄膜之表面係將為平滑且欲保持一沉積薄膜於其之能力係將為不佳。該角度之上限係未特別限制，但是較佳為自 30 度至 50 度。若該角度係大於 60 度，薄膜之表面係將為過於粗糙且其機械強度係將

(16)

為低。薄膜的丘部與凹部之平均傾斜角度係可藉著一掃描電子顯微鏡以觀察薄膜的橫截面而判定。至少 10 個點左右係作測量，且其資料係將作平均。

於本發明之石英玻璃熱噴灑薄膜係較佳為具有高純度，例如至少為 99.9%，更佳為至少 99.99%。尤其是，當本發明之石英玻璃熱噴灑構件係運用於半導體與類似者之製造，合意的是，具有純度為至少 99.99% 之超高純度的石英玻璃係噴灑塗覆於基板。於薄膜之雜質（若存在）係主要為金屬雜質（例如：鹼金屬、鹼性土類金屬、重金屬）。

本發明亦提出一種石英玻璃熱噴灑構件，其具有形成於一基板的表面之表面粗糙度 R_a 為自 0.001 微米至小於 5 微米的一石英玻璃熱噴灑薄膜。

具有一表面粗糙度 R_a 為小於 5 微米的一石英玻璃熱噴灑薄膜之構件係適當附著且氣密式密封於任何其他構件（例如：密封劑）。然而，藉著熱噴灑所形成的薄膜之表面粗糙度 R_a 的下限係 0.001 微米。

較佳而言，於本發明，具有表面粗糙度 R_a 為小於 5 微米的石英玻璃熱噴灑薄膜係不具有於薄膜內的氣泡。若薄膜具有於其之某些氣泡，其可能為露出於薄膜表面而惡化該薄膜之表面平滑度。不具有於薄膜之氣泡係為期望。然而，藉著熱噴灑係難以得到完全不具有氣泡的一薄膜，因此合意的是，薄膜係不具有直徑為至少 100 微米之大的氣泡。亦為較佳而言，於薄膜中之其尺寸為自 10 至 100

(17)

微米的小氣泡之數目係最多為 $10,000 / \text{cm}^3$ 。於薄膜中的氣泡之存在與否係可為視覺方式或藉著顯微鏡觀察而確認。於薄膜表面所露出之氣泡係可藉著表面粗糙度計量器而確認。

假使本發明之石英玻璃熱噴灑構件的石英玻璃熱噴灑薄膜係厚，構件係可藉著以硝酸／氟氫酸所清洗而重複使用多次。因此，薄膜之厚度係較佳為 0.1 毫米或更大。然而，若薄膜係過厚，構件之尺寸的準確度係降低。因此，合意的是，薄膜係具有厚度為 5 毫米或更小，較佳為 2 毫米或更小。

本發明之石英玻璃熱噴灑構件係可為任何的構件，僅就一平滑的石英玻璃熱噴灑薄膜係噴灑塗覆於一基板。較佳而言，一多孔之不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜係形成於基板與該石英玻璃熱噴灑薄膜之間。此係因為，當僅有一石英玻璃熱噴灑薄膜係直接形成於一金屬或陶瓷基板，其可能為歸因於基板與石英玻璃之間的熱膨脹係數差異而破裂、劈開或變形。相對於此，當該多孔之不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜係形成於石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間，其作用以防止石英玻璃熱噴灑薄膜為歸因於熱膨脹差異而破裂、劈開或變形。

此外，當多孔之不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜係形成於其具有一濃密表面的石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間，石英玻璃熱噴灑構件之熱絕緣係由於不透明的石英玻璃層具有優越的熱絕緣性質而改善。歸因於此效應，接觸於石

(18)

英玻璃熱噴灑構件之構件（例如：密封劑）係防止以免於熱惡化。

一種多孔之不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜層係可存在於基板與平滑的石英玻璃熱噴灑薄膜之間。然而，多個石英玻璃熱噴灑薄膜係可能為交替積層於基板，至於其具有表面粗糙度為落於本發明所定義的範圍內之石英玻璃熱噴灑薄膜係該積層之最外層。

不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜層之多孔性係較佳為落於其體積的 5% 與 50% 之間，更佳為於 10% 與 30% 之間。若其為小於 5%，該層之吸收應力的能力係不佳，該層係將無法防止破裂與劈開，且其熱絕緣係將無法令人滿意。另一方面，若其為大於 50%，薄膜本身之機械強度係減小，其為不合意。於不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜之氣泡係可為視覺確認，當該基板係由透明的石英玻璃所形成。氣泡係亦可藉著顯微鏡分析該不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜之橫截面而確認。

不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜層之厚度係未特別限制，但是較佳為自 0.1 至 3 毫米，更佳為自 0.3 至 1 毫米，以使得該薄膜層具有應力減輕及熱絕緣效果。

於本發明之石英玻璃熱噴灑薄膜係具有一高純度，諸如 99.9% 或更高，較佳為 99.99% 或更高。尤其，當本發明之石英玻璃熱噴灑構件係運用作為用於半導體與類似者的生產之構件，較佳為運用具有 99.9999% 或更高的一超高純度之石英玻璃熱噴灑薄膜。於如同本文所運用之該一

(19)

純度的雜質係主要意指金屬雜質（例如：鹼金屬、鹼土金屬、與重金屬）。

石英玻璃熱噴灑構件之基板係可運用不僅是石英玻璃而且亦可為金屬或陶瓷。雖然未特別限制，基板之實例包括：不銹、鉻鎳鐵合金、鈦、不變鋼合金、鋁、氧化鋁（礬土）、氧化鋯、堇青石、碳化矽、氮化矽、與富鋁紅柱石。

假使石英玻璃係運用作為基板，透明的石英玻璃、不透明的石英玻璃、或是黑石英之任一者係均可運用。藉著以一透明的石英玻璃熱噴灑薄膜而覆蓋一不透明的石英玻璃基板所得之構件係已改善對於硝酸／氟氫酸之抗力，相較於其並未覆有透明的石英玻璃熱噴灑薄膜之構件。所運用之不透明的石英玻璃基板係可為含有氣泡於其之任何不透明的石英玻璃、或是具有附加至其之關於其的元素之彩色的石英玻璃。石英玻璃基板係較佳為由一高純度的石英玻璃材料所形成，例如，藉著淨化天然晶石且隨後熔化其於一氫氧熔化爐或一電漿熔化爐所產生之一石英玻璃材料，或藉著氫氧焰而水解高純度的四氯化矽所產生之一合成石英玻璃材料。

本發明係進而提出一種石英玻璃熱噴灑構件，其具有形成於一基板上之一黑石英玻璃薄膜。

本發明之石英玻璃熱噴灑構件係運用於其為氧化擴散處理裝置、CVD 薄膜形成裝置、電漿處理裝置、燈退火裝置、等等所使用之室或鐘形罩。因此，合意的是，黑石

(20)

英玻璃熱噴灑薄膜係形成爲至少部分在其欲屏蔽於光或熱之基板之區域。具有黑石英玻璃熱噴灑薄膜爲形成於一基板之構件係具有優越的遠紅外線輻射性質以及優越的光屏蔽性質與熱屏蔽性質。

運用於本發明之基板的形狀係未特別限制，且該基板係可具有任何的形狀，包括：平板狀、圓頂狀、環狀或管狀。

基板之材料係未特別限制。特別而言，良好的光線屏蔽性質與熱絕緣性質之石英玻璃基板係較佳用於本發明，以產生較佳的結果。假使該基板係由石英玻璃所形成，透明的石英玻璃或不透明的石英玻璃之任一者係可運用。不透明石英玻璃基板係散射 IR 射線，且對於可見射線而爲不透射。因此，其對於熱絕緣性質係尤爲有效。特別而言，高純度的石英玻璃係尤爲較佳，例如：藉著純化天然晶石且隨後將其熔化於一氫氧熔化爐或一電漿熔化爐而製造之一石英玻璃材料、或藉著氫氧焰以水解高純度的四氯化矽而製造之一合成晶體玻璃材料。

石英玻璃基板之厚度係較佳爲 0.5 毫米或更大，使得其並未受到於一熱噴灑薄膜之薄膜形成期間所施加至其之電漿噴射的壓力而毀壞。然而，該厚度係較佳爲 30 毫米或更大，使得其並未受到於熱噴灑期間內之熱衝擊而破裂。

較佳而言，欲成爲於黑石英玻璃熱噴灑薄膜之變黑元素係至少爲選擇自其由鈮（Nb）、釩（V）、鉬（Mo）與

(21)

碳（C）所組成的一群組。加至熱噴灑薄膜之變黑元素的量係未特別限制，但係基於薄膜的重量而通常為重量之 0.1 至 10%。

雖然是取決於變黑元素之型式或量而改變，黑石英玻璃熱噴灑薄膜之厚度係較佳為 0.3 毫米或更大，針對較佳的光線屏蔽性質與遠紅外線輻射性質。

本發明之石英玻璃熱噴灑構件係較佳在於：一透明石英玻璃熱噴灑薄膜及／或一不透明石英玻璃熱噴灑薄膜係進而疊合於黑石英玻璃熱噴灑薄膜。

一石英玻璃熱噴灑薄膜於黑石英玻璃熱噴灑薄膜之疊合係防止室內側區域為受到變黑元素所污染。為了更確實保護室內側區域為免於受污染，欲疊合於黑石英玻璃熱噴灑薄膜之附加的石英玻璃熱噴灑薄膜之厚度係較佳為 0.3 毫米或更大，更佳為 1 至 3 毫米。

欲疊合之附加的石英玻璃熱噴灑薄膜係可為透明石英或不透明石英之任一者。不透明石英玻璃係可含有某些元素以使其為不透明或是可發泡以使得其為不透明。為了防止室污染，合意的是，不透明石英玻璃係不含有變黑元素而是起泡沫。

疊合以一不透明石英玻璃熱噴灑薄膜之黑石英玻璃熱噴灑薄膜係散射紅外線且係不透射可見射線，因此係較為有效於熱絕緣性質。

用於黑石英玻璃熱噴灑構件之基板係包括可運用不僅是石英玻璃而且為金屬或陶瓷。雖然未特別限制，基板之

(22)

實例係包括：不銹、鉻鎳鐵合金、鈦、不變鋼合金、鋁、氧化鋁、氧化鋯、堇青石、碳化矽、氮化矽、與富鋁紅柱石。

相較於習用之黑石英玻璃構件，本發明之黑石英玻璃熱噴灑構件係未由於晶體化而降低品質。特別而言，於高溫的氧化氣壓，其幾乎為未由於晶體化而降低品質。理由係將因為於透過熱噴灑所形成之薄膜的紋理結構與由熔解石英玻璃所形成的散裝者之間的差異，特定是因為於熱噴灑製程所運用之還原氣體係可能取入於所形成的薄膜，且該薄膜係將因而為免於晶體化。

一種用於製造本發明之石英玻璃噴灑構件的方法係敘述於後。

當一石英玻璃熱噴灑薄膜係運用一熱噴灑製程所形成於一基板以形成本發明之石英玻璃噴灑構件，欲形成薄膜之石英玻璃材料係在基板表面為熔化之條件下而噴灑塗覆於基板。

在石英玻璃材料尚未饋入於噴灑裝置之前，基板表面於熱噴灑製程為熔化之條件係關於種種的基板而設定，藉著改變介於噴灑噴嘴與基板之間的距離、噴灑功率、與熱噴灑槍移動速度。明確而言，當其已為由噴砂或類似者所刮過之基板表面係藉著至其之電漿照射所平滑，且當在電漿照射於其後之基板的平滑表面係透過顯微鏡觀察而作確認，然後，其為基板之表面為熔化之條件。舉例而言，當基板係一石英玻璃，該石英玻璃具有在攝氏 1800 度以上

(23)

之熔點。因此，該條件係可由於至少該石英玻璃之表面為藉著調整上述條件於熔點或是更高而達成。

於本發明，其已為電漿所熔化之噴灑材料係碰撞於基板之熔化表面以沉積於其。因此，熱噴灑薄膜至基板之黏著性係高。相對於此，若石英粉末係在基板表面為未熔化之條件下而噴灑塗覆於基板，石英粉末係未沉積於基板，或若是沉積，本發明之薄膜係未形成，甚至是若基板係藉著例如噴砂方式而預先處理。

基板係應該僅為熔化於其表面。若基板係整體熔化，則為不宜，由於基板係將為變形。

運用於本發明之熱噴灑方法係未特別限制，但較佳為運用電漿熱噴灑或是火焰熱噴灑。當如於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置係運用，介於基板 45 與在噴灑槍之尖端的粉末供應口 43 之間的噴灑距離 44 係應為短，例如為 70 毫米或更小，較佳為約 50 毫米，使得基板 45 之表面係在熱噴灑條件下而熔化。

除了上述一般的電漿熱噴灑方法之外，一種多炬式電漿熱噴灑方法（JP-B 6-22719；熱噴灑技術，11 冊，1 號，1-8 頁，1991 年）、以及一種水式電漿熱噴灑方法係亦可運用。第 5 圖係顯示一種多炬式電漿熱噴灑裝置之略圖。於所示之多炬式電漿熱噴灑方法，熱電漿係可藉著降低氣體流速而為薄層狀的氣流，使得噴灑距離係可延長。

在石英玻璃熱噴灑之後，基板係可為以酸而清洗，以移除其為於噴灑材料中的雜質，藉以得到一清淨的熱噴灑

(24)

薄膜。酸清洗係較佳為運用硝酸而進行，其可為選用式含有一少量的氟氫酸（少於重量之 5%）。

於熱噴灑期間內，基板之表面係局部加熱為高溫，且歸因於熱膨脹之基板的變形係無法可忽視。歸因於此，基板係可能破裂或毀壞。因此，尤其是針對大尺寸的基板，合意的是，基板係於其為加熱於正面或背面時而噴灑塗覆以石英玻璃粉末。

運用於本發明之熱噴灑的石英玻璃材料係具有形式為粉末之自 20 至 150 微米的平均粒子尺寸。具有落於該範圍內的平均粒子尺寸，粉末材料係可穩定饋入於噴灑裝置，且均勻的熱噴灑薄膜係易於得到。然而，具有平均粒子尺寸為小於 20 微米之太細的粉末係可能阻塞噴灑噴嘴，且其於噴灑噴嘴之穩定供應係將為困難，且一均勻薄膜係難以由其所形成。另一方面，具有平均粒子尺寸為大於 150 微米之粗的粉末係將形成一多孔的薄膜，且一濃密的薄膜係難以由其所形成。

運用於此之石英玻璃材料的純度係未特別限制，但是較佳為儘可能高，以形成一高純度的石英玻璃熱噴灑薄膜。明確而言，該材料係合成的石英玻璃粉末，其藉著以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽所備製。假使該以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽所備製之合成的石英玻璃粉末係運用作為欲噴灑於基板上的材料，具有純度為 99.9999% 或更高之一石英玻璃熱噴灑薄膜係可形成。

於焰式熱噴灑，不在噴灑焰之中心的粒子係可能沉積

(25)

於石英玻璃噴灑塗覆基板的表面。該等粒子之大多數係微弱接合至基板。合意的是，如此微弱接合至基板之粒子係移除，藉著 5—10% 的氟氫酸以清洗石英玻璃噴灑塗覆基板為於 0.5 至 1 小時。為了移除粒子，僅為焰係可能施加至石英玻璃噴灑塗覆基板之表面而無薄膜形成材料為施加於其，且粒子係可能由焰所熔化。

於本發明，合意的是，基板係預先加熱於其落在攝氏 600 度與 1200 度之間的溫度。預熱該基板係有效以產生細孔於其透過熱噴灑所形成於基板的石英玻璃噴灑塗覆薄膜，且 100 微米或更大之大孔係不存在於石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間的介面。若基板係未預熱，或是即使為加熱於低於攝氏 600 度之溫度，藉著熱噴灑所形成於基板之石英玻璃熱噴灑薄膜係將為多孔，具有 100 微米或更大之大孔於基板與石英玻璃薄膜之間的介面。若為如此，於多孔薄膜與基板之間的黏著性係不佳，且薄膜係將容易脫落。

假使當多個石英玻璃薄膜係以多層而形成於本發明，藉著噴灑火焰之熱量供應係可降低以使得層狀的薄膜具有一密度成份。

於熱噴灑以石英玻璃，當由噴灑焰所供應的熱量係較大時，具有較高密度之一相對較為濃密的薄膜係可形成。然而，相對於此，當供應的熱量係較小時，具有較低密度之一較粗的薄膜係可形成。

於熱噴灑以石英玻璃時之熱量供應係可控制，藉著改

(26)

變介於噴灑槍與基板之間的距離、施加至噴灑系統之電力、以及噴灑槍之移動速度。

於熱噴灑以形成一石英玻璃薄膜於一基板，通常，各者具有自數十至數百微米的厚度之多層係形成以產生多層式的石英玻璃薄膜。於本發明，基板係適當預先加熱，且一第一熱噴灑層係藉著施加至其之最大的熱量而形成於其。然後，熱量係藉著控制熱噴灑焰而逐步減小，以針對後續的熱噴灑層。如此形成於受控制熱噴灑之方式，多層石英玻璃薄膜之相對密度係自基板的介面（最下層）朝向石英玻璃薄膜的頂面（最上層）而逐漸減小，或是，如此形成的多層石英玻璃薄膜係可具有其朝向較下層而增大之一密度梯度。

接著，石英玻璃熱噴灑構件係以其含有氟氫酸之一液體而蝕刻，藉此，其表面係粗糙化，且凹窩係形成於粗糙化的表面之凹部。如此處理，石英玻璃熱噴灑構件係可具有自 10 至 200 微米之一表面粗糙度 Ra。

以氟氫酸而蝕刻係可重複多次。以氟氫酸而蝕刻一次者係均可再次以氟氫酸而作蝕刻。蝕刻係可重複，至少為直到石英玻璃薄膜為完全溶解。

所運用之蝕刻劑係可為其含有氟氫酸之任一者。可選用為諸如硝酸之任何其他的無機酸。舉例而言，蝕刻劑係以自 1/1 至 1/3 之比值的氟氫酸與硝酸之一混合酸。舉例而言，當具有厚度為 0.6 毫米之一石英玻璃薄膜係透過具有 24% 的氟氫酸濃度之一蝕刻劑所蝕刻而完全移除，

(27)

將耗費約為 18 小時。因此，蝕刻時間係較佳為自 0.5 至 24 小時，更佳為自 0.5 至 18 小時。若蝕刻時間係太短，凹窩之形成係將為不滿意；但若太長，石英玻璃薄膜係將溶解太多，且石英玻璃熱噴灑構件之壽命係將因而縮短。

接著，於本發明中，透過熱噴灑而形成於一基板之石英玻璃薄膜係可暴露至電漿噴射，無熱噴灑材料為施加至其。薄膜表面係因而熔化，且其表面粗糙度 Ra 係可為自 0.001 微米至小於 5 微米。

於本發明，一基板之薄膜形成係實施在當基板為以電漿噴射流所加熱或是當先前形成於基板上的熱噴灑薄膜為以電漿噴射流所熔化時。當其為沉積於基板表面上的熱噴灑薄膜係藉著施加於其之電漿噴射流所熔化，其表面粗糙度 Ra 係可為小於 5 微米。於此情形，用於電漿熱噴灑之功率係可為例如自 25 至 35 仟瓦或更大。

用於不具有噴灑材料之電漿噴射流的電漿氣體係較佳為惰氣與氫氣之一混合氣體。於電漿氣體之氫氣係有效以供較為容易處理熱噴灑薄膜，以使其具有少的氣泡且具有良好的表面平滑度。當氫氣係添加於惰性氣體以用於電漿氣體，氫氣之量係較佳為體積之自 10 至 50%，且更佳為體積之自 10 至 30%。惰性氣體係可為氦、氖、氬、氪或氮之任一者。針對產業用途，氬或氮係為較佳。

關於電漿噴射流之照射的頻率，只要其熔化熱噴灑薄膜之表面，一次係將為足夠。然而，為得到較高的表面平滑度之薄膜，照射係可重複數次。

(28)

於本發明，一多孔之不透明的石英玻璃薄膜層係可透過熱噴灑而形成於基板與待形成於其上的石英玻璃薄膜之間。

爲了透過熱噴灑而形成不透明石英玻璃薄膜層於基板，自電漿噴射流至基板的單位面積之熱量係降低，藉此，於熱噴灑薄膜層之氣泡係增加。爲了降低自電漿噴射流至基板的單位面積之熱量，舉例而言，噴灑粉末係可降低，噴灑距離係可延長，或是噴灑槍之移動速度係可提高。

除了改變每單位時間至基板的熱量以供製造多孔不透明石英玻璃薄膜於基板之上述方法以外，另一種方法係可運用，其包含：添加細微的氮化矽粉末於噴灑粉末，且噴灑所得到之混合的粉末以朝向基板。於此種方法，當粉末爲噴灑於基板時係產生裂解的氣體，且熱噴灑薄膜係由該氣體而爲發泡。運用該種材料，熱噴灑薄膜係可爲發泡，即使是噴灑條件係未改變。假使細微的氮化矽粉末係添加至噴灑粉末，合意的是，氮化矽粉末之平均粒子尺寸係自 0.5 至 5 微米，且欲添加的氮化矽粉末之量係重量之 0.03 至 3%。若氮化矽粉末之平均粒子尺寸係小於 0.5 微米，氮化矽粉末係將爲難以均勻混合於噴灑的石英粉末；但若爲大於 5 微米，可形成於熱噴灑薄膜之氣泡的直徑係將大於 500 微米，且薄膜之機械強度係將爲低。若所添加的氮化矽粉末之量係小於重量之 0.03%，良好的氣泡係將無法形成於熱噴灑薄膜；但若爲大於重量之 3%，其爲不利，由於所形成的氣泡係可能接合在一起成爲大的氣泡而且氣

(29)

泡係將無法為均勻分散。

接著，特別是當一變黑石英玻璃之熱噴灑薄膜係形成於本發明之石英玻璃熱噴灑構件，一種電漿熱噴灑方法係較佳運用。於該種方法，合意的是，一惰性氣體或是惰性氣體與氫氣及／或碳氫氣體之一混合氣體係運用於電漿氣體，且薄膜形成材料係噴灑於基板而且基板的表面或是先前形成的薄膜表面係藉著電漿噴射流而熔化。

根據運用僅為一惰性氣體或是惰性氣體與氫氣及／或碳氫氣體之一混合氣體以作為電漿氣體之電漿熱噴灑方法，添加至噴灑材料以使得石英玻璃變黑之元素係未氧化，且良好的黑石英薄膜係可形成。尤其是，因為還原氣體係取入於熱噴灑薄膜，由於變黑元素之石英玻璃的晶體化係可遲緩。

惰性氣體係可為氮、氬、氫或氦之任一者。針對產業用途，氫或氦係較佳。假使氫氣係加入於電漿氣體，其濃度係較佳為自 5 至 50%，更佳為自 5 至 30%。碳氫氣體包括例如：甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、與乙炔，且其濃度係較佳為自 5 至 50%，更佳為自 5 至 30%。

舉例而言，用於黑石英玻璃薄膜之熱噴灑材料，可運用者係：藉著混合其選自 Nb、V、Mo 與 C 之至少一變黑元素的粉末與石英玻璃粉末或晶石粉末而備製之一混合物的任一者，混合方式係使得變黑元素粉末係可固著至石英玻璃或晶石粒子而且變黑元素係可佔有熱噴灑薄膜的重量之自 0.1 至 10%；一燒結粉末，藉著混合石英玻璃粉末或

(30)

晶石粉末與上述的變黑元素或其化合物於一球磨機或類似者、然後噴灑乾燥所造成的粉末以產生微粒且燒結所造成的微粒而得到；或，一磨砂粉末，藉著添加上述的變黑元素或其化合物之粉末至石英玻璃粉末或晶石粉末以產生黑玻璃塊且隨後使得所造成的塊件成為粉末而得到。

較佳而言，一透明或不透明的石英層係積層於黑石英玻璃薄膜，由於其為有效以防止變黑元素自含有其之薄膜的擴散，且進而改善黑石英玻璃薄膜之熱屏蔽性質。當一不透明的石英層係積層於該薄膜，合意的是，由防止雜質的擴散之觀點而言，任何關於其的元素係不加至該附加的層以使得該層為不透明，但是該附加的層係發泡以使得其為不透明。為了透過熱噴灑而形成多孔之不透明的石英玻璃薄膜層，舉例而言，上文所述之方法係可運用。

本發明係參照以下的實例而更為詳細敘述，然而，其係非意欲以限制本發明之範疇。

[例 1]

運用如同於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一拋光的石英玻璃基板。該電漿熱噴灑條件係顯示於表 1。欲定義該熱噴灑條件，一噴砂的石英玻璃基板之一測試取樣係嘗試。測試取樣之表面熔化成為透明之條件係運用於此例中之熱噴灑條件。

具有一平均顆粒尺寸為 15 微米、30 微米、50 微米或 80 微米之一石英玻璃熱噴灑材料係噴灑於基板以產生石

(31)

英玻璃熱噴灑構件，於其，形成的石英玻璃薄膜係分別具有 12、23、35 或 46 微米之一表面粗糙度 R_a 以及 88、78、70 或 65% 之一相對密度。

第 6 圖係於此產生之石英玻璃熱噴灑構件的表面之一 SEM 影像。

[比較例 1]

電漿熱噴灑係以如同於例 1 之相同方式而完成，於其，然而，熱噴灑距離係改變至 120 毫米。於此條件，熱電漿係將無法適切到達基板之表面，且基板之表面係未熔化。接著，一石英材料係熱噴灑於一拋光的石英玻璃基板以供薄膜形成於其上，在如同上述之相同條件下。然而，並無薄膜係形成於基板。

[例 2]

運用如於第 5 圖之一多炬式電漿熱噴灑裝置，如同於例 1 之相同的基板係於表 1 之條件下而電漿熱噴灑以石英玻璃粉末。熱電漿之長度係約為 300 毫米，且電漿係於一薄片流動之形式。於此所運用的石英粉末係具有 30 微米之一平均粒子尺寸。自熱噴灑槍之熱噴灑距離係變化為 90 毫米、120 毫米與 140 毫米。於該條件，三個沉積層（下層、中層、上層）係形成，以成為一熱噴灑石英玻璃薄膜於基板。

如此製造，石英玻璃熱噴灑構件之表面粗糙度 R_a 係

(32)

35 微米；且該石英玻璃薄膜之相對密度係於上部為 80%，於中部為 95%，而於下部為 100%。該薄膜具有細微的氣泡，但不具有 100 微米或更大之任何的大氣孔。形成於石英玻璃薄膜之表面的丘部與凹部之平均傾斜角度係 45 度。

[例 3]

電漿熱噴灑係以如同於例 2 之相同方式而完成，於其，然而，具有一平均粒子尺寸為 100 微米之石英粉末係運用。

如此製造，石英玻璃熱噴灑構件之表面粗糙度 R_a 係 90 微米；且該石英玻璃薄膜之相對密度係於上部為 77%，於中部為 92%，而於下部為 100%。該薄膜具有細微的氣泡，但不具有 100 微米或更大之任何的大氣孔。形成於石英玻璃薄膜之表面的丘部與凹部之平均傾斜角度係 40 度。

[例 4]

電漿熱噴灑係以如同於例 2 之相同方式而完成，於其，然而，具有一平均粒子尺寸為 20 微米之石英粉末係運用。

如此製造，石英玻璃熱噴灑構件之表面粗糙度 R_a 係 10 微米；且該石英玻璃薄膜之相對密度係於上部為 75%，於中部為 90%，而於下部為 100%。該薄膜具有細微的

(33)

氣泡，但不具有 100 微米或更大之任何的大氣孔。形成於石英玻璃薄膜之表面的丘部與凹部之平均傾斜角度係 35 度。

[例 5]

運用如同於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一不銹薄板基板，其具有 2 毫米之一厚度以及 100 毫米×100 毫米之一正方形尺寸。電漿熱噴灑條件係顯示於表 1。電漿長度係 60 毫米。如此形成，該石英玻璃薄膜具有一相對密度為 80% 與一表面粗糙度 Ra 為 35 微米。並無變形（翹曲、破裂）係發現於該石英玻璃熱噴灑構件。

[例 6]

運用如同於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一富鋁紅柱石薄板基板，其具有 5 毫米之一厚度以及 100 毫米×100 毫米之一正方形尺寸。電漿熱噴灑條件係顯示於表 1。電漿長度係 60 毫米。

如此形成，該石英玻璃薄膜具有一相對密度為 88% 與一表面粗糙度 Ra 為 30 微米。該石英玻璃熱噴灑構件係在應力之下而既未裂開且亦未破碎。

[比較例 2]

電漿熱噴灑係以如同於例 2 之相同方式而完成，於其

(34)

，然而，具有一平均粒子尺寸為 200 微米之石英粉末係運用。

如此形成，石英玻璃薄膜之表面粗糙度 R_a 係 110 微米，其超出本發明之範疇。

[例 7]

一石英玻璃薄膜係透過如同於表 2 的條件下之熱噴灑而形成於一石英玻璃基板。此係浸入於硝酸／氟氫酸之一混合物，其為藉著以 1／1 之比例而混合硝酸（濃度為 61 %）與氟氫酸（濃度為 46 %）於 6 小時、12 小時與 24 小時所已經備製。然後，此係以超純水而洗濯，且接著於一乾淨爐而乾燥。

如此處理的石英玻璃薄膜之表面粗糙度 R_a 係分別為 65 微米、47 微米與 24 微米；且仍保留於該薄膜的表面之丘部與凹部的平均傾斜角度係分別為 36 度、27 度與 25 度。第 7、8 與 9 圖係於此處理之典型取樣的橫截面 SEM（scanning electro-microscopic，掃描電子顯微鏡）影像。如於此等圖式，凹窩係形成於各個取樣之表面的凹部，且更小的凹窩係進一步形成於彼等凹窩。即使是當該等取樣係浸於一酸混合物而直到該石英玻璃薄膜為幾乎溶解消失，凹窩係仍然為其現狀。

[例 8]

形成於例 3 之熱噴灑薄膜係以如同於例 7 之相同方式

(35)

而處理。

如此處理的石英玻璃薄膜之表面粗糙度 R_a 係分別為 180 微米、120 微米與 80 微米；且仍為保留於該薄膜的表面之丘部與凹部的平均傾斜角度係分別為 55 度、46 度與 35 度。

[比較例 3]

一拋光的石英玻璃基板係在 0.5 MPa 之壓力下而以白氧化鋁的一柵格所噴砂，且然後係浸於 20% 的硝酸與 0.5 % 的氟氫酸之一水溶液為一個小時。如此處理，石英玻璃基板係具有 4 微米之一表面粗糙度 R_a （此係於下文稱為一噴砂的石英玻璃基板，如於第 10 圖所示）。基板係以超純水而作沖洗且於一清淨爐而作乾燥，類似於石英玻璃熱噴灑構件。在如同於例 7 之相同條件下，此基板係浸於硝酸／氟氫酸之蝕刻劑。

如此蝕刻，基板之表面係具有大與和緩斜坡的凹窩，且不同於例 7 與 8，並未有小的凹窩為形成於大的凹窩。第 11 圖係顯示在此處理之取樣的橫截面圖。所形成於基板之表面的丘部與凹部之平均傾斜角度係分別為 19 度、15 度與 11 度。

[例 9]

運用如於第 5 圖之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一透明的石英玻璃薄膜係形成於天然晶石作成之一透明的石英玻

(36)

璃基板，其具有 6 毫米之一厚度以及 50 毫米×50 毫米之一正方形尺寸。電漿熱噴灑條件係顯示於表 2。

二種型式之噴灑材料係嘗試。一者係藉著以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽且隨後研磨及篩濾所得到的合成石英玻璃而備製；而另一者係藉著研磨及篩濾天然晶石而備製。在運用前，二者係浸於 10% 氟氫酸為 3 個小時，然後將其以超純水沖洗且乾燥。

立即在電漿熱噴灑之後，塗覆的基板係暴露一次於僅為電漿噴射流（jet）而且無噴灑粉末為施加於其，藉此，熱噴灑薄膜之表面係熔化。該製程係提供其表面為平滑之透明的石英玻璃熱噴灑構件。

在暴露至僅為電漿噴射流且無噴灑粉末之前與之後，石英玻璃薄膜之表面粗糙度係分別為 8 微米與 2 微米。

如此製造，石英玻璃熱噴灑構件係以 5% 氟氫酸與超純水而作清洗且為乾燥，然後，各個構件之石英玻璃薄膜塗覆側與基板側係均為以氟氫酸而蝕刻且透過 ICP 質量光譜測定法而分析。基板側係含有 80 ppm 之鋁（Al）、0.8 ppm 之鈉（Na）、0.6 ppm 之鉀（K）與 0.1 ppm 之銅（Cu）。由合成石英玻璃材料所形成之石英玻璃薄膜係含有 0.01 ppm 之 Al、0.01 ppm 之 Na、0.01 ppm 之 K 與 0.01 ppm 之 Cu，且其純度係高於 99.9999 %。此係意謂著，石英玻璃薄膜之表面係並未受到來自該基板的雜質所污染。另一方面，由天然石英粉末所形成之石英玻璃薄膜係含有 9 ppm 之 Al、0.7 ppm 之 Na、0.5 ppm 之 K 與 0.1

(37)

ppm 之 Cu，且未受到來自該基板的雜質所污染。

[例 10]

運用如於第 5 圖之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一不透明的石英玻璃碟片基板（由 Tosoh Quartz's OP-3 玻璃所形成），其具有 300 毫米之一直徑與 2 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 2。於此製程，具有長度約為 300 毫米之一薄層狀流的電漿係形成。

熱噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾天然石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

不透明的石英玻璃碟片基板之二個表面係在相同條件之下而熱噴灑，以具有厚度為 1 毫米之一透明的石英玻璃薄膜，且其為平滑處理。

如此製造，形成於石英玻璃熱噴灑構件之二個表面上的石英玻璃薄膜之表面粗糙度係 3.5 微米與 40 微米。在藉著電漿噴射以供表面平滑處理之前，噴灑薄膜之表面粗糙度 Ra 係 12 微米。

該石英玻璃熱噴灑構件與其未覆有石英玻璃薄膜之原始的基板係均為浸於 25% 氟氫酸而長達 5 小時，且其表面係作觀察。即使是在浸於酸之後，石英玻璃噴灑構件之表面係仍為平滑。然而，在浸於酸之後，未作塗覆的基板之表面係變得粗糙許多而且喪失表面平滑度，由於內部的

(38)

氣泡係暴露於表面外側。

[例 11]

如同於例 9 之相同方式，一噴灑、透明的石英玻璃薄膜係形成於一黑石英玻璃基板，其具有 6 毫米之一厚度與 50 毫米×50 毫米之正方形尺寸。其表面粗糙度係 2 微米。

如此製造，石英玻璃噴灑構件係以 5% 氟氫酸與超純水而清洗且乾燥，然後，各個構件之石英玻璃薄膜塗覆側與基板側係均為以氟氫酸而蝕刻且透過 ICP 質量光譜測定法而分析。基板側係含有 35 ppm 之 Al、0.8 ppm 之 Na、0.6 ppm 之 K 與 30 ppm 之 Cu。由合成石英玻璃材料所形成之石英玻璃薄膜係含有 0.01 ppm 之 Al、0.01 ppm 之 Na、0.01 ppm 之 K 與 0.01 ppm 之 Cu；而由天然石英粉末所形成之石英玻璃薄膜係含有 9 ppm 之 Al、0.7 ppm 之 Na、0.5 ppm 之 K 與 0.1 ppm 之 Cu。此等噴灑薄膜係未受到來自該黑石英玻璃基板的雜質所污染。

[例 12]

運用如於第 5 圖之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一透明的石英玻璃碟片基板，其具有 300 毫米之一直徑與 1.5 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 2。於此製程，具有長度約為 300 毫米之一薄層狀流的電漿係形成。

噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾天然石英玻璃

(39)

、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

在表 2 所顯示的條件之下，具有 20% 之多孔性與 2 毫米之一厚度之一不透明石英玻璃薄膜係首先以 200 毫米／秒之一噴灑槍移動速度而形成於基板；然後，具有較低的多孔性之一濃密薄膜係以 100 毫米／秒之一噴灑槍移動速度而形成於其；且最後，此係暴露於以 80 毫米／秒之一槍速度的電漿噴射流而無噴灑粉末為施加於其。如此形成，石英玻璃薄膜具有一平滑的表面。

石英玻璃噴灑構件之噴灑石英玻璃薄膜的表面粗糙度係 2.5 微米。另一方面，其為以如同於此之相同方式所製造而並未暴露至最終的電漿噴射之該石英玻璃熱噴灑構件之噴灑石英玻璃薄膜的表面粗糙度 R_a 係 9 微米。

石英玻璃熱噴灑構件係浸於 25% 的氟氫酸為 5 個小時，且仍然保持其本身之表面平滑度。

石英玻璃熱噴灑構件與未塗覆的基板係以一燃燒器而加熱於其背部，且其反面的溫度係測量。未塗覆的基板係耗費僅為 1 分鐘以使得於其反面的熱電偶為達到攝氏 300 度，而石英玻璃噴灑構件係對於相同情形為耗費 2 分鐘。此係支援該石英玻璃熱噴灑構件之提高的熱阻。

[例 13]

運用如於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置，一不透明的石英玻璃薄膜與一透明的石英玻璃薄膜係形成於一不銹薄板

(40)

基板，其具有 2 毫米之一厚度與 100 毫米×100 毫米之一正方形尺寸。電漿熱噴灑條件係顯示於表 2。電漿長度係 60 毫米。

熱噴灑石英粉末係藉著以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽且隨後研磨及篩濾所得到的合成石英玻璃而備製。

一不透明的石英玻璃薄膜係首先以 300 毫米／秒之一噴灑槍移動速度且於 50 毫米之一噴灑距離而形成於基板；然後，一透明的石英玻璃薄膜係以 200 毫米／秒之一噴灑槍移動速度且於 40 毫米之一噴灑距離而再次形成於其；且最後，立即在最後噴灑之後，如此的熱噴灑薄膜之整個表面係以如前所述之相同方式而暴露一次於僅為電漿噴射流而且無噴灑粉末為施加於其，該熱噴灑薄膜之表面平滑度係因而改善。已塗覆的基板係翻轉，且其相反側係以如上所述之相同方式而塗覆以一噴灑、不透明的石英玻璃薄膜（下側）與一噴灑、透明的石英玻璃薄膜（上側）。

如此製造，該石英玻璃熱噴灑構件之噴灑石英玻璃薄膜的表面粗糙度係 1.5 微米。並無變形（翹曲、破裂）係發現於該石英玻璃熱噴灑構件。

[例 14]

運用如於第 4 圖之一電漿熱噴灑裝置，一透明的石英玻璃薄膜係形成於一富鋁紅柱石薄板基板，其具有 2 毫米之一厚度與 100 毫米×100 毫米之一正方形尺寸。電漿熱噴灑條件係顯示於表 2。於此所形成之電漿噴射係具有 60

(41)

毫米之一長度。

噴灑石英粉末係藉著以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽且隨後研磨及篩濾所得到的合成石英玻璃而備製。具有 15% 的多孔性之一不透明的石英玻璃薄膜係首先以 300 毫米／秒之一噴灑槍移動速度且於 55 毫米之一噴灑距離而形成於基板；然後，一濃密的薄膜係以 200 毫米／秒之一噴灑槍移動速度且於 40 毫米之一噴灑距離而形成於其；最後，此係暴露於僅為電漿噴射流而且無噴灑粉末為施加於其，如此噴灑的石英玻璃薄膜係因而平滑化。

如此形成，噴灑石英玻璃薄膜之表面粗糙度係 15 微米。

[例 15]

運用如於第 5 圖之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一石英玻璃薄膜係形成於一透明的石英玻璃碟片（disk）基板，其具有 300 毫米之一直徑與 15 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 3。

噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾天然石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗、將其乾燥、且附加具有 1 微米的平均粒子尺寸之重量為 0.3% 的氮化矽粉末至其、隨後將其乾燥混合於一石英玻璃室。

如此形成，石英玻璃薄膜係不透明，且具有 15% 之多孔性與 2 毫米之一厚度，於其之氣泡係具有 80 微米之

(42)

平均粒子尺寸。

接著，具有厚度 15 毫米之一透明的石英玻璃薄膜係以如前所述之相同方式而形成於其，然而，針對於其，噴灑粉末係未含有氮化矽粉末。最後，此係暴露於僅有電漿噴射流而無噴灑粉末為施加於其，且如此噴灑的石英玻璃薄膜之表面係藉以平滑化。

如此製造，該石英玻璃熱噴灑構件之表面粗糙度 R_a 係 3 微米。

石英玻璃熱噴灑構件係浸於 25% 氟氫酸為 5 個小時，且仍保持其表面平滑度。石英玻璃熱噴灑構件與未塗覆的基板係以一燃燒器而加熱於其背部，且其反面的溫度係藉著保持接觸於該等反面之一熱電偶而作測量。未塗覆的基板係耗費僅為 1 分鐘以使得於其反面的熱電偶為達到攝氏 300 度，而石英玻璃噴灑構件係對於相同情形為耗費 2 分鐘。此係支援該石英玻璃噴灑構件之提高的熱阻。

[例 16]

運用如於第 5 圖所示之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一黑石英玻璃薄膜係形成於一透明的石英玻璃基板，其具有 40 毫米之一寬度、600 毫米之一長度、與 2 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 3。電漿噴射流係形成具有長度為 300 毫米之一薄層狀流。

噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾其具有 0.8 wt % Nb 之黑石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1

(43)

個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

於如此的熱噴灑薄膜之表面，存在其未堅固附著於薄膜的某些粒子。欲將其移除，薄膜之整個表面係暴露一次於僅為電漿噴射流而且無熱噴灑粉末為施加於其，藉此，微粒沉積物係熔化且移除。

如此製造，黑石英玻璃熱噴灑構件係全黑而無斑駁色彩，且其光透射比係在其落於自 185 至 25000 毫微米 (nm) 之波長範圍內的任何波長而最多為 0.5%。透過其 X 射線之繞射，並無晶狀的基板係發現。此舉係確認該熱噴灑薄膜之玻璃化。

[例 17]

運用如於第 5 圖之所示一多炬式電漿熱噴灑裝置，一黑石英玻璃薄膜係形成於一透明的石英玻璃基板，其具有 150 毫米之一寬度、200 毫米之一長度、與 4 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 3。

熱噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾其具有 3 wt % V 之黑石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

在黑石英玻璃薄膜係形成之後，具有平均粒子尺寸為 40 微米之高純度的晶石粉末係以如前所述的相同方式而噴灑於其，然後，此係暴露於僅為電漿噴射流而無熱噴灑粉末為施加於其。如此處理，具有一平滑表面之一透明的石英玻璃薄膜係形成於黑石英玻璃薄膜上。

(44)

如此製造之黑石英玻璃熱噴灑構件係全黑而無斑駁色彩，且其光透射比係在其落於自 185 至 25000 毫微米之波長範圍內的任何波長而幾乎為可忽略。其 X 射線之繞射係確認的是，該黑薄膜與透明薄膜係均為玻璃狀。

[例 18]

具有外徑 20 毫米、厚度 1 毫米與長度 550 毫米之一透明石英玻璃管的一半外周係藉著其具有內徑 20 毫米之一半切割的石英管而遮罩。運用一多炬式電漿熱噴灑裝置，一黑石英玻璃薄膜係形成於如此遮罩的石英管。噴灑條件係顯示於表 3。

明確而言，僅有其未以半切割的石英管所遮罩之基板部分係在表 3 之條件下而作處理，以形成一熱噴灑薄膜於其上。熱噴灑粉末係備製，藉著研磨及篩濾其具有 5 wt. % Mo 之黑石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

接著，半切割的石英玻璃管遮罩係移除自如此形成的基板，且該基板之黑石英玻璃熱噴灑構件係以相同遮罩而作遮罩。然後，此係以如同先前於形成黑石英玻璃薄膜之相同方式而噴灑以具有平均粒子尺寸為 40 微米之高純度的晶石粉末，且具有厚度為 1 毫米之一透明石英玻璃薄膜係因此而形成於其。

最後，遮罩係移除，且其為整體暴露於僅有電漿噴射流而無噴灑粉末為施加於其。如此處理，石英玻璃管係具

(45)

有一黑石英玻璃薄膜噴灑構件與一透明石英玻璃薄膜噴灑構件，且無於該二構件之間的步級差異。

[例 19]

運用如於第 5 圖所示之一多炬式電漿熱噴灑裝置，一黑石英玻璃薄膜係形成於一不透明的石英玻璃碟片基板（由 Tosoh Quartz's OP-3 玻璃所形成），其具有 250 毫米之一直徑與 2 毫米之一厚度。電漿熱噴灑條件係顯示於表 3。

熱噴灑石英粉末係備製，藉著研磨及篩濾其具有 3 wt.% C 之黑石英玻璃、然後將其浸於 10% 氟氫酸為 1 個小時、將其以純水沖洗且將其乾燥。

接著，高純度的晶石粉末係噴灑於其，以形成一透明石英玻璃薄膜於其上。運用之電漿氣體係氬氣以及 10% 氫氣。最後，此係僅為暴露於電漿噴射流而無噴灑粉末為施加於其。

如此製造，石英玻璃構件係具有其形成於不透明的石英玻璃基板之一熱噴灑、黑石英玻璃層，該基板具有一平滑表面與 30% 之一多孔性，且更具有其形成於該黑層之一噴灑、無色的透明石英玻璃薄膜。

[例 20]

此係欲測試其表面粗糙度 Ra 為超過 100 微米之石英玻璃熱噴灑構件（比較例 2）、藉著氟氫酸所蝕刻之噴砂

(46)

式的石英玻璃基板（比較例 3）、以及例 1、7 與 8 之石英玻璃熱噴灑構件，針對保持一沉積物於其之能力。一氮化矽薄膜係透過濺射於其而形成，且其為加熱。

明確而言，氮化矽之一沉積薄膜係在下述之條件下而透過濺射於各個基板與各個構件所形成。濺射室係抽除氣體至 5×10^{-5} Pa 之一極度真空，且一矽目標係濺射朝向基板或構件以在室溫下而形成 50 微米厚的一氮化矽薄膜於其。濺射氣體係氬與氮之一混合物，且其壓力係 0.2 Pa。如此塗覆之後，各個取樣係以一顯微鏡而作檢查。沉積薄膜係稍微脫落於噴砂式的石英玻璃基板與於比較例 2 之石英玻璃熱噴灑構件，其熱噴灑薄膜之表面粗糙度係在本發明之範疇外；但是，沉積薄膜係完全未脫落於本發明之實施例的石英玻璃熱噴灑構件。接著，此等取樣係在攝氏 700 度而加熱於氮氣。氮化矽薄膜係完全未脫落於例 1、7 與 8 之石英玻璃熱噴灑構件，但幾乎為完全脫落於比較例 2 之基板以及於比較例 3 之構件。

下一步係欲說明於透過逆向濺射以清洗半導體構件之一模擬系統中的取樣之沉積薄膜保持能力。於此，二氧化矽與矽之一混合薄膜係透過濺射於取樣而形成，針對於逆向濺射之半導體構件上的模擬沉積。薄膜沉積之條件係同於上述，除了該濺射壓力為改變至 0.3 Pa 以及氧化矽與矽之二個目標為運用之外。二氧化矽（厚度 80%）與矽（厚度 20%）之一混合薄膜係形成，且其厚度為 30 微米。

(51)

表 2

裝置	例 7		比較例 3		例 8		例 9		例 10		例 11		例 12		例 13		例 14		例 15	
	第 5 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	未噴灑	第 5 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	噴灑	第 4 圖之型式	噴灑	第 4 圖之型式	噴灑	第 5 圖之型式	噴灑
電漿氣體 (SLM*)	預熱 N ₂ 5	←	預熱 N ₂ 5	←	預熱 Ar 10	←	預熱 Ar 10	←	預熱 Ar 10	←	預熱 Ar 10	←	預熱 Ar 10	←	預熱 Ar 35	←	預熱 Ar 35	←	預熱 Ar 10	←
噴灑距離 (毫米)	100	100	100	90→120 →140	100	100	100	100	80	80	100	100	80	80	40	50→40→ 40	50	55→40 →40	80	80
槍移動速度 (毫米秒)	80	80	80	80	100	100	100	100	130	130	100	100	130	200→100 →80	200	300→200 →200	200	300→200 →200	130	130
功率(千瓦)	20	20	20	20	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	35	35	35	35	25	25
預熱溫度 (°C)	800		700		900	1000			800	950	900		800	950	700	650~750	700	650~750	800	750→950
薄膜形成後之溫度(°C)																				
基板之材料	石英玻璃		石英玻璃		石英玻璃		石英玻璃		不透明石英玻璃		黑石英玻璃		石英玻璃		不銹		富鋁紅柱石		透明石英玻璃片	
噴灑材料饋送速率(公克/分鐘)	8			8			10					10		10				20		10
平均粒子尺寸(微米)	30			100			30~65					30~65						30~65		30~65
薄膜厚度 (毫米)	0.6			0.6			1					1		3.5 (2/1.5)				0.7(0.3/0.4)		3.5 (2/1.5)
噴灑薄膜之形成後的處理時間(小時)	HNO ₃ 61% HF 46% 6 12 24	HF 5% 0.5	HNO ₃ 61% HF 46% 6 12 24		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5	
表面粗糙度 Ra (微米)	65 47 24	10		180 120 80	2		2		3.5~4			2		2.5		1.5		1.5		3
相對密度 (%)				77/92/ 100																
備註	噴灑+酸蝕刻第 7、8、9 圖	噴砂+酸蝕刻第 10、11 圖	噴灑+酸蝕刻	噴灑+酸蝕刻	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理	表面平滑處理，不透明的石英積層	表面平滑處理，不透明的石英積層	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板	表面平滑處理，不透明的石英積層富鋁紅柱石基板

*：每分鐘之標準公升 (SLM)

(47)

在薄膜係形成於其之後，取樣係保留於空氣為一天，且以一顯微鏡而觀察。於比較例 2 與 3 之取樣，超過半數的薄膜係脫落；但於本發明之實例的石英玻璃噴灑構件，薄膜係幾乎為未脫落。

[比較例 4]

由天然晶石所形成且具有厚度 6 毫米與方形尺寸為 50 毫米×50 毫米之一透明的石英玻璃基板係塗覆以高純度的石英玻璃，根據 Verneuil's 方法且在下述的條件下。基板係設置於一耐火磚爐，具有自其間隔為 100 毫米之氫氧焰的一燃燒器。80 SLM 之氧氣與 160 SLM 之氫氣係施加至燃燒器，且基板係因而加熱於攝氏 1900 度而且為旋轉於 10 毫米／秒之速度。接著，石英玻璃粉末係以 10 克／分鐘之一速率而施加至基板，且一透明石英玻璃層係因此形成於基板，其仍為旋轉於 10 毫米／秒而且與氫氧燃燒器為間隔 100 毫米。石英玻璃粉末係備製，藉著：以氫氧焰而水解高純度的四氯化矽，接著研磨所得到的合成石英且將其篩濾以收集其具有粒子尺寸自 100 微米至 250 微米的粒子。運用之前，其為浸於 10% 的氟氫酸為 3 小時，然後以超純水所沖洗且作乾燥。

具有厚度為 1 毫米之透明石英玻璃層係因此形成於基板，且此係以 5% 氟氫酸而清洗，接著以超純水沖洗且作乾燥。一 10 微米厚的斷片 (piece) 係取樣自透明石英玻璃層並且取樣自基板。其係分別為溶解於氟氫酸，且透過

(48)

ICP 質量光譜測定法而分析。基板係含有 8 ppm 之 Al、0.8 ppm 之 Na、0.6 ppm 之 K 與 0.1 ppm 之 Cu；而形成於基板之石英玻璃層係含有 1 ppm 之 Al、0.2 ppm 之 Na、0.1 ppm 之 K 與 0.05 ppm 之 Cu。由該資料所瞭解的是，即使是透過高純度的四氯化矽之水解而備製的合成石英玻璃係用於形成塗覆層，於塗覆層之雜質的量係大且諸多雜質係自基板而擴散至塗覆層。

[比較例 5]

一粉末係藉著研磨其具有 3 wt.% V 之黑石英玻璃、且隨後將其篩濾以收集具有一粒子尺寸為自 30 微米至 65 微米之粒子而備製，且此係壓成一塊 (block)。另一方面，壓縮塊的黑石英玻璃與一壓縮塊的透明石英玻璃之一疊層係備製。此等係於一真空熔化爐而分別加熱及熔化，以得到一全黑的石英玻璃團塊、及由透明石英玻璃與黑石英玻璃所構成之一疊層石英玻璃團塊。此等團塊係切割及拋光而成為石英玻璃構件。

於例 16 至 19 所製造之黑石英玻璃構件、與上述之全黑石英玻璃構件以及疊層的黑／透明石英玻璃構件係保持於攝氏 1200 度之一電爐為三天。透過 X 射線繞射，並無結晶係發現於例 16 至 19 之石英玻璃構件。

另一方面，於真空熔化爐所製造之疊層的石英玻璃構件係具有某些去玻璃化的部分於透明石英玻璃與黑石英玻璃之間的介面。全黑的石英玻璃構件具有某些刺激物，其

(49)

為透過附加的變黑化合物之氧化而形成。

本發明之石英玻璃噴灑構件的優點係敘述於後：

1) 其噴灑石英玻璃薄膜的表面粗糙度 R_a 為 5 微米或更大之該等構件係良好，由於保持沉積薄膜於其之能力係良好。

2) 該等構件係不具有微裂縫，且於噴灑石英玻璃薄膜與基板之間的黏著性係高。因此，熱噴灑薄膜係未脫落而產生粒子。

3) 甚至是當該等構件係以氟氫酸所重複清洗，欲保持沉積薄膜於其之能力係未降低。

4) 其表面粗糙度 R_a 為小於 5 微米之該等構件係良好，由於氣密且堅固接合至其他構件之其能力係仍為充分。

5) 甚至是當金屬或陶瓷係運用於基板，不存在來自基板的雜質之擴散。

6) 塗覆具有包括多孔不透明石英玻璃層的一石英玻璃薄膜之該等構件係具有良好的熱絕緣能力。

7) 塗覆具有黑石英玻璃薄膜之該等構件亦具有良好的熱絕緣能力。

8) 不同於由熔化的黑石英玻璃所形成之一般者，本發明之該等構件係未在熱量下而晶體化且惡化。

(50)

表 1

編號	例 1		比較例 1		例 2		例 3		例 4		例 5		例 6		比較例 2	
	第 4 圖之型式		第 4 圖之型式		第 5 圖之型式		第 5 圖之型式		第 5 圖之型式		第 4 圖之型式		第 4 圖之型式		第 4 圖之型式	
裝置	預熱 N ₂ 40 H ₂ 15	噴灑 ← ←	預熱 N ₂ 40 H ₂ 15	噴灑 ← ←	預熱 N ₂ 5	噴灑 ← ←	預熱 N ₂ 5	噴灑 ← ←	預熱 N ₂ 5	噴灑 ← ←	預熱 A ₂ 35 H ₂ 15	噴灑 ← ←	預熱 A ₂ 35 H ₂ 15	噴灑 ← ←	預熱 A ₂ 35 H ₂ 15	噴灑 ← ←
電漿氣體 (SLM*)	50	50	120	120	100	90→120→140	100	90→120→140	100	90→120→140	40	40	50	40	50	40
噴灑距離 (毫米)	30	30	30	30	80	80	80	80	80	80	200	100	200	100	200	100
槍移動速度 (毫米/秒)	40	40	40	40	20	20	20	20	20	20	35	35	35	35	35	35
功率 (千瓦)					700	700	700	700	700	700			750		750	
預熱溫度(°C)																
薄膜形成後之溫度 (°C)																
基板之材料	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	石英玻璃	不銹	不銹	富鋁紅柱石	富鋁紅柱石	富鋁紅柱石	富鋁紅柱石
噴灑材料饋送速率(公克/分鐘)	15	15	15	15	8	8	8	8	8	8	15	15	15	15	15	15
平均粒子尺寸 (微米)	① 15 ② 30 ③ 50 ④ 80		40	40	30	30	100	100	20	20	30	30				200
薄膜厚度 (毫米)	0.2	—			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4		0.4
噴灑薄膜之形成後的處理時間 (小時)	HNO ₃ 20% HF 0.5% 1				HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5	HF 5% 0.5
表面粗糙度 Ra (微米)	① 12 ② 23 ③ 35 ④ 46				35	35	90	90	10	10	35	35	30	30		110
相對密度(%)	① 88 ② 78 ③ 70 ④ 65				80/95/ 100	80/95/ 100	77/92/ 100	77/92/ 100	75/90/ 100	75/90/ 100			88	88		
備註	第 6 圖		薄膜未形成		密度梯度		密度梯度		密度梯度		不銹的基板		富鋁 紅柱石基板			

*：每分鐘之標準公升 (SLM, Standard Liter per Minute)

(52)

表 3

編號	例 16		例 17		例 18		例 19	
裝置	第 5 圖之型式		第 5 圖之型式		第 5 圖之型式		第 5 圖之型式	
電漿氣體 (SLM*)	預熱 Ar10	噴灑 Ar9 H ₂ l	預熱 Ar10	噴灑 Ar9 H ₂ l	預熱 Ar10	噴灑 Ar9 H ₂ l	預熱 Ar10	噴灑 Ar9 H ₂ l
噴灑距離(毫米)	100	100	100	100	100	100	100	100
槍移動速度 (毫米/秒)	100	100	100	100	100	100	120	120
功率(仟瓦)	23	23	23	23	23	23	25	25
預熱溫度(°C)	900		900		900		850	
薄膜形成後之 溫度(°C)		1000		1050		1050		1000
基板之材料	石英玻璃		石英玻璃		石英玻璃		不透明的石英玻璃	
噴灑材料饋送 速率(公克/分鐘)		10		10		10		10
平均粒子尺寸 (微米)		30~65 黑 Nb 0.8		30~65 →40 黑 V3%→晶 石		30~65/40 黑 Mo3% →晶石		30~65 /40 黑 C3%→晶 石
薄膜厚度 (毫米)		1		2.4(黑 1.4/透明 1)		2.4(黑 1.4/ 透明 1)		2.4(黑 1.4/透明 1)
噴灑薄膜之形 成後的處理 處理時間 (小時)	HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5		HF 5% 0.5	
表面粗度 Ra(微米)								
相對密度 (%)								
備註	黑石英		黑石英+透明的 石英積層		黑石英+透明的石英 積層		不透明/黑/透明石 英+透明的石英積 層	

*：每分鐘之標準公升（SLM）

(53)

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明之一種石英玻璃熱噴灑構件的石英薄膜之構成圖（僅藉著熱噴灑）。

第 2 圖係顯示本發明之一種石英玻璃熱噴灑構件的石英薄膜之構成圖（具有一密度梯度）。

第 3 圖係顯示本發明之一種石英玻璃熱噴灑構件的石英薄膜之構成圖（藉著熱噴灑且接著以氟氫酸而蝕刻）。

第 4 圖係顯示一般的電漿熱噴灑裝置之一個實例的示意圖。

第 5 圖係顯示本發明之一種多炬式電漿熱噴灑裝置之一個實例的示意圖，運用以形成一石英薄膜於一石英構件。

第 6 圖係於本發明之一石英薄膜之表面 SEM（掃描電子顯微鏡）影像的一個實例（僅藉著熱噴灑且具有至少 5 微米之一表面粗糙度）。

第 7 圖係於例 7 所得到的取樣之橫截面 SEM 影像（藉著熱噴灑且接著以氟氫酸而蝕刻於 6 小時）。

第 8 圖係於例 7 所得到的取樣之橫截面 SEM 影像（藉著熱噴灑且接著以氟氫酸而蝕刻於 12 小時）。

第 9 圖係於例 7 所得到的取樣之橫截面 SEM 影像（藉著熱噴灑且接著以氟氫酸而蝕刻於 24 小時）。

第 10 圖係顯示其運用於比較例 3 之噴砂的石英玻璃構件之橫截面圖。

第 11 圖係顯示其得到於比較例 3 之以一酸而蝕刻的

(54)

石英玻璃構件之橫截面圖。

[主要符號說明]

- 10：基板
- 11：石英熱噴灑薄膜
- 12：氣孔
- 13：氣泡
- 20：基板
- 21：第一（下層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 22：第二（中層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 23：第三（上層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 24：氣孔
- 30：基板
- 31：石英玻璃熱噴灑薄膜
- 32：形成於石英玻璃熱噴灑薄膜之凹部的凹窩
- 33：形成於凹窩的小凹窩
- 40：陰極
- 41：陽極
- 42：電漿氣體（饋送口）
- 43：熱噴灑粉末（饋送口）
- 44：熱噴灑距離
- 45：基板（石英玻璃或金屬或陶瓷材料）
- 46：石英玻璃熱噴灑薄膜
- 47：電源

(55)

50：陰極

51：陽極

52：電漿氣體（饋送口）

53：熱噴灑粉末（饋送口）

54：熱噴灑距離

55：基板（石英玻璃或金屬或陶瓷材料）

56：石英玻璃熱噴灑薄膜

57：電漿氣體（饋送口）

58：主要電源

59：輔助電源

100：石英玻璃（基板）

101：於基板之噴砂表面的裂縫

110：石英玻璃（基板）

111：平穩傾斜的淺凹窩

肆、中文發明摘要

發明名稱：石英玻璃熱噴灑構件及其製造方法

用於薄膜形成裝置、電漿處理裝置等等的構件，尤指由石英玻璃所形成之構件具有裝置由於沉積薄膜自構件掉落所產生粒子造成的內部污染之問題、由於構件對於其他構件之接合失效的密封降低之問題、以及由於構件之熱絕緣失效的能量效率降低之問題。具有熱噴灑石英玻璃薄膜形成於基板上之構件具有提高保持沉積物於其上之能力，且具有增加與其他構件之密封接合的能力。具有熱噴灑的黑石英玻璃薄膜之構件具有提高熱絕緣性質之能力。甚至是當以酸來予以清洗時，並未使構件的能力降低。此等構件能夠使用於一段長的時間期間且其壽命長。

伍、英文發明摘要

發明名稱： QUARTZ GLASS THERMAL SPRAYED PARTS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Parts, especially those formed of quartz glass, for film-forming devices, plasma-treating devices and the like have a problem of inner pollution of the devices with particles given by dropping of deposit films from the parts, a problem of hermetical sealing reduction due to bonding failure of the parts to other parts, and a problem of energy efficiency reduction due to the heat insulation failure in the parts. Parts having a thermal sprayed quartz glass film formed on a substrate have an increased ability to hold a deposit thereon, and have an increased ability to hermetically bond to other parts. The parts having a thermal sprayed black quartz glass film have an increased ability of heat insulation property. Even when washed with acid, the abilities of the parts do not lower. The parts can be used for a long period of time and their life is long.

(1)

拾、申請專利範圍

1 一種石英玻璃熱噴灑構件，包含一基板與一石英玻璃熱噴灑薄膜，該薄膜具有形成於該基板的表面上之自 5 至 100 微米的表面粗糙度 R_a 。

2 如申請專利範圍第 1 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該石英玻璃熱噴灑薄膜具有自 60 至 95% 之相對密度。

3 如申請專利範圍第 1 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該石英玻璃熱噴灑薄膜具有一密度梯度，使得其相對密度係自其相鄰於基板之介面朝向其表面而減小。

4 如申請專利範圍第 1 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該石英玻璃熱噴灑薄膜具有於其中之氣泡。

5 如申請專利範圍第 1 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該基板係石英玻璃、金屬或陶瓷。

6 一種石英玻璃熱噴灑構件，包含一基板與形成於該基板之經蝕刻的石英玻璃熱噴灑薄膜，該構件具有自 10 至 200 微米的表面粗糙度 R_a ，且具有形成於其表面中之凹窩。

7. 一種石英玻璃熱噴灑構件，包含一基板與一石英玻璃熱噴灑薄膜，該薄膜具有形成於該基板的表面上之自 0.001 微米至小於 5 微米的表面粗糙度 R_a 。

8. 如申請專利範圍第 7 項之石英玻璃熱噴灑構件，另具有一噴灑、多孔之不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜於該石英玻璃熱噴灑薄膜與基板之間。

(2)

9 如申請專利範圍第 7 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該基板係石英玻璃、金屬或陶瓷。

10 一種石英玻璃熱噴灑構件，包含一基板與一形成於該基板的表面上之黑石英玻璃熱噴灑薄膜。

11 如申請專利範圍第 10 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該黑石英玻璃熱噴灑薄膜係含有選自由鈮（Nb）、釩（V）、鉬（Mo）與碳（C）所組成之群組中的至少一變黑元素。

12. 如申請專利範圍第 10 項之石英玻璃熱噴灑構件，另具有一噴灑、透明或不透明的石英玻璃熱噴灑薄膜，其形成於該黑石英玻璃熱噴灑薄膜之表面上。

13 如申請專利範圍第 10 項之石英玻璃熱噴灑構件，其中，該基板係石英玻璃、金屬或陶瓷。

14. 一種用於製造石英玻璃熱噴灑構件之方法，包含在足以熔化基板之表面的條件下，熱噴灑石英玻璃粉末於該基板上，藉以形成一經噴灑塗覆的石英玻璃薄膜於該基板上。

15 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，該石英玻璃薄膜係由多個沉積層所形成，使得以噴灑火焰來加熱的程度改變，以便減小供應至基板之表面的熱量。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，所形成之石英玻璃熱噴灑薄膜係以含有氟氫酸之液體來予以蝕刻的。

17 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，形成於

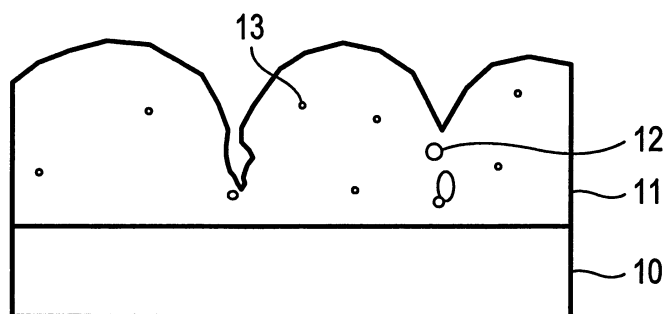
(3)

該基板上之石英玻璃熱噴灑薄膜係以電漿噴射流來予以熔化，藉以使得其具有自 0.001 微米至小於 5 微米的表面粗糙度 Ra。

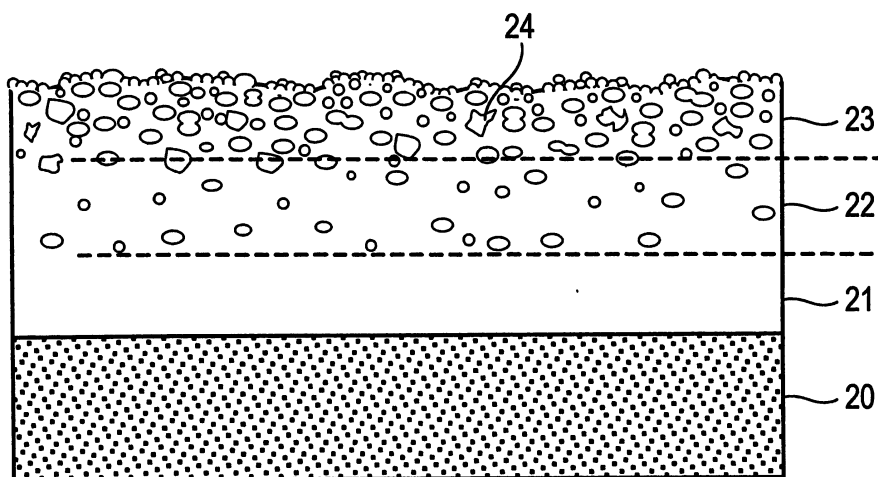
18. 如申請專利範圍第 14 項之方法，另包含電漿熱噴灑含有氮化矽之噴灑粉末以形成一多孔石英玻璃薄膜的步驟。

19. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，一惰性氣體或是惰性氣體與氫氣及／或碳化氫氣體之混合氣體係運用於電漿氣體，且一薄膜形成材料被噴灑於該基板上，而同時基板之表面或先前所形成的薄膜之表面係以電漿噴射流來予以熔化。

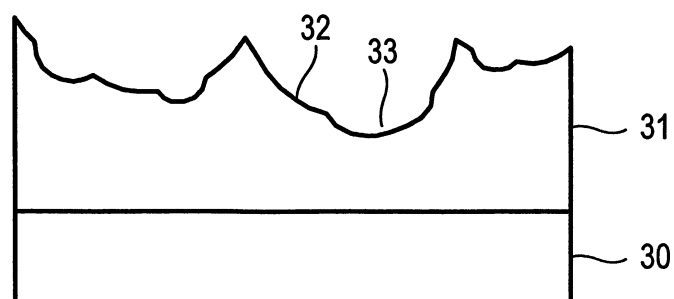
第 1 圖



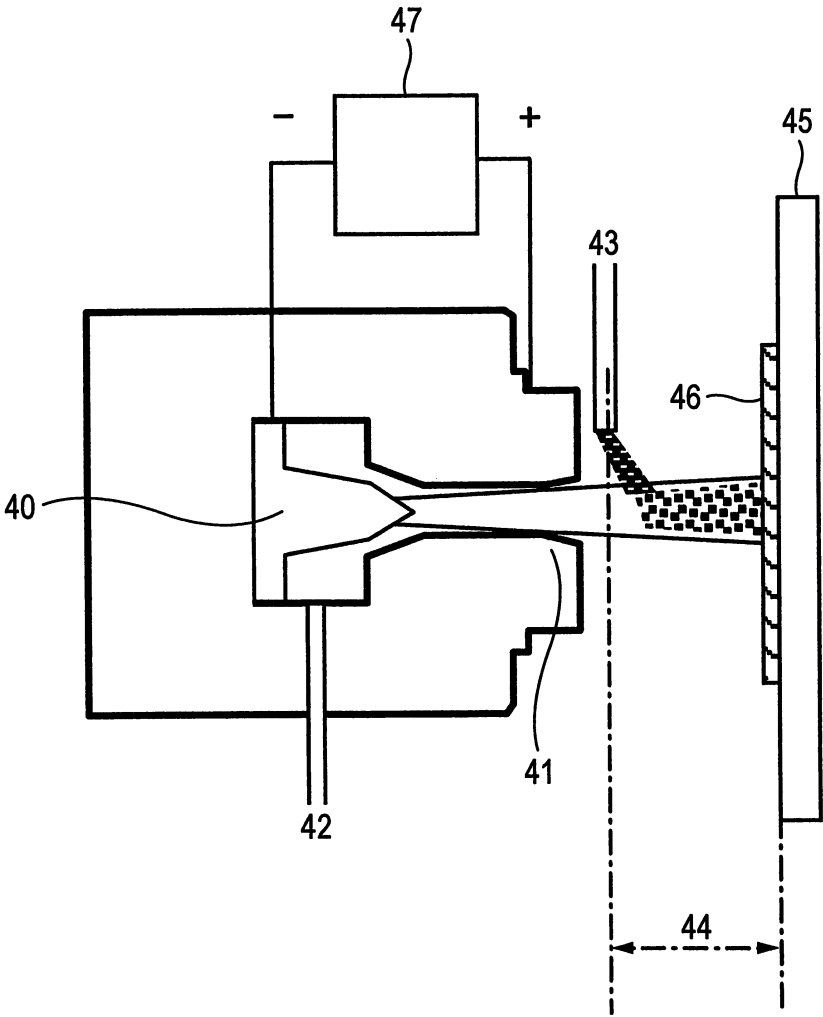
第 2 圖



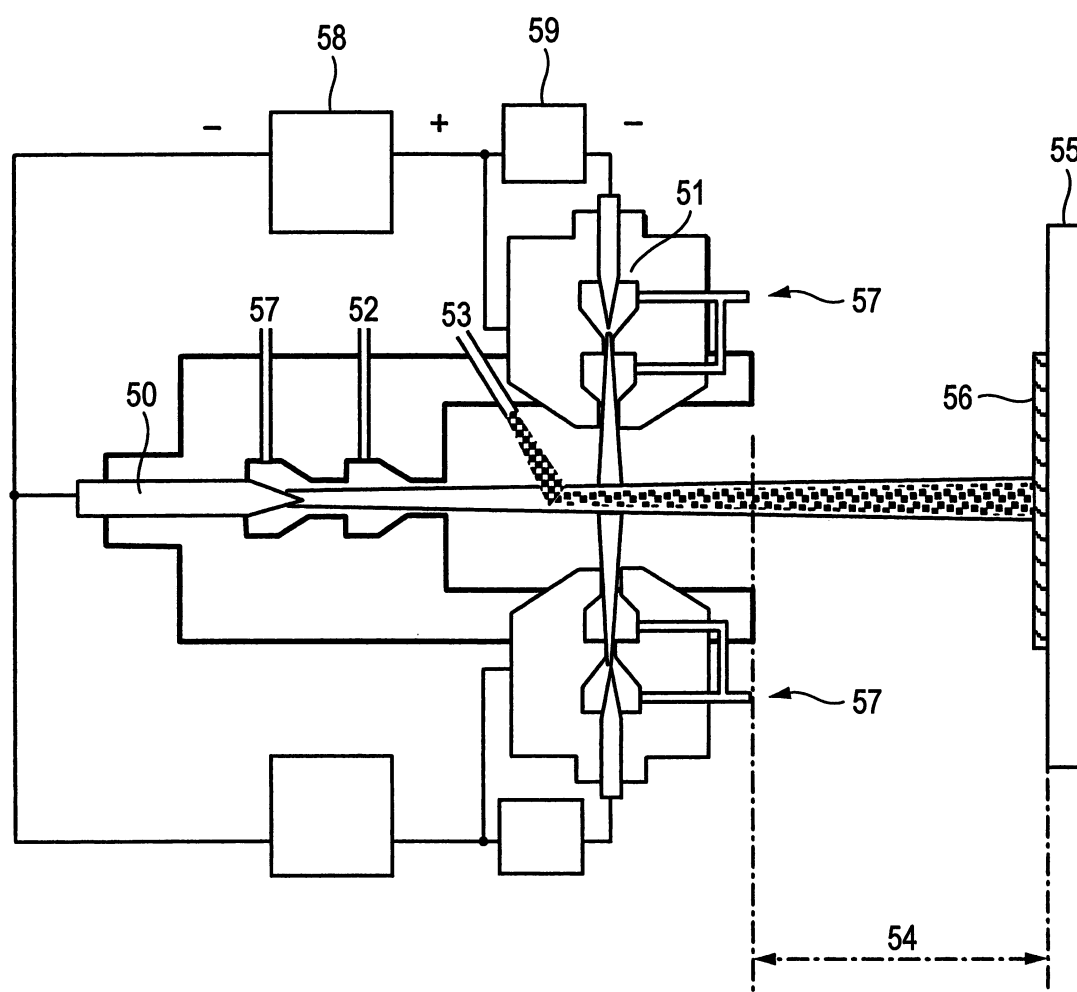
第 3 圖



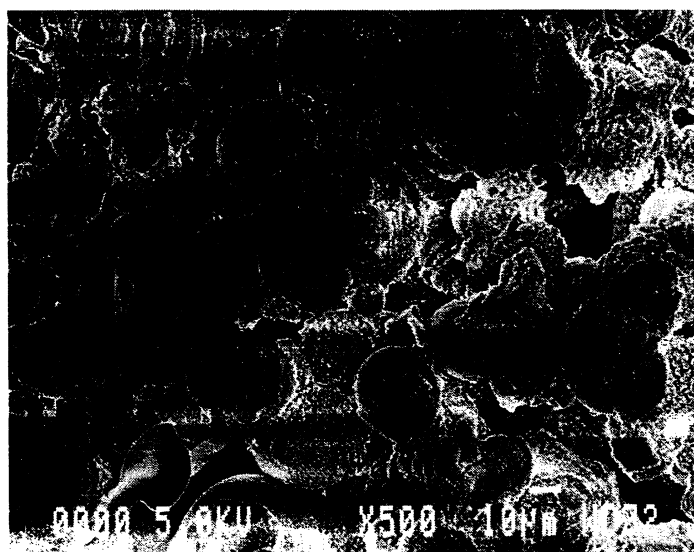
第 4 圖



第 5 圖



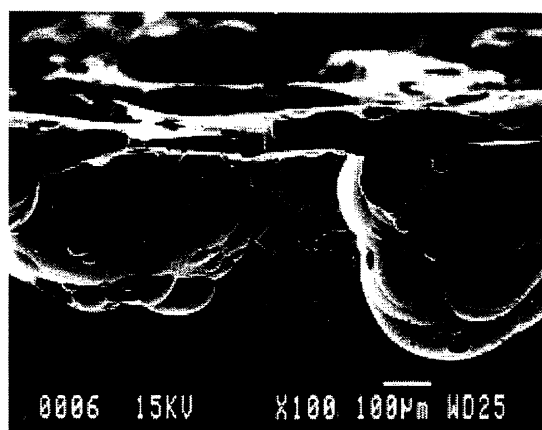
第 6 圖



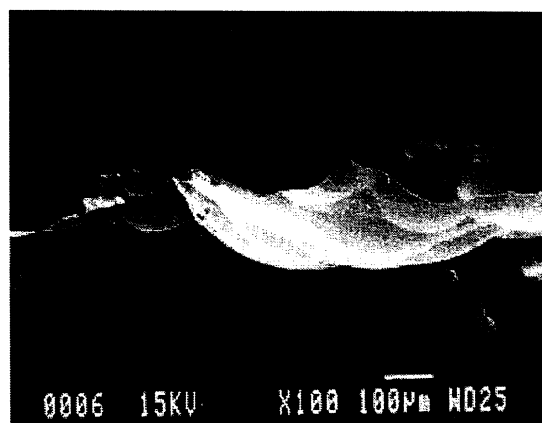
第 7 圖



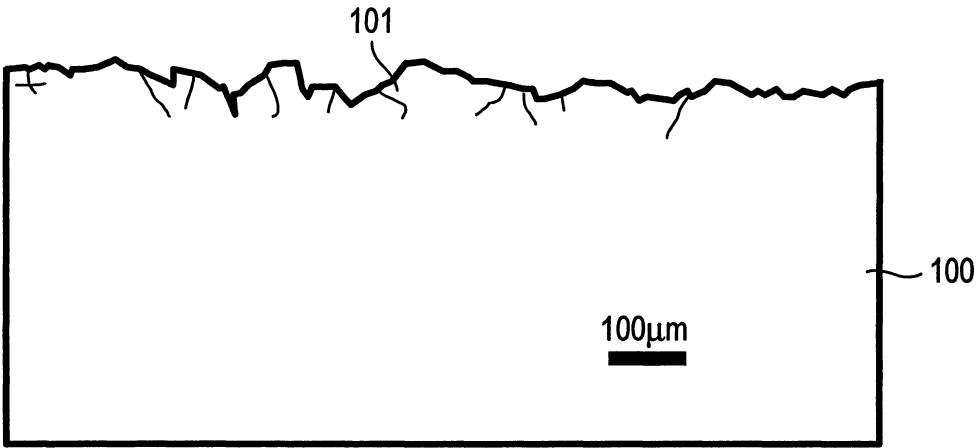
第 8 圖



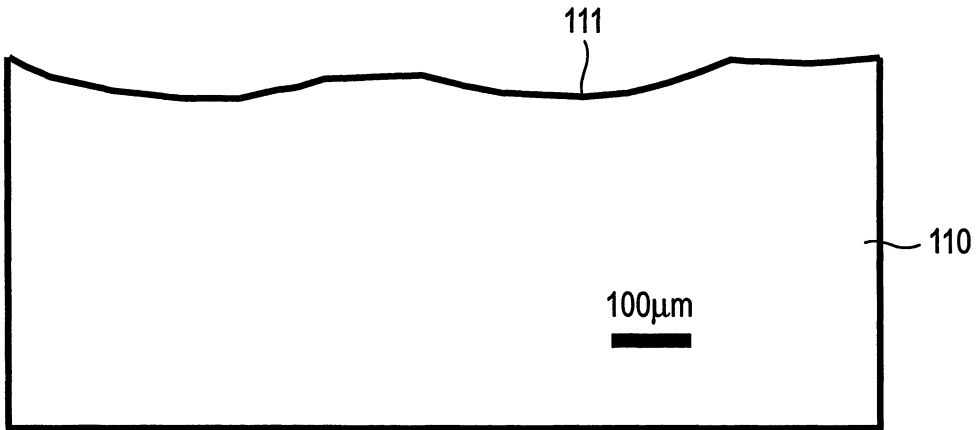
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



陸、（一）、本案指定代表圖為：第 2 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 20 基板
- 21 第一（下層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 22 第二（中層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 23 第三（上層）石英玻璃熱噴灑薄膜
- 24 氣孔

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：