

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96133898

※申請日期：96年09月11日

※IPC分類：C03B20/00 12036.00

一、發明名稱：

(中) 熔融石英玻璃及其製造方法

-(英) Fused silica and process for producing same

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 東曹股份有限公司
(英) TOSOH CORPORATION代表人：(中) 1. 土屋隆
(英) 1. TSUCHIYA, TAKASHI

地 址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四五六〇番地

(英) 4560, Kaisei-cho, Shunan-shi, Yamaguchi, 746-8501 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 東曹石英素材股份有限公司
(英) TOSOH SGM CORPORATION代表人：(中) 1. 倉田伸二
(英)

地 址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四五五五

(英) 4555, Kaisei-cho, Shunan-shi, Yamaguchi, 746-0006 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 新井一喜
(英) ARAI, KAZUYOSHI國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓 名：(中) 高畑努
(英) TAKAHATA, TSUTOMU國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3.姓 名：(中) 橋本真吉
(英) HASHIMOTO, SHINKICHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 內田雅人
(英) UCHIDA, MASATO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 山田修輔
(英) YAMADA, NOBUSUKE
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6.姓 名：(中) 原田美德
(英) HARADA, YOSHINORI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7.姓 名：(中) 堀越秀春
(英) HORIKOSHI, HIDEHARU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/11 ; 2006-245137 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2007/01/29 ; 2007-017901 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：熔融石英玻璃及其製造方法

本發明係有關一種熔融石英玻璃，其特徵為對波長 245nm 之紫外光而言厚度為 10mm 之內部透過率為 95% 以上，且 OH 含量為 5ppm 以下，Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之各含量未達 0.1ppm。較佳者係該熔融石英玻璃在 1215°C 之黏性率為 $10^{11.5}$ Pa·s 以上，而且，在 1050°C 下、大氣中放置 24 小時時、自表面之深度大於 20 μ m、至 100 μ m 之範圍內銅 (Cu) 離子的擴散係數為 1×10^{-10} cm²/sec 以下。該熔融石英玻璃，可藉由使原料二氧化矽粉予以方英石化，然後，在非還原性環境下予以熔融、製造。該熔融石英玻璃，具有紫外線、可見光線、紅外線之透過率高，在高純度下耐熱性高，金屬雜質之擴散速度小的特性，且適合作為各種光學材料、半導體製造用構件、液晶製造用構件等。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Fused silica and process for producing same

Fused silica having an internal transmission of ultraviolet light with a wavelength of 245 nm of at least 95% at a thickness of 10 mm, and having a content of each of Li, Na, K, Mg, Ca and Cu, of smaller than 0.1 ppm. Preferably, the fused silica has a viscosity of at least $10^{11.5}$ Pa·s at 1215°C, and exhibits, when the silica glass is allowed to leave in the air at 1050 °C for 24 hours, a diffusion coefficient of Cu ion of not larger than 1×10^{-10} cm²/sec as measured at a depth, which is deeper than 20 μ m from the surface and is up to a depth of 100 μ m. The fused silica is produced by a process comprising converting a powdery silica raw material to cristobalite, and then melting the cristobalite in a non-reducing atmosphere. The fused silica exhibits high transmission of ultraviolet, visible and infrared rays, high purity and high heat resistance and low diffusion rate of metal impurities, and is suitable for optical materials, semiconductor-producing parts and liquid crystal-producing parts.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有紫外線、可見光線、紅外線之透過率高，在高純度下耐熱性高，Cu 等金屬雜質之擴散速度小的熔融石英玻璃及其製造方法。

本發明之熔融石英玻璃，適合作為各種光學材料、半導體製造用構件、液晶製造用構件、MEMS (Micro Electro Mechanical System) 製造用構件、液晶用玻璃基板等。特別是可適合利用作為半導體熱處理製程或 CVD 製程中所使用的爐心管。

【先前技術】

各種光學材料、半導體製造用構件、液晶製造用構件、MEMS 製造用構件、液晶用玻璃基板等之用途，企求具有紫外線、可見光線、紅外線之透過率高，在高純度下耐熱性高的石英玻璃。

而且，在半導體或液晶、MEMS 製造之領域中，係在蝕刻之終點檢測等時大多使用石英玻璃製檢視區域，惟企求自紫外線範圍至可見光範圍、紅外線範圍具有良好的光透過性，且可以低成本製造的石英玻璃。

另外，近年來於半導體熱處理製程中，會有因 Cu 造成污染的問題。此係因熱處理用石英管（爐心管）外部之加熱器所產生的 Cu，擴散於熱處理用石英管內，使石英管內所配置的矽晶圓受到污染者，對 Cu 等之金屬雜質而

言企求擴散係數小的石英玻璃。

一般而言，石英玻璃大致上區分為熔融石英玻璃與合成石英玻璃。

熔融石英玻璃係使原料之二氧化矽粉末藉由氫氧火焰、電漿電弧、真空電爐等予以熔融、製造，其次，與上述之合成石英玻璃相比時具有製造成本低的優點。其中，使用天然矽石粉末作為二氧化矽原料，以電漿電弧或真空電熔融等之不會使 OH 基量增加的熔融方法所製造的石英玻璃，由於高溫黏性高、耐熱性優異，故廣泛應用於半導體熱處理製程或 CVD 製程。

然而，使用天然矽石原料之熔融石英玻璃，含有約 0.1~0.5ppm 於製造半導體時所忌諱的元素之 Li、K、Na、Ca 等，無法使用於要求高純度之用途（例如矽晶圓之高溫煅燒處理等）。而且，一般而言由於在紫外線領域（200nm~240nm）具有吸收帶，故即使作為紫外線用光學材料（例如終點檢測用窗材等）時，特性仍不夠充分。另外，會有 Cu 等金屬雜質之擴散速度顯著變快的問題。

因此，對於要求高純度之用途而言，使用非晶質高純度合成二氧化矽粉末作為二氧化矽原料的方法，係為已知（例如參照專利文獻 1,2）。然而，非晶質合成二氧化矽粉末，通常藉由溶膠凝膠法等之濕式製程予以調製時，由非晶質合成二氧化矽粉末所製造的石英玻璃中殘留有約數十 ppm 之 OH 基。石英玻璃中之殘留 OH 基，不僅會引起在紅外線領域之光學吸收，且會使高溫黏性惡化，以及會

促進 Cu 等金屬雜質之擴散情形。

因此，預先使原料之非晶質合成二氧化矽粉末予以結晶化，以減低 OH 基的方法，係為已知（例如參照專利文獻 3,4）。然而，專利文獻 3 之方法中，雜質含量之減少不夠充分，企求減低更多。此外，專利文獻 3 中揭示的熔融方法，由於在強的還原環境下進行玻璃化，故恐會出現於 245nm 附近推定引起缺氧缺點之吸收波峰。另外，有關專利文獻 4，沒有記載有關玻璃化時之環境，亦沒有記載或示唆任何有關製得何種石英玻璃。

而且，合成石英玻璃係使經高度精製的四氯化矽等之揮發性二氧化矽原料以氫氧火焰等進行高溫水解予以製造，具有非常高純度的特徵。然而，一般而言合成石英玻璃在高溫範圍之黏性率低，係為已知。製造符合要求耐熱性之用途之合成石英玻璃的方法，係為使揮發性二氧化矽原料進行加熱水解所生成二氧化矽微粉末堆積的多孔質石英玻璃體（煙灰體）中含有 Al，使該物進行加熱・燒結，形成透明玻璃體的方法（例如參照專利文獻 5），或使煙灰體在還原環境中進行加熱處理以減低 OH 量後，使該物進行加熱・燒結，形成透明玻璃體的方法（例如參照專利文獻 6）等，係為已知。然而，任一方法皆由於其製程繁雜，所得的玻璃變得極為高價。

此外，專利文獻 5 所記載的合成石英玻璃，由於在製造製程中沒有減低 OH 基的製程，故恐會引起紅外線領域之光學吸收，且使高溫黏性降低、及促進 Cu 等金屬雜質

之擴散情形。

另外，以專利文獻 6 記載的方法使 OH 基量經減低之石英玻璃中，恐會產生缺氧之缺陷情形，在 245nm 附近出現吸收波峰。

〔專利文獻 1〕

日本特開平 7-81971 號公報（第 3 頁）

〔專利文獻 2〕

日本特開 2006-8452 號公報（第 1 頁）

〔專利文獻 3〕

日本特開平 8-119664 號公報（第 2 頁）

〔專利文獻 4〕

日本特開平 4-238808 號公報（第 2 頁）

〔專利文獻 5〕

日本特開平 3-83833 號公報（申請專利範圍）

〔專利文獻 6〕

日本特開平 3-109223 號公報（第 1 頁）

【發明內容】

本發明之目的係為克服上述問題，提供一種可適合作為利用紫外線、可見光線、紅外線之各種光學材料、半導體製造用構件、液晶製造用構件、MEMS 製造用構件、液晶用玻璃基板，紫外線、可見光線、紅外線之透過率高，在高純度下耐熱性高，Cu 等金屬雜質之擴散速度小的熔融石英玻璃。

本發明人等為解決上述問題時，再三深入研究檢討的結果，發現對波長 245nm 之紫外光而言厚度為 10mm 之內部透過率為 95%以上（較佳者為 98%以上），且 OH 含量為 5ppm 以下，Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之含量各未達 0.1ppm（較佳者為 0.05ppm 以下）之熔融石英玻璃，該玻璃在 1215℃之黏性率為 $10^{11.5}$ Pa·s 以上，以及含有 Al 之重量比為 3ppm 以下，黏性率為 $10^{12.0}$ Pa·s 以上，且在 1050℃下、大氣中放置 24 小時之銅離子熱擴散中，自表面之 20 μ m~100 μ m 深度時銅離子之擴散係數為 1×10^{10} cm²/sec 以下，可解決上述課題。另外，發現該石英玻璃係預先使原料二氧化矽粉予以方英石化，然後，在非還原性環境中予以熔融，較佳者係藉由電漿電弧熔融法予以熔融，在工業上可有利地予以製造。以此等見解為基準，遂而完成本發明。

本發明係提供一種熔融石英玻璃，其特徵為對波長 245nm 之紫外光而言厚度為 10mm 之內部透過率為 95%以上（較佳者為 98%以上），且 OH 含量為 5ppm 以下，Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之含量各未達 0.1ppm（較佳者 0.05ppm 以下）。

另外，本發明係提供一種熔融石英玻璃，其特徵為除具備上述特性外，在 1215℃之黏性率為 $10^{11.5}$ Pa·s 以上，較佳者含有重量比為 3ppm 以下之鋁，且 1215℃之黏性率為 $10^{12.0}$ Pa·s 以上。

此外，本發明係提供一種熔融石英玻璃，其特徵為除

具備上述特性外，在 1050℃下、大氣中放置 24 小時之銅離子熱擴散中，自表面之深度大於 20 μm 、至 100 μm 之範圍內銅離子之擴散係數為 $1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$ 以下。

本發明係提供一種製造上述熔融石英玻璃的方法，其特徵為於另一面上使原料二氧化矽粉予以方英石化，然後，在非還原性環境下予以熔融。

〔發明效果〕

本發明之熔融石英玻璃，由於在紫外線～可見光線～紅外線中幾乎完全不具特異的吸收，可利用於企求高透過率之各種光學材料，其中適合利用作為蝕刻終點檢測等之窗材。而且，本發明之熔融石英玻璃，由於為高純度、高溫黏性優異、銅等金屬雜質之擴散速度慢，故亦可適合利用作為半導體熱處理/製造用之爐材、工具等之半導體製造裝置用構件或 MEMS 製造用工具等、紫外線用鏡片及燈、液晶用玻璃基板等。

藉由本發明之製造方法，可以低價製得具有上述特性之熔融石英玻璃。

〔為實施發明之最佳形態〕

於下述中，詳細說明本發明。

本發明之熔融石英玻璃，對波長 245nm 之紫外光而言試料厚度為 10mm 之內部透過率為 95%以上，較佳者為 98%以上。本發明所指的「內部透過率」，係為除去在玻

璃表面之反射或吸收、散射之影響，換算成試料厚度 10mm 之透過率。使內部透過率為該高值，係考慮與石英玻璃中抑制形成欠缺氧氣之缺陷同義。

另外，熔融石英玻璃之 OH 含有量為 5ppm 以下，較佳者為 2ppm 以下。藉由顯著減低 OH 含有量，不僅可抑制紅外線領域之特異吸收，且可避免高溫之黏性降低情形，亦可抑制銅離子之擴散情形。因此，可適合使用於半導體熱處理用工具。本發明之「OH 含有量」係指由波長 2730nm 之吸收波峰強度求得，玻璃中所含的 OH 量。OH 量之檢測臨界值為 1ppm。

此外，於本發明之熔融石英玻璃中，Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之含量以金屬換算（重量比）各未達 0.1ppm，較佳者各為 0.05ppm 以下，更佳者各為 0.01ppm 以下。藉由減低此等元素之含量，可使紫外線之透過率保持於高值，且更適合利用作為嫌棄雜質混入的半導體製造裝置用構件。而且，本發明之熔融石英玻璃中金屬成份的含量，係藉由 ICP 發光分光法予以測定，其檢測臨界值為 0.01ppm。

本發明之熔融石英玻璃，具有高的耐熱性，具體而言在 1215℃之黏性率以 $10^{11.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上較佳，一般而言為 $10^{11.5} \sim 10^{12.0} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 之範圍。

本發明之熔融石英玻璃，為提高其黏性時可含有鋁（Al）。Al 之含有量，以金屬 Al 換算（重量比）為 0.1～3ppm 較佳，以 0.2～2ppm 更佳。含有 Al 之熔融石英玻璃

， 1215°C 之黏性率為 $10^{12.0}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，更具體而言具有 $10^{12.0}\sim 10^{12.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之高黏性。

另外，本發明之熔融石英玻璃，雜質之擴散速度慢，例如在 1050°C 下、大氣中放置24小時之銅離子熱擴散中，自表面之深度大於 $20\mu\text{m}$ 、至 $100\mu\text{m}$ 之範圍內銅離子之擴散係數以 $1\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下較佳，以 $3.5\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下更佳。

具有上述特性之本發明熔融石英玻璃，於熱加工或除變形（煨燒）時，Cu、Na等之金屬雜質沒有自玻璃表面、朝向其厚度方向深入擴散的情形。而且，使用作為製造半導體時熱處理製程或CVD製程之爐心管時，具有可抑制來自系外之Cu等金屬雜質的透過、擴散情形，使存在於爐心管內部之晶圓很少受到污染的優點。

其次，詳述有關本發明熔融石英玻璃之製造方法。

本發明之熔融石英玻璃，可藉由預先使原料二氧化矽粉末予以方英石化，在非還原性環境中進行熔融予以製造。

原料二氧化矽例如可使用非晶質二氧化矽粉末。較佳者使用Li、Na、K、Mg、Ca、Cu之含量各為 0.05ppm 以下（更佳者為 0.01ppm 以下）之高純度非晶質二氧化矽粉末。藉此，製得可在製造半導體等之高純度石英玻璃，亦可使紫外線領域之透過率保持於高值。

該非晶質二氧化矽例如可使用使烷氧化矽在鹽酸或銨觸媒下進行水解所製得的二氧化矽凝膠進行乾燥、燒成，

製得的高純度非晶質二氧化矽；及使鹼金屬矽酸水溶液與酸進行反應所得的二氧化矽凝膠進行精製・燒成，製得的高純度非晶質二氧化矽等。其中，自烷氧化矽所調製的高純度非晶質二氧化矽，由於容易製得高純度者，故更佳。

預先使原料二氧化矽粉末進行方英石化的方法，係有各種方法。例如，藉由使高純度之非晶質二氧化矽粉末在沒有產生污染之適當環境下進行高溫且長時間燒成，可製得高純度之方英石粉末。

而且，為提高燒成製程之通過供應性或減低來自藉由長時間燒成之燒成爐的雜質污染情形時，在原料二氧化矽粉末中添加結晶化促進劑予以燒成，亦極為有效。

結晶化促進劑例如以方英石或氧化鋁之微粉末等為宜。結晶化促進劑單獨 1 種使用，亦可 2 種以上混合使用。方英石可適合使用於在玻璃中嫌棄 Al 存在的用途。其添加量對非晶質二氧化矽而言以 0.1~10 重量%較佳。另外，氧化鋁以金屬 Al 換算添加約 0.1ppm 以上時，具有結晶化促進效果，同時具有提高石英玻璃之耐熱性的效果。Al 由於在製造半導體之氟系乾式洗淨製程中產生氟化物的粒子，以使其添加量抑制於低值較佳。藉由添加氧化鋁以提高耐熱性之效果，由於可確認以金屬 Al 換算約為 2~3ppm 時有飽和的傾向，故對嫌棄粒子生成的用途而言 Al 之添加量以 0.1~3ppm 較佳，以 0.2~2ppm 更佳。

燒成溫度以 1200~1700℃ 較佳，燒成時間以 1~100 小時較佳。燒成以在真空中、或氮氣、氬氣、氦氣或氧氣

環境中進行較佳。

藉由上述方法使原料二氧化矽進行方英石化後予以燒成，通常可減低原料二氧化矽粉末中所含的 OH 基量，然後，藉由在非還原性環境中進行熔融，可製得有利於工業的本發明之熔融石英玻璃。而且，使原料二氧化矽粉末進行方英石化之比例（結晶化率），實質上以 100%較佳，通常以至少 70%以上進行方英石化。對方英石化而言之轉換比例，例如可藉由 X 光線繞射法予以決定。更詳言之，例如可自表示非晶質二氧化矽存在之廣泛的波浪圖型、與表示方英石存在之陡峭波峰的面積求取。

然後，使經方英石化的粉末進行熔融。熔融以抑制生成欠缺氧氣之缺陷為目的時，在非還原性環境中進行。在還原性環境中進行熔融時，會產生欠缺氧氣之缺陷，且在 245nm 附近容易產生吸收波峰，故不為企求。非還原性環境例如可利用 He、N₂、Ar、O₂ 氣體等。

另外，熔融方法必須在不會增加經減低的 OH 基量下不使用火焰作為加熱源，例如以電氣熔融法或電漿電弧熔融法等較佳。特別是電漿電弧熔融法，由於可在沒有使用容器下鑄錠製造，就沒有來自容器之污染而言較佳。

所得的玻璃中有氣泡問題時，可藉由熱間等方加壓（HIP）處理以完全消滅氣泡。藉由該 HIP 處理，在玻璃中產生複折射率（變形），惟可藉由約 1200℃之煅燒處理以除去變形情形。

【實施方式】

於下述中，以實施例更詳細地說明本發明。本發明不受此等實施例所限制。

而且，玻璃之評估方法如下述所示。

<雜質分析>

使玻璃試料溶解於氟酸中，藉由 ICP 發光分光法進行測定玻璃中所含的雜質量。

<245nm 內部透過率>

自鑄錠切取小片，在相向的 2 面上實施光學研磨處理，形成厚度 10mm 之透過率測定用試驗片。測定含有波長 245nm 之反射損失的直線透過率，以下述 1 式為基準求取試料厚度 10mm 之內部透過率（Ti）。反射率 R 對全部試料而言計算為 4%。

【化1】

$$T = \frac{(1-R)^2 T_i}{1-R^2 T_i^2} \quad (1)$$

其中，T：含有反射損失之直線透過率，R：反射率，Ti：內部透過率。

<OH 含有量>

以與 245nm 內部透過率測定用試料相同的方法製作試驗片，測定入射光波長 2.73μm 及 2.63μm 之透過率。使用下述 2 式，求取玻璃中所含的 OH 量（C）。

【化2】

$$C = \frac{997}{t} \times \log_{10} \left(\frac{T_{2.63}}{T_{2.73}} \right) \quad (2)$$

其中，C：OH 基含量 [ppm]， $T_{2.63}$ ：波長 $2.63\mu\text{m}$ 之透過率， $T_{2.73}$ ：波長 $2.73\mu\text{m}$ 之透過率，t：試料厚度 [mm]。

<黏性率>

自玻璃切取 $3\text{mm} \times 5\text{mm} \times 110\text{mm}$ 之試驗片，使一端固定的狀態下、在 1215°C 下保持 10 小時。自熱處理後試驗片之彎曲量，使用 3 式求取黏性率 (η)。

【化3】

$$\eta = \frac{\rho g \Delta t a^4}{2 b^2 h} \quad (3)$$

其中， η ：黏性率， ρ ：玻璃密度， g ：重力加速度， Δt ：保持時間， a ：試料之突出長度， b ：試料厚度， h ：彎曲量。

<Cu 離子擴散>

自玻璃切取 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ 試驗片，設置於高純度石英玻璃製匣鉢（附蓋）中。在該匣鉢中沒有直接與該試驗片接觸下，加入 0.4g 之 CuO 粉末，蓋上蓋子，在以石英玻璃管為爐心管之電爐內、大氣中，自室溫至 1050°C 、以 $300^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速度昇溫，且在 1050°C 下加熱 24 小時。使加熱後之試驗片以氟酸-硝酸混合溶液順序自表面溶解，藉由使溶解液以原子吸光法進行分析，求取深度方向之

Cu 離子濃度。另外，使用以適用於半無限固體中之擴散情形的擴散方程式之下述 4 式求取擴散係數。此時，減去實驗誤差大的自表面至深度 $20\mu\text{m}$ 為止之範圍，對至少 5 點深度超過 $20\mu\text{m}$ 、至 $100\mu\text{m}$ 的範圍中所測定的 Cu 離子濃度而言，使用最小自乘法代入 4 式之係數，求取擴散係數。

此外，為計算於更深範圍內之 Cu 的擴散情形，自厚度 20mm 之試驗片一側使 Cu 予以擴散，進行相同的評估。

【化 4】

$$C = C_0(1 - \text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})) \quad (4)$$

其中，C：自表面之距離 x 的濃度 [ppm]， C_0 ：初期濃度，x：自表面之距離 [cm]，D：擴散係數 [cm^2/sec]，

t：擴散時間 [sec]， $\text{erf}(z)$ ：誤差關係數。

$$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \text{ 係爲以 } \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \text{ 所定義的特性值。}$$

〔實施例〕

實施例 1

藉由在 Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之含量各為 0.01ppm 以下、OH 含有量為 40ppm、粒徑約為 $200\mu\text{m}$ 之高純度非晶質合成二氧化矽粉末中，混合 0.1 重量%方英石粉末，且在 1500°C 下燒成 60 小時，製得結晶化率：約 100%之方英石粉末。

使所得的方英石粉末在氬氣環境下、投入電力：590A/160V、原料供應速度：4.5kg/hr 之條件下，藉由電漿電弧處理予以熔融，製得玻璃鑄錠。對所得的鑄錠實施 HIP 處理後，進行煨燒處理予以慢慢變形。

所得的熔融石英玻璃中之雜質如表 1 所示。而且，對波長 245nm 之紫外線而言的內部透過率、1215℃之黏性率如表 2 所示。實施例 1 之石英玻璃，在紫外線範圍及紅外線範圍沒有特異的吸收，為高純度、高黏性。

另外，以 CuO 作為擴散源，在大氣中、1050℃、24 小時下進行 Cu 離子之擴散試驗時，具有第 2 圖所示之濃度分佈。自表面至超過 20μm 之深度，直至 100μm 範圍之 Cu 離子濃度分佈代入擴散方程式，求取擴散係數時為 $3.44 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

實施例 2

除使熔融方法為在氮氣中之電氣熔融法，使上述條件為 1800℃、1 小時外，以與實施例 1 相同的方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。實施例 2 之石英玻璃，在紫外線領域及紅外線領域中沒有特異的吸收，為高純度、高黏性。

實施例 3

除在實施例 1 所使用的非晶質合成二氧化矽粉末中，混合 Al 以重量比為 1ppm 之氧化鋁粉末，以與實施例 1 相

同的條件進行燒成，所得的結晶化率：約 100%之方英石粉末外，以與實施例 1 相同的方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。實施例 3 之石英玻璃，在紫外線領域及紅外線領域中沒有特異的吸收，為高純度、高黏性。

另外，以 CuO 作為擴散源，在大氣中、1050℃、24 小時下進行 Cu 離子之擴散試驗時，具有第 2 圖所示之濃度分佈。自表面至超過 20 μ m 之深度，直至 100 μ m 範圍之 Cu 離子濃度分佈代入擴散方程式，求取擴散係數時為 $4.92 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 。

此外，於更深範圍內之 Cu 離子濃度分佈如第 3 圖所示。如第 3 圖所示，實施例 3 之石英玻璃判斷 Cu 離子之擴散情形僅限於極表面。

實施例 4

除於電漿熔融處理時，使原料供應速度為 4.0kg/hr 外，以與實施例 3 相同的方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。實施例 4 之石英玻璃，在紫外線領域及紅外線領域中沒有特異的吸收，為高純度、高黏性。

比較例 1

除沒有使實施例 1 所使用的高純度非晶質二氧化矽粉末進行方英石化處理，直接使用外，以與實施例 1 相同的

方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 1 之石英玻璃，245nm 之內部透過率雖高，惟由於含有多量 OH 基，故黏性值變低。

此外，以 CuO 作為擴散源，在大氣中、1050℃、24 小時下進行 Cu 離子之擴散試驗時，具有第 2 圖所示之濃度分佈。自表面至超過 20 μ m 之深度，直至 100 μ m 範圍之 Cu 離子濃度分佈代入擴散方程式，求取擴散係數時為 $1.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

比較例 2

除使熔融方法為真空電氣熔融法外，以與實施例 1 相同的方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 2 之石英玻璃，殘留 OH 基濃雖低且黏性率雖高，惟會出現推定欠缺氧氣缺陷起因之吸收波峰，且 245nm 之內部透過率變低。

比較例 3

藉由使天然矽石以氫氧火焰進行熔融，製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 3 之石英玻璃，含有多量 Li、Na、K、Mg、Ca，且在 245nm 之內部透過率亦降低。

比較例 4

藉由使天然矽石以電漿電弧進行熔融，製造熔融石英

玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 4 之石英玻璃，雖殘留 OH 基少、高溫黏性高，惟含有多量 Li、Na、K、Mg、Ca，且在 245nm 之內部透過率亦降低。

另外，以 CuO 作為擴散源，在大氣中、1050℃、24 小時下進行 Cu 離子之擴散試驗時，具有第 2 圖所示之濃度分佈。自表面至超過 20 μ m 之深度，直至 100 μ m 範圍之 Cu 離子濃度分佈代入擴散方程式，求取擴散係數時為 $1.53 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

此外，更深領域之 Cu 離子濃度分布如第 3 圖所示。比較例 4 之石英玻璃，Cu 離子在厚度方向擴散至非常深處，判斷會使一般的半導體熱處理用爐心管之厚度之約 5mm 的玻璃。

比較例 5

除使用在二氧化矽原料中含有 0.01ppm 以下之 Li、0.12ppm 之 Na、0.05ppm 之 K、0.05ppm 之 Mg、0.22ppm 之 Ca、0.01ppm 以下之 Cu 的非晶質合成二氧化矽粉末外，以與實施例 3 相同的方法製造熔融石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 5 之石英玻璃，雖殘留 OH 基少、高溫黏性高，惟含有多量 Li、Na、K、Mg、Ca，且在 245nm 之內部透過率亦降低。

比較例 6

使四氯化矽在氫氧火焰中進行加熱水解處理所形成的多孔質石英玻璃體（煙灰），在還原性環境中進行加熱處理後，藉由燒結製造石英玻璃時，雜質、內部透過率、黏性率如表 1 及表 2 所示。比較例 6 之石英玻璃，雖殘留 OH 基少、高溫黏性高，惟在 245nm 之內部透過率降低，推定產生欠缺氧氣之缺陷。此外，由於製造製程繁雜，所得的石英玻璃之成本極為高價。

實施例 5～8

除改變氧化鋁之添加量外，以與實施例 1 相同的方法製造玻璃時，OH 含有量及黏性率如表 3 所示（實施例 1 中未添加氧化鋁）。判斷藉由添加氧化鋁會使黏性值上昇，Al 含有量約為 2ppm 時黏性值為飽和值。

另外，有關實施例 8 之玻璃，以 CuO 作為擴散源，在大氣中、1050℃、24 小時下進行 Cu 離子之擴散試驗時，具有第 2 圖所示之濃度分佈。自表面至超過 20μm 之深度，直至 100μm 範圍之 Cu 離子濃度分佈代入擴散方程式，求取擴散係數時為 $1.50 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

〔 表 1 〕

試料 \ 分析値	ICP 分析結果 [ppb]							OH [ppm]
	Al	Li	Na	K	Mg	Ca	Cu	
實施例 1	<10	<10	<10	<10	<10	21	<10	<1
實施例 2	<10	<10	17	<10	<10	32	<10	<1
實施例 3	1100	<10	<10	18	11	12	<10	2
實施例 4	890	<10	15	<10	<10	46	<10	<1
比較例 1	<10	<10	<10	<10	29	<10	17	34
比較例 2	<10	<10	13	<10	<10	28	<10	<1
比較例 3	4600	160	69	110	25	440	<10	260
比較例 4	6000	140	290	32	53	650	<10	3
比較例 5	810	<10	59	32	36	220	<10	<1
比較例 6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<1

〔 表 2 〕

試料 \ 物性	245nm 内部透過率	log η [Pa · s]
實施例 1	97%	11.8
實施例 2	97%	11.8
實施例 3	99%	12.1
實施例 4	97%	12.2
比較例 1	99%	11.4
比較例 2	84%	11.8
比較例 3	77%	11.6
比較例 4	79%	12.1
比較例 5	82%	12.1
比較例 6	72%	11.9

〔 表 3 〕

物 性 試 料	Al 含 有 量 [ppm]	OH [ppm]	log η @1215℃
實 施 例 1	<0.01	<1	11.8
實 施 例 5	0.18	1	12.0
實 施 例 6	0.90	1	12.1
實 施 例 7	1.9	<1	12.2
實 施 例 8	3.6	<1	12.2

〔 產 業 上 之 利 用 價 值 〕

本發明之熔融石英玻璃，由於在紫外線～可見光線～紅外線範圍幾乎完全不具特異的吸收，故可適合利用作為企求高透過率之各種光學材料，其中可作為蝕刻終點檢測等之窗材。另外，本發明之熔融石英玻璃，由於高純度、高溫黏性優異、銅等之金屬雜質的擴散速度慢，故亦可利用作為半導體熱處理/製造用爐材、工具等之半導體製造裝置用構件或 MEMS 製造裝置用工具等、紫外線用透鏡及燈、液晶用玻璃基板等。

【 圖 式 簡 單 說 明 】

〔 第 1 圖 〕 係為以各實施例及比較例所得的石英玻璃之波長而言具有直線透過率之圖。

〔 第 2 圖 〕 係為以實施例 1,3 及 8 與比較例 1 及 4 所得的石英玻璃對深度方向而言具有銅離子濃度剖面圖。

〔 第 3 圖 〕 係為對實施例 3 及比較例 4 所得的石英玻璃而言，在厚度方向直至較深部分測定銅離子濃度剖面之結果圖。

十、申請專利範圍

1. 一種熔融石英玻璃，其特徵為對波長 245nm 之紫外光而言厚度為 10mm 之內部透過率為 95%以上，且 OH 含量為 5ppm 以下，Li、Na、K、Mg、Ca、Cu 之各含量未達 0.1ppm，且 1215℃ 之黏性率為 $10^{11.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熔融石英玻璃，其中對波長 245nm 之紫外光而言厚度為 10mm 的內部透過率為 98%以上。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熔融石英玻璃，其中含有重量比為 3ppm 以下之鋁，且 1215℃ 之黏性率為 $10^{12.0} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熔融石英玻璃，其中在 1050℃ 下、大氣中放置 24 小時之銅離子熱擴散中，自表面之深度大於 20 μm 、至 100 μm 之範圍內銅離子之擴散係數為 $1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$ 以下。

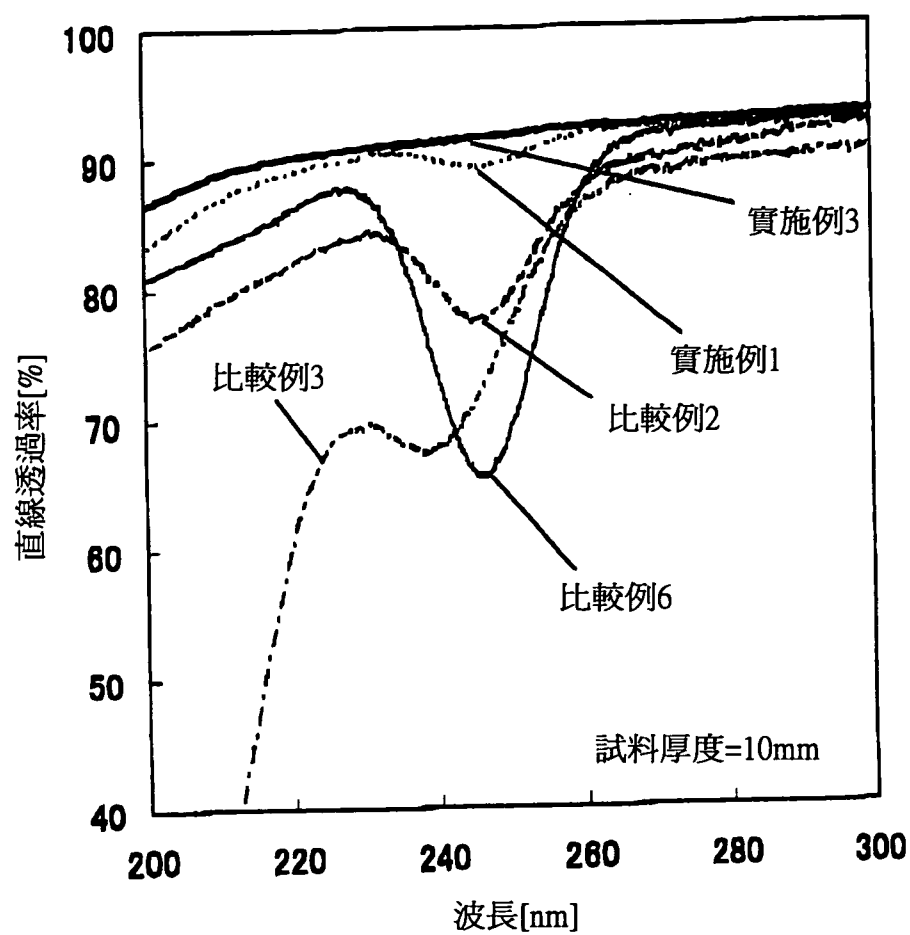
5. 一種如申請專利範圍第 1 或 2 項之熔融石英玻璃的製造方法，其特徵為使原料二氧化矽粉予以方英石化，然後，在非還原性環境下予以熔融。

6. 如申請專利範圍第 5 項之熔融石英玻璃的製造方法，其中藉由電漿電弧熔融法，在非還原性環境中予以熔融。

7. 一種半導體製造裝置用構件，其特徵為由如申請專利範圍第 1、2、3 及 4 項中任一項之熔融石英玻璃所成。

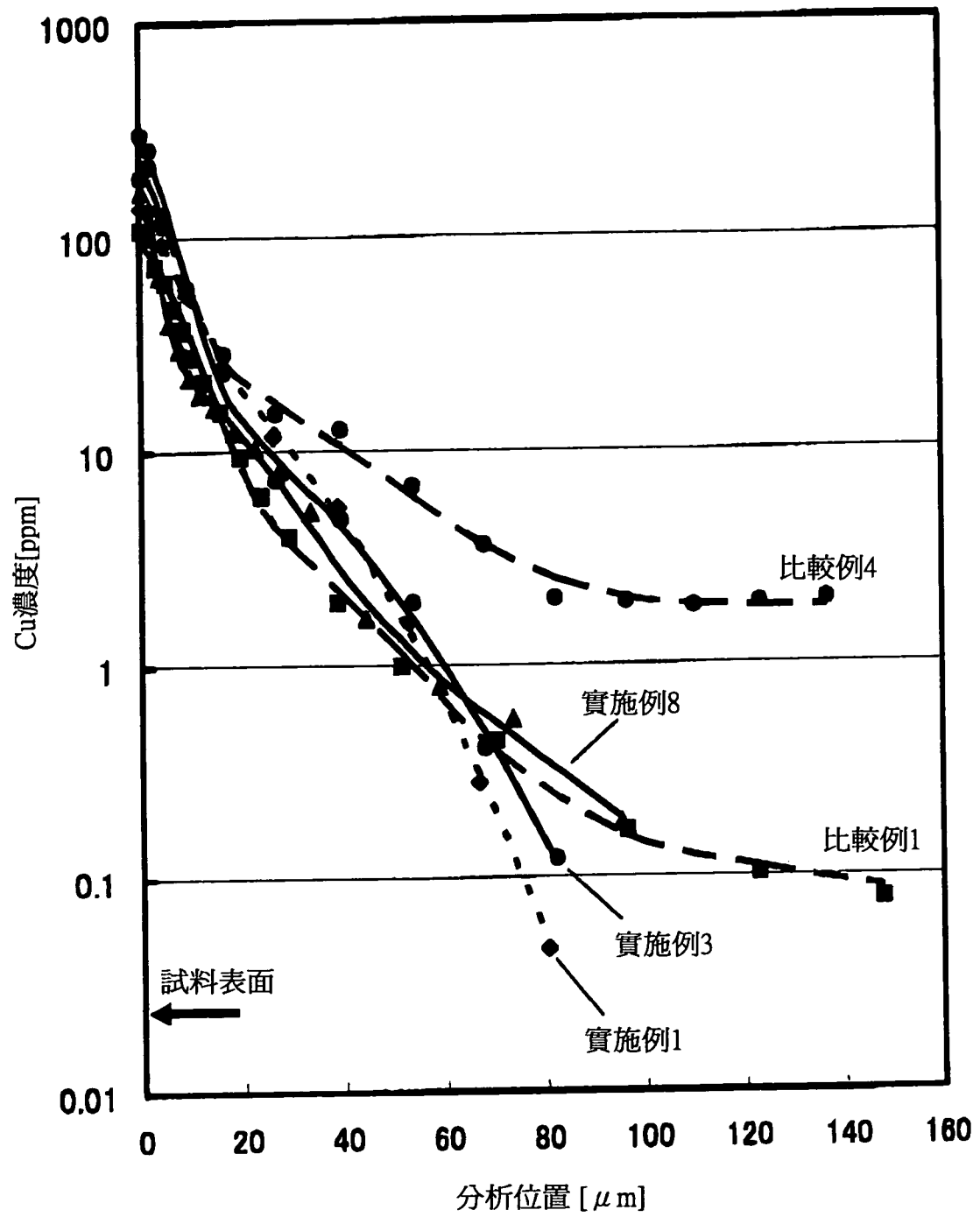
8. 一種液晶製造裝置用構件，其特徵為由如申請專利範圍第 1、2、3 及 4 項中任一項之熔融石英玻璃所成。

第1圖



- 實施例1
- 實施例3
- 比較例2
- · - · - 比較例3
- 比較例6

第2圖



第3圖

