

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4158009号
(P4158009)

(45) 発行日 平成20年10月1日(2008.10.1)

(24) 登録日 平成20年7月25日(2008.7.25)

(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 G
 C O 3 B 8/04 D
 C O 3 B 8/04 J
 C O 3 B 8/04 R
 G O 2 B 1/00

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-376641 (P2001-376641)
 (22) 出願日 平成13年12月11日(2001.12.11)
 (65) 公開番号 特開2003-176142 (P2003-176142A)
 (43) 公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)
 審査請求日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100103595
 弁理士 西川 裕子
 (72) 発明者 大塚 久利
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
 信越化学工業株式会社 合成技術研究所
 内
 (72) 発明者 代田 和雄
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
 信越化学工業株式会社 合成技術研究所
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成石英ガラスインゴット及び合成石英ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカ原料化合物を酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解してシリカ微粒子をターゲット上に堆積させると共に、これを溶融ガラス化して合成石英ガラスインゴットを製造するに際し、上記シリカ原料化合物の供給を所定時間間隔毎に停止して、このシリカ原料化合物の供給停止に対応するインゴット部分に脈理を形成させることを特徴とするシリカ微粒子の堆積溶融面の成長方向に対して垂直な方向から見られる脈理が、シリカの成長方向に沿って周期的に分布する合成石英ガラスインゴットの製造方法。

【請求項2】

上記シリカ原料化合物を10～60分供給する毎に、この供給時間に対し1/20～1

10

の間、シリカ原料化合物の供給を停止するようにした請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

シリカ原料化合物が、塩素原子を含有しないオルガノオキシシラン又はオルガノオキシシロキサンである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】

シリカ原料化合物と酸素との混合比が酸素量論量の1.3倍モル以上であり、シリカ原料化合物を酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解する際にシリカ原料化合物及び水素が必要とする酸素量論量に対する実酸素量のモル比が0.6～1.3であり、成長面での溶融ガラス化温度の最低温度領域が1800以上である請求項1、2又は3記載の製造方法。

20

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか1項記載の方法により脈理を形成した合成石英ガラスインゴットを得た後、このインゴットに帯域溶融法による均質化処理をすることにより脈理を除去するようにした合成石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エキシマレーザー用、特にArFエキシマレーザー用に使用されるレンズ、プリズム、ミラー、窓材等の光学用素材として光学的高均質で光透過率変化の少ない、エキシマレーザー用合成石英ガラス光学部材用原料素材として用いられる合成石英ガラスインゴット及び合成石英ガラスの製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、超LSIの高集積化に伴い、ウエハー上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、サブミクロン単位の描画技術が要求されており、より微細な線幅描画を行うために、露光系の光源の短波長化が進められてきている。このため、リソグラフィ用のステッパー装置の光源として、従来のi線(波長365nm)からKrFエキシマレーザー(波長248nm)が主流となり、近年ではArFエキシマレーザー(波長193nm)の実用化が始まっている。このようなステッパー装置に用いられるレンズには、優れた紫外線の透過性及び紫外線照射に対して強い耐性と均質性が要求されている。

20

【0003】

合成石英ガラスは、通常、紫外線吸収の原因となる金属不純物の混入を避けるために、例えば四塩化ケイ素など高純度のシリコン化合物の蒸気を直接酸水素火炎中に導入し、これを火炎加水分解させてシリカ微粒子を生成させ、直接回転する石英ガラスなどの耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化させて、透明な合成石英ガラスとして製造される。

【0004】

このようにして製造された透明な合成石英ガラスは、190nm程度の短波長領域まで良好な光透過性を示し、紫外線レーザー光、具体的にはi線その他、KrF(248nm)、XeCl(308nm)、XeBr(282nm)、XeF(351, 353nm)、ArF(193nm)等のエキシマレーザー光及びYAGの4倍高調波(250nm)等につ

30

【0005】

この場合、合成石英ガラスにエキシマレーザーのような強烈なエネルギーをもつ紫外線を照射することによって新たに生じる紫外線領域における光の吸収は、合成石英ガラス中の固有欠陥から光反応により生じた常磁性欠陥によるものと考えられている。このような常磁性欠陥による光吸収は、これまでESRスペクトルなどで数多く同定されており、例えば、E'センター(Si·)やNBHC(Si-O·)などがある。

【0006】

このように、常磁性欠陥は、一般的に光学的吸収帯を有しているため、石英ガラスに紫外線を照射した場合、紫外線領域において石英ガラスの常磁性欠陥により問題となる吸収帯は、例えばE'センター(Si·)の215nmと、まだ正確に同定されていないが、260nmである。これらの吸収帯は、比較的ブロードで、しかも強い吸収を生じる場合があり、例えば、ArFエキシマレーザーやKrFエキシマレーザーの透過材料として用いる際には大きな問題となる場合があった。

40

【0007】

常磁性欠陥の原因となる合成石英ガラス中の固有欠陥は、例えばSi-OH、Si-ClなどのSiO₂以外の構造や、Si-Si、Si-O-O-Siなどの酸素欠損、酸素過剰の構造に起因している。

【0008】

そこで、常磁性欠陥を抑制する方法として、塩素を含有しないテトラメトキシシランのよ

50

うなアルコキシシランをシラン化合物として用いることにより、常磁性欠陥の一つである Si - Cl をガラス中に含有させない方法が提案されている（特開平 6 - 199532号公報）。

【0009】

また、石英ガラス中に一定以上の濃度の水素分子が存在すると、酸素欠陥である E' センター (Si ·) の欠陥が生じにくくなり、レーザー耐久性が向上することが知られている。

【0010】

KrF エキシマレーザー光に比べて ArF エキシマレーザー光は、数倍強烈なダメージを石英ガラスに与えるため、ArF 用途の石英ガラスには、KrF 用途の石英ガラスに対して数倍の水素分子濃度が必要になる。

10

【0011】

合成石英ガラス中の水素分子濃度の制御方法も提案されており（特開平 6 - 305736号公報）、ArF レーザーのエネルギー使用条件によって、ガラス中の水素分子濃度の調整が行われてきた。

【0012】

このように光源の短波長化に伴い光のエネルギーが従来の i 線光よりもエキシマレーザー光等で強烈になってきた場合、ガラスのレーザー耐久性は鋭意研究されてきている。

【0013】

また、これら短波長化に伴う露光装置に使用されるレンズ、ウインドウ、プリズム等の光学部品に対しては、最近、特に露光装置で使用される投影レンズ材の高 NA 化が進み、レンズ材の口径も年々大きくなってきていると同時に、レンズ材の光学的均質性もより高精度なものが求められてきている。特に ArF エキシマレーザーに関しては、屈折率の均質性に加え、複屈折の低減が極めて重要な課題になっている。特に石英ガラスの場合、波長 200 nm より短波長の光に対しては光弾性係数の一定性が崩れて急激に大きく変化することが測定されていて、波長 193 nm では波長 633 nm における光弾性係数の 1.5 倍程度に増加する。このために解像度に対する複屈折の影響がこれまで以上に大きくなり、屈折率の均質性と同様、極限に近いレベルでの複屈折の低減が必要となってきている。

20

【0014】

従来から、屈折率分布の均一性を決定する石英ガラス中のパラメーターとして、OH 基濃度、塩素濃度、仮想温度がよく知られており、これらのガラス内での分布形状を適当に組み合わせることで、屈折率分布 n を 1×10^{-6} のレベルにまで低減することが可能であった。しかしながら、これらのパラメーターの分布形状を組み合わせ、屈折率への影響を相殺することによって屈折率分布を均質化する方法では、特に ArF 用の耐レーザー性を考慮した塩素を含まない及び OH 基量が 1000 ppm を超える合成石英ガラスインゴットを使用した場合に、1 塩素フリーで OH 基を高濃度で含有したものが高温での粘性を高める方向であるため、該合成石英ガラスインゴットを均質化し難い点、2 しかも近年の高集積度を図るための高 NA 化に伴う大口径品での高均質性が求められる点、3 これまで複屈折を考慮していないため、結果的にあるレベルの複屈折が生じてしまう点、といったように KrF 用の光学部材としては使用可能であっても、屈折率変動 n と複屈折に対する要求が厳しい ArF 用途には好ましくない場合が生じることが判った。

30

40

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、エキシマレーザーに使用されるレンズ、プリズム、ウインドウ等の光学部材に用いられる光学用高均質合成石英ガラス部材において、光学的により高均質合成石英ガラス部材を得やすくするための原料となる合成石英ガラスインゴット及び合成石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、シリカ原料化合物から酸水素

50

火炎によって気相加水分解又は酸化分解して作製され、

(i) シリカ微粒子の堆積溶融面の成長方向に対して垂直な方向から見られる脈理が、シリカ成長方向に沿って周期的に分布し、特に

(i i) シリカの成長方向に対し垂直な方向から見た脈理の分布が、成長方向で1 cm 当たり1本以上分布する、

(i i i) シリカの成長方向に対し垂直な方向から見た脈理の形状がシリカ成長方向面の中心軸に対して軸対称であり、脈理の形状がシリカ成長方向面の形状と同一形状又は相似形状である、

(i v) 脈理の強度は、米国ミリタリー (M i l i t a r y) 規格 (M I L - G - 1 7 4 B 規格) におけるB級、C級又はD級である

合成石英ガラスインゴットを原料として、これに均質化処理を施して脈理を除去することによって、屈折率変動及び複屈折を極小に低減することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明は、以下の合成石英ガラスインゴット及び合成石英ガラスの製造方法を提供する。

(1) シリカ原料化合物を酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解してシリカ微粒子をターゲット上に堆積させると共に、これを溶融ガラス化して合成石英ガラスインゴットを製造するに際し、上記シリカ原料化合物の供給を所定時間間隔毎に停止して、このシリカ原料化合物の供給停止に対応するインゴット部分に脈理を形成させることを特徴とするシリカ微粒子の堆積溶融面の成長方向に対して垂直な方向から見られる脈理が、シリカの成長方向に沿って周期的に分布する合成石英ガラスインゴットの製造方法、

(2) 上記シリカ原料化合物を10～60分供給する毎に、この供給時間に対し1/20～1の間、シリカ原料化合物の供給を停止するようにした(1)記載の製造方法、

(3) シリカ原料化合物が、塩素原子を含有しないオルガノオキシシラン又はオルガノオキシシロキサンである(1)又は(2)記載の製造方法、

(4) シリカ原料化合物と酸素との混合比が酸素量論量の1.3倍モル以上であり、シリカ原料化合物を酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解する際にシリカ原料化合物及び水素が必要とする酸素量論量に対する実酸素量のモル比が0.6～1.3であり、成長面での溶融ガラス化温度の最低温度領域が1800 以上である(1)、(2)又は(3)記載の製造方法、

(5) (1)乃至(4)のいずれかに記載の方法により脈理を形成した合成石英ガラスインゴットを得た後、このインゴットに帯域溶融法による均質化処理をすることにより脈理を除去するようにした合成石英ガラスの製造方法。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の合成石英ガラスインゴットは、シリカ原料化合物から酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解したシリカ微粒子からの所謂直接法によって作製されるもので、この場合、シリカ微粒子の堆積溶融面の成長方向に対して垂直な方向から見られる脈理が、シリカの成長方向に沿って周期的に分布することを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

即ち、棒状の合成石英ガラスインゴットを円筒研削機で外周部のシリカコート層を研削した後、歪み検査機にて偏光板で観察すると、シリカ微粒子の成長方向に対して垂直な方向から見ると脈理が図1 (B) の如く観察される。ここで、図1 (A)、(B)において、X方向がシリカ微粒子溶融堆積方向(成長方向)であり、Yが合成石英ガラスインゴット、Zが脈理である。この時の脈理の形状がシリカ成長方向面の中心軸に対して軸対称であり、脈理の形状がシリカ成長方向面の形状と同一形状又は相似形である。また、この脈理は、シリカ微粒子堆積中にシリカ原料化合物の供給を停止した部位に存在しており、脈理の強度はM I L I T A R Y S P E C I F I C A T I O N規格(米国ミリタリー規格)のM I L - G - 1 7 4 Bに規定されている脈理の等級に記載されているところのB級、C級

10

20

30

40

50

又はD級に相当する。

【0020】

この場合、シリカの成長方向に対して垂直な方向から見た脈理の分布が、成長方向で1cm当たり1本以上、より好ましくは1~4本、更に好ましくは1~2本分布することが好ましい。

【0021】

この脈理は、この部分でシリカ原料の供給を一旦停止し、酸素水素火炎のみで照射した部分に相当する。しかも成長方向でのOH基量分布は、脈理の部分で変曲点を示し、該変曲点部分でOH基量が高く分布している。例えば、シリカの成長方向の中心軸上でのOH基量分布が脈理上で変曲点を有し、この変曲点部分のOH基量が950ppmであるのに対して、脈理の無い部分のOH基量は低く、この脈理の無い部分はシリカ原料を供給し、シリカが連続的に成長している部分に相当してOH基量は750ppmであった。従って、この場合シリカ成長方向の中心軸上でのOH基量は大体750~950ppmの範囲内で分布していることになる。

10

【0022】

ここで、本発明のインゴットは、波長193.4nmにおける内部透過率が99.70%以上であることが好ましい。また、ガラス中のOH基量が700~1000ppm、特に800~900ppmであることが好ましい。更に、水素分子濃度が 3×10^{18} 分子数/cm³以上、特に 3×10^{18} ~ 6×10^{18} 分子数/cm³、とりわけ 3×10^{18} ~ 4×10^{18} 分子数/cm³であることが耐レーザー性の点より好ましい。

20

【0023】

上記脈理が周期的に存在する合成石英ガラスインゴットを公知の均質化処理方法により合成石英ガラスにすると、三方向において脈理のないものを得ることが可能になるが、例えば一方向脈理フリーとして用いられる光学用合成石英ガラス部材として用いてもよい。これらは例えば波長250nm以下のエキシマレーザー光を光源とする露光機等で使用される照明系用光学部材としても使用される。

【0024】

同時に複屈折も合成石英ガラス中のOH基含有量が均一になることから、仮想温度(FT)分布が均一になるようにアニール処理を施すことにより、1nm/cm以下のものを得ることが可能になる。

30

【0025】

なお、上記脈理につき更に詳述すると、例えばArFエキシマレーザー露光装置に用いられる合成石英ガラス光学部材用の石英ガラス材料について、実用レベルのArFエキシマレーザー照射に対する安定性を得るためには、酸素欠損欠陥(Si-Si)や酸素過多欠陥(Si-O-O-Si)等、化学式で表される欠陥の存在はもともと問題外で、極度に伸縮したり、圧縮したSi-O-Si結合であるとか、Si-O-Si結合角が安定領域から外れた状態という極めて微妙な欠陥を治癒する必要がある。また、そのために知られている手法として、石英ガラス合成時の成長速度を2mm/時間以下と極度に遅く設定して、非常にゆっくりと成長を行う方法があるが、その方法には生産性という経済的な問題とOH基濃度が1000ppmを超えてしまうという2つの問題がある。

40

【0026】

これに対し、本発明者らは、このような問題を解決する方法として、石英ガラスインゴットを比較的早い成長速度で成長させる代わりに、定期的に原料の供給を停止し、インゴットの成長端を酸素水素等の火炎であぶってやることにより、意識的に成長方向に周期的な脈理を形成する方法が有効であることを見出した。

【0027】

脈理とは、ガラスの屈折率が短い距離で大きく変化している部分であり、脈理部分にはOH基濃度の急激な変化や密度の急激な変化があると言われていて、構造上の急激な変化点であるが、石英ガラスを成長する際にこのような構造上の不連続点を意識的に作製することにより、その部分に前述したような極度に伸縮したり、圧縮したSi-O-Si結合で

50

あるとか、Si-O-Si結合角が安定領域から外れた状態という極めて微妙な欠陥を集中させることによって、脈理と脈理の間の層の結合の安定化が図れることが判ったものである。

【0028】

そして、このように脈理を意識的に作製することにより、インゴットをより高速で成長させることが可能となった。元来、インゴットの成長速度はインゴットの径と非常に密接な関係があるが、このような方法を採用することにより、直径140mmのインゴットの場合、1時間あたり10～20mm程度の成長速度で成長した場合でも、均質化処理を施し、徐冷操作を行った後の石英ガラス体に対する測定において、成長速度が2mm/時間以下の合成石英ガラスと比べて何ら遜色のないレーザー耐久性を有することが判明した。

10

【0029】

また、このように成長速度が相対的に速い合成石英ガラスの製造条件では、OH基濃度は相対的に低くなるので、前述の成長速度において得られた石英ガラス体のOH基濃度を1000ppm以下と、帯域熔融法による均質化処理が最も効率のよいOH基濃度範囲に調整すると同時に、レーザー耐久性を得るために必要な水素濃度を確保することが容易となったものである。

【0030】

次に、本発明の合成石英ガラスインゴットの製造方法について説明すると、本発明の製造方法は、シリカ原料化合物を酸水素火炎によって気相加水分解又は酸化分解してシリカ微粒子をターゲット上に堆積させると共に、これを熔融ガラス化して合成石英ガラスインゴットを製造するに際し、上記シリカ原料化合物の供給を所定時間間隔毎に停止して、このシリカ原料化合物の供給停止に対応するインゴット部分に脈理を形成させることを特徴とする。

20

【0031】

この場合、原料のシリカ原料化合物としては有機ケイ素化合物を用い、かつ塩素を含有しない下記一般式(1)、(2)又は(3)で示されるシラン化合物、シロキサン化合物が好適に用いられる。

【0032】



(式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異種の脂肪族一価炭化水素基を示し、 n は0～3の整数を示す。)

30

【0033】

【化1】



40

(式中、 R^3 は水素原子又は脂肪族一価炭化水素基を示し、 m は1以上、特に1又は2である。また、 p は3～5の整数である。)

【0034】

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 の脂肪族一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基、シクロヘキシ

50

ル基等の炭素数3～6のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等の炭素数2～4のアルケニル基等が挙げられる。

【0035】

具体的に上記一般式(1)で示されるシラン化合物としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられ、一般式(2)、(3)で示されるシロキサン化合物としては、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。

【0036】

そして、酸水素火炎を形成する石英製バーナーに原料のシラン又はシロキサン化合物、水素、一酸化炭素、メタン、プロパン等の可燃性ガス、酸素等の支燃性ガスの各々を供給する。

10

【0037】

ここで、合成石英ガラスインゴットを製造する装置は、縦型又は図2に示すような横型のいずれも使用することができる。

【0038】

本発明の合成石英ガラスインゴットの波長193.4nmでの内部透過率は、上述したように、99.70%以上であることが好ましい。これはこの合成石英ガラスインゴットが原料として最終的に光学部材として使用される際に、この時の使用波長が例えばArFエキシマレーザーの場合、波長193.4nmでの透過率が内部透過率で99.70%以上必要とされる場合があるからである。内部透過率が99.70%未満であると、ArFエキシマレーザー光が石英ガラス部材を通過した時に光エネルギーが吸収されて熱エネルギーに変化し、これによりガラスの密度変化をきたし更に屈折率変化をも生じるおそれがある。例えば光源がArFエキシマレーザー光とする露光装置のレンズ材に上記内部透過率が99.70%未満の合成石英ガラスインゴットを使用した場合に、レンズ材の光の屈折率変化で像面がゆがむ等の不具合を引き起こしてしまう場合がある。

20

【0039】

そのために上記の如く、バーナーに供給するシリカ原料化合物と酸素との混合比は、酸素量論量の1.3倍モル以上、特に好ましくは2.0倍から3.0倍の範囲であることが好ましい。

30

【0040】

また、このバーナーに供給するシリカ原料化合物(シラン又はシロキサン化合物)、水素が必要とする酸素量論量に対する実酸素量のモル比は、0.6～1.3、特に0.7～0.9の範囲とすることが好ましい。

【0041】

成長面でのガラス化温度は、成長面で温度分布を有しており、この時の最低温度が1800以上、好ましくは2000以上(なお、上限は2500以下、好ましくは2400以下である)にすることによって、合成石英ガラスの波長193.4nmでの内部透過率を99.70%以上に保つ領域を広げることが可能になる。この成長面の熔融ガラス化温度に大きく寄与するのが上記の如く酸水素等のガスバランスである。更に本発明においては、脈理をシリカの成長方向に沿って周期的に分布させる際、原料フィードを停止した時の成長面の熔融面温度は、熔融面の高温部の領域がより広がる方向になる結果、通常の原料フィード時の温度分布よりも最高と最低の温度差がより小さくなる傾向にある。これにより、脈理と脈理の間の層の結合の安定化が図られると共に、内部透過率も99.70%以上の領域を広げることが一層可能になる。

40

【0042】

即ち、本発明者らは、成長面の熔融ガラス化温度と透過率との関係において、熔融面温度が波長200nmより短波長、特にArF(193.4nm)の波長での透過率に影響を与えることを知見した。つまり、熔融ガラス化温度がより高温であれば、内部透過率も99.70%以上を維持できる。また、同様にこの条件範囲内で合成石英ガラス中に含有

50

される水素分子含有量も 3×10^{18} 分子数 / cm^3 以上に保つことが可能になり、エキシマレーザー照射時の長期的安定性（透過率劣化抑制）も十分維持できる。上記比が 0.6 未満の場合、シリカ微粒子の成長面の温度が低下してシリカの成長が困難になり、波長 193.4 nm での内部透過率が 99.70% 未満になってしまうおそれがある。これは、シリカ原料化合物と酸素との量論比が 1.3 を下回った場合も同様である。

【0043】

なお、シラン化合物、水素等の可燃性ガス、酸素等の支燃性ガスを供給するバーナーは、通常と同様に、中心部が多重管、特に三重管又は五重管バーナーを用いることができる。

【0044】

このようなガス条件下でシリカ原料の供給を断続することにより、脈理を形成することができる。この場合、上記シリカ原料化合物を 10～60 分、より好ましくは 20～50 分供給する毎に、この供給時間に対し $1/20 \sim 1$ 、より好ましくは $1/10 \sim 1/5$ の間、シリカ原料化合物の供給を停止するようにすることが好ましい。なお、脈理の強さは、シリカ原料供給の停止時間に関係し、停止時間が長い方が脈理は強く見える。この停止時間が、60 分より長いとシリカの昇華が進み、シリカの成長速度が下がり、生産性が低下するおそれがある。

10

【0045】

このようにシリカ原料の供給を例えば 40 分継続した後、一旦シリカ原料の供給を停止し、5 分間酸水素火炎にてシリカ成長面を照射、溶融する。その後、再度シリカ原料の供給を開始し上記操作を繰り返す。この操作をシーケンサーにより自動的にバルブ制御して周期的に繰り返しながら合成石英ガラスインゴットを作製する。

20

【0046】

この方法により作製されたインゴットは、シリカ成長方向に対して垂直な方向からみて脈理が 1 cm 当たりの長さの中に約 1 本以上の割合で分布していることが好ましく、また、この脈理の形状は、成長面の中心軸に対して軸対称に外周部へ向かって弓型の形状であることが好ましい。更に、このようにして得られた合成石英ガラスインゴットの脈理の強度は、Military 規格における B 級、C 級又は D 級程度であることが好ましい。

【0047】

更に、得られた合成石英ガラスインゴットの均質化処理を実施することにより、三方向において脈理がない合成石英ガラスが得られる。即ち、得られた合成石英ガラスインゴットの両端を旋盤に把持した合成石英ガラス棒（足場管）に溶接し、直径 80 mm に延伸してから、一方の端部を酸水素バーナーで 1700 以上、好ましくは 1800 以上で加熱し溶融帯域を形成した後、左右のチャックの回転数を変えて、溶融帯域に剪断応力を与えることで石英ガラスインゴットを均質化しつつ、バーナーを一方の端部から他方の端部まで移動させることでインゴット成長面内の OH 基濃度及び水素濃度を均質化した（帯域溶融法による均質化）。得られた合成石英ガラスを所望のサイズに成型した後、均一な仮想温度（FT）にするためのアニール処理を加えることが好ましい。なお、アニール処理は常法によって行うことができる。

30

【0048】

このようにして均質化されて得られた合成石英ガラス部材は、ステッパーの照明系レンズ、投影光学用レンズ、窓材、ミラー、ビームスプリッター、プリズム等の光学用石英ガラス部材に使用される。

40

【0049】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、下記例で、OH 基濃度、内部透過率、複屈折、脈理の周期及び強度、水素分子濃度の測定方法は以下の通りである。

OH 基濃度：

赤外分光光度法（具体的には、フーリエ変換赤外分光光度法にて波数 4522 cm^{-1} の吸

50

光係数より求める。但し、換算式としてOH基濃度 (ppm) = 4522 cm^{-1} における吸光係数 $\times 4400$ を用いる) により測定した。

内部透過率：

紫外分光光度法により測定した。

複屈折：

複屈折測定装置 (具体的には、米国Hinds Instruments社製複屈折測定装置 (EXICOR 350AT)) を用いて測定した。

脈理：

シュリーレン装置を用い、米国ミリタリー規格 (MIL-G-174B規格) に準じて測定した。

10

水素分子濃度：

レーザーラマン分光光度法 (具体的には、Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol. 46 No. 6 pp. 987~991, 1987に示される方法) により測定した。使用機器は日本分光工業製NR-1000、浜松ホトニクス社製R943-02ホトマルを用い、ホトンカウント法にて測定を行った。アルゴンレーザーラマン分光光度法による水素分子濃度の測定は検出器の感度曲線によっては値が変わってしまうことがあるので、標準試料を用いて値を校正する必要がある。

【0050】

[実施例、比較例]

原料としてメチルトリメトキシシランを石英製バーナーに供給し、酸水素火炎にて酸化又は燃焼分解させてシリカ微粒子を生成させ、これを回転している石英製ターゲット上に堆積すると同時に熔融ガラス化して合成石英ガラス部材を得た。

20

【0051】

この場合、図2に示したように、回転する支台1上に石英ガラス製ターゲット2を取り付ける一方、原料蒸発器3内に入れたメチルトリメトキシシラン4にアルゴンガス5を導入し、このアルゴンガス5にメチルトリメトキシシラン4の蒸気を随伴させ、かつこれに酸素ガス6を混合した混合ガスを石英製バーナー7の中心ノズルに供給すると共に、このバーナー7には、更に上記混合ガスを中心にして順次内側から外側に酸素ガス8、水素ガス9、水素ガス10、酸素ガス11を供給し、バーナー7から上記原料メチルトリメトキシシラン、酸水素火炎12をターゲット2に向けて噴出して、シリカ微粒子13をターゲット2に堆積させ、同時に熔融透明ガラス化させて合成石英ガラスインゴット14を得た。なお、この時の製造条件を表1に示す。

30

合成石英ガラスインゴットのサイズは、 $140 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ であった。この合成石英ガラスインゴットに対し帯域熔融法による均質化処理を行った結果を表1に併記する。

【0052】

合成石英ガラスインゴットの両端部に石英ガラス製の支持棒を取り付け、旋盤のチャックに固定した。プロパンガスバーナーにより、上記の合成石英ガラスインゴットを加熱し、旋盤を回転させ、合成石英ガラスインゴットの軟化部分に剪断を与えた。この時の作業温度は約 2000 であった。その後、上記の均質化処理を実施した。

40

【0053】

合成石英ガラスインゴットをアルゴンガス雰囲気中、 -266 hPa で 1750 まで昇温し、1時間保持して、 $250 \text{ mm} \times 157 \text{ mm}$ の成型体を得た。次に、大気中雰囲気下で 1150 まで昇温後、100時間保持し、 600 の温度になるまで $0.1 / \text{min}$ 以下の降温速度で徐冷するアニール処理を行った。

【0054】

上記処理により得られた合成石英ガラス部材から、サイズ $200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ を切り出し、Zygo Mark IV (Zygo社製) による検査を行った結果、三方向に脈理を有さず、屈折率変動幅も 1×10^{-6} 以下であり、複屈折は 1 nm/cm 以下であった (型式ABR-10A, ユニオプト社製)。

【0055】

50

次に、紫外線照射に対する常磁性欠陥の生成を調査するため、サンプルとして合成石英インゴットから15mmの厚さで切り出し、鏡面に加工した。このガラス体の合成石英インゴット成長面中心部の193.4nmにおける初期透過率（型式Carry400，パリアン社製）を測定した。また、同じく合成石英インゴット中の水素分子濃度の測定もレーザラマン分光光度計（型式NRS-2100，日本分光社製）を用いて既知の方法で測定した。

【0056】

表1に示す条件下、比較例1，2の合成石英インゴットを製造し、同様に均質化処理を行った場合の結果も表1に併記する。

【0057】

10

【表1】

	原料供給時間	原料供給停止時間	脈理の周期	脈理の強度 ^{*1}	OH基濃度 (ppm)		透過率 (193.4nm) ^{*2}	水素分子濃度	均質化処理後	複屈折
	(min)	(min)	(本/cm)	(級)	最小	最大	(%)	($\times 10^{18}$ 分子数/cm ³)	Δn ($\times 10^{-6}$) ^{*3}	(nm/cm)
実施例1	50	10	1.25	C	720	930	99.78	4.5	2.4	0.8
実施例2	40	5	1.1	C	700	850	99.75	5.0	2.7	1.0
比較例1	連続供給	0	0	A	650	700	99.71	5.4	5.7	3.0

20

*1：米国ミリタリー規格

*2：波長193.4nmでの内部透過率（合成石英インゴットを輪切りにした厚さ10mmのサンプルを成長面中心部の透過率測定値を理論透過率値で除した値）

*3： $n (\times 10^{-6})$ は、均質化処理後の部材で光を通して使用する面の値（原料となる合成石英インゴットの成長方向に対して垂直な方向に相当する面）

【0058】

【発明の効果】

本発明によれば、エキシマレーザー、特にA r Fエキシマレーザー用に使用される光学用高均質合成石英ガラス部材用途、耐レーザー性に強い光学部材用途、或いはその他エキシマレーザー等の光源が用いられる光学部材用途、紫外線用光ファイバー用途等に用いられる素材となる合成石英ガラスインゴットを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】合成石英ガラスインゴットの脈理の分布状態及び形状を示す一例の概念図であり、(A)はインゴット、(B)は脈理の状態を示す。

【図2】合成石英ガラスの製造装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

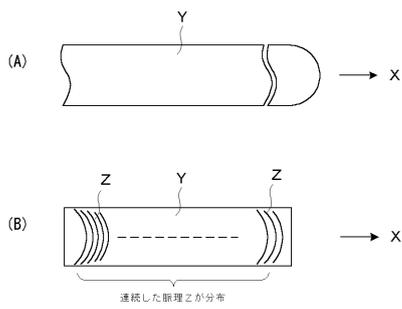
- 1 支台
- 2 石英ガラス製ターゲット
- 3 原料蒸発器
- 4 メチルトリメトキシシラン
- 5 アルゴンガス
- 6 酸素ガス
- 7 パーナー
- 8 酸素ガス
- 9 水素ガス
- 10 水素ガス
- 11 酸素ガス
- 12 酸水素火炎

40

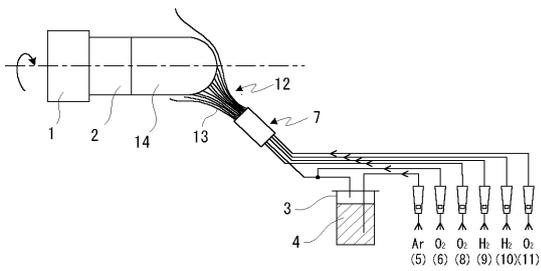
50

- 1 3 シリカ微粒子
- 1 4 合成石英ガラス

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 柿崎 美陶

- (56)参考文献 特開平10-087334(JP,A)
特開平08-262201(JP,A)
特開平01-138145(JP,A)
特開2001-010833(JP,A)
特開2000-143258(JP,A)
特開平06-305736(JP,A)
特開2001-019465(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 1/00-5/44,8/00-8/04,19/12-19/14,20/00

C03C 3/06