

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5224286号
(P5224286)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO3C 3/06 (2006.01)	CO3C 3/06
CO3B 20/00 (2006.01)	CO3B 20/00 F
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 515D
GO3F 1/60 (2012.01)	GO3F 1/60

請求項の数 9 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2008-540074 (P2008-540074)
(86) (22) 出願日	平成18年11月1日 (2006.11.1)
(65) 公表番号	特表2009-514774 (P2009-514774A)
(43) 公表日	平成21年4月9日 (2009.4.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042768
(87) 国際公開番号	W02007/053733
(87) 国際公開日	平成19年5月10日 (2007.5.10)
審査請求日	平成21年11月2日 (2009.11.2)
(31) 優先権主張番号	60/734,527
(32) 優先日	平成17年11月7日 (2005.11.7)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	11/348,956
(32) 優先日	平成18年2月6日 (2006.2.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	ブックバインダー, ダナ シー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 30 コーニング ティヴィス ロード 2675

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】デューテロキシルドープ石英ガラス、このガラスを有する光学部材及びリソグラフィシステム並びにこのガラスの作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用い
ることができる、OD及び、必要に応じて、OHを含有する、ODドープ合成石英ガラス
材料において、

$n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比が 2×10^{-4} より高く、

193 nmのエキシマーレーザの200億 (2×10^{10}) 以下の数のパルスを受けた
ときに示す、633 nmで測定した、規格化波面歪曲 L633 が、-1.0 L633
1.0 であることを特徴とする合成石英ガラス材料。

【請求項 2】

300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用い
ることができる、OD及び、必要に応じて、OHを含有する、ODドープ合成石英ガラス
材料において、

$n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比が 2×10^{-4} より高く、

193 nmのエキシマーレーザの200億 (2×10^{10}) 以下の数のパルスを受けた
ときに示す、193 nmで測定した、規格化波面歪曲 L193 が、-1.0 L193
1.0 であることを特徴とする合成石英ガラス材料。

【請求項 3】

300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用い
ることができる、OD及び、必要に応じて、OHを含有する、ODドープ合成石英ガラス

10

20

材料において、

$n(O_D)/(n(O_D) + n(O_H))$ 比が 2×10^{-4} より高く、
 前記ガラスが、 $40 \mu J \cdot cm^{-2} \cdot$ パルス $^{-1}$ のフルーエンス及び $25 ns$ のパルス長を有する $193 nm$ の直線偏光パルスレーザビームを 5×10^9 パルス受けた後に、 $633 nm$ で測定して、 $1 nm/cm$ より小さい偏光誘起複屈折を示すことを特徴とする合成石英ガラス材料。

【請求項 4】

$300 nm$ より短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる、 O_D 及び、必要に応じて、 O_H を含有する、 O_D ドープ合成石英ガラス材料において、

$n(O_D)/(n(O_D) + n(O_H))$ 比が 2×10^{-4} より高く、
 前記ガラスが、 $40 \mu J \cdot cm^{-2} \cdot$ パルス $^{-1}$ のフルーエンス及び $25 ns$ のパルス長を有する $193 nm$ の直線偏光パルスレーザビームを 2×10^{10} パルス受けた後に、 $633 nm$ で測定して、 $0.04 nm/cm$ より小さい偏光誘起複屈折を示すことを特徴とする合成石英ガラス材料。

【請求項 5】

$300 nm$ より短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる O_D ドープ合成石英ガラス材料を作成するためのプロセスにおいて、

(A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
 (B) 必要に応じて、前記粒子プリフォームを純化及び／または乾燥する工程、
 (C) 必要に応じて、前記粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、
 (D) 前記粒子プリフォームを高温で固結して緻密ガラスにする工程、及び
 (E) 必要に応じて、前記工程 (D) で得られた前記固結ガラスを H_2 、 HD 及び／または D_2 の存在の下で処理する工程、

を含み、

前記工程 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) の内の少なくとも 1 つにおいて、得られる石英ガラスが O_D 及び、必要に応じて、 O_H を含有して、 $n(O_D)/(n(O_D) + n(O_H))$ 比が 2×10^{-4} より高くなる ように、 O_D が前記ガラスに導入されるかまたは前記ガラス内に形成され、

前記工程 (A) が、
 (A 1) 複数の粒子を提供する工程、及び
 (A 2) 回転している支持表面上に前記粒子を堆積させて前記粒子プリフォームを形成する工程、
 を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 6】

$300 nm$ より短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる O_D ドープ合成石英ガラス材料を作成するためのプロセスにおいて、

(A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
 (B) 必要に応じて、前記粒子プリフォームを純化及び／または乾燥する工程、
 (C) 必要に応じて、前記粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、
 (D) 前記粒子プリフォームを高温で固結して緻密ガラスにする工程、及び
 (E) 必要に応じて、前記工程 (D) で得られた前記固結ガラスを H_2 、 HD 及び／または D_2 の存在の下で処理する工程、

を含み、

前記工程 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) の内の少なくとも 1 つにおいて、得られる石英ガラスが O_D 及び、必要に応じて、 O_H を含有して、 $n(O_D)/(n(O_D) + n(O_H))$ 比が 2×10^{-4} より高くなる ように、 O_D が前記ガラスに導入されるかまたは前記ガラス内に形成され、

前記工程 (A) が、
 (A (i)) シリカを含有するゾル・ゲルを形成する工程、及び

10

20

30

40

50

(A (ii)) 前記ゾル-ゲルから前記粒子プリフォームを形成する工程、
を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項7】

300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラス材料を作成するためのプロセスにおいて、

- (A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
- (B) 必要に応じて、前記粒子プリフォームを純化及び/または乾燥する工程、
- (C) 必要に応じて、前記粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、
- (D) 前記粒子プリフォームを高温で固結して緻密ガラスにする工程、及び
- (E) 必要に応じて、前記工程(D)で得られた前記固結ガラスをH₂、HD及び/またはD₂の存在の下で処理する工程、

を含み、

前記工程(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の内の少なくとも1つにおいて、得られる石英ガラスがOD及び、必要に応じて、OHを含有して、n(OD)/(n(OD) + n(OH))比が2×10⁻⁴より高くなるように、ODが前記ガラスに導入されるかまたは前記ガラス内に形成され、

前記工程(B)が行われ、そのような工程が、F₂、Cl₂、Br₂、ハロゲン含有化合物、CO、CO₂及びこれらの同等な混合気から選ばれる少なくとも1つの純化/乾燥剤を含有する雰囲気内で行われることを特徴とするプロセス。

【請求項8】

300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラス材料を作成するためのプロセスにおいて、

- (A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
- (B) 必要に応じて、前記粒子プリフォームを純化及び/または乾燥する工程、
- (C) 必要に応じて、前記粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、
- (D) 前記粒子プリフォームを高温で固結して緻密ガラスにする工程、及び
- (E) 必要に応じて、前記工程(D)で得られた前記固結ガラスをH₂、HD及び/またはD₂の存在の下で処理する工程、

を含み、

前記工程(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の内の少なくとも1つにおいて、得られる石英ガラスがOD及び、必要に応じて、OHを含有して、n(OD)/(n(OD) + n(OH))比が2×10⁻⁴より高くなるように、ODが前記ガラスに導入されるかまたは前記ガラス内に形成され、

前記工程(C)が行われ、前記工程(C)において、OHからODへの交換が行われることを特徴とするプロセス。

【請求項9】

300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラス材料を作成するためのプロセスにおいて、

- (A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
- (B) 必要に応じて、前記粒子プリフォームを純化及び/または乾燥する工程、
- (C) 必要に応じて、前記粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、
- (D) 前記粒子プリフォームを高温で固結して緻密ガラスにする工程、及び
- (E) 必要に応じて、前記工程(D)で得られた前記固結ガラスをH₂、HD及び/またはD₂の存在の下で処理する工程、

を含み、

前記工程(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の内の少なくとも1つにおいて、得られる石英ガラスがOD及び、必要に応じて、OHを含有して、n(OD)/(n(OD) + n(OH))比が2×10⁻⁴より高くなるように、ODが前記ガラスに導入されるかまたは前記ガラス内に形成され、

前記工程(D)の結果として得られる前記緻密ガラスがOHを含有し、

10

20

30

40

50

前記工程 (E) が行われ、

前記工程 (E) において、前記ガラスが、前記緻密ガラス内の所望の[OH]及び[OD]を得るために前記ガラス内のH/D交換を行うため、D₂、HD及び/またはH₂を含有する雰囲気内で処理される、

ことを特徴とするプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成石英ガラス材料、そのようなガラス材料を有する光学素子及び光学装置並びにそのようなガラス材料の作成方法に関する。特に、本発明は、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置の光学素子に用いることができる合成石英ガラス材料、そのようなガラス材料からなる光学素子、そのような光学素子を備えるリソグラフィシステム、そのようなガラス材料を作成するためのプロセス及びそのようなプロセスで作成されるストップリフォームに関する。本発明は、例えば、深UV及び真空UVリソグラフィ装置、特に直線偏光UV光が用いられる浸漬リソグラフィに関わるリソグラフィ装置に用いられる光学素子のための合成石英ガラスの作成に、有用である。

10

【背景技術】

【0002】

工業的に実施されているように、レンズ、プリズム、フィルタ、フォトマスク、リフレクタ、エタロンプレート及び窓のような石英ガラス光学部材は大量生産炉で製造されたバルク石英ガラス塊から作製されている。大量生産炉で製造されたバルク石英ガラス塊は、技術上、プリフォーム、ブールまたはインゴットとして知られている。ブールまたはインゴットからブランクが切り出され、ブランクからのガラス片の、切断工程、研磨工程及び/またはコーティング工程を含めることができるが、これらには限定されない、製造工程を利用して、ガラスブランクから完成光学部材が作製される。これらの光学部材の多くは、約360nmないしさらに短い波長を有する紫外光、例えば、エキシマーレーザビームまたは何か他の紫外レーザビームにさらされる環境で用いられる、様々な装置で用いられる。光学部材は、高密度集積回路を作成するためのレーザ露光リソグラフィ装置、レーザ発生装置、医用装置、核融合装置、あるいは大パワー紫外レーザビームを用いる何か別の装置を含む、様々な装置に組み込まれる。

20

【0003】

レーザの光子エネルギー、パルスエネルギー及びパルスレートが高くなるにつれて、そのようなレーザとともに用いられる光学部材がさらされるエネルギーレベルが高くなる。石英ガラスは、その優れた光学特性及び耐光誘起損傷強度によって、そのようなレーザベース光学システムにおける光学部材のために選ばれる材料として広く用いられるようになっている。

30

【0004】

レーザ技術は進歩して短波長の高エネルギー紫外スペクトル領域に入り、その効果はレーザでつくられる光の周波数が高くなる(波長が短くなる)ことである。約248nm, 193nm, 157nm及びさらに短い波長で動作するレーザを含むが、これらには限定されない、UV及び深UV(DUV)及び真空UV波長範囲で動作する短波長レーザが特に注目される。エキシマーレーザシステムは微細リソグラフィ用途に普及しており、波長を短くすることによって集積回路及びマイクロチップの製造における最高解像度、したがって線密度を高めることができになり、よって縮小された最小寸法を有する回路の製造が可能になる。波長が短くなる(周波数が高くなる)ことの直接の物理的結果は光子エネルギーが高くなることである。そのような光学システムにおいて、石英ガラス光学系は高照射レベルに長時間さらされ、この結果、光学部材の光学特性の劣化が生じ得る。

40

【0005】

そのような光誘起劣化は、光透過レベルを低下させ、ガラスを変色させ、屈折率を変え、密度を変え、ガラスの吸収レベルを高めることによって、石英ガラス光学系の光学特性

50

及び性能に悪影響を与える。長年にわたり、石英ガラスの耐光損傷強度を向上させるための多くの方法が提案されてきた。火炎加水分解、CVDスタート再融解プロセス、プラズマCVDプロセス、石英結晶粉末の電気融解のような方法及びその他の方法によって作成された高純度石英ガラスは様々な度合いでレーザ損傷を受け易いことが一般に知られている。

【0006】

石英ガラスが非偏光または円偏光UVレーザビームにさらされると、通常は露光ビームの周縁領域において、レーザ損傷によって生じる歪により追加の複屈折（誘起縁端複屈折）が発生するが、光ビームの中心領域では、誘起複屈折は通常は無視できる。最近、石英材料に対するレーザ損傷の新しい現象が観察された。石英ガラスが直線偏光深UVレーザビームにさらされると、誘起縁端複屈折に加え、ガラスの露光領域の中心に複屈折（偏光誘起複屈折すなわちPIB）がさらに誘起される。誘起複屈折、特に偏光誘起複屈折は、レンズ系の開口数を拡大するために最終レンズ素子とウエハの間の隙間を液体が満たす、浸漬リソグラフィシステムに対して特に問題となる。そのような浸漬リソグラフィシステムでは、UV光の偏光状態が、望ましくは直線偏光に、制御される必要がある。ガラスの誘起複屈折はUV光の偏光状態を変え、位相コントラスト及びシステム解像度を低下させる。したがって、深UV及び真空UV浸漬リソグラフィシステムに対しては、レンズ素子の作成に用いられるガラス材料が、低光誘起波面歪曲（LIFD）及び高透過率に加えて、直線偏光または橢円偏光UV光にさらされたときに、低誘起複屈折損傷、特に低偏光誘起複屈折を有することが極めて望ましい。

10

20

【0007】

したがって、とりわけ、低レベルの偏光誘起複屈折、低レベルの光誘起波面歪曲及び高レベルの初期内部透過率を有する、合成石英材料及びその作成方法が必要とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、低レベルの偏光誘起複屈折、低レベルの光誘起波面歪曲及び高レベルの初期内部透過率を有する、合成石英材料及びその作成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

リソグラフィ用途に用いるための合成石英ガラスに対する上記課題は、本発明によって決される。

【0010】

本発明の第1の態様にしたがえば、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる、OD及び、必要に応じて、OHを含有し、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が 2×10^{-4} より高い、ODドープ合成石英ガラスが提供される。

【0011】

本発明の第1の態様の一実施形態において、ガラスは重量で約500ppmより少ないOH及び0.15~1400ppmのODを含有する。

40

【0012】

本発明の第1の態様の別の実施形態において、ガラスは重量で約150ppmより少ないOH及び約0.1~1400ppmのODを含有する。

【0013】

本発明の第1の態様のまた別の実施形態において、ガラスは重量で約20ppmより少ないOH及び約0.01~1400ppmのODを含有する。

【0014】

本発明の第1の態様のさらに別の実施形態において、ガラスは重量で約20ppmより少ないOH及び約0.01~300ppmの範囲のODを含有する。

【0015】

50

本発明の第1の態様のさらに別の実施形態において、ガラスは重量で約20 ppmより少ないOH及び約0.01~150 ppmの範囲のODを含有する。

【0016】

本発明の第1の態様のまた別の実施形態において、ガラスは重量で約1 ppmより少ないOH及び約0.01~150 ppmの範囲のODを含有する。

【0017】

本発明の第2の態様は、約300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる、上で要約して説明され、以下で詳細に説明される、本発明のODドープ合成石英ガラスからなる光学部材である。いくつかの実施形態において、光学部材は、光学部材の本体の少なくとも一部を照射光が通過する、屈折光学部材である。別のいくつかの実施形態において、光学部材は、光学部材の表面の少なくとも一部上で照射光が反射される、反射光学部材である。

【0018】

本発明の第3の態様は、上で要約して説明され、以下で詳細に説明される、本発明の光学部材を備えるリソグラフィシステムである。いくつかの実施形態において、リソグラフィシステムは浸漬リソグラフィシステムである。本リソグラフィシステムは、約248 nm, 193 nmないしさらに短い波長で動作することができる。

【0019】

本発明の第4の態様は、約300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラス材料を作成するための、

(I) 複数のシリカ含有粒子を提供する工程、

(II) 粒子がその場で固結して透明ガラス材料になるように、高温の支持堆積面上に複数の粒子を堆積させる工程、

を含み、

得られる石英ガラスがOD及び、必要に応じて、OHを含有し、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が 2×10^{-4} より高く、いくつかの実施形態においては約0.1より高いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約0.3より高く、いくつかの別の実施形態においては約0.5より高く、いくつかの別の実施形態においては約0.8より高く、いくつかのまた別の実施形態においては約0.9より高くなるように、工程(I)においては提供される複数の粒子がD含有粒子であり、及び/または工程(II)においては堆積及び固結がD含有雰囲気で行われる、

プロセスである。

【0020】

本出願の発明の第5の態様は、約300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラス材料を作成するための、

(A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、

(B) 必要に応じて、粒子プリフォームを純化及び/または乾燥する工程、

(C) 必要に応じて、粒子プリフォームにドーパントをさらにドープする工程、

(D) 高温で粒子プリフォームを固結して緻密ガラスにする工程、及び

(E) 必要に応じて、工程(D)で得られた固結ガラスをH₂, HD及び/またはD₂の存在下で処理する工程、

を含み、

工程(A), (B), (C), (D)及び(E)の内の少なくとも1つにおいて、ODがガラスに導入されるかまたはガラス内に形成される、

プロセスである。

【0021】

本発明の第6の態様は、ODドープ合成石英ガラスを作成するための、

(a) 複数のODドープシリカ含有粒子を提供する工程、及び

10

20

30

40

50

(b) 透明ガラスを得るために高温で粒子を溶融する工程、
を含むプロセスである。

【0022】

本発明の第7の態様は、上で概略的に説明され、以下で詳細に説明される、本発明のプロセス中に形成される粒子プリフォームである。

【0023】

本発明の第8の態様は、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるODドープ合成石英ガラスを作成するための、

(a) OHを含有する固結石英ガラスを提供する工程、
(b) ガラス内の所望の[OH]及び[OD]を得るためにH/D交換を行うため、D₂、
H₂及び/またはHDを含有する雰囲気内で固結ガラスを処理する工程、
を含むプロセスである。

【0024】

本発明のODドープ合成石英ガラスには、実質的にODドープされていない従来の石英ガラスに比較して、193nmにおけるような、約300nmより短いある波長において、光学性能が高いという利点を有する。

【0025】

本発明のさらなる特徴及び利点は以下の詳細な説明に述べられ、当業者には、記述及び添付される特許請求の範囲に、また添付図面にも、説明されるように本発明を実施することによって、ある程度は、容易に明らかになるか、または認められるであろう。

【0026】

上述の全般的説明及び以下の詳細な説明は本発明の例示に過ぎず、特許請求されるような本発明の本質及び特徴を理解するための概要または枠組みの提供が目的とされていることは当然である。

【0027】

添付図面は本発明のさらなる理解を提供するために含められ、本明細書に組み入れられて、本明細書の一部をなす。

【0028】

本明細書に用いられるように、術語「D含有化合物」は、重水素原子(Dで表される、²₁Hまたは²₁D)及び、必要に応じて、水素原子(Hで表される、¹₁H)を含有し、n(D)/(n(D)+n(H))比がDの自然同位元素存在比より高い、化合物または元素物質を意味する。ここで、n(D)はD含有化合物分子内のD原子の総数であり、n(H)はD含有化合物分子内のH原子の総数である。したがって、D含有化合物の例には、D₂、DH、CD₄、CDH₃、D₂O、DHO等があるが、これらには限定されない。本明細書で用いられるように、術語「D含有」は、元素物質、化合物、材料または雰囲気のn(D)/(n(D)+n(H))比がDの自然同位元素存在比より高いことを意味する。

【0029】

本明細書に用いられるように、術語「ヒドロキシリ」またはOHは、それぞれが酸素原子及び水素原子(H)からなる成分または成分基を意味する。酸素原子は、¹⁶O、¹⁷Oまたは¹⁸Oあるいはこれらのいずれかの比の混合物とすることができる。本明細書で用いられるように、n(OH)は材料内のOH成分の総数を意味する。

【0030】

本明細書で用いられるように、術語「デューテロキシリ(deuteroxyli)」またはODはそれぞれが酸素原子及び重水素原子(D)からなる成分または成分基を意味する。酸素原子は、¹⁶O、¹⁷Oまたは¹⁸Oあるいはこれらのいずれかの比の混合物とすることができる。本明細書で用いられるように、n(OD)は材料内のOD成分の総数を意味する。

【0031】

本出願明細書において、2つの術語「ヒドロキシリドープ」及び「OHドープ」は互換で用いられる。ヒドロキシリドープ材料またはOHドープ材料は、OH成分及び、必要に

10

20

20

30

40

50

応じて、OD成分を含有する材料であって、材料の $n(OH) / (n(OD) + n(OH))$ 比がHの自然同位元素存在比以上の材料を意味する。この点に関する限り、全てのOH成分が実質的にH及びDの自然同位元素比にある H_2O 及び D_2O からなる天然水から生じている材料はOHドープと見なされる。

【0032】

本出願明細書において、2つの術語「デューテロキシルドープ」または「ODドープ」は互換で用いられる。デューテロキシルドープ材料またはODドープ材料は、OD成分及び、必要に応じて、OH成分を含有する材料であって、材料の $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比がDの自然同位元素存在比より高い材料を意味する。

【0033】

本出願明細書において、OYはOHまたはODを意味し、あるいは、特に指定されなければ、いずれをも意味する。Y-Y'はD₂またはH₂を意味し、あるいは、特に指定されなければ、HDまたはいずれかの比率のこれらの内の2つまたは3つのいかなる混合物または組合せも意味する。

【0034】

本出願明細書では「Fドープ」により、重量で少なくとも1ppmのフッ素をガラスが含有することを意味する。

【0035】

「約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる」により、

(i) リソグラフィ装置が意図される機能のための正規の用法で動作している、すなわち、例えば半導体デバイスの作成プロセスにおけるリソグラフィ機能を実施している間に、材料をリソグラフィ照射光の光路に用いることができる、及び

(ii) リソグラフィ照射光を方向転換させるかまたは操作する目的のために材料を光路に用いることができる、ことを意味する。

【0036】

リソグラフィ技術の当業者にとり、ある波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に材料を用いることができるためには、材料が、所要の組成及び、内部透過率、レーザ誘起波面歪曲、誘起吸収等のような、所要の特性を有するべきであることは当然である。リソグラフィ技術の当業者にとり、製造業者に対し、及び社会全体として(すなわち、可能であれば環境への負の影響を小さくして)、妥当な低成本で材料を作成できることが一般に望ましいことも当然である。

【0037】

一般に、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるためには、約248nmにおける石英ガラスの内部透過率が少なくとも99.00%/cmであることが望ましい。いくつかの用途、特に約193nmで動作する半導体IC作成のためのリソグラフィ用途にでは、約193nmにおける石英ガラスの内部透過率が少なくとも99.00%/cmであることが極めて望ましい。

【0038】

一般に、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができるためには、石英ガラスのナトリウム濃度が重量で約100ppmより低く、いくつかの実施形態においては約50ppmより低く、いくつかの別の実施形態においては約10ppmより低いことが望ましい。約248nmまたは約193nmのような、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いるためには、石英ガラスのナトリウム濃度が重量で約500ppbより低く、いくつかの実施形態においては約100ppbより低く、いくつかの実施形態においては約50ppbより低く、いくつかの実施形態においては約10ppbより低いことが望ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

仮想温度は凍結ガラス構造が平衡にあるであろう温度である。Si-O-Si結合角は仮想温度の関数である。Si-O-Si種の赤外吸収波長、すなわち周波数は結合角によって変化する。したがって、赤外吸収を用いて近似仮想温度を決定することができる。仮想温度と吸収周波数の間の経験的関係式は、アガーウォル(Agarwal)等、「石英ガラスの仮想温度を決定するための簡単なIR分光法(A Simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses)」, Journal of Non-crystalline Solids, 1995年, 第185巻, p.191のように、従来技術で与えられている。歪んだ環構造に関連するシリカ欠陥の散乱周波数を用いて仮想温度を決定するためにラマン散乱を用いることもできる。

【0040】

10

本明細書で用いられるように、術語「偏光誘起複屈折」は、露光前のガラスの初期複屈折を減じた、ある時間後または、パルスレーザビームが用いられれば、あるレーザパルス数後の、ガラスの一様露光領域の中心部分において測定された複屈折レベルのピーク値を意味する。本出願明細書で特許請求されるような偏光誘起複屈折はその大きさ(絶対値)である。本出願明細書では、石英ガラスの偏光誘起複屈折レベルの定量化のためにガラスを露光する場合、与えられたフルーエンス及びパルス長をもつ、直径が約3mmの、ほぼ193nmにおける直線偏光パルスレーザビームがガラス試料の固定領域に向けられる。あるパルス数後に露光領域の中心部分における複屈折が測定される。測定された中心部複屈折からガラスの初期複屈折を差し引くことによって、偏光誘起複屈折値が計算される。

【0041】

20

本明細書で用いられるように、術語「誘起縁端複屈折」は、露光前のガラスの初期複屈折を減じた、ある時間後または、パルスレーザビームが用いられれば、あるレーザパルス数後の、ガラスの露光領域の外側であるが露光領域に接している周縁部分(すなわち、光強度が公称値からゼロに変わる、アパー・チャにちょうど接する領域)において測定された複屈折のピーク値を意味する。本出願明細書では、石英ガラスの誘起縁端複屈折は、与えられたフルーエンス及びパルス長をもつ、直径が約3mmの、ほぼ193nmにおける直線偏光パルスレーザビームがある時間または与えられたパルス数にわたってガラス試料の固定領域に向けられた後に、測定される。周縁部分において測定された複屈折のピーク値からガラスの初期複屈折を差し引くことによって、誘起縁端複屈折値が計算される。

【0042】

30

本明細書で用いられるように、術語「低偏光誘起複屈折」は、フルーエンスが約40 μ J・cm⁻²・パルス⁻¹でパルス長が約25nsの、約193nmにおける直線偏光パルスレーザビームの5×10⁹パルスがかけられた後に約633nmで測定された、0.1nm/cm以下の偏光誘起複屈折を意味する。

【0043】

本明細書で用いられるように、「規格化偏光誘起複屈折」は測定された偏光誘起複屈折から、下式:

【数1】

$$PIB(N) = \frac{PIB(M)}{N_1 \cdot F} \times 14$$

40

【0044】

にしたがって計算される。ここで、PIB(N)は規格化偏光誘起複屈折であり、PIB(M)は約633nmで測定したnm/cmを単位とする偏光誘起複屈折測定値の大きさ(すなわち、その符号にかかわらない絶対値)であり、N₁は10億(10⁹)パルスを単位とするパルス数であり、Fはガラスが露光される直線偏光ArFレーザのmJ・cm⁻²・パルス⁻¹を単位とするフルーエンスである。例えば、フルーエンスが40 μ J・cm⁻²・パルス⁻¹のArFレーザに2×10¹⁰パルスにわたって露光された結果の、測定されたPIB(M)の大きさが0.2nm/cmであるガラス試料について、PIB

50

(N) は下式 :

【数2】

$$PIB(N) = \frac{PIB(M)}{N_1 \cdot F} \times 14 = \frac{0.2}{20 \times 0.04} \times 14 = 3.5$$

【0045】

のように計算される。

【0046】

異なる N_1 及び F で同じ試料を測定すると、PIB(N) も異なり得る。 N_1 及び F が指定されていない場合、PIB(N) 値は平均値である。

10

【0047】

バルクガラスの光誘起波面歪曲 (バルク L I W F D) は従来技術で利用できる方法及び装置を用いて 633 nm または 193 nm で測定される。パルス Ar F エキシマーレーザ (約 193 nm) にかけられたガラスの、633 nm で測定された規格化 L I W F D (L 633) 及び 193 nm で測定された規格化 L I W F D (L 193) は下式 :

【数3】

$$L633 = \frac{LB633}{0.95 \cdot \left(N \cdot \frac{F^2}{\tau} \right)^{0.6}}$$

20

【0048】

及び

【数4】

$$L193 = \frac{LB193}{1.67 \cdot \left(N \cdot \frac{F^2}{\tau} \right)^{0.6}}$$

【0049】

30

にしたがって計算される。ここで、LB633 は (ガラスが縮むかまたは膨れるかに依存して '+' または '-' の符号をとり得るであろう) nm/cm を単位とする 633 nm で測定されたバルク L I W F D であり、LB193 は (ガラスが縮むかまたは膨れるかに依存して '+' または '-' の符号をとり得るであろう) nm/cm を単位とする 193 nm で測定されたバルク L I W F D であり、N' は、LB633 または LB193 が測定されるときに試料が露光される直線偏光 Ar F エキシマーレーザの 100 万 (10^6) を単位とするパルス数であり、F は $mJ \cdot cm^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$ を単位とする Ar F エキシマーレーザのフルーエンスであって、 τ は ns を単位とする Ar F エキシマーレーザのパルス長である。L 633 及び L 193 の値により、異なる N' 、F 及び τ の値における石英ガラスの L I W F D 性能の直接比較が可能になる。

40

【0050】

約 193 nm におけるエキシマーレーザへの露光時のガラスの誘起吸収 (IA) が本出願明細書に報告される。ガラスの規格化誘起吸収 (IA(N)) が誘起吸収からさらに計算される。本出願明細書において誘起吸収 (IA) の計算は下式 :

【数5】

$$IA = \log(T_1/T_2)$$

【0051】

にしたがって行われる。ここで、 T_1 はレーザ露光前の %/cm で表したガラスの内部透過率であり、 T_2 はレーザ露光後の %/cm で表したガラスの内部透過率である。次いで

50

、下式：

【数6】

$$IA(N) = \frac{IA \cdot \tau}{N \cdot F^2}$$

【0052】

によって規格化誘起吸収IA(N)が計算される。ここで、N'は100万(10⁶)を単位とするパルス数であり、Fは、mJ・cm⁻²・パルス⁻¹を単位とするガラスが露光されるArFエキシマーレーザのフルーエンスであり、τはnsを単位とするArFレーザのパルス長である。

10

【0053】

本明細書で用いられるように、術語「屈折率の変化量」または「屈折率変化量」または「n」は、約633nm(He-Neレーザ)における干渉法を用いることにより、あらかじめ定められた方向に沿うガラス材料またはガラス光学部材の光軸に垂直な平面内で測定された屈折率の(以下に示されるように、傾き及び並進変位が取り除かれた)最大変化量を意味する。当業者によって一般になされているように、ある方向に沿う屈折率変化量を論じる場合、傾き及び並進変位は差し引かれる。したがって、本出願明細書の意味における(OVDプロセスを用いることで作成された試料における径方向のような)ある方向に沿う屈折率変動量は傾きまたは並進変位を含んでいない。一般に、ガラス光学部材、ガラスブランクまたはガラス材料片の光軸は、大きなクリアアパー・チャ面積を有するガラス部材を得るため、測定される屈折率不均一性が最小になる平面(断面)に垂直になるように選ばれる。

20

【0054】

本明細書に用いられる方法でもある、石英ガラス内の格子間H₂分子の決定に好ましい方法はラマン散乱である。ラマン分光は、EEV電荷結合素子(CCD)検出器を備える、HORIBA Jobin Yvon Inc.のT64000分光計を用いて得た。分子/cm³を単位とする水素分子濃度は、レーザラマンスペクトルにおける、800cm⁻¹におけるシリカ散乱ピーク強度(I₈₀₀)に対する4135cm⁻¹における水素分子散乱ピークから検出される強度(I₄₁₃₅)の比、すなわちI₄₁₃₅/I₈₀₀から得た(ブイ・エス・コティムチェンコ(S. V. Khotimchenko)等, Prikladnoi Spektroskopii, 1986年, 第46巻、第6号, p. 987~997を参照されたい)。さらに詳しくは、ピーク強度は背景に対する、一次または二次のフィッティングを用いてピークの下の面積を積分することによって決定した。本出願明細書におけるガラス内のD₂及びHD濃度は同様にラマン分光を用いて測定した(例えば、ビー・シュレイダー(B. Schrader)著、「赤外及びラマン分光:方法及び応用(Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications)」, VCH, Weinheim, 1995年, ISBN 3-527-26446-9; エイチ・コミネ(H. Komine), IEEE Journal of Quantum Electronics, 1986年4月, 第QE-22巻, 第4号を参照されたい)。D₂濃度は2973cm⁻¹で測定し、HD濃度は3606cm⁻¹で測定した。

30

【0055】

石英ガラス内のOH基は、2.72μm(3676cm⁻¹), 2.21μm(4525cm⁻¹)及び1.38μm(7256cm⁻¹)の近くに特性吸収帯を有する。OHの濃度は3676cm⁻¹吸収帯または4525cm⁻¹吸収帯のピーク高を用いてFTIRで測定した。

40

【0056】

モル・リットル⁻¹を単位とする、OH濃度cは、ベール-ランバートの法則(Beer-Lambert Law)：

【数7】

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

50

【0057】

から導かれる。ここで、吸光度 $A = \log(T_{\text{基準}}/T_{\text{OH}})$ 、 $T_{\text{基準}}$ は 4000 cm^{-1} のような非吸収波長の基準位置における試料の透過率、 T_{OH} は OH 吸収ピーク（シリカについては $\sim 3676 \text{ cm}^{-1}$ ）における試料の透過率であり、 c はリットル・モル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とするモル吸光率、 c はモル・リットル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とする濃度、 b は cm を単位とする路長（試料厚）であって、

【数8】

$$c(\text{モル}\cdot\text{リットル}^{-1}) = A/(\varepsilon \cdot b)$$

【0058】

である。

【0059】

重量での ppm を単位とする OH の濃度は、石英ガラスの密度（ほぼ 2.2 g/cm^3 ）及び OH の分子量（ほぼ 17 g/mol ）を用いて、モル・リットル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とする c から計算した。特定の波長における高純度石英ガラスについての定数 ε は従来技術において入手できる。

【0060】

石英ガラス内の OD の濃度は同様の様子を得た。すなわち、FTIR 測定から始めて、ペール - ランバートの法則：

【数9】

$$A' = \varepsilon' \cdot c' \cdot b'$$

【0061】

を用いることで計算した。ここで、吸光度 $A' = \log(T'_{\text{基準}}/T_{\text{OD}})$ 、 $T'_{\text{基準}}$ は 2780 cm^{-1} のような非吸収波長の基準位置における試料の透過率、 T_{OD} は OD 吸収ピーク（シリカについては $\sim 2705 \text{ cm}^{-1}$ ）における試料の透過率であり、 c' はリットル・モル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とするモル吸光率（ 2705 cm^{-1} において $57.4 \text{ リットル}\cdot\text{モル}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）、 c' はモル・リットル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とする濃度、 b' は cm を単位とする路長（試料厚）であって、

【数10】

$$c'(\text{モル}\cdot\text{リットル}^{-1}) = A' / (\varepsilon' \cdot b')$$

【0062】

である。

【0063】

重量での ppm を単位とする OD の濃度は、石英ガラスの密度（ほぼ 2.2 g/cm^3 ）及び OD の分子量（ほぼ 18 g/mol ）を用いて、モル・リットル $\cdot \text{cm}^{-1}$ を単位とする c' から計算した。特定の波長における高純度石英ガラスについての定数 ε' は従来技術において入手できる。

【0064】

本明細書で用いられるように、「粒子プリフォーム」は、ある形状を有し、複数の中実粒子からなる物体を意味する。したがって、本出願明細書における粒子プリフォームは、例えば、火炎加水分解プロセスから得られるシリカスト粒子から実質的になるストーブリフォーム、ゾル - ゲルプロセスから得られる多くのシリカ粒子からなる生地、等とすることができる。

【0065】

本明細書に用いられるように、術語「ストーブディスペンサー」はあらかじめ形成されたストーブ粒子を、例えばスプレーすることにより、小出しする装置である。

【0066】

10

20

30

40

50

特に初期内部透過率、L I W F D、光誘起吸収、偏光誘起複屈折等に関して、所望の光学特性をもつシリカガラス材料の探索において、本発明の発明者等は思いがけなくも、ODドープ高純度石英ガラスが、OH濃度が同等の無ODドープガラスと同等であり、いくつかの重要な点においてはそれよりも優れている、性能を示すことを見いだした。本発明はこの知見に基づく。

【0067】

D₂（重水素分子）を含有する石英ガラスは、既に従来技術において開示され、研究されている。例えば、ヤマガタ（Yamagata）等への米国特許第5325230（A）号の明細書は、H₂と同様に、D₂を石英ガラスにドープできることを述べている。しかし、この文献はD₂ドープ石英ガラスの例を与えていない。さらに、この文献は石英ガラスへのODドープに言及していない。さらに、この文献はガラスの光学特性に関する石英ガラスへのD₂ドープの考え得る影響に言及していない。別の例として、ジェイ・イー・シェルビー（J. E. Shelby）、「非晶質シリカにおける水素同位元素の分子拡散及び溶解度（Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica）」、Journal of Applied Physics, 1977年8月, 第48巻, 第8号は、石英ガラス内のD₂の拡散及び溶解度を開示している。

【0068】

ディー・エル・フライ（D. L. Fry）等、「石英ガラスにおける水素-重水素交換（Hydrogen-Deuterium Exchange in Fused Silica）」、Journal of The Optical Society of America, 1960年12月, 第50巻, 第12号, p. 1321~1322には、ODドープ石英ガラスが論じられている。この論文では、ODドープ石英ガラスの光学特性への言及はなされていない。この論文はかなり早く発表されていることから、当業者であれば当然、この論文で研究されているガラスは現行の深UV及び真空UVリソグラフィでの使用に必要な組成及び光学特性を有していないと考えることができる。ジェームズ・イー・シェルビー（James E. Shelby）、「非晶質シリカのデューテロキシル含有量の定量的決定（Quantitative Determination of the Deuteroxyl Content of Vitreous Silica）」、Communication of the American Ceramic Society, 1987年1月, C-9~C-10では、ODドープ石英ガラス及びそのようなガラスの特性決定のための方法が開示されている。ジェイ・イー・シェルビー等、「非晶質シリカにおける輻射線誘起同位元素交換（Radiation-induced isotope exchange in vitreous silica）」、Journal of Applied Physics, 1979年8月, 第50巻, 第8号, p. 5533~5535では、線にさらされたときのシリカとD₂の反応による石英ガラス内のODの形成が研究されている。

【0069】

上記文献はいずれも、約300nmより短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いることができる合成石英ガラス材料に言及していない。上記文献はいずれも、UVリソグラフィ用途に対する合成石英ガラスへのODまたはD₂ドープの望ましさを開示または示唆していない。上記文献のほとんどがかなり早く発表されていることから、当業者には、上記文献で研究された実際のD₂またはODドープ石英ガラス試料が、約248nmまたは193nmにおけるような、深UVまたは真空UVリソグラフィ用途での使用に、特に初期内部透過率、L I W F D、偏光誘起複屈折、誘起吸収等に関して、必要な組成及び特性を有していないと考えるに足る理由がある。

【0070】

本発明はほとんど、約193nmにおける微細リソグラフィに関して説明される。しかし、約248nmにおけるリソグラフィ、約157nmにおけるリソグラフィ、i線リソグラフィ、g線リソグラフィ、レーザ発生装置、リソグラフィ検査装置等を含むがこれらには限定されない、別の用途に及び別の用途のために、本発明の材料を用い得ることは当然である。

【0071】

本発明の発明者等は、300nmより短波長のUVリソグラフィ用途に用いることができる、ODドープ合成石英ガラスを作成した。上述したように、発明者等は、思いがけない

10

20

30

40

50

くも、ODをドープしたリソグラフィ用合成石英ガラス、特に $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が高いODドープ合成石英ガラスが、OH及びODの総濃度 ($[OH] + [OD]$) が実質的に同じレベルの無ODドープ石英ガラスより優れた光学特性を有する傾向をもつことを見いだした。

【0072】

さらに、発明者等は、思いがけなくも、ODドープ高純度石英ガラスが、対応するOHドープ高純度石英ガラスに優る、改善された光誘起吸収 (IA) を示すことを見いだした。図16のデータはこの改善を示す。上で説明したように計算した、193nmにおける規格化誘起吸収 (規格化IA, IA(N)で表される) としてデータをプロットした。

【0073】

同時係属の、ともに譲渡された、名称を「低偏光誘起複屈折をもつ合成シリカ、その作成方法及びそれを有するリソグラフィ装置 (SYNTHETIC SILICA HAVING LOW POLARIZATION-INDUCED BIREFRINGENCE, METHOD OF MAKING SAME AND LITHOGRAPHIC DEVICE COMPRISING SAME)」とする、2005年9月30日に出願された米国特許出願第11/241075号 (現在は、米国特許出願公開第2006/0137399A1号として公開されている) の明細書には、合成石英ガラス材料における偏光誘起複屈折現象が開示され、研究されている。この明細書の内容はその全体が本明細書に参照として含まれる。この特許出願明細書の実施例において研究されている石英ガラス材料は実質的にOHドープ石英ガラスであった。この明細書では、「とりわけ、ガラス内のOH濃度がガラスの偏光誘起複屈折に影響する主要な要因である。一般に、他の全ての条件が等しいままであれば、OHレベルが高くなるほどガラスの偏光誘起複屈折は高くなる。したがって、発明者等は、石英ガラスにおいて低レベルの偏光複屈折を達成するためには、ガラス内のOH濃度が重量で500ppmより低く、好ましくは300ppmより低く、さらに好ましくは100ppmより低く、なお一層好ましくは50ppmより低く、最も好ましくは20ppmより低いことが望ましい。」と述べられている。

【0074】

いずれの特定の理論にも束縛されるつもりはなくまたその必要もなしに、発明者等は、OH及び/またはODを含有する石英ガラスにおける偏光誘起複屈折の機構の説明を、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が高められた石英ガラスにおける低められた偏光誘起複屈折を説明する機構とともに、以下に提示する。説明は本出願明細書の図1~3に簡略に示される。これらの3つの図において、YはHまたはDを表し、水素結合は破線で示される。

【0075】

Journal of Non-Crystalline Solids, 2000年, 第261巻, p.186~194の、題名を「高純度石英ガラス内のヒドロキシル基 (Hydroxyl Groups in High-Purity Silica Glass)」とする1999年論文に SiO_2 内の様々なタイプのOH結合が説明されている。発明者等は実質的に同様の態様でODが SiO_2 ガラス網状構造内で結合すると予想している。図1はOH及び/またはODを含有する石英ガラス内において発生する偏光誘起複屈折を少なくともある程度は解明する目的で提案される機構を簡略に示す。化学構造式 (F1) 及び (F2) はそれぞれUV光露光前及び後の石英ガラスの部分構造を表す。初め、UV光露光前は、 $Si-OY$ 結合は SiO_2 網状構造内でランダムに配置され、いくつかの水素結合が形成されていると考えられる。UV光露光は-OY (または-Y) 結合の運動を可能にするに十分な活性化エネルギーを与えることができる (その他の波長は十分な吸収があれば影響を与えることができる)。光が直線偏光であれば、光の偏光方向に揃う結合が活性化されて運動することができ、この結果、先に存在していた水素結合の切断及び/または新たな水素結合の形成がおこり、よって、試料に偏光誘起複屈折 (PIB) 損傷が生じる。試料内の $SiOY$ が多いほど、PIB損傷は大きくなる。発明者等はシリカ内のppmOY量に対するほぼ線型の応答を予想している。

【0076】

図2は、偏光誘起複屈折現象におそらく関わり得る、図1の態様とは若干異なる態様の

10

20

30

40

50

光化学反応を簡略に示す。図1におけるように、機構には、露光前に部分ガラス網状構造(F3)に既に存在していたいくつかの水素結合の切断及び露光後の部分ガラス網状構造(F4)における新しい水素結合の形成が関与する。光反応の反応速度k(Y)は、図の原子YがH及びDであるときに、それぞれk(H)及びk(D)である。発明者等は、DとHの間のかなりの質量差(ほぼ2倍の違い)により、反応速度k(D)はk(H)よりかなり低いと仮定している。したがって、ガラス内のOYの総量のような、その他の条件が全て同じままであれば、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が高い石英ガラスほど、偏光誘起複屈折は低くなると考えられる。

【0077】

さらに、図3において、発明者等は、直線偏光または橢円偏光のUV照射光への露光の結果としてのLIWFD及び偏光誘起複屈折のいずれをも説明しようとして別の機構を提案する。この提案される機構は基本的に、水素結合及び共有結合のいずれの切断及び形成も含む2段階反応である。第1段階である、反応速度が $k_1(Y)$ の光分解反応は、露光前の部分構造(F5)における共有結合b(Si-O結合)の切断及びおそらくは水素結合aの切断に関わる。この第1段階の逆反応の反応速度は $k_1'(Y)$ である。反応速度が $k_2(Y)$ の、第2段階には、中間構造(F6)における結合c(O-Y結合)の切断、新しい結合d(Si-O結合)及びe(Y-O)結合の形成、及びおそらくは露光後部分構造(F7)における新しい水素結合fの形成が関わる。(F5)は(F7)ほど開いていない密な構造であるから、反応の結果露光領域の密度変化が生じ、よってLIWFDが生じる。 $k_1(D) < k_1(H)$ 及び/または $k_2(D) < k_2(H)$ と仮定されている。したがって、実質的に同じレベルの総OY濃度において、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が高い石英ガラスほど、偏光誘起複屈折が低くなり、LIWFDも低くなると考えられる。この仮定に基づけば、酸素原子の ^{17}O 及び ^{18}O の比率が高いOY成分(OD及び/またはOH)がドープされた石英ガラスほど、偏光誘起複屈折のレベルが低くなり、LIWFDのレベルも低くなると考えられる。いくつかの用途では、ガラスの作成に水素の別の同位元素であるトリチウム(T)原子を用いて、OTドープガラスを形成することが可能であり得る。

【0078】

図4は、OH/OD含有シリカの誘起吸収及び、ガラス内のほぼ同じレベルの総[OD]+[OH]における様々な $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比での誘起吸収の度合いの違いを少なくともある程度説明する。高エネルギー光子への曝露によるガラス内のSi-O結合の光分解の結果、いずれもが深UV及び/または真空UVにおいて吸収を示すと考えられる、E'中心(Si·)及びSi-O·が形成され得るであろうことが知られている。E'中心の吸収は約215nmに中心ピークがあり、約193nmまで広がる。本図の簡略な図示によれば、構造(F8)から構造(F9)への光分解反応で生成されるE'中心及びSi-O·中心はある程度逆行可能である。したがって、いくらかの吸収中心は構造(F9)から構造(F8)への逆反応によって自動的に修復されるであろう。構造(F9)から構造(F10)への網状構造内反応は結果として構造(F9)におけるE'中心及びSi-O·よりも間隔が大きいE'中心及びSi-O·を生じさせ、それらの間の結合反応をより困難にし、したがってE'及びSi-O·をもつ構造を比較的安定にし、よって吸収を誘起すると仮定される。ガラス網状構造内に構造(10)が多くなるほど、吸収中心は益々安定になり、したがって誘起吸収は益々高くなる。 $k_4''(H) > k_4''(D)$ であると考えられる。したがって、同じレベルの総[OD]+[OH]においては、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が高い石英ガラス内ほど、形成される、とりわけ構造緩和等により一層安定である、構造(10)が少なくなる。これは、[OD]+[OH]レベルが実質的に同じであれば、高い $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比でドープされた石英ガラスほど、本発明のODドープ石英ガラスから発明者等によって観察されたように、誘起吸収のレベルが低くなる傾向をもつ理由を説明する。

【0079】

図5は、ガラスにドープされた水素分子(Y-Y')のガラスの誘起吸収への効果を説

10

20

30

40

50

明する機構の簡略な図示である。水素分子は E' 及び Si-O・色中心と反応して Si-Y' 及び Si-OY を形成する。

【 0 0 8 0 】

本発明の OD ドープ石英ガラスは約 300 nm より短波長でのリソグラフィに用いることができる。約 365 nm での i 線リソグラフィにおけるような、より長波長で動作するリソグラフィ装置に用いることもできる。いくつかの好ましい実施形態において、本発明の OD ドープ石英ガラスは約 248 nm で動作する乾式リソグラフィ装置で利用される UV 照射光の光路における屈折レンズ素子として用いることができる。いくつかの好ましい実施形態において、本発明の OD ドープ石英ガラスは約 248 nm で動作する浸漬リソグラフィ装置に利用される UV 照射光の光路における屈折レンズ素子として用いるに必要な組成及び特性を有する。いくつかの別の好ましい実施形態において、本発明の OD ドープ石英ガラスは約 193 nm で動作する乾式リソグラフィ装置で利用される UV 照射光の光路における屈折レンズ素子として用いることができる。いくつかの好ましい実施形態において、本発明の OD ドープ石英ガラスは約 193 nm で動作する浸漬リソグラフィ装置に利用される UV 照射光の光路における屈折レンズ素子として用いるに必要な組成及び特性を有する。リソグラフィ技術の当業者には、これらの用途においてレンズ素子として用いられるべき石英ガラスに対し、UV 透過率、誘起吸収に関する UV 劣化、光誘起波面歪曲 (L I W F D) 、屈折率一様性、仮想温度、複屈折、光誘起複屈折のような光学性能に関する厳酷な要件が満たされなければならないことがわかっている。これらの必要な光学性能と、OH の濃度及び分布、ハロゲンの濃度及び分布、アルカリ金属の濃度及び分布、遷移金属の濃度及び分布等に関する、ガラスの組成の間の関係を論じている文献が豊富にある。上に論じたように、全く思いがけない態様で、発明者等は OD がドープされた高純度石英ガラスが、とりわけ、直線偏光光にさらされたときの偏光誘起複屈折において優れた性能を有することを見いだした。したがって、本発明のガラス、特に高い OD 比でドープされたガラスは、浸漬リソグラフィ技術に有利に用いることができる。もちろん、OD ドープ石英ガラスは真空 UV 及び X 線のスペクトルで動作する反射リソグラフィにおけるレンズ素子のための材料として用いることができる。そのような用途はガラスの他の物理特性について特別な要件を有する。

【 0 0 8 1 】

重水素原子 (D) の自然同位元素存在比はモルで約 1.15×10^{-4} である。本発明の OD ドープ石英ガラスの $n(D) / (n(D) + n(H))$ 比は約 2×10^{-4} より高く、したがって D の自然同位元素存在比より高い。本発明の合成石英ガラス材料は実質的に無 OH とすることできる。しかし、本発明の範囲内で、ガラスがあるレベルの OH を含有することはあり得る。いずれにしても、ガラスの $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比は、本発明の OD ドープ合成石英ガラスのいくつかの好ましい実施形態においては約 0.05 より高く、いくつかの実施形態においては約 0.1 より高いことが好ましく、いくつかの実施形態においては約 0.2 より高いことが好ましく、いくつかの実施形態においては約 0.3 より高いことが好ましく、いくつかの実施形態においては約 0.5 より高いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約 0.8 より高いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約 0.90 より高いことが好ましく、いくつかの別の好ましい実施形態においては約 0.95 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.99 より高いことが好ましい。発明者等は、ストート-トゥ-ガラス (soot-to-glass) 法を用いることにより [OD] レベルが様々な高純度合成石英ガラスが得られることを実証した。 $n(D) / (n(D) + n(H))$ が 99.9% より高い高同位元素純度 D₂O を、本発明のプロセスの 1 つとして以下で説明される、本発明のストート-トゥ-ガラス法に用いることができ、 $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ が 99% より高い合成石英ガラスを作成するために用いることができる。通常の H₂O を様々な比率で用いれば、 $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ レベルが様々な合成石英ガラスを作成することができる。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

本発明のODドープ合成石英ガラスにおいて、OD成分内及び、必要に応じて、OH成分内の酸素原子は、それぞれが自然同位元素存在比にある¹⁶O、¹⁷O及び¹⁸Oとすることができる。これらの3つの同位元素の自然同位元素存在比はそれぞれ、モルで、99.757%，0.038%及び0.205%である。先に説明したように、いくつかの好ましい実施形態において、本発明の石英ガラスは、それぞれの自然同位元素存在比より高いパーセンテージの¹⁷O及び¹⁸O、特に¹⁸O（安定同位元素）を含有することができる。

【0083】

本発明のODドープ石英ガラスのOH濃度は、重量で、いくつかの実施形態においては約600ppmより低く、いくつかの好ましい実施形態においては約160ppmより低いことが好ましく、いくつかの別の好ましい実施形態においては約50ppmより低く、いくつかの別の実施形態においては約20ppmより低いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約1ppmより低いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約0.1ppmより低いことがなお好ましい。

【0084】

本発明のODドープ合成石英ガラスのOD濃度は、重量で、いくつかの実施形態においては約1400ppmより低く、いくつかの好ましい実施形態においては約1000ppmより低く、いくつかの好ましい実施形態においては約800ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約500ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約300ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約150ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約50ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約20ppmより低く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約1ppmより低く、いくつかの実施形態においては約0.1~1400ppmの範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては約0.1~1000ppmの範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては約0.1~800ppmの範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては約0.01~150ppmの範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては約0.01~50ppmの範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては約0.1~20ppmの範囲にある。

【0085】

本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、重量で、約500ppmより少ないOH及び0.15~1400ppmのODを含有する。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、重量で、約150ppmより少ないOH及び0.1~1400ppmのODを含有する。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの別の実施形態において、ガラスは、重量で、約20ppmより少ないOH及び0.01~1400ppmのODを含有する。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの別の実施形態において、ガラスは、重量で、約20ppmより少ないOH及び0.01~300ppmのODを含有する。

【0086】

本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスの様々な場所におけるOHの濃度[OH]に対するODの濃度[OD]の比、すなわち[OD]/[OH]は実質的に一定である。「実質的に一定の比」は、測定された最大比($R_{\text{最大}}$)と最小比($R_{\text{最小}}$)の間の差が関係式： $2(R_{\text{最大}} - R_{\text{最小}}) / (R_{\text{最大}} + R_{\text{最小}}) = 0.1$ を満たすことを意味する。いくつかの実施形態において、 $2(R_{\text{最大}} - R_{\text{最小}}) / (R_{\text{最大}} + R_{\text{最小}}) = 0.05$ である。

【0087】

本発明のODドープ合成石英ガラスは、ガラスの光軸に実質的に垂直な平面内で測定して、重量で、いくつかの実施形態において約10ppmより小さく、いくつかの実施形態においては約5ppmより小さく、いくつかの別の実施形態においては約2ppmより小さく、いくつかの別の実施形態においては約1ppmより小さく、いくつかの別の実施形

10

20

30

40

50

態においては約0.1 ppmより小さい、[OD]変動を有する。本発明のODドープ合成石英ガラスは、ガラスの光軸に実質的に垂直な平面内で測定して、重量で、いくつかの実施形態においては約10 ppmより小さく、いくつかの実施形態においては約5 ppmより小さく、いくつかの別の実施形態においては約2 ppmより小さく、いくつかの別の実施形態においては約1 ppmより小さい、[OH]変動を、この段落で説明した[OD]変動に加えて、あるいはそのような[OD]変動はなくとも、有する。

【0088】

本発明のODドープ合成石英ガラスはOD及びOH以外のドーパントを実質的に含有しない。しかし、本発明のODドープ合成石英ガラスが、A1, F, C1及びTiのような、ドーパントを含んでいてもさしつかえない。Tiを含有する本発明のODドープ合成石英ガラスには、真空UV及びX線のスペクトルで動作する反射リソグラフィ技術に用いられる反射光学素子のような、特に温度変化に対して高い寸法安定性が要求される、反射光学素子のための基板に用いることができる点で有利である。Fがドープされた本発明のODドープ合成石英ガラスは、重量で、例えば1000 ppmより少量のフッ素を含有することができ、フッ素含有量は、いくつかの実施形態においては約500 ppmより少なく、いくつかの別の実施形態においては約300 ppmより少なく、いくつかの別の実施形態においては約100 ppmより少なく、いくつかの別の実施形態においては約50 ppmより少なく、いくつかの別の実施形態においては約10 ppmより少ない。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、重量で約150 ppmより少ないOH、重量で約0.1～1400 ppmのOD及び重量で約1～500 ppmのFを含有する。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの別の実施形態において、ガラスは、重量で、約20 ppmより少ないOH、約0.01～1400 ppmのOD及び約1～500 ppmのFを含有する。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの別の実施形態において、ガラスは、重量で、約20 ppmより少ないOH、約0.01～300 ppmのOD及び約1～500 ppmのFを含有する。

【0089】

ODドープ合成石英ガラスには、H₂分子、HD分子及び/またはD₂分子をドープすることができる。本発明のODドープ合成石英ガラスは、総量で、いくつかの好ましい実施形態においては $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{19}$ 分子/cm³の範囲にあり、いくつかの実施形態においては約 5×10^{15} 分子/cm³より多く、いくつかの実施形態においては約 1×10^{16} 分子/cm³より多く、いくつかの好ましい実施形態においては約 5×10^{18} 分子/cm³より少なく、いくつかの別の好ましい実施形態においては約 5×10^{17} 分子/cm³より少なく、いくつかの別の好ましい実施形態においては約 1×10^{17} 分子/cm³より少なく、いくつかの別の好ましい実施形態においては約 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ 分子/cm³の範囲にある、[H₂]、[HD]及び[D₂]の濃度を有する。本発明のODドープ合成石英ガラスの($2n(H_2) + n(HD)$)/2($n(H_2) + n(HD) + n(D_2)$)比は、いくつかの好ましい実施形態においては0.1より高く、いくつかの好ましい実施形態においては約0.3より高く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約0.5より高く、いくつかの別の実施形態においては約0.7より高く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約0.9より高い。いくつかの好ましい実施形態において、ガラスの($2n(H_2) + n(HD)$)/2($n(H_2) + n(HD) + n(D_2)$)比は、モルで、実質的にHの自然同位元素存在比である。ガラスの($2n(D_2) + n(HD)$)/2($n(H_2) + n(HD) + n(D_2)$)比は、いくつかの別の好ましい実施形態においては0.1より高く、いくつかの好ましい実施形態においては約0.3より高く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約0.5より高く、いくつかの別の実施形態においては約0.7より高く、いくつかの別の好ましい実施形態においては約0.9より高い。いくつかの好ましい実施形態において、ガラスの($2n(D_2) + n(HD)$)/2($n(H_2) + n(HD) + n(D_2)$)比は、モルで、実質的にDの自然同位元素存在比である。

【0090】

10

20

30

40

50

本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスの様々な場所における $[D_2]/[H_2]$ 比、 R' は実質的に一定である。「実質的に一定の比」は測定された最大比($R'_{\text{最大}}$)と最小比($R'_{\text{最小}}$)の差が関係式: $2(R'_{\text{最大}} - R'_{\text{最小}}) / (R'_{\text{最大}} + R'_{\text{最小}}) = 0.1$ を満たすことを意味する。いくつかの実施形態において、 $2(R'_{\text{最大}} - R'_{\text{最小}}) / (R'_{\text{最大}} + R'_{\text{最小}}) = 0.05$ である。

【0091】

本発明のODドープ合成石英ガラスの、少なくとも1つの方向に垂直な平面内で測定したOH及びODの濃度($[OH] + [OD]$)の変動量は、いくつかの実施形態においては約50 ppmより小さく、いくつかの実施形態においては約30 ppmより小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約20 ppmより小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約10 ppmより小さく、いくつかの別の実施形態においては約1 ppmより小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約0.1 ppmより小さいことが好ましい。

【0092】

本発明のODドープ石英ガラスのCl濃度は、いくつかの実施形態においては約100 ppmより低く、いくつかの実施形態においては約50 ppmより低く、いくつかの実施形態においては約10 ppmより低い。

【0093】

アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属が石英ガラスの透過特性に有害であり得ることが知られている。例えば、ピー・シー・シュルツ(P. C. Schultz)、「非晶質シリカ内の遷移元素の光吸収(Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica)」, Journal of The American Ceramic Society, 1974年7月, 第57巻, 第7号, P. 309~313; 名称を「純石英ガラス、炉及び方法(Pure Fused Silica, Furnace and Method)」とするコーニング社(Corning Incorporated)への米国特許第6174509B1号の明細書; 名称を「石英ガラス生産のための方法及び炉(Methods and Furnaces for Fused Silica Production)」とするコーニング社への米国特許第6698248B2号の明細書を参照されたい。米国特許第6174509B1号明細書は、耐火物内の汚染金属イオンと反応するハロゲン含有ガスに耐火物の少なくとも一部がさらされる、耐火炉内で溶融シリカ粒子を収集することによって作成された物品を開示している。米国特許第6174609号明細書に開示されているように、ジルコン耐火物の改善により、石英ガラス品におけるナトリウムイオン汚染の影響が軽減された。しかし、ナトリウムだけでなくその他の汚染物も炉耐火物内に存在することが見いだされた。そのような汚染物には、アルカリ土類金属及び、鉄、チタン及び鉛のような、遷移金属、アルミニウム、リン及びイオウがある。米国特許第6698248B2号明細書は、内部透過率が高い石英ガラス部材を生産するための方法及び装置を開示している。開示されるような方法及び炉は、193 nmにおける内部透過率が少なくとも99.65%/cmの石英ガラスを生産することができた。この文献においては、「微細リソグラフィ市場で用いられる次世代の石英ガラスには、99.65%/cmを上回り、好ましくは99.75%/cmを上回る、ArF(193 nm)内部透過率が求められるであろう。上述した標準製造プロセスは内部透過率が99.5%/cmの石英ガラスレンズブランクを一貫して生産できる。UV透過率に主要な影響を有する金属汚染物の低減が、透過率がさらに高い石英ガラスの生産に主要な役割を果たした。ナトリウム、カリウム及び鉄のような金属の効果は、数10 ppmレベルにおいて明らかである。ガラス均質性を犠牲にせずに透過率が99.65%/cmの石英ガラスを作成できる標準プロセスの能力が実証されたが、レンズブランクを大量に生産するに必要な量に関しては未だしてあり、生産プロセスのための基盤として役立つには一貫性に欠ける。したがって、193 nmにおける内部透過率が99.65%/cm以上の、好ましくは99.75%/cmより高い、石英ガラスの一貫した大量生産が可能な方法及び装置を提供することが望ましいであろう。」と述べられていた。しかし、これらの文献で論じられている石英ガラスは全てOH含有ガラスであり、無ODドープガラスであることに注意すべきである。

10

20

30

40

50

【0094】

高純度合成石英ガラス材料が、K r F 及び A r F リソグラフィ装置における屈折部材として用いるためのような、UVの注目する波長において十分な透過特性（例えば、吸収、誘起吸収、フルーエンス依存透過率、複屈折、光誘起複屈折、L I W F D 等）を有するためには、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属のレベルが極めて低くなければならないことも知られている。複数の酸化状態を有するいくつかの金属は1つの酸化状態において他の酸化状態におけるより強い吸収を生じ得る。したがって、本発明のODドープ石英ガラスが含有するいかなるアルカリ金属も、いかなるアルカリ土類金属も、またいかなる遷移金属も、重量で、いくつかの実施形態においては100 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては約50 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては約10 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては1 ppmより少ないことが好ましく、いくつかの実施形態においては約300 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては約100 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては500 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては約200 ppbより少ないことが好ましく、いくつかの実施形態においては約100 ppbより少ないことが好ましい。全ての金属の中では、ナトリウムが、事実上遍在し、取扱過程でガラスに導入され得ることから、ガラス組成から低減することが最も困難な金属の1つである。ナトリウムはまた、高温において、特に800以上で、固結ガラス及びストームプリフォーム内に異常に速く拡散する。それにもかかわらず、約248 nmまたは193 nmのような、約300 nmより短波長で動作するリソグラフィ装置において屈折光学素子として用いられ得る能力をガラスが有するためには、ガラスが含有するナトリウムは、重量で、約100 ppbより少ないことが一般に望ましく、いくつかの実施形態においては約50 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては30 ppbより少なく、（約193 nmで動作するリソグラフィ装置で使用するためのような）いくつかの実施形態においては約10 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては5 ppbより少ないことが望ましい。発明者等は、ナトリウムレベルがそのように低いODドープ高純度石英ガラスを作成した。いくつかの実施形態においては、ガラスが含有するいかなる遷移金属も2 ppbより少ない。いくつかの実施形態においては、ガラスが含有するいかなる遷移金属も1 ppbより少ない。いくつかの実施形態においては、ガラスが含有するいかなる遷移金属も0.5 ppbより少ない。特にA r F レーザリソグラフィ装置において屈折光学部材としてガラスが用いられるためには、ガラスが含有する以下の全ての酸化状態にある個々の元素、Ti（例えば、+2, +4）、V（例えば、+5, +4）、Cr（例えば、+6, +3）、Mn（例えば、+6, +4, +2）、Fe（例えば、+3, +2）、Co（例えば、+3, +2）、Ni（例えば+2）、Cu（例えば、+2, +1）、Zn（例えば+2）、Ge（例えば、+4, +2）、Zr（例えば+4）、Ag（例えば+1）、Cd（例えば+1）、Sn（例えば、+4, +2）、Pb（例えば、+4, +2）、Bi（例えば、+5, +3）及びU（例えば、+6, +3）、のいずれの濃度も、重量で、いくつかの実施形態においては2 ppbより少ないことが好ましく、いくつかの実施形態においては1 ppbより少ないことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては0.5 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては0.1 ppbより少ない。もちろん、（0状態にある）元素金属は一般にガラスの透過特性に有害である。本発明のODドープ合成石英ガラスが含有する、全ての酸化状態にあるいずれかの及び全ての金属は合せて、重量で、いくつかの実施形態においては100 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては約50 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては約10 ppmより少なく、いくつかの実施形態においては1 ppbより少ないことが好ましく、いくつかの実施形態においては500 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては約100 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては約300 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては約50 ppbより少なく、いくつかの実施形態においては30 ppbより少ないことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては10 ppbより少ないことが好ましい。ODドープリソグラフィ用石英ガラス及びFドープリ

ソグラフィ用石英ガラスについても、そのような元素は同様の低いレベルにあることが望ましい。

【0095】

ほぼ193nmで動作し、フルーエンスがほぼ $70\text{ }\mu\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{パルス})$ でパルス長がほぼ25nsのレーザビームの100億(10^{10})パルスにさらされたときの、本発明のODドープ合成石英ガラスが示す光誘起波面歪曲(LIWFD)は、633nmで測定して、いくつかの好ましい実施形態においては $-0.1\sim0.1\text{ nm/cm}$ の範囲にあり、いくつかの好ましい実施形態では $-0.5\sim0.5\text{ nm/cm}$ の範囲にあり、いくつかの別の好ましい実施形態では約 $0\sim1\text{ nm/cm}$ の範囲にあり、いくつかの別の好ましい実施形態では約 $0\sim0.5\text{ nm/cm}$ の範囲にある。

10

【0096】

約193nmのエキシマーレーザの約200億(2×10^{10})以下の数のパルスにさらされたときの、上述したLIWFD特性に加えて、またはそのようなLIWFD特性にかかわらず、約633nmで測定した、本発明のODドープ合成石英ガラスが示す規格化波面歪曲L633は、いくつかの実施形態においては $-1.0 < L633 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態においては $-0.5 < L633 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態においては $-0.1 < L633 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態においては $0 < L633 < 1.0$ であり、いくつかの好ましい実施形態においては $0 < L633 < 0.5$ であり、いくつかの別の好ましい実施形態においては $0 < L633 < 0.4$ であり、いくつかの別の実施形態においては $0 < L633 < 0.3$ であることが好ましい。

20

【0097】

約193nmのエキシマーレーザの約200億(2×10^{10})以下の数のパルスにさらされたときの、上述したLIWFD及びL633特性に加えて、またはそのようなLIWFD及びL633特性にかかわらず、約193nmで測定した、本発明のODドープ合成石英ガラスが示す規格化波面歪曲L193は、いくつかの実施形態においては $-1.0 < L193 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態において $-0.5 < L193 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態において $-0.1 < L193 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態においては $0 < L193 < 1.0$ であり、いくつかの実施形態においては $0 < L193 < 0.5$ であることが好ましく、いくつかの実施形態においては $0 < L193 < 0.4$ であることが好ましく、いくつかの別の実施形態においては $0 < L193 < 0.3$ であることが好ましい。

30

【0098】

フルーエンスが約 $40\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約25nsの、約193nmの直線偏光パルスレーザビームの 5×10^9 パルスにさらされた後に、約633nmで測定した、本発明のODドープ合成石英ガラスが示す偏光誘起複屈折(絶対値)は、いくつかの実施形態においては約 1 nm/cm より小さく、いくつかの実施形態においては 0.1 nm/cm より小さいことが好ましい。フルーエンスが約 $40\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約25nsの、約193nmの直線偏光パルスレーザビームの 1×10^{10} パルスにさらされた後に、約633nmで測定した、本発明のODドープ合成石英ガラスが示す偏光誘起複屈折(絶対値)は、いくつかの実施形態においては約 1 nm/cm より小さく、いくつかの実施形態においては 0.1 nm/cm より小さいことが好ましい。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、フルーエンスが約 $40\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約25nsの、約193nmの直線偏光パルスレーザビームの 2×10^{10} パルスにさらされた後に、約633nmで測定して、約 0.1 nm/cm より小さい偏光誘起複屈折(絶対値)を示す。本発明のODドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、フルーエンスが約 $40\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約25nsの、約193nmの直線偏光パルスレーザビームの 2×10^{10} パルスにさらされた後に、約633nmで測定して、約 0.04 nm/cm より小さい偏光誘起複屈折(絶対値)を示す。本発明の合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、フルーエンスが約 $40\text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$

40

50

nm^{-1} でパルス長が約 2.5 ns の、約 193 nm の直線偏光パルスレーザビームの 2×10^{-10} パルスにさらされた後に、約 633 nm で測定して、約 0.001 nm/cm より大きい偏光誘起複屈折（絶対値）を示す。本発明の OD ドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは、フルーエンスが約 40 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約 2.5 ns の、約 193 nm の直線偏光パルスレーザビームの 2×10^{-10} パルスにさらされた後に、約 633 nm で測定して、約 0.01 nm/cm より大きい偏光誘起複屈折（絶対値）を示す。

【 0099 】

約 193 nm の直線偏光エキシマーレーザパルスの約 200 億 (2×10^{10}) 以下の数のパルスにさらされたときに、本発明の OD ドープ合成石英ガラスが示す規格化偏光誘起複屈折は、いくつかの実施形態においては 10 より小さく、いくつかの実施形態においては 5 より小さい。

10

【 0100 】

本発明の OD ドープ石英ガラスが、フルーエンスが約 200 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約 2.5 ns の、約 193 nm の直線偏光パルスレーザビームの 2×10^{-9} パルスにさらされた後に、示す偏光誘起複屈折は、約 633 m で測定して、いくつかの実施形態においては約 0.04 nm/cm より小さく、いくつかの実施形態においては約 0.02 nm/cm より小さく、フルーエンスが約 200 $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$ でパルス長が約 2.5 ns の、約 193 nm の直線偏光パルスレーザビームの 5×10^{-9} パルスにさらされた後に、示す偏光誘起複屈折は、約 633 m で測定して、いくつかの実施形態において約 0.02 nm/cm より小さい。

20

【 0101 】

約 193 nm の直線偏光エキシマーレーザパルスの約 20 億 (2×10^9) 以下の数のパルスにさらされたときに、本発明の OD ドープ石英ガラスが示す規格化偏光誘起複屈折は、いくつかの実施形態においては 2 より小さく、いくつかの実施形態においては 1 より小さく、いくつかの実施形態においては 0.5 より小さい。約 193 nm のエキシマーレーザパルスの約 50 億 (5×10^9) 以下の数のパルスにさらされたときに、ガラスが示す規格化偏光誘起複屈折は、いくつかの実施形態においては 2 より小さく、いくつかの実施形態においては 1 より小さく、いくつかの実施形態においては 0.5 より小さい。約 193 nm のエキシマーレーザパルスの約 80 億 (8×10^9) 以下の数のパルスにさらされたときに、ガラスが示す規格化偏光誘起複屈折は、いくつかの実施形態においては 2 より小さく、いくつかの実施形態においては 1 より小さく、いくつかの実施形態においては 0.5 より小さい。

30

【 0102 】

本発明の OD ドープ合成石英ガラスが約 193 nm において示す初期内部透過率は、いくつかの実施形態においては少なくとも 99.00% / cm であり、いくつかの実施形態においては少なくとも 99.50% / cm であることが望ましく、いくつかの実施形態においては少なくとも 99.65% / cm であることが望ましく、いくつかの実施形態においては少なくとも 99.75% / cm であることが好ましく、いくつかの別の実施形態においては少なくとも 99.80% / cm であることが好ましい。

40

【 0103 】

本発明の OD ドープ合成石英ガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは約 1150 より低い仮想温度を示す。本発明の OD ドープ合成石英ガラスのいくつかの別の実施形態において、ガラスは約 1000 より低い仮想温度を示す。本発明のガラスのいくつかの実施形態において、ガラスは約 800 より高い仮想温度を示す。

【 0104 】

本発明の OD ドープ合成石英ガラスが示す少なくとも 1 つの方向に垂直な平面内で測定された屈折率変化量は、いくつかの実施形態においては約 10 ppm より小さく、いくつかの実施形態においては約 5 ppm より小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約 2 ppm より小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約

50

1 ppmより小さいことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては約0.5 ppmより小さいことが好ましい。

【0105】

本発明の別の態様は、上で全般的にまた詳細に説明され、いかに例示される、本発明のODドープ合成石英ガラス材料からなる光学ガラス部材である。本光学ガラス部材は約300nmより短い波長を有する照射光の光路に有利に用いられるが、本発明のガラス部材は、可視スペクトルまたは赤外スペクトルのような、より長い波長を有する照射光の光路に用いることができる。本発明のODドープガラスは、OHが望ましくなく、ODは受け入れられる、いくつかの赤外用途での使用に特に有利である。本発明のそのようなガラス部材の非限定的例には、屈折レンズ素子として使用するための光学部材、スパッタターゲット等を含めることができるが、これらには限定されない。屈折レンズ素子は、例えば、リソグラフィスキーナ及びステッパ機器、レーザ発生器、レーザエタロン、リソグラフィ検査装置等に用いることができる。本発明のODドープガラス光学部材は、その改善された耐レーザ損傷強度により、高フルーエンス照射光をともなう装置に特に適している。

【0106】

本発明のまた別の態様は本発明の光学部材を少なくとも1つ備えるリソグラフィシステムである。本リソグラフィシステムは、少なくとも1つのレンズ素子を液体に触れさせる、浸漬システムであることが有利である。浸漬リソグラフィシステムは通常、直線偏光照射光を用いる。高い耐偏光誘起複屈折損傷強度により、本発明のODドープ合成石英ガラス部材はそのようなリソグラフィシステムに特に適する。上述したような、本発明のODドープガラス材料の優れた性能により、本発明のODドープガラス材料は、約248nm, 193nm及び157nmにおけるような、約300nmより短波長で動作する従来の乾式リソグラフィ装置に用いることができる。

【0107】

本発明のODドープ合成石英ガラス材料は、いくつかを挙げれば、ダイレクト-トゥ-ガラス(direct-to-glass)法、ストート-トゥ-ガラス法及びゾルゲルプロセスのような、様々な方法を用いることによって作成することができる。一般に、本発明のODドープ石英ガラスは、(i)シリカを作成するためのD交換出発材料またはD富化出発材料の利用、(ii)富D環境における石英ガラスの作成、または(iii)石英ガラスへのODドーピングによって作成することができる。

【0108】

発明者等が考える第1の方法はダイレクト-トゥ-ガラス法である。概略的にいえば、このプロセスは、

(I) 複数のシリカ含有粒子を提供する工程、

(II) 粒子がその場で固結して透明ガラス材料になるように高温において支持堆積表面に複数の粒子を堆積させる工程、

を含み、ここで、

工程(II)において、堆積及び固結は、得られる石英ガラスがOD及び、必要に応じて、OHを含有し、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比が約 2×10^{-4} より高くなるように、D含有雰囲気で行われ、 $n(OD)/(n(OD) + n(OH))$ 比は、いくつかの実施形態においては約0.05より高いことが好ましく、いくつかの実施形態においては約0.1より高いことが好ましく、いくつかの別の実施形においては約0.3より高く、いくつかの別の実施形においては約0.5より高く、いくつかの別の実施形においては約0.8より高く、さらにまた別の実施形においては約0.9より高く、いくつかの別の実施形においては約0.95より高い。

【0109】

工程(I)において、複数のシリカ含有粒子は、(SiCl₄のような)ハロゲン化シリコンまたは有機シリコン化合物のような、シリコンを含有する少なくとも1つの前駆化合物の火炎加水分解によって提供することができる。有機シリコン化合物の非限定的例として、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を挙げることができる。前駆

化合物は(D 含有 O M C T S のように) D をその自然同位元素比より高いレベルで含有することができ、この場合、粒子自体が通常は作成された時点で O D ドープされている。あるいは、前駆化合物は D をその自然同位元素存在比をこえないレベルで含有し得るが、添加 D₂O または C D₄ , C D H₃ , C D₂ H₂ , D₂ , H D 等のような、D 含有化合物を燃料として燃やすことによりつくられる D₂O を含有する雰囲気のような、D をその自然同位元素比より高いレベルで含有する雰囲気において前駆化合物に火炎加水分解を受けさせることができる。シリコン含有粒子はあらかじめ作成しておくことができ、あるいは、工程 (II) において粒子が堆積されて固結される炉と同じ炉内でその場で作成することができる。シリコン含有粒子があらかじめ作成される場合、粒子は工程 (I) においてストディスペンサーによって提供されることができ、支持堆積表面にスプレーされて、固結させられる。あらかじめ作成された粒子が D 含有粒子であれば、あらかじめ作成された粒子の O D レベル及び最終固結ガラスの所望の O D レベルに依存して、D を含有しているかまたはしていない環境において工程 (II) を行うことができる。あらかじめ作成された粒子が D 含有粒子でなければ、固結ガラスに O D を導入するために、工程 (II) は (D₂O または D₂ ガスあるいはこれらの組合せが存在しているような) D 含有環境において行われるべきである。本発明の O D ドープ石英ガラスを作成するためのこのダイレクト-トゥ-ガラス法はプラズマアシストプロセスとすることができる。粒子がつくられる雰囲気及び工程 (II) が行われる雰囲気の $n(D) / (n(D) + n(H))$ 比を調節することにより、O D が所望のレベルでドープされている最終 O D ドープガラスを作成することができる。

10

20

【 0 1 1 0 】

本発明の高純度 O D ドープ石英ガラスの作成に適合させることができる、ダイレクト-トゥ-ガラス法を用いることによって高純度石英ガラス材料を作成するための装置及びプロセスに関する文献は豊富にある。例えば、工程 (II) における支持堆積表面は水平回転テーブルの実質的に平坦な堆積面であることが極めて望ましい。一般に、深 UV 及び真空 UV リソグラフィ装置に用いるための O D ドープ石英ガラスを得るために、ガラスは極めて清浄な環境において高純度の原材料及び処理剤を用いることで作成されるべきであり、所望の特性に有害な金属による汚染を避けるために注意が払われるべきである。高純度の出発材料及びスト (及び対応する固結ガラス) を作成するための装置及び / または微量金属を除去するための、例えば C l₂ または C l₂ + C O による、スト (及びスト) を固結するために用いられる装置) の純化によって、低金属不純物が得られる。しかし、通常の無 O D ドープ高純度石英ガラスの作成における場合のように、望ましい場合には、ダイレクト-トゥ-ガラス炉において O D ドープ合成石英ガラス材料に、F , A l , T i 等のような、様々なドーパントをドープすることも可能である。工程 (I) において粒子があらかじめ作成されている場合、粒子は実質的に同じ組成を有することができ、あるいは相異なる組成を有することができる (例えば、ドーパントを含有するいくらかの粒子及び実質的にドーパントを含有しない粒子を混合して、工程 (I) において提供することができる) 。

30

【 0 1 1 1 】

工程 (II) で作成された固結ガラスは、さらに、

40

(III) 工程 (II) で得られた固結ガラスを、H₂ 及び / または H D 及び / または D₂ を含有する雰囲気内で処理する工程、
を受けることができる。

【 0 1 1 2 】

工程 (III) の目的は、固結ガラス内の水素分子 (H₂ , H D 及び / または D₂) のレベルを所望のレベルに調節することである。所望のレベルでガラスにドープされた水素分子は材料の光学性能を向上させることができる。そのような水素処理は約 600 より低温で行われることが望ましい。いくつかの場合には、水素処理が約 600 より高温で行われることが望ましいこともある。一般に、水素処理は約 1000 より低温で行われることが望ましい。一般に、工程 (III) の処理時間及び温度は、処理されたガラス内の H

50

D_2 , H D 及び D₂ の濃度の総合計が約 0.5×10^{-15} ~ 約 5×10^{-9} 分子 / cm³ の範囲にあり、いくつかの実施形態においては好ましく約 0.5×10^{-15} ~ 約 5×10^{-8} 分子 / cm³ の範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては好ましくは約 1×10^{-15} ~ 約 1×10^{-8} 分子 / cm³ の範囲にあり、いくつかの実施形態においては好ましくは約 0.5×10^{-16} ~ 約 5×10^{-8} 分子 / cm³ の範囲にあり、いくつかの別の実施形態においては好ましくは約 1×10^{-16} ~ 約 1×10^{-8} 分子 / cm³ の範囲にあるように、選ばれることが望ましい。いくつかの実施形態においては、工程 (III) の雰囲気が D 含有雰囲気である、すなわち雰囲気が D の自然同位元素存在比より高い ($2n(D_2) + n(HD)$) / 2 ($n(H_2) + n(D_2) + n(HD)$) 比を有することが望ましい。工程 (III) の後、ガラスの様々な場所における $[D_2]/[H_2]$ 比は実質的に一定である、すなわち D_2 及び H_2 の分布プロファイルが (濃度は異なっているかもしれないが) 実質的に同じであることも望ましい。しかし、コストを下げるため、工程 (III) において、雰囲気が実質的に D を含有しない、すなわち、雰囲気の ($2n(H_2) + n(HD)$) / 2 ($n(H_2) + n(D_2) + n(HD)$) 比が H の自然同位元素存在比より高いかまたはそれにはほぼ等しいことが望ましいこともあり得る。

【0113】

本明細書では「パーティクル-トゥ-ガラス (particle-to-glass)」と称される、本発明の OD ドープ合成石英ガラスを作成するための本発明の別の方法は、多孔質粒子プリフォームの形成を含む。本方法は、

- (A) 複数のシリカ含有粒子を有する粒子プリフォームを提供する工程、
- (B) 必要に応じて、粒子プリフォームを純化及び/または乾燥する工程、
- (C) 必要に応じて、粒子プリフォームにさらにドーパントをドープする工程、
- (D) ガラスを緻密化するために高温で粒子プリフォームを固結する工程、及び
- (E) 必要に応じて、工程 (D) で得られた固結ガラスを H_2 , H D 及び D_2 の存在の下で処理する工程、

を含み、

工程 (A), (B), (C), (D) 及び (E) の内の少なくとも 1 つにおいて、OD がガラスに導入されるかまたはガラス内に形成される。一般に、工程 (A), (B), (C) 及び (D) の内の 1 つにおいて OD がガラスに導入されることが好ましい。

【0114】

このプロセスの一実施形態において、工程 (A) は、

- (A1) 複数の粒子を提供する工程、及び
 - (A2) 支持表面上に粒子を堆積させて粒子プリフォームを形成する工程、
- を含む。いくつかの実施形態において支持表面は回転していることが好ましい。

【0115】

工程 (A1) において、粒子は、(A1.1) プラズマアシストプロセスとができる、少なくとも 1 つの (ハロゲン化シリコン (例えば SiCl₄) または有機シリコン化合物のような) シリコン含有前駆化合物の火炎加水分解、または (A1.2) プラズマアシストプロセスとができる、ストディスペンサー、あるいは (A1.3) その他のプラズマアシストプロセスによって、提供することができ、有機シリコン化合物の例として、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) を挙げができる。本出願明細書において、工程 (A1.1) をともなうパーティクル-トゥ-ガラスプロセスは「スト-トゥ-ガラス」プロセスと称される。通常の無 OD ドープ高純度石英ガラスを作成するためのスト-トゥ-ガラスプロセスは、例えば、2005 年 6 月 8 日に出願され、現在は米国特許出願公開第 2006/0137398 号として公開されている、同時係属の、ともに譲渡された、名称を「屈折率一様性が高い石英ガラス及びその作成方法 (HIGH REFRACTIVE INDEX HOMOGENEITY FUSED SILICA GLASS AND METHOD OF MAKING SAME)」とする、米国特許出願第 11/148764 号の明細書に説明されている。この明細書の該当部分は本明細書に参照として含まれる。

【0116】

10

20

30

40

50

工程 (A 1.1) によって提供される粒子は、OD ドープ粒子かまたは無OD ドープ粒子とすることができます。D 含有化合物が火炎加水分解プロセスに用いられる場合、提供される粒子は通常OD ドープ粒子である。工程 (A 1.1) の火炎加水分解プロセスの雰囲気がD₂O を含有していれば、そのようにして提供される粒子は通常OD ドープ粒子である。

【0117】

工程 (A 2) は、(A 2.1) 外付け法、(A 2.2) 内付け法、(A 2.3) 軸付け法、(A 2.4) 平面堆積法、等のような様々な方法で行うことができる。本発明のOD ドープ合成石英ガラスの作成に適合させることができる、通常の無OD ドープシリカ含有ガラスを作成するためのこれらの方法を説明している文献は豊富にある。

10

【0118】

工程 (A) において、
(A (i)) シリカを含有するゾル-ゲルを形成する工程、及び
(A (ii)) ゾル-ゲルから粒子プリフォームを形成する工程、
を含む、ゾルゲルプロセスを粒子プリフォームを作成するために用いることができる。

【0119】

工程 (A (i)) は、少なくとも1つのD 含有化合物の存在の下で、または少なくとも1つのD 含有化合物から、行うことができる。特に、工程 (A (i)) はD₂O の存在の下で行うことができる。例えば、液体D₂O 内における(シロキサンのような)シリコン含有前駆化合物の加水分解によってゾル-ゲルを作成することができる。したがって、工程 (A) において作成される粒子プリフォームはOD ドープシリカ粒子を有する。本発明のOD ドープ合成石英ガラスの作成に適合させることができる、ゾル-ゲルプロセスによるシリカからなる無OD ドープガラスを作成するための方法を説明している文献は豊富にある。一般に、ゾル-ゲルプロセスは、シリカのゾル-ゲルを作成するための水性媒質内の(シラン、シロキサンまたはポリシロキサンのような)シリコン含有前駆化合物の加水分解の工程を含む。次いで、ゾルゲルを注型して生地にでき、生地は本出願明細書の意味において粒子プリフォームの形態である。生地はある程度乾燥されてから、以降の工程 (B) ~ (E) において処理される。

20

【0120】

火炎加水分解及びゾル-ゲルプロセスによって作成された粒子プリフォームは、望ましくないほど多量のOH 及びOD を含有し得る。ゾル-ゲルプロセスで作成された粒子プリフォームはかなりの量のH₂O 及び/またはD₂O を含有することさえあり得る。H 及び/またはD を含有する燃料(例えば、H₂ , D₂ , CH₄ , CDH₃ 等) 及び/またはH 及び/またはD を含有する前駆化合物(例えばOMCTS) の燃焼をともなう上述の火炎加水分解法(IVD , OVD , VAD , PD) で作成された(一般にストートプリフォームと呼ばれる)粒子プリフォームは一般に、ストート粒子内にOH 基及びOD 基を有する。多くの用途に対し、プリフォーム内のそのような量のOH 及び/またはOD は、意図される目的には望ましくないほど高いレベルのOH 及び/またはOD を固結ガラスにもたらすであろう。例えば、UV 及び深UV リソグラフィ装置に用いられる光学部材に用いるための高純度石英ガラスには、総濃度が、500 ppmより低く、いくつかの実施形態においては300 ppmより低いことが好ましく、いくつかの実施形態においては約150 ppmより低いことが好ましい、OH 及びOD を含有するガラスのような、低OH/OD ガラスが望ましいことが、発明者等には当然のことである。

30

【0121】

そのような、H₂O , D₂O , OH 及び/またはOD のレベルが望ましくないほど高い粒子プリフォームに対しては、必要に応じて追加のドーパントをドープする前及び固結させて緻密ガラスにする前に、OH 及び/またはOD の濃度を所望のレベルまで下げるために少なくとも乾燥させることが望ましい。固結ガラス内の最終のOH 及び/またはOD の濃度を制御するためには、粒子プリフォームのOH 及び/またはOD の総濃度が、重量で

40

50

、約 5 0 p p m より低く、いくつかの実施形態においては好ましくは約 1 0 p p m より低く、いくつの別の実施形態においては好ましくは約 1 p p m より低く、いくつの別の実施形態においては好ましくは約 0.01 p p m より低くなるように、乾燥されることが多いの場合望ましい。粒子プリフォームが含有する O H 及び / または O D の総濃度が重量で約 1 p p m より低い場合に、粒子プリフォームは本出願明細書の目的にとって実質的に乾燥していると見なされる。

【 0 1 2 2 】

粒子プリフォーム内の H₂O, D₂O, O H 及び / または O D を低減するため、He, Ar, N₂ 等を含むがこれらには限定されない、乾燥不活性ガスのような乾燥剤を、500 より高く、いくつかの実施形態においては約 800 より高いような高温で用いることができる。CO, CO₂ 等も同様に乾燥剤として用いることができる。CO はシリカ粒子と反応してガラスに欠陥を生じさせ得る。そのような欠陥は以下に説明されるように修復することができる。好ましい乾燥剤は、F₂, Cl₂, Br₂, ハロゲン化合物, CO, CO₂ 及びこれらの同等な混合気である。ハロゲン化合物は、HX, COX₂, SOX₂, CX₄ 及び SX₆ から選ばれることが好ましく、X は F, Cl, Br 及びこれらの組合せから選ばれる。最も好ましい乾燥剤は、CO を含むかまたは含まない、Cl₂ 及び Br₂ 及びこれらの混合気である。

【 0 1 2 3 】

工程 (A) で提供されるような粒子プリフォームは汚染物、特に有害な金属イオンを、許容できないほど多量に含有し得る。これは、ゾル - ゲルプロセスが粒子プリフォームの作成に用いられた場合に特にあてはまる。ゾル - ゲルプロセスで作成された粒子プリフォームは一般に、深UVスペクトル及び真空UVスペクトルにおけるガラスの光学性能に有害な、Fe, Na 等を高レベルで含有する。ガラスが固結されて汚染物が固結ガラスに組み込まれてしまうと、汚染物の除去は困難になる。したがって、必要であれば、プリフォームの固結の前に汚染物の濃度が所望のレベルまで下がるように、固結前に粒子プリフォームを純化にかけることが極めて望ましい。

【 0 1 2 4 】

粒子プリフォームから H₂O, D₂O, O D 及び / または O H を除去するための乾燥剤の多くは汚染物除去機能も有する。そのような乾燥剤は、乾燥プロセスに用いられるときに、同時に粒子プリフォームを純化するためにはたらくことができる。したがって、有利なことには乾燥及び純化を同時にを行うことができる。あるいは、望ましければ、これらの 2 つの異なる機能を達成するために相異なる作用物質を用いることができる。好ましい純化剤には Cl₂, F₂, Br₂, ハロゲン含有化合物, CO, CO₂ 等及びこれらの混合気及び組合せがあるが、これらには限定されない。ハロゲン含有化合物は HX, COX₂, SOX₂, CX₄ 及び SX₆ 等とすことができる、X は F, Cl, Br 及びこれらの組合せから選ばれる。最も好ましい乾燥剤は、CO を含むかまたは含まない、Cl₂ 及び Br₂ 及びこれらの同等の混合気である。

【 0 1 2 5 】

粒子プリフォームは、工程 (D) における固化の前に、工程 (C) においてさらにドープすることができる。固結ガラスへのドーパントのドーピングは困難であるが、粒子プリフォームのドーピングは制御されて態様で行い得ることも、一般にわかっている。よって、乾燥 / 純化工程 (B) の有無にかかわらず、O D, O H, F, Cl 等のようなドーパントを粒子プリフォームにさらにドープすることができる。ドーピング過程を促進するには、500 より高く、いくつかの実施形態においては 800 より高いような、高温におけるドーピングが望ましい。ドーピング温度、ドーピング雰囲気内のドーパントの濃度及びドーピング時間を制御することにより、粒子プリフォーム内の所望のドーパントの最終濃度、したがって最終固結ガラス内の所望のドーパントの濃度を制御することができる。粒子プリフォームに F をドープするためには、HF, DF, COF₂, SOF₂, CF₄ 及び SF₆ のような F 含有化合物を用いることができる。したがって、乾燥及び / または 純化工程 (B) 中に、F のドーピングを行うことができる。粒子プリフォームに Cl をド

10

20

30

40

50

ープするためには、 C_1_2 及び、 HCl , $COCl_2$, $SOCl_2$ 及び CCl_4 のような、 C_1 含有化合物を用いることができる。したがって、乾燥及び/または純化工程 (B) 中に、 C_1 のドーピングを行うことができる。すなわち、工程 (B) 及び (C) は少なくともある程度同時に行うことができる。

【0126】

本発明の目的には、上述したように、多くの用途に対して固結ガラス内の OH 及び/または OD の濃度を制御することが極めて望ましい。これは望ましくは工程 (B) 及び/または (C) においてなされ得る。例えば、工程 (B) において、実質的に OH 及び/または OD が存在しないレベルまで粒子プリフォームを乾燥及び純化することができる。続いて、工程 (C) において、最終固結 OD ドープガラスが所望の OD 及び/または OH の濃度を有するように、乾燥された粒子プリフォームに制御可能な態様で OH 及び/または OD が所望のレベルまでドープされる。ドーピングは、500 より高く、いくつかの実施形態においては 800 より高いような、高温で実施されることが望ましい。適切なドーピング時間、ドーピング温度、ドーピング雰囲気内のドーパントの濃度を選ぶことにより、固結ガラス内の、 OD 及び/または OH 、及びその他のドーパント、の最終濃度を制御できるだけでなく、それらの一様な分布を達成することもできる。粒子プリフォームに OD 及び/または OH をドープするために、 OD 含有化合物及び/または OH 含有化合物をドーピン不霧囲気において様々な分圧で用いることができる。例えば、粒子プリフォームに OD をドープするため、ドーピング雰囲気は、 D_2 , HD , D_2O , CH_3OD , C_2H_5OD , CH_3COOD 及びその他の OD 含有化合物を含有することができる。ドーピング雰囲気に D_2 及び/または HD が存在する場合に、 D_2 及び/または HD は SiO_2 ガラスと反応して、ガラス内に $Si-OD$ 及び/または $Si-OH$ を生成することができる。粒子プリフォームに OH をドープするため、ドーピング雰囲気は、 H_2 , HD , H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COOH 及びその他の OH 含有化合物を含有することができる。同様に、ドーピング雰囲気に H_2 及び/または HD が存在する場合に、 D_2 及び/または HD は SiO_2 ガラスと反応して、ガラス内に $Si-OH$ 及び/または $Si-OD$ を生成することができる。水素ガス (D_2 , DH 及び/または H_2) と SiO_2 の間の反応が石英ガラスに酸素欠乏サイトの形成をおこさせ得ることが知られている。したがって、以下に説明されるように、ドーピング雰囲気内のドーピング剤として水素ガスが用いられる場合には、欠陥を修復するため、粒子プリフォームを固結して緻密ガラスにする前に、またはその間に、粒子プリフォームを酸化性雰囲気内で処理することが望ましい。ドーピング雰囲気内のドーピング剤として D_2O 及び/または H_2O が用いられる場合には、 D_2O 及び/または H_2O は、ドーピング環境に入るときに D_2O 及び/または H_2O として供給することができ、あるいは、例えば環境内に別々に供給される D_2 / H_2 と O_2 の間の反応によって、その場で形成することができる。最終固結ガラスにおいて所望の $[OD]/[OH]$ 比を達成するため、ドーピング工程 (C) において、所望の分圧を有する OD 含有化合物及び OH 含有化合物を含有するようにドーピング雰囲気を調節することができる。粒子プリフォームに対して最も好ましい OD ドーピング剤は D_2O である。同位元素純度がモルで 99.9% より高い D_2O が市販されている。粒子プリフォームに対して最も好ましい OH ドーピング剤は H_2O である。実質的に乾燥しているプリフォームにドープする場合、最終ガラスにおいて所望の OD 及び OH の濃度を得るに望ましい D_2O 分圧及び H_2O 分圧を有するようにドーピング雰囲気を調節することができる。 OH をあるレベルで含有する粒子プリフォームに OD をドープする場合、 OD 含有化合物、例えば D_2O 、のような、 D 含有化合物を含有するドーピング雰囲気内で、粒子プリフォーム内の所望の量の OH が OD で交換されるように、十分な時間をかけて処理することができる。ドーピング雰囲気内の OD 含有化合物と OH 含有化合物の分圧比、ドーピング温度及びドーピング時間を制御することによって、この態様でも $[OD]$ 及び $[OH]$ が所望のレベルのガラスを得ることができる。粒子プリフォームが工程 (C) 以前にある量の OD を含有しており、工程 (C) において、最終ガラスにおける所望の OD 及び OH の濃度を達成するためだけに OH がドープされるかまたは OH で交換されることも、本発明の範囲内に

10

20

30

40

50

ある。約 0.02 より高く、いくつかの実施形態においては約 0.05 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.1 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.3 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.5 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.9 より高く、いくつかの別の実施形態においては約 0.95 より高い、 $n(O\bar{D})/(n(O\bar{D}) + n(OH))$ 比を達成することができる。

【0127】

ドーピング雰囲気は、ドーピング化合物に加えて、 O_2 及び不活性ガスを含有することができる。OH 及びOD のドーピングは通常、約 500 より高く、いくつかの実施形態においては約 800 より高いような、高温で行われるから、 H_2 , D_2 , HD, O_2 , H_2O 及び D_2O は一般に、化学平衡及び動的因子によって決定される量で存在する。工程 (B) 及び / または (C) は、炭化水素、D 含有炭化水素等のような、 H_2 及び D_2 とは別の還元性ガスの存在の下で行うことができる。

10

【0128】

シリカを有する粒子プリフォームが工程 (B) 及び / または (C) におけるように高温において還元性雰囲気内で処理されると、ガラス内に酸素欠乏欠陥が発生し得ることが知られている。そのような欠陥は、約 248 nm 及び 193 nm のような、深UV 及び真空UV における透過特性に特に有害である。したがって、工程 (B) 及び (C) の後に、工程 (C (A)) において粒子プリフォームを酸化性雰囲気内で処理することが極めて望ましい。酸化性雰囲気内の酸化剤は、例えば、 O_2 , O_3 , D_2O , H_2O 等とすることが可能である。

20

【0129】

本発明のプロセスの工程 (D) において、粒子プリフォームは固結されて緻密石英ガラスになる。工程 (C) 及び (D) は、粒子プリフォームが固結されて緻密ガラスになる間に少なくともある程度のドーピングが行われるという意味で、少なくともある程度同時にを行うことができる。上述した工程 (C (A)) 及び工程 (D) は、工程 (D) の少なくとも一部において、ガラス内の酸素欠乏欠陥の少なくともある程度が酸化されて修復されるという意味で、少なくともある程度同時にを行うことができる。工程 (D) において、粒子プリフォームは、粒子が焼結されて緻密ガラスになる、1000 より高いことが望ましく、いくつかの実施形態においては 1200 より高く、いくつかの実施形態においては約 1400 より高い、高温まで加熱される。固結工程 (D) 中の昇温速度は、OH, O⁻, D, F 等のようなドーパントの一様な分布が達成されるような態様で、制御することができる。工程 (D) は、He, Ar, N₂ 等のような不活性ガスを含有する固結雰囲気内で行うことができる。固結雰囲気はさらに O₂ 及び / または D₂O 及び / または H₂O を所望のレベルで含有することができる。O₂, D₂O 及び / または H₂O はガラス内の酸素欠乏サイトを酸化して修復するためにはたらくことができる。高[OD]ガラスが望まれる場合は、固結雰囲気は H₂O 及び HD₂O を実質的に含有しない雰囲気とすることができます。固結雰囲気はさらに H₂, D₂, HD 等を含有することができる。しかし、上述したように、高温におけるそのような還元性ガスの石英ガラスとの反応はガラス内の欠陥の形成をもたらし得る。[OH] 及び / または [OD] が高いガラスは、H₂, HD 及び / または D₂ を含有する雰囲気のような、還元性雰囲気において高温で処理されると、[OH] 及び [OD] が低いガラスよりも欠陥が少なくなる傾向をもつと発明者等は考えている。

30

【0130】

本発明のこのプロセスの工程 (E) は、H₂, HD 及び / または D₂ 分子を含有する水素ドーピング雰囲気による固結ガラスへの水素ドーピング工程を含む。水素ドーピング雰囲気は、水素添加温度が、約 500 より低いような、比較的低温の場合は特に、OD が高パーセンテージでドープされたガラスに対してさえも、D₂ 及び HD を実質的に含有しない雰囲気とすることができます。いくつかの実施形態において、OD が高パーセンテージでドープされたガラスに対しては、水素ドーピング温度が 500 より高い場合に、水素ドーピング雰囲気は HD 及び H₂ を実質的に含有していない雰囲気であることが望ましい。いずれにせよ、約 500 より低温において石英ガラスに添加する場合、H₂ または D₂ を含有するガラスは、OD が高パーセンテージでドープされたガラスよりも欠陥が少くなる傾向をもつと発明者等は考えている。

40

50

H_2 の添加はガラスの [OH] 及び [OD] を認められるほどには変えないことがわかった。水素ドーピングは、有利なことには、約 600 より低温（冷添加）で行うかまたは、過程を促進するために、約 600 より高温（熱添加）で行うことができる。しかし、水素ドーピングは通常は 1000 より低温で行われる。拡散の法則により、ガラス内の同じ添加水素レベルに達するには、冷添加の方が、時間が長くかかる傾向がある。いずれにせよ、ある種の石英ガラスの作成、深UV及び真空UVリソグラフィ装置における屈折レンズ素子に用いるための、比較的含有水分が少ない（例えば、 $[OD] + [OH] < 100 \text{ ppm}$ の）石英ガラスの作成では特に、冷添加が、固結ガラスに発生する欠陥が少なくなる傾向があるから、好ましい。

【0131】

10

上述したように、同時係属の、ともに譲渡された、（2005年9月30日に出願され、現在は米国特許出願公開第 2006/0137399 A1 号として公開されている、名称を「低偏光誘起複屈折を有する合成シリカ、その作成方法及びそれを備えるリソグラフィ装置（SYNTHETIC SILICA HAVING LOW POLARIZATION-INDUCED BIREFRIGENCE, METHOD OF MAKING SAME AND LITHOGRAPHIC DEVICE COMPRISING SAME）」とし、その該当部分が本明細書に参照として含まれる）米国特許出願第 11/241075 号の明細書には、無ODドープ石英ガラスの偏光誘起複屈折は [OH] が高くなるほど悪化する傾向があることを述べている。この特許出願明細書には、偏光誘起複屈折の大きさが OH ドープ石英ガラスの [OH] にほぼ比例することも述べられている。したがって、無ODドープ合成石英ガラスについて、偏光誘起複屈折性能が許容できるためには、一般に、500 ppm より低く、いくつかの実施形態においては 160 ppm より低いことが好ましく、いくつかの別の実施形態においては 50 ppm より低い、 [OH] を有することが好ましい。しかし、全く思いがけない態様で、発明者等は、OD ドープ石英ガラス、特に実質的に無OHの石英ガラスが、 [OH] が同等の無OD ドープ石英ガラスに比較してかなり小さい偏光誘起複屈折値を有する傾向があることを見いだした。OH を実質的に含有していないいくつかのOD ドープガラス試料において、約 $200 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{パルス}^{-1}$ の 193 nm 直線偏光エキシマーレーザのパルスに 80 億 (8×10^9) パルスをかけた後であっても、偏光誘起複屈折は実質的にゼロであることが見いだされた。したがって、発明者等は、本発明のOD ドープ高純度合成石英ガラス、特に OH を実質的に欠いている OD ドープ高純度合成石英ガラスは、1000 ppm までないし 1000 ppm をこえる高 [OD] を有していても、極めて小さい偏光誘起複屈折を示すであろうと考えている。

20

【0132】

30

別の、同時係属の、ともに譲渡された、（2005年10月26日に出願され、名称を「低フルーエンス依存透過率を有する合成シリカ及びその作成方法（SYNTHETIC SILICA WITH LOW FLUENCE-DEPENDENT-TRANSMISSION AND METHOD OF MAKING SAME）」とし、その該当部分が本明細書に参照として含まれる）米国特許出願第 11/261005 号の明細書において、無OD ドープ高純度合成石英ガラスに対し、フルーエンス依存透過率 (FDT) 及び L I W F D の観点から、 [OH] 160 ppm の無OD ドープ石英ガラスについて、好ましくは、 H_2 添加が約 600 より低温で行われるべきであることが見いだされている。 [OH] 160 ppm であるような無OD ドープ石英ガラスにおいて、熱添加は FDT 及び L I W F D を悪化させ得ることが示されている。ただし、 [OH] 500 ppm である OH ドープ石英ガラスについては、熱添加が FDT 及び L I W F D 性能を冷添加よりも大きく変えることはないことも示されている。

40

【0133】

したがって、発明者等は、本発明のOD ドープ合成石英ガラス、特に、 [OD] が 1000 ppm までないしこれを上回っていても、実質的に [OH] を含有しない OD ドープ合成石英ガラスは、水素を熱添加して、許容できる偏光誘起複屈折性能を有し、 FDT 及び L I W F D 特性が悪化しない、ガラスを得ることができると考えている。したがって、高 [OD] 石英ガラス、少なくとも、実質的に無OHの石英ガラスは、 [OH] が同等の無OD ドープ石英ガラスは用いることができない用途に、使用可能であり得る。そのような高 [

50

OD]ガラスは、一般に冷添加が必要である、無ODドープ、低[OH]ガラスに比較して、熱添加が可能であるから、かなり高い効率及び速度で作成することができる。

【0134】

本発明のODドープ合成石英ガラスを作成する別の方法は、
(a)複数のODドープシリカ含有粒子を提供する工程、及び
(b)透明ガラスを得るために高温で粒子を溶融する工程、

を含む。

【0135】

このプロセスの工程(a)は、
(a1)複数のシリカ含有粒子を生成する工程、
(a2)必要に応じて、粒子を純化及び/または乾燥する工程、
(a3)必要に応じて、D含有化合物少なくとも1つ含有する雰囲気内で粒子にドーピングする工程、及び
(a4)必要に応じて、粒子内の酸素欠乏サイトを少なくともある程度修復するための酸化性雰囲気内で粒子を処理する工程、
を含み、

工程(a1), (a2), (a3)及び(a4)の内の少なくとも1つにおいて、OD成分が粒子に導入される。

【0136】

工程(a1)において、シリカ含有粒子は、ガラスを形成するために粒子プリフォームが、最終的に、溶融される代りに固結されるパーティクル-トゥ-ガラスプロセスに関連して上述したように、火炎加水分解プロセスまたはゾル-ゲルプロセスによって生成することができる。

【0137】

工程(a2)において、純化及び/乾燥は、ガラスを形成するために粒子プリフォームが、最終的に、溶融される代りに固結されるパーティクル-トゥ-ガラスプロセスに関連して上述したように、必要に応じて変更を加えて、行うことができる。高純度出発材料及びストート(及び対応する固結ガラス)を作成するため及び/または、微量金属を除去するために、例えばC₁₂またはC₁₂+COで、ストート(及びストートを固結するために用いられる装置)を純化するための装置によって、低金属不純物レベルを得ることができる。

【0138】

工程(a3)において、ドーピングは、ガラスを形成するために粒子プリフォームが、最終的に、溶融される代りに固結されるパーティクル-トゥ-ガラスプロセスに関連して上述したように、必要に応じて変更を加えて、行うことができる。

【0139】

工程(a4)において、処理は、ガラスを形成するために粒子プリフォームが、最終的に、溶融される代りに固結されるパーティクル-トゥ-ガラスプロセスに関連して上述したように、必要に応じて変更を加えて、行うことができる。

【0140】

工程(b)において、ガラスは、1500より高く、いくつかの実施形態においては約1800より高く、いくつかの実施形態においては約2000であるような、ガラスが溶解する温度に加熱される。溶融ガラスは、最終ガラスにおいて一様性の高い組成及び特性を得るために、溶融時にさらに均質化することができる。均質化が行われる場合、溶融されるガラス粒子は実質的に同じ組成を有するか、または相異なる組成を有することができる。例えば、粒子は[OH]及び[OD]が相異なる粒子の混和物とすることができます。均質化すれば、得られる最終ガラスは一様な[OH]及び/または[OD]を有する。

【0141】

同様に固結ガラスの均質化も行うことができる。すなわち、本発明の固結ODドープ合成石英ガラスまたはその混合物は、作成方法にかかわらず、ガラスが溶融し、均質化して、一様な組成及び特性を有するガラスを形成する、約1500より高く、いくつかの実

10

20

30

40

50

施形態においては約 1800 より高いような、高温に加熱することができる。

【0142】

均質化に際して、最終の、冷却された、固結ガラスは、ガラスを形成するために粒子プリフォームが、最終的に、溶融される代りに固結されるパーティクル-トゥ-ガラスプロセスに関連して上述したように、必要に応じて変更を加えて、水素分子をさらにドープすることができる。

【0143】

OH 及び / または OD を含有する、固結された、緻密石英ガラスを、緻密ガラスにおいて所望のレベルの $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比を達成するために、例えば 10 600 より高く、いくつかの実施形態においては約 800 より高く、いくつかの実施形態においては 1000 もの高さの、高温において、H₂, D₂ 及び / または HD を含有する雰囲気内で H/D 交換を行うことによって、本発明の OD ドープ石英ガラス材料を作成することが可能である。緻密ガラスは、ダイレクト-トゥ-ガラスプロセスで作成することができ、あるいは上述したストート-トゥ-ガラスプロセスまたはゾルゲルプロセスで作成することができる。（例えば、重量で約 1000 ppm の OH を含有し、OD は実質的に含有しない、米国ニューヨーク州コーニング (Corning) のコーニング社 (Corning Incorporated) で製造された、Corning HPFS (登録商標) ガラス製品コード 7980 (商標) が代表的な）無 D 含有材料から出発して無 D 含有環境における従来のダイレクト-トゥ-ガラスプロセスで作成された OH ドープガラスのような、実質的に OD を含有していない緻密ガラスに対して、約 900 のような高温で十分な時間をかけてガラスに D₂ 添加を行うことによって、 $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比が様々な OD ドープガラスを作成することができる。 $n(OD) / (n(OD) + n(OH))$ 比が 0.5 より高く、いくつかの実施形態においては約 0.8 より高く、いくつかの実施形態においては約 0.9 より高いような、[OH] が極めて低いガラスを成功裏に作成することができる。

【0144】

本発明の合成石英ガラス材料はさらに処理して、約 248 nm, 193 nm ないしさらに短波長のような、約 300 nm より短波長で動作するリソグラフィ装置のリソグラフィ照射光の光路に用いるための光学部材にすることができる。本光学部材は様々な幾何学的形状及び寸法をとることができる。本光学部材は低フルーエンス照射光路及び高フルーエンス照射光路に用いることができる。したがって、本発明の石英ガラスに基づく光学部材を作成するためのプロセスはガラス材料を作成するための本発明のプロセスと本発明のガラス材料を処理する追加の工程の組合せとすることができます。上述したように、OD ドープ合成石英ガラスは既に研究され、開示されているが、発明者等が知る限りは、約 300 nm より短波長で動作するリソグラフィ装置の照射光路の光学部材に用いることができる OD ドープ合成シリカガラスを開示している文献はなく、まして、約 193 nm のような波長において思いがけない光学性能を有する OD ドープ合成石英ガラスを開示している文献は全くない。上に論じた従来技術の文献に開示されている実施例の材料は、本発明の材料の光学性能すなわち約 300 nm より短波長のリソグラフィ用途に必要な光学性能を有していないと考えられる。

【0145】

以下の非限定的例によって本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0146】

実施例 1a

本実施例においては、同時係属の、ともに譲渡された、名称を「屈折率一様性が高い石英ガラス及びその作成方法 (HIGH REFRACTIVE INDEX HOMOGENEITY FUSED SILICA GLASS AND METHOD OF MAKING SAME)」とする、2005年6月8日に出願され、現在は米国特許出願公開第 2006/0137398 A1 号として公開されている、米国特許出願第 11/148764 号の明細書に説明されるようなストート-トゥ-ガラスプロセスを用いることと、OD ドープ石英ガラスを作成した。上記明細書の該当部分は本明細書に参照として含ま

10

20

30

40

50

れる。詳しくは、Si含有前駆化合物であるオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)の火炎加水分解によって得られた複数のストート粒子を回転しているマンドレル表面に堆積させることによってシリカストリフィームを形成した。このようにして作成したストートリフィームはOHドープストートリフィームであった。続いて、ODドープストートを得るため、リフィームをほぼ1100に設定された固結炉に入れ、2.5%の酸素を含むヘリウムに液体D₂Oを通してバーリングさせて固結炉に6時間通すことにより、同位元素純度が99.9+%のD₂OでD/H交換して、ODをドープした。次いで、炉温をほぼ1400に上げることによってD₂O含有ヘリウム雰囲気内でODドープリフィームを焼結して、固結ODドープ石英ガラスにした。固結に続いて、石英ガラスを約1100の窒素バージ均熱オーブン内に約24時間おき、25/時間より低い冷却速度で850まで冷却し、次いで室温まで冷却した(この石英ガラスは表Iの試料C, D及びFに用いた)。デューテロキシルドーピングは成功し、固結ガラスは重量で約130ppmのOD及び1ppmより少ないOHを含有していた。ガラスの径方向に沿って[OD]及び[OH]を測定し、図6に提示した。これらの試料が有するナトリウムは重量で10ppbより少なく、総アルカリ金属は合計して重量で10ppbより少なく、アルカリ土類金属は重量で10ppbより少なく、Fe, Cr及びNiは重量で1ppbより少ないことがわかった。

【0147】

実施例1b

本実施例においては、実施例1aに説明されるようなストート-トウ-ガラスプロセスを用いることで、ODドープ石英ガラスを作成した。このようにして作成したストートリフィームはOHドープストートリフィームであった。続いて、ODドープストートを得るため、リフィームをほぼ1100に設定された固結炉に入れ、2.5%の酸素を含むヘリウムに液体D₂Oを通してバーリングさせて固結炉に6時間通すことにより、同位元素純度が99.9+%のD₂OでD/H交換して、ODをドープした。次いで、炉温をほぼ1400に上げることによってD₂O含有ヘリウム雰囲気内でODドープストートリフィームを焼結して、固結ODドープ石英ガラスにした。固結に続いて、石英ガラスを1100の窒素バージ均熱オーブン内に24時間おき、25/時間より低い冷却速度で850まで冷却し、次いで室温まで冷却した(この石英ガラスは表Iに示される試料Hに用いた)。デューテロキシルドーピングは成功し、固結ガラスは重量で約70ppmのOD及び1ppmより少ないOHを含有していた。ガラスの径方向に沿って[OD]及び[OH]を測定し、図12に提示した。これらの材料の試料H及びGについて測定した仮想温度はそれぞれ1126及び1032であった。これらの試料が有するナトリウムは重量で10ppbより少なく、アルカリ金属は合計して重量で10ppbより少なく、総アルカリ金属は合計して重量で10ppbより少なく、アルカリ土類金属は重量で10ppbより少なく、Fe, Cr及びNiは重量で1ppbより少ないことがわかった。

【0148】

実施例1c

本実施例においては、実施例1aに説明されるようなストート-トウ-ガラスプロセスを用いることで、ODドープ石英ガラスを作成した。このようにして作成したストートリフィームはOHドープストートリフィームであった。このストートリフィームを1100に設定された固結炉に入れ、体積で1.6%のCl₂及び体積で0.3%のCOを含むヘリウムを流して4時間処理した。このプロセスはストートリフィームからOH及び微量金属の全てを除去するために用いた。次いで、D₂Oを入れたバーラーを通して体積で2.5%のO₂を含むヘリウムを流すことによってストートリフィームをD₂O及びO₂に1100で8時間さらした。このプロセスにより、塩素が全て除去され、前工程で還元されたシリカのいずれもが再酸化された。こうしてODドープストートリフィームを作成した。次いで、炉温をほぼ1400に上げることによりD₂O含有ヘリウム雰囲気内でストートリフィームを焼結して、固結ODドープ石英ガラスにした。固結に続いて、ODドープシリカを1100の窒素バージ均熱オーブン内に24時間おき、25/時間より低い

冷却速度で 850 まで冷却し、次いで室温まで冷却した。デューテロキシルドーピングは成功し、固結ガラスは重量で約 220 ppm の OD 及び約 8 ppm の OH を含有していた。ガラスの径方向に沿って [OD] 及び [OH] を測定し、図 17 に提示した。この OD ドープ石英ガラスの試料に、約 425 で H₂ を約 3×10^{-6} 分子 / cm³ まで後添加した。この材料について測定した仮想温度は 1085 であった。この試料の 193 nm における内部透過率は 99.66% / cm であった。この試料が有する C 1 は重量で 10 ppm より少なく、ナトリウムは重量で 10 ppb より少なく、総アルカリ金属は合計して重量で 10 ppb より少なく、総アルカリ土類元素は重量で 10 ppb より少なく、鉄、クロムまたはニッケルは重量で 1 ppb より少なかった。

【0149】

10

実施例 2

本実施例においては、同時係属の、ともに譲渡された、米国特許出願第 11/148764 号（米国特許出願公開第 2006/0137398 A1 号）の明細書に説明されるようなストー-トウ-ガラスプロセスを用いることで OD ドープ石英ガラスを作成した。詳しくは、Si 含有前駆化合物の火炎加水分解によって得られた複数のストー粒子を回転しているマンドレル表面に堆積させることによってシリカストープリフォームを形成した。このようにして作成したストープリフォームは OH ドープストープリフォームであった。続いて、実施例 1 a で説明した態様と同様な態様で、固結プロセス中にヘリウムに液体 D₂ O を通してバブリングさせて固結炉に通すことにより同位元素純度が 99.9+ % の D₂ O である程度 D/H 交換し、OD ドープした。デューテロキシルドーピングは成功し、固結ガラスは重量で約 40 ~ 50 ppm の OD 及び約 10 ppm の OH を含有していた。ガラスの径方向に沿って [OD] 及び [OH] を測定し、図 7 に提示した。径方向の場所が変われば [OD] 及び [OH] はいずれも変わるが、[OD]/[OH] 比は実質的に一定のままであることが注目される。このことはストープリフォーム内の OH 基が実質的に同じ比率で OD 基に交換されたことを示す。

20

【0150】

実施例 3

OH ドープ石英ガラス及び OD ドープ石英ガラスの全ての試料を、H₂ または D₂ の添加前に実施例 1 b で説明した態様と同様の態様でアニールし、H₂ または D₂ の添加後に測定した、それぞれの試料に対応する仮想温度を表 I に示す。実施例 1 a, 1 b 及び 1 c の OD ドープ石英ガラスの試料には、375 で H₂ または D₂ を約 4×10^{-6} 分子 / cm³ まで後添加した。同時係属の、ともに譲渡された、米国特許出願第 11/148764 号（米国特許出願公開第 2006/0137398 号）の明細書に説明されるようなストー-トウ-ガラスプロセスを用いることで作成した OD ドープ石英ガラスに、375 で H₂ または D₂ を約 4×10^{-6} 分子 / cm³ ないし 6×10^{-6} 分子 / cm³ まで添加した。FTIR の結果は、ガラス内の [OH] 及び [OD] のレベルが H₂ または D₂ 添加プロセスでは変化しないことを示した。繰返しレートが 4 kHz、フルーエンスが 200 μJ · cm⁻² · パルス⁻¹、パルス長が 25 ns の直線偏光 193 nm ArF エキシマーレーザで数 100 万パルスにわたりガラスを露光した。次いで、露光試料の特性を、偏光誘起複屈折、規格化偏光誘起複屈折 (PIB(N))、193 nm で測定した規格化 LIWFD (L193) 及び 633 nm で測定した規格化 LIWFD (L633) 並びに規格化誘起吸収 (IA(N)) について決定した。それぞれ、図 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 及び 16 にデータを提示してある。試料 A, B, C, D, E, F, G, H, J, K 及び L が含有するナトリウムは重量で 10 ppb より少なく、アルカリ金属は合計して重量で 10 ppb より少なく、アルカリ土類元素は合計して重量で 10 ppb より少なく、Fe, Cr または Ni は重量で 1 ppb より少ないことがわかった。試料 A, B, C, D, F 及び H の 193 nm における内部透過率は約 99.78% / cm であった。試料 E, G, H, K 及び L の内部透過率は約 99.74% / cm であることがわかった。また、試料 J の 193 nm における内部透過率は約 99.70% / cm であることがわかった。試料 A, B, C, D, E, F, G, H, J, K 及び L は下の表 I に挙げられる組成を有

30

40

50

する。

【表1】

試料	[OH] (ppm)	[OD] (ppm)	[H ₂] (×10 ¹⁷ 分子/cm ³)	[D ₂] (×10 ¹⁷ 分子/cm ³)	T _f (°C)	フルーエンス (mJ·cm ⁻² ·パルス ⁻¹)
A	105	ND	0.4	ND	1056	0.2
B	105	ND	ND	0.4	1056	0.2
C	ND	130	0.4	ND	1109	0.2
D	ND	130	ND	0.4	1109	0.2
E	60	ND	0.6	ND	1066	0.2
F	ND	130	0.4	ND	1109	0.6
G	ND	70	0.8	ND	1032	0.6
H	ND	69	0.7	ND	1126	0.6
J	57	ND	0.7	ND	1029	0.6
K	56	ND	0.7	ND	1101	0.6
L	60	ND	0.6	ND	1066	0.2

ND: 無検出

10

【0151】

図8及び13において、横軸はN(P)·Fを表し、ここでN(P)は100万を単位とするパルス数であり、FはmJ·cm⁻²·パルス⁻¹を単位とする直線偏光193nmエキシマーレーザパルスのフルーエンスである。これらの図は、全く驚くべき様で、ODドープ試料(試料C,D,F,G及びH)が様々なN(P)·Fにおいてかなり小さなバルク偏光誘起複屈折測定値(PIB(M))を実際に示すことを明らかに示している。図9及び14に与えられる規格化偏光誘起複屈折値は、ODドープガラス試料の偏光誘起複屈折の大きさは同等のレベルでOHがドープされているガラスよりもかなり小さいという結論をさらに強固にしている。これらの図のデータは、偏光誘起複屈折に関してODドープ石英ガラスがOHドープ石英ガラスより優れた性能を有することを明らかに示している。さらに驚くべきことには、80億(8×10⁹)パルスにわたって測定した試料CのPIB(M)及びPIB(N)のデータは、約20億(2×10⁹)及び50億(2~5×10⁹)のパルスにわたって、OHドープ試料A及びBの偏光誘起複屈折がかなり大きくなるのとは対照的に、偏光誘起複屈折が実質的に変化していないことを示す。

20

【0152】

図10,11および15の試料A,B,C,D及びEの規格化LIFDデータは、思いがけなくも、ODドープ/無OH石英ガラスのLIFD性能がOD及びOHの濃度が同等である場合のOHドープガラスより優れていることを示す。さらに、ODの濃度は等価であるが仮想温度(T_f)が低い方の石英ガラス試料ではLIFDが小さくなる(すなわち、LIFDに関してより優れた性能を有する)こともわかった。

30

【0153】

上で簡単に述べたように、図16に示される規格化誘起吸収(IA(N))データは、193nmにおける直線偏光光の露光量が同じ場合に、本発明のODドープ石英ガラスは本発明のODドープガラスの[OD]と同等の[OH]を有するOHドープガラスよりかなり低いレベルの誘起吸収を示すことを明らかに示している。これは全く思いがけないことがあった。

40

【0154】

実施例4

本実施例においては、OHドープ石英ガラスをD/H交換することでODドープ石英ガラスを作成した。OHドープ石英ガラスには、米国特許第6698248B2号の明細書

50

に説明されているようなダイレクト-トゥ-ガラスプロセスを用いることで作成されたコーニング社ガラス製品コード7980を用いた。試験したガラスが含有するOHはほぼ1000 ppmであり、ナトリウムは10 ppmより少なく、総アルカリは10 ppmより少なく、総アルカリ土類元素は10 ppmより少なく、鉄、クロムまたはニッケルは1 ppmより少なかった。D/H交換は、10 mm × 25 mm × 200 mmの試料を清浄な石英マッフルに入れて、試料を99.9+%のD₂Oにバブリングさせて通した5.4%のD₂を含むN₂内で30日間900℃に加熱することで達成し、重量でほぼ1000 ppmのOD及び重量で20 ppmより少ないOHを含有し、さらなる金属汚染物はない、ODドープ石英ガラスを得た。

【0155】

10

本実施例は、OHドープ石英ガラスのD/H交換によって本発明のODドープ石英ガラスを作成できることを示す。

【0156】

本発明の範囲及び精神を逸脱することなく様々な改変及び変更が本発明になされ得ることが当業者には明らかであろう。したがって、本発明の改変及び変形が添付される特許請求項及びそれらの等価物の範囲に入れば、本発明はそれらの改変及び変形を包含するとされる。

【図面の簡単な説明】

【0157】

20

【図1】OH及び/またはOD成分を含有する石英ガラスにおける偏光誘起複屈折を少なくともある程度説明する、提案される機構の略図である

【図2】OH及び/またはOD成分を含有する石英ガラスにおける偏光誘起複屈折及びn(OD)/(n(OD)+n(OH))比が異なるガラス間の偏光誘起複屈折のレベルに関する差を少なくともある程度説明する、提案される機構の略図である

【図3】OH及び/またはOD成分を含有する石英ガラスにおける偏光誘起複屈折及び光誘起波面歪曲(LIWFD)並びにn(OD)/(n(OD)+n(OH))比が異なるガラス間の偏光誘起複屈折及びLIWFDのレベルに関する差を少なくともある程度説明する、提案される機構の略図である

【図4】OH及び/またはOD成分を含有する石英ガラスにおける誘起吸収(IA)及びn(OD)/(n(OD)+n(OH))比が異なるガラス間の誘起吸収のレベルに関する差を少なくともある程度説明する、提案される機構の略図である

30

【図5】OH及び/またはOD成分を含有する石英ガラスにおける誘起吸収及び誘起吸収低減におけるドープされた水素分子(H₂, D₂及び/またはHD)の効果を少なくともある程度説明する、提案される機構の略図である

【図6】本発明のODドープ石英ガラスを作成するための本発明のプロセスの一実施形態にしたがって作成された固結石英ガラス試料のOH濃度([OH])プロファイル及びOD濃度([OD])プロファイルを示すグラフである

【図7】本発明のODドープ石英ガラスを作成するための本発明のプロセスの一実施形態にしたがって作成された固結ODドープ石英ガラスの[OH]プロファイル及び[OD]プロファイルを示すグラフである

40

【図8】N(P)・Fの関数としての、様々なレベルのH₂分子またはD₂分子を有する、一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び一連のOHドープ石英ガラス試料の、633 nmで測定した、偏光誘起複屈折を示すグラフであり、ここで、Fはフルーエンスであり、N(P)は波長が約193 nmのパルスレーザビームのパルス数であって、ガラス試料はフルーエンスが約200 μJ・cm⁻²・パルス⁻¹でパルス長がほぼ25 nsのパルスに約4 kHzのパルス繰返し数で露光された

【図9】波長が約193 nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、図8と同じ試料の規格化偏光誘起複屈折を示すグラフであり、ガラス試料はフルーエンスが約200 μJ・cm⁻²・パルス⁻¹でパルス長がほぼ25 nsのパルスに約4 kHzのパルス繰返し数で露光された

50

【図10】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、上の図8に提示した試料と同じ一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び同じ一連のOHドープ石英ガラス試料の、633nmで測定した、規格化LIDを示すグラフであり、ガラス試料はフルーエンスが約 $200\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ25nsパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図11】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、上の図8に提示した試料と同じ一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び同じ一連のOHドープ石英ガラス試料の、193nmで測定した、規格化LIDを示すグラフであり、ガラス試料はフルーエンスが約 $200\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ25nsパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図12】本発明のODドープ石英ガラスを作成するための本発明のプロセスの一実施形態にしたがって作成された固結石英ガラス試料のOH濃度([OH])プロファイル及びOD濃度([OD])プロファイルである

【図13】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、様々なレベルのH₂分子を有する、一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び一連のOHドープ石英ガラス試料の、633nmで測定した、偏光誘起複屈折を示すグラフであって、ガラス試料G, H, J及びKはフルーエンスが $600\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ21nsのパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光され、ガラス試料F及びLはフルーエンスが $200\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ25nsパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図14】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、様々なレベルのH₂分子を有する、一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び一連のOHドープ石英ガラス試料の、規格化偏光誘起複屈折を示すグラフであって、ガラス試料G, H, J及びKはフルーエンスが $600\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ21nsのパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光され、ガラス試料F及びLはフルーエンスが $200\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ25nsパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図15】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、上の図14に提示した試料と同じ一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び同じ一連のOHドープ石英ガラス試料G, H, J及びKの、633nmで測定した、規格化LIDを示すグラフであり、ガラス試料はフルーエンスが $600\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ21nsのパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図16】波長が約193nmのパルスレーザビームのパルス数の関数としての、上の図14に提示した試料と同じ一連の本発明のODドープ石英ガラス試料及び同じ一連のOHドープ石英ガラス試料G, H, J及びKの、193nmで測定した、規格化誘起吸収、すなわち規格化IAを示すグラフであり、ガラス試料はフルーエンスが $600\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{パルス}^{-1}$ でパルス長がほぼ21nsのパルスに約4kHzのパルス繰返し数で露光された

【図17】本発明のODドープ石英ガラスを作成するための本発明のプロセスの一実施形態にしたがって作成された固結石英ガラス試料のOH濃度([OH])プロファイル及びOD濃度([OD])プロファイルを示すグラフである

10

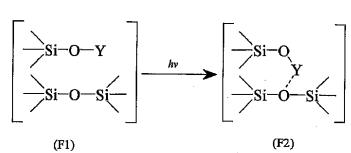
20

30

40

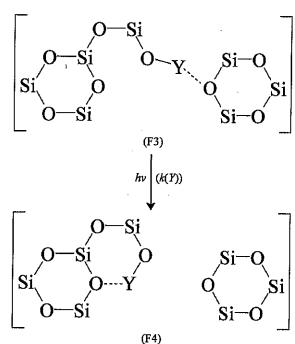
【図1】

FIG. 1



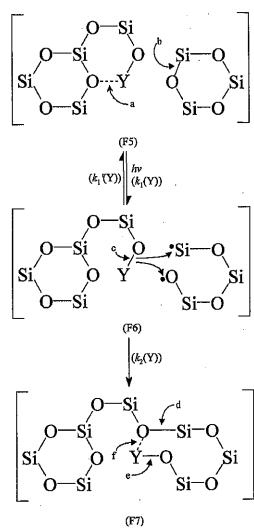
【図2】

FIG. 2



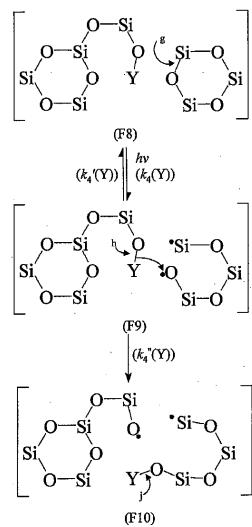
【図3】

FIG. 3



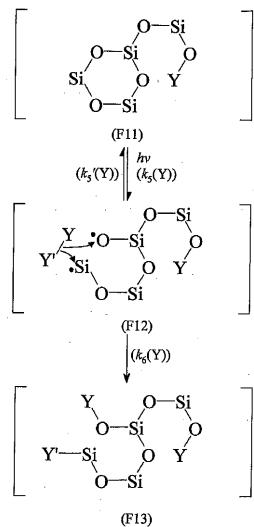
【図4】

FIG. 4

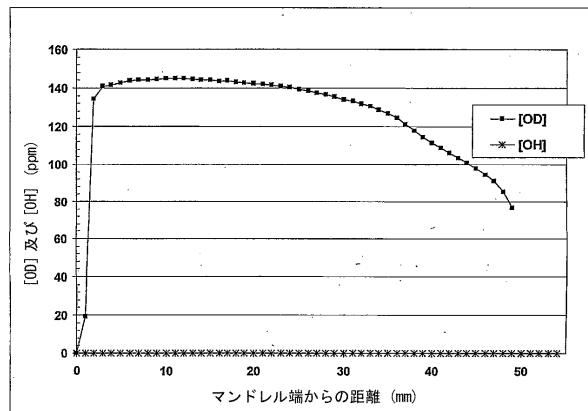


【図5】

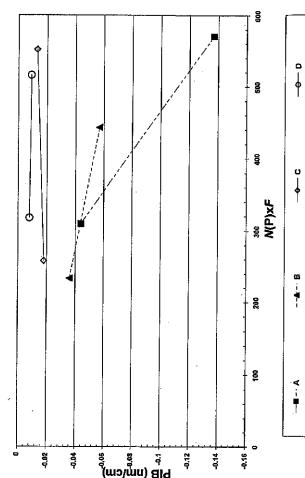
FIG. 5



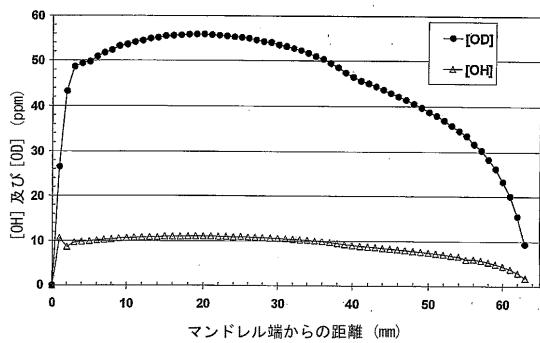
【図6】



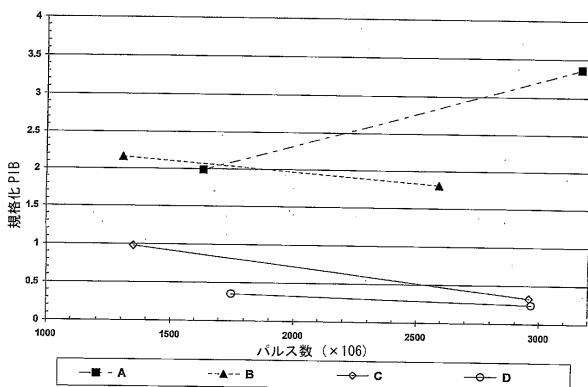
【図8】



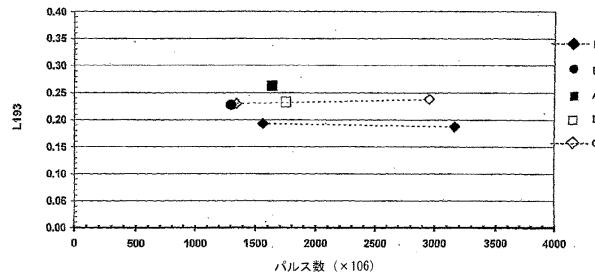
【図7】



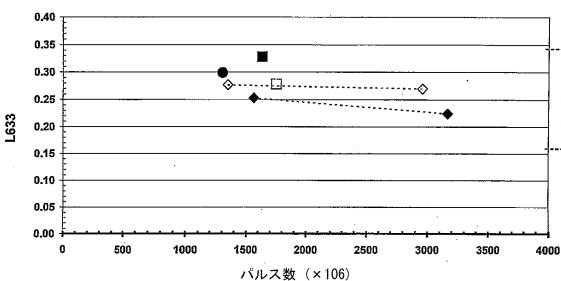
【図9】



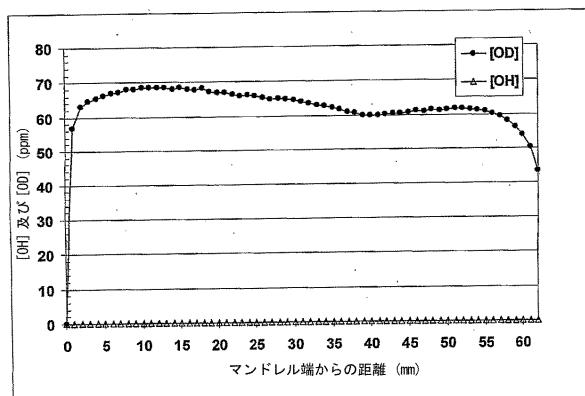
【図11】



【図10】



【図12】



【図13】

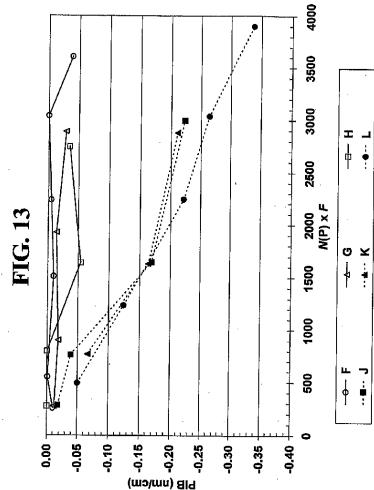
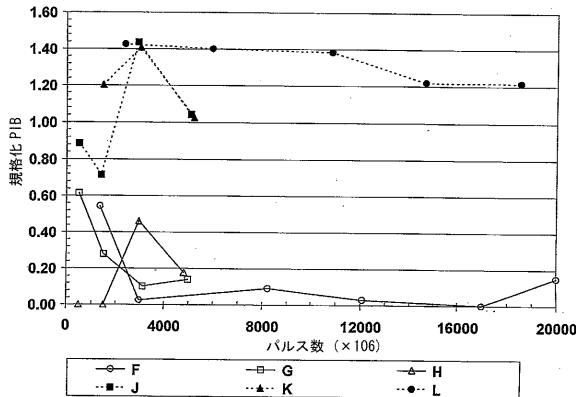
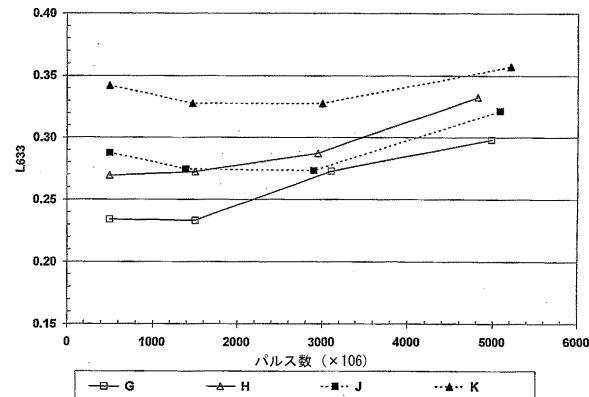


FIG.13

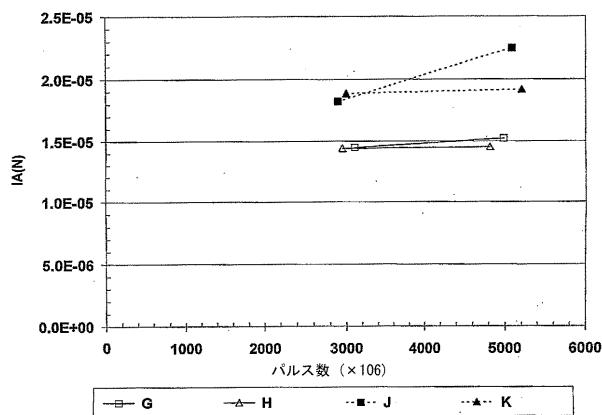
【図14】



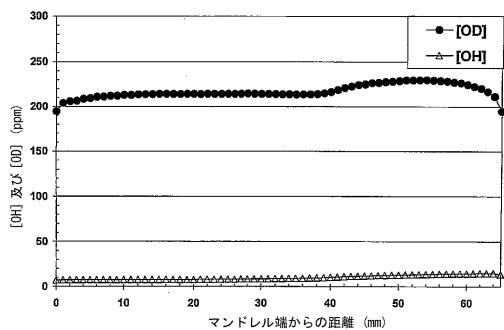
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11/583,619

(32)優先日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 フィアッコ, リチャード エム

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング イースト フォース ストリート
83

(72)発明者 ノイキルヒ, ウルリヒ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870ペインテッド ポスト イースト チャットフィ
ールド プレイス 9

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 國際公開第2005/082800 (WO, A1)

特開平10-218627 (JP, A)

特表2008-526672 (JP, A)

特表2000-506117 (JP, A)

特表平07-507034 (JP, A)

特開昭60-090845 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/06

C03B 20/00

G03F 1/60

H01L 21/027