



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818946.9

[43] 公开日 2004年12月29日

[11] 公开号 CN 1558875A

[22] 申请日 2002.9.13 [21] 申请号 02818946.9

[30] 优先权

[32] 2001.9.27 [33] US [31] 60/325,950

[86] 国际申请 PCT/US2002/029116 2002.9.13

[87] 国际公布 WO2003/027035 英 2003.4.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.26

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J·J·多梅 M·R·赫斯林

J·L·拉迪松 M·W·林德

J·E·马克森 J·莫尔

R·S·小帕夫利克

D·R·森波林斯基

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

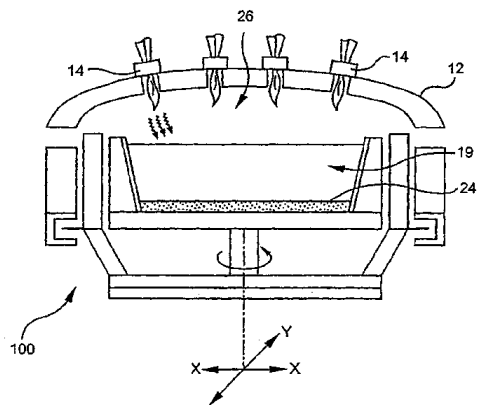
代理人 顾敏

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

[54] 发明名称 内透射率高并且双折射低的熔凝硅石

[57] 摘要

本发明披露了内透射率高并且双折射低的熔凝硅石元件。也披露了制造这种熔凝硅石元件的方法。按本发明,所提供的熔凝硅石元件在193nm处的内透射率为等于或大于99.65%/cm,沿使用轴的绝对最大双折射为小于或等于0.75nm/cm。



1. 一种熔凝硅石玻璃元件，它对波长为 190—300nm 范围的紫外辐射造成的光学损害有抵抗性，它在波长为 193nm 处的内透射率为大于或等于 99.65 %/cm 并且沿使用轴的绝对最大双折射为小于或等于 0.75nm/cm。
2. 如权利要求 1 所述的熔凝硅石玻璃元件，其中所述熔凝硅石元件沿使用轴的折射指数均匀性为小于或等于 1ppm。
3. 如权利要求 2 所述的熔凝硅石元件，其中在用 193nm 激光器以 1.0mJ/cm²/脉冲发射 1×10^{10} 次对元件进行辐照后，所述熔凝硅石元件的透射率变化值小于 0.005/cm。
4. 如权利要求 1 所述的熔凝硅石玻璃元件，其中所述熔凝硅石元件的氢分子含量为小于或等于 3×10^{17} 分子/cm³。
5. 如权利要求 1 所述的熔凝硅石元件，其中所述元件用作光刻系统中的透镜。
6. 一种熔凝硅石玻璃元件，它对波长为 190—300nm 范围的紫外辐射造成的光学损害有抵抗性，它在波长为 193nm 处的内透射率为大于或等于 99.75 %/cm 并且沿使用轴的绝对最大双折射为小于或等于 0.5nm/cm。
7. 如权利要求 6 所述的熔凝硅石玻璃元件，其中所述熔凝硅石元件沿使用轴的折射指数均匀性为小于或等于 1ppm。
8. 如权利要求 7 所述的熔凝硅石元件，其中在用 193nm 激光器以 1.0mJ/cm²/脉冲发射 1×10^{10} 次对元件进行辐照后，所述熔凝硅石元件的透射率变化值小于 0.005/cm。
9. 如权利要求 6 所述的熔凝硅石玻璃元件，其中所述熔凝硅石元件的氢分子含量为小于或等于 2×10^{17} 分子/cm³。
10. 如权利要求 6 所述的熔凝硅石元件，其中所述元件用作光刻系统中的透镜。

内透射率高并且双折射低的熔凝硅石

5 相关申请的相互参考

本申请要求在 2001 年 9 月 27 日申请的题为“内透射率高并且双折射低的熔凝硅石”的美国序列号为 60/325,950 的美国临时申请的利益。

发明的领域

10 本发明涉及熔凝硅石光学元件以及制造具有改进性能（包括但不限于内透射率高并且双折射低）的光学元件的方法。

发明的背景

正如商业上所实践的，熔凝硅石光学元件如透镜、棱镜、光掩模和窗一般是从在大的生产炉中制得的整块熔凝硅石制造的。总的来看，含硅的气体分子在火焰中发生反应，形成硅石烟灰颗粒（silica soot particles）。该烟灰颗粒沉积在旋转或振动物体的热表面上，在其上它们固结成玻璃状的固态。在已有技术中，这种玻璃制造法就称为“气相水解/氧化法”，或者简单称为“火焰水解法”。通过沉积熔凝硅石颗粒形成的整块熔凝硅石体通常称为“刚玉”，对在此所用的这个术语“刚玉”应理解为包括由火焰水解法形成的任何含二氧化硅的物体。

20 直径通常约为 5 英尺（1.5 米）且厚度通常约为 5—10 英寸（13—25 厘米）的刚玉常规上可以在大的生产炉中制造。从这种刚玉上切下多个坯料用来制造上述各种光学元件。从这种坯料制造的透镜元件的主光轴通常也与在炉中旋转的刚玉轴相平行。为了引用方便，这个方向称为“轴 1”或“使用轴”。

当激光器的能量和脉冲速率提高时，在使用时与这种激光器相连的诸如透镜、棱镜、光掩模和窗之类的光学元件将暴露在大量的激光辐射下。熔凝硅石元件已广泛地用作这种激光基光学系统中光学元件的制造材料，这是因为它们具有优异的光学性能，并且能抵抗激光引起的损害。

30 激光技术的发展业已进入到短波、高能的紫外光谱区，其效果是提高了激光器产生的光的频率（波长缩短）。其中特别感兴趣的是在 UV 和远 UV（DUV）

波长范围内操作的短波准分子激光器。准分子激光器系统在微平版印刷术应用中是很普遍的，变短的波长能提高集成电路和微芯片制造中的线密度，线密度提高又能制得特征尺寸减小的电路。较短波长（较高频率）的直接物理结果是光束中光子的能量较高，这是由于各光子的能量较高所致。在这种准分子激光器系统中，熔融硅石光学器件因长时间地暴露在高能光子辐照下，会使光学元件的光学性能变差。

已知激光引起的性能变差对熔融硅石光学元件性能所产生的不利影响在于减少透光量、改变折射指数、改变密度以及增加玻璃的吸收量。许多年来，提出过许多方法来改进熔融硅石玻璃的抗光学损害性。通常已知的是，经过诸如火焰水解法、CVD-烟灰再熔法、等离子 CVD 法、石英晶体粉末的电熔化法和其它方法等制得的高纯度熔融硅石容易受到不同程度的激光损害。

安装在远紫外（DUV）微平版印刷扫描器和分挡器曝光系统中由熔融硅石制成的光学元件必须能在微处理机和晶体管中印刷出具有亚微米尺寸特征的电路。已有技术的光学元件要求高的透射性、均匀的折射指数性能和低的双折射值，使扫描器和分挡器能印刷出前沿特征的尺寸。透射、折射指数均匀性和双折射是用来表征透镜材料光学性能的三个独特的指标，并且是 DUV 技术发展中始终需要改进的两个性能。

欧洲专利申请 EP1067092 披露了一种内透射率至少为 99.6%/cm 并且双折射高达 1nm/cm 的石英玻璃元件。尽管欧洲专利申请 EP1067092 中所述的石英玻璃元件具有高的内透射率，但仍希望提供这样一种熔融硅石光学元件，它具有大于或等于 99.65%/cm 的较高的绝对最小内透射率和小于或等于 0.75nm/cm 的绝对最大双折射。本申请的受让人制造并出售了商标为 HPFS® Corning code 7980 的高纯度熔融硅石，其最小内透射率为 99.5%/cm，双折射小于或等于 0.5nm/cm。

上述讨论表明，仍然需要改进的熔融硅石玻璃和提高其对长时间暴露在紫外激光器辐射下光学损害的抵抗性，尤其是对长时间暴露在由 193 和 248nm 准分子激光器引起的 UV 辐射下引起的光学损害的抵抗性的方法。特别有利的是制造这样的熔融硅石玻璃，它具有大于或等于 99.65%/cm，较好大于或等于 99.75%/cm 的改进的最小内透射率，和小于或等于 0.75nm/cm，较好小于或等于 0.5nm/cm 的低的绝对最大双折射，并且在制造刚玉后不需要对熔融硅石进行进一步的处理。而且，也希望高产率地制造这种玻璃。

发明的概述

本发明涉及对波长为 190—300nm 范围的紫外辐射造成的光学损害具有高抵抗性的熔凝硅石光学元件。按一个方面，本发明的熔凝硅石元件在波长为 5 193nm 处的内透射率为大于或等于 99.65%/cm 并且沿使用轴的绝对最大双折射为小于或等于 0.75nm/cm。按本发明的这个方面，熔凝硅石的氢分子含量较好为小于或等于 3×10^{17} 分子/cm³。

按本发明的另一个方面，提供在波长为 193nm 处的内透射率为大于或等于 99.75%/cm 并且沿使用轴的绝对最大双折射为小于或等于 0.5nm/cm 的熔 10 凝硅石元件。按这个方面，熔凝硅石元件的氢分子含量较好为小于或等于 2×10^{17} 分子/cm³。

按本发明的一个方面，熔凝硅石玻璃元件沿使用轴的折射指数均匀性为小于或等于 1ppm。在本发明的另一个方面，在用 193nm 激光器在 2000Hz 和 1.0mJ/cm²/脉冲下发射 1×10^{10} 次对熔凝硅石元件进行辐照后，该元件的透射 15 率变化值小于 0.005/cm（基线 10 个标度）。本发明的熔凝硅石元件适合用作光刻系统中的透镜。

本发明的熔凝硅石元件能在用于光刻设备的透镜系统中制造具有较低吸收量的透镜系统。吸收量较低会减小透镜的加热效应，该效应会影响光刻系统的成象性能，减小光刻系统的对比度和生产量。本发明的熔凝硅石元件具 20 有较低的双折射，这样它就使光学象差降至最小并改进光刻系统的成象性能。

本发明的另外一些优点将在下面的详细描述中体现出来。应明白的是，上面的总体描述和下面的详细描述是例举性的，它们只用来为所要求的本发明作进一步解释。

25 附图的简要说明

图 1 是对于按本发明制造的熔凝硅石，引起的吸收量与脉冲数之间关系的图；和

图 2 是按本发明方法制造熔凝硅石玻璃的通用类型的炉子的示意图。

30 详细描述

按本发明，提供这样的熔凝硅石光学元件，它具有改进的透射性、改进

的均匀性和低的沿使用轴的绝对最大双折射。从熔凝硅石刚玉上切下熔凝硅石光学元件，其制造方法如下所述。

可以采用熔凝硅石刚玉法来制造熔凝硅石光学元件。在一种典型的熔凝硅石刚玉法中，使用过程气体如氮气作为载气，并引入氮气旁流，防止蒸气流饱和。蒸气反应物通过分配装置进入反应部位，在其中有多个燃烧器紧靠在炉顶上。反应物与燃料/氧气混合物在燃烧器处混合，发生燃烧，在高于 1700 °C 的温度被氧化。高纯度的金属氧化物烟灰和所得的热量向下通过难熔的炉顶，在该处烟灰立刻沉积并固结成在热饵 (hot bait) 上的玻璃块。

在本发明一个特别有用的实施方案中，对激光损害抵抗性高的光学元件经下述方法制得：

a) 形成一种气流，该气流包含蒸气形式的能通过热分解以氧化或火焰水解生成硅石的含硅化合物；

b) 让气流进入燃烧器的火焰中，形成熔凝硅石的非晶形颗粒；

c) 让非晶形颗粒沉积在一载体上；和

d) 让非晶形颗粒的沉积物固结成透明的玻璃体。

若希望低 OH 含量的熔凝硅石坯料，则使非晶形颗粒在含氯的气氛中固结，以除去水分并纯化玻璃。在一种方法中，在含 He/HCl 的气氛中使非晶形颗粒的沉积物固结，形成 OH 含量小于 10ppm 的透明玻璃体。

用于制造玻璃坯料的适用含硅化合物较好包括任何不含卤化物的环硅氧烷化合物，例如聚甲基硅氧烷如六甲基二硅氧烷、聚甲基环硅氧烷和它们的混合物。特别适用的聚甲基环硅氧烷的例子包括八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、六甲基环三硅氧烷和它们的混合物。

在本发明一个特别有用的方法中，不含卤化物的环硅氧烷化合物例如是由下述化学式表示的八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)： $-\text{[SiO(CH}_3)_2\text{]}_4-$ ，将其用作熔凝硅石刚玉法的原料或者用于诸如制造光学波导用途所用的高纯熔凝硅石的蒸气沉积法中的原料。

正如商业上所实践的，直径约为 5 英尺 (1.5 米) 且厚度约为 5—10 英寸 (13—25 厘米) 的刚玉可以使用图 2 所示类型的炉子制造。简单地说，炉子 100 包括炉顶 12，该炉顶上装有多燃烧器 14，所述燃烧器产生硅石烟灰，收集所述烟灰形成刚玉 19，如上所述，该刚玉的直径一般约为 5 英尺。这种炉子的结构和操作方法的进一步细节可以参见普通转让的美国专利 No.

5, 951, 730, 其全部内容参考结合于此。对用于制造熔凝硅石刚玉的燃烧器结构的详细情况可以参见普通转让的 PCT 专利公布 No. WO 00/17115。

申请人惊奇地发现, 通过调节刚玉制造炉中燃烧器的流量, 使得由 Raman 光谱测量成品刚玉的氢浓度降至小于 3.0×10^{17} 分子/cm³ 时, 就可以获得透射性比常规刚玉高的坯料。按常规的方法, 通常保持燃烧器中的流量, 使得刚玉的氢浓度高达 5×10^{17} 分子/cm³。按本发明的另一个方面, 申请人发现, 进一步降低标准刚玉制造炉中锆石耐火材料所含的金属杂质, 由这种刚玉制成的熔凝硅石元件的内透射率可以得到提高。普通转让的美国专利 No. 6, 174, 509 (其全部内容参考结合于此) 描述了一种从锆石耐火材料砖中去除金属杂质达到其含量低于 300 份/百万份 (ppm) 的方法。申请人发现, 使用美国专利 No. 6, 174, 509 中所述的方法较长时间地煅烧刚玉炉所用的耐火材料来降低耐火材料的杂质, 可以使熔凝硅石的内透射率得到提高。较好是将耐火材料的杂质降至钠少于 2ppm, 钾少于 2ppm, 铁少于 5ppm。每次处理的时间和条件将视到货耐火材料的杂质含量而异, 可以通过实验来确定。

按下述方法来测量内透射率、均匀性和双折射。在未暴露的熔凝硅石中, 在光学抛光的样品上使用合适的 UV 分光光度计 (例如 Hitachi U4001) 来测定内透射率。内透射率 (Ti) 是这样确定的, 将测得的通过样品的透射除以经表面反射法测得的这种样品的理论透射, 然后归一化到 10mm 光程长度。本发明制得的熔凝硅石元件所显示的内透射率超过 99.65%/cm 和 99.75%/cm。

使用带有 HeNe 激光器的商购相测量干涉仪, 在波长为 632.8nm 条件下测量均匀性, 它是因折射指数的不均匀性引起的, 用波阵面的畸变来表示。对透镜坯料加以热稳定化。对表面进行抛光或者使用指数匹配的油使其变成透明。在干涉仪谐振内所有光学器件的表面形状以及样品折射指数的差异都会导致干涉仪测得的总的波阵面畸变。采用本领域技术人员已知的技术来校正由于表面引起的系统误差, 并算出折射指数的不均匀性。结果是该部件的折射指数相对差异的一张图。在光学用途中, 这种差异通常可以用 Zernike 多项式来表示。按本发明制得的熔凝硅石元件应具有沿使用轴的均匀性值, 其范围是: 在 Zernikes 活塞 (piston) 和 x-y 倾斜度除去的条件下为小于 1.0ppm; 在 Zernikes 活塞、x-y 倾斜度和能量 (power) 除去的条件下为小于 0.9ppm; 在 Zernikes 活塞、x-y 倾斜度、能量和散光 (astigmatism) 除去的条件下为小于 0.7ppm。

可以在经使用者选择的样品位置上使用 HINDS EXICOR™ 双折射测量系统或已有技术中已知的能用来测量双折射的类似系统测量双折射，灵敏度应高于 0.02nm。使用用于调制 HeNe 激光束偏振状态的光弹性调制器，该系统能同时测定样品中双折射的大小和方向。在调制的激光束通过样品后，两个探测通道分析样品引起的偏振状态变化。然后，HINDS EXICOR™ 软件计算并分析测量数据。本发明制得的熔凝硅石元件沿使用轴的绝对最大双折射应小于 0.5nm/cm，绝对平均双折射应小于 0.25nm/cm。

可以采用基于材料性能、速率常数以及曝光脉冲的能流和数目等有效寿命模型来预测本发明制得的熔凝硅石元件的性能。可以使用样品的相关材料性能、工艺参数和试验曝光来验证材料的实际性能。图 1 是对于用 193nm 激光器辐照的熔凝硅石，引起的吸收与脉冲数之间关系的代表性的图。图 1 中的线代表按模型绘制的数据，图 1 中的数据点则代表按下述实施例 1 制得的熔凝硅石的测量数据。

透射率损失 (Δk (基线 10)) 定义为在用 193 准分子激光曝光前后的透射率变化。本发明制得的熔凝硅石，以 1.0mJ/cm²/脉冲经 10¹⁰ 次脉冲 (如图 1 所示) 辐照后的 Δk 应小于或等于 0.005/cm，而按寿命模型，以 0.1mJ/cm²/脉冲经 10¹¹ 次脉冲辐照后的 Δk 为小于 0.0006/cm，以 1.0mJ/cm²/脉冲经 10¹¹ 次脉冲辐照后的 Δk 为小于 0.0050/cm。测量透射率损失的模型方法描述于 Araujo, R. J, Borrelli, N. F. 和 Smith, C. 著的发表在 SPIE 学报第 3424 卷无机光学材料 1998, 第 1-9 页上的题为“硅石中的诱发吸收 (初步模型)”的文章中。

在不想以任何方式限制本发明的情况下，将用下述一些实施例对本发明作更完整的描述。

25 实施例

实施例 1

采用标准方法制造透射性高、双折射低的熔凝硅石

在图 2 所示的炉中制造熔凝硅石刚玉。对这种炉子的结构和操作方式的进一步细节可以参见普通转让的美国专利 No. 5, 951, 730。保持燃烧器的流量，使得刚玉的氢含量为小于 3×10^{17} 分子/cm³。关于用来制造熔凝硅石刚玉的燃烧器结构的详细情况可以参见普通转让的 PCT 专利公布 No. WO 00/17115。申

请人业已发现，将制造炉所用的难熔材料煅烧一段足够长的时间，可以使钠、钾和铁杂质的含量分别降至小于 2ppm、2ppm 和 5ppm，这样就可以获得透射性有很大改进的熔凝硅石。表 I 列出了按此方法制得的熔凝硅石的最小透射率、最大双折射和均匀性的测量数据。在 Zernikes 活塞和 x-y 倾斜度除去的情况下测量了均匀性数据。均匀性和最大绝对双折射的测量是沿使用轴进行的。

表 I

	透射率 (%/cm)	均匀性 (ppm)	双折射 (nm/cm)
样品 1	99.70	0.59	0.18
样品 2	99.70	0.57	0.18
样品 3	99.69	0.64	0.24
样品 4	99.69	0.40	0.30
样品 5	99.68	0.39	0.26
样品 6	99.70	0.57	0.10
样品 7	99.69	0.43	0.15
样品 8	99.69	0.52	0.17
样品 9	99.68	0.32	0.20

实施例 2

10 使用改进的炉制造透射性高、双折射低的熔凝硅石

使用改进的炉按本发明制造熔凝硅石。对此炉及其操作方式的更详细情况可以参见以 Marley, Sproul 和 Sempolinski 作为发明人提出并且普通转让给本发明受让人的题为“用于制造熔凝硅石的改进的方法和炉子”的未审定申请，该申请的全部内容参考结合于此。在径向距离刚玉中心 7、9、14、21、
15 23 和 25 英寸的位置上测量透射，在每种情况下，内透射率均超过 99.74%/cm。基于这些测量数据，可以预计此方法可以以制造规模制得最小内透射率超过 99.75%/cm 的熔凝硅石。每个样品的最小值列于表 II 中。初步的测量和实验表明，这些样品沿使用轴的双折射预计为小于 0.5nm/cm。

表 II

	透射率 (%/cm)
样品 10	99.75
样品 11	99.76
样品 12	99.74

采用标准制造法制得的熔凝硅石的透射率一般高达 99.6%/cm。考虑到熔凝硅石的理论最大透射率为 99.85%/cm 这个事实，按此实施例采用改进的炉所达到的内透射率显示出优于标准法的显著改进。初步的观察和实验表明，

5 这些样品沿使用轴的双折射可望小于 0.5nm/cm。

对本领域的技术人员来说显而易见的是，在不偏离本发明精神和范围的情况下，可以对本发明作出各种改进和变换。因此，本发明意在覆盖此发明的所有改进和变换，只要它们是在所附权利要求书和其等同内容的范围内。

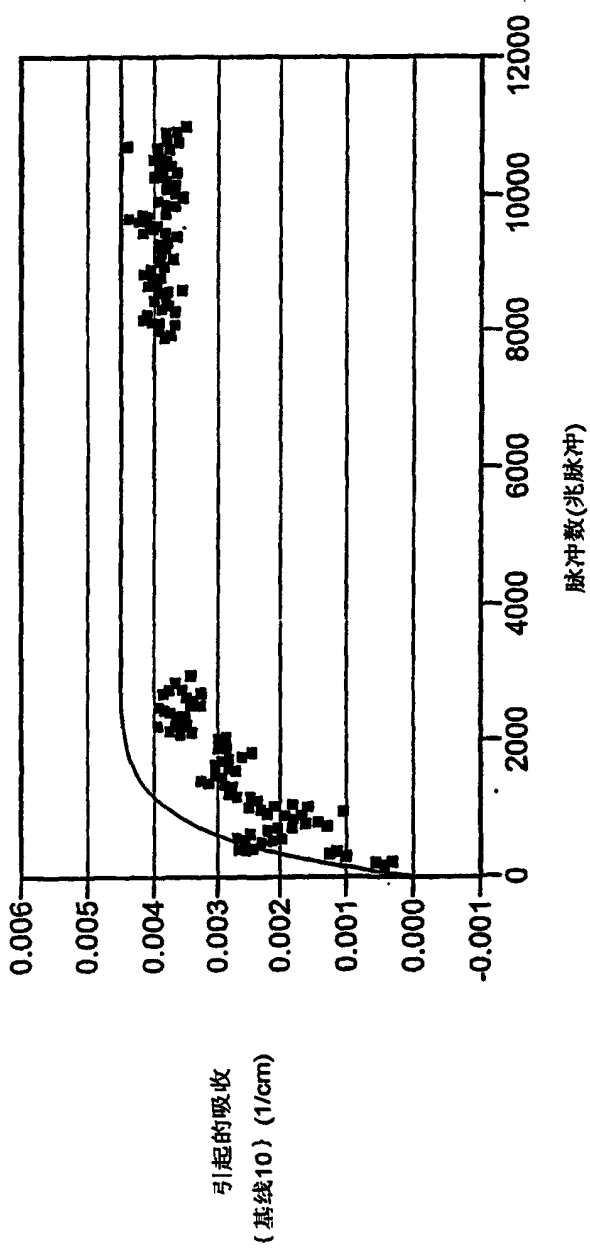


图 1

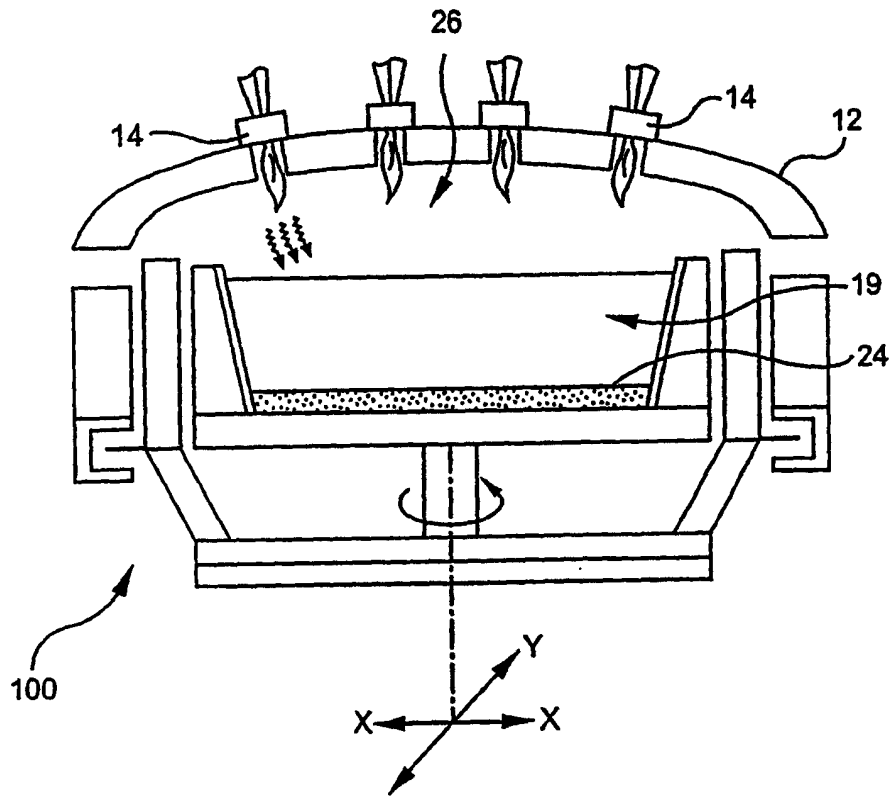


图 2