

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3671732号

(P3671732)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 3 B 20/00
 C O 3 B 8/04
 C O 3 C 3/06
 // G O 3 F 1/00
 G O 3 F 1/14

C O 3 B 20/00 F
 C O 3 B 8/04 P
 C O 3 C 3/06
 G O 3 F 1/00 Z
 G O 3 F 1/14 B

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-115435
 (22) 出願日 平成11年4月22日(1999.4.22)
 (62) 分割の表示 特願平5-42252の分割
 原出願日 平成5年2月5日(1993.2.5)
 (65) 公開番号 特開2000-26125(P2000-26125A)
 (43) 公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)
 審査請求日 平成12年2月7日(2000.2.7)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-56774
 (32) 優先日 平成4年2月7日(1992.2.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-352095
 (32) 優先日 平成4年12月9日(1992.12.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 八馬 進
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 菊川 信也
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 審査官 前田 仁志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 A r F エキシマレーザ、または K r F エキシマレーザ用光学部材およびフォトマスク用基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス形成原料を火炎加水分解して形成される石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて形成された多孔質石英ガラス体を加熱して得る、OH含有量が10ppm以下であって、ハロゲンを400ppm以上含有する透明石英ガラスからなる A r F エキシマレーザ、または K r F エキシマレーザ用光学部材の製造方法であって、

該多孔質石英ガラス体を、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中、透明ガラス化温度以下の温度域で保持する工程を含むとともに、

透明石英ガラスを、水素を含有する雰囲気中、大気圧下で熱処理を施す工程を含むことを特徴とする A r F エキシマレーザ、または K r F エキシマレーザ用光学部材の製造方法。

10

【請求項 2】

ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中に含まれるハロゲン元素含有ガスが容積で0.01～5%である請求項1に記載の A r F エキシマレーザ、または K r F エキシマレーザ用光学部材の製造方法。

【請求項 3】

ハロゲンがフッ素である請求項1または2に記載の A r F エキシマレーザ、または K r F エキシマレーザ用光学部材の製造方法。

【請求項 4】

多孔質石英ガラス体を、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中、800～1250℃の

20

温度域で1～30時間保持する工程を含む請求項1、2または3に記載のA r Fエキシマレーザー、またはK r Fエキシマレーザー用光学部材の製造方法。

【請求項5】

ガラス形成原料を火炎加水分解して形成される石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて形成された多孔質石英ガラス体を加熱して得る、OH含有量が10ppm以下であって、ハロゲンを400ppm以上含有する透明石英ガラスからなるフォトマスク用基板の製造方法であって、

該多孔質石英ガラス体を、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中、透明ガラス化温度以下の温度域で保持する工程を含むとともに、

透明石英ガラスを、水素を含有する雰囲気中、大気圧下で熱処理を施す工程を含むことを特徴とするフォトマスク用基板の製造方法。

10

【請求項6】

ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中に含まれるハロゲン元素含有ガスが容積で0.01～5%である請求項5に記載のフォトマスク用基板の製造方法。

【請求項7】

ハロゲンがフッ素である請求項5または6に記載のフォトマスク用基板の製造方法。

【請求項8】

多孔質石英ガラス体を、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中、800～1250℃の温度域で1～30時間保持する工程を含む請求項5、6または7に記載のフォトマスク用基板の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明石英ガラスの製造方法、特にエキシマレーザー耐性を有するA r Fエキシマレーザー、またはK r Fエキシマレーザー用光学部材およびフォトマスク用基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

石英ガラスは、近赤外から真空紫外域にわたる広範囲の波長域において透明な材料であること、並びに熱膨張係数がきわめて小さく寸法安定性に優れていること、さらに化学的耐久性に優れていることのために、LSI製造の際のリソグラフィ工程のフォトマスク用基板材料として広く用いられている。

30

【0003】

しかし、従来の石英ガラスは、フォトマスク製造工程中のプラズマエッチングやエキシマレーザー等の高エネルギーの紫外線にさらされると構造欠陥が誘起され、紫外域の光の透過率低下や蛍光発光中心を生成する等の問題があり、特にA r FエキシマレーザーやK r Fエキシマレーザーを露光光源とした超LSIのリソグラフィ工程に用いられるフォトマスク用基板、さらにはA r FエキシマレーザーやK r Fエキシマレーザーを光源とした光学系を構築する際の光学部材としては問題があった。

【0004】

これらの問題を解決するための方法として、種々の検討がなされており、石英ガラス中に水素分子を何らかの形で含有させればよいことが知られている。しかし、必ずしも完全な効果は期待できない。例えば、特開平1-201664号公報では、石英ガラスを水素を含有する雰囲気中で熱処理する方法が開示されている。しかし、同公報に開示されている方法では、ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる多孔質石英ガラス体を透明ガラス化した石英ガラスにK r Fエキシマレーザーを照射した際に形成される260nm近傍の吸収帯と650nm近傍の蛍光発光を完全に抑止することは不可能である。

40

【0005】

一方、石英ガラスにエキシマレーザー耐性を付与するために、石英ガラス中に水素分子を溶解させる方法が、特開平3-88742号公報に開示されている。しかし、同公報に

50

開示されている石英ガラスでは、多量の水素分子を溶解させる必要があり、そのために石英ガラスを爆発の危険性を有する水素雰囲気下でしかも加圧下で熱処理する必要があり、設備が大がかりになる問題がある。

【0006】

また、ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる多孔質石英ガラス体をハロゲン雰囲気中で熱処理してOHを全く含有しない石英ガラスを製造する方法は、例えば、低損失な石英ガラスファイバーの製造法であるVAD法多孔質石英ガラスの透明ガラス化法として公知である。しかし、この方法で透明ガラス化された石英ガラスは、250nm近傍に強大な吸収帯を有しており、KrFエキシマレーザーを用いたリソグラフィ工程のフォトマスク用基板としては使用できない。さらにKrFエキシマレーザーを照射すると、285nm、390nm、460nm近傍に強い蛍光発光が認められ、目視で青色に見える。特に285nmに蛍光発光を有すると、KrFエキシマレーザーを露光光源としたリソグラフィ工程においては、285nmの蛍光発光によりレジストが感光するためにフォトマスク用基板としては使用できない。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述の問題を解決するためになされたものであり、エキシマレーザーの照射に対しても構造欠陥による吸収帯または蛍光発光の少ない、エキシマレーザー耐性を有するレーザー用光学部材およびフォトマスク用基板の製造方法を提供する。

【0008】

20

【課題を解決するための手段】

本発明は、ガラス形成原料を火炎加水分解して形成される石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて形成された多孔質石英ガラス体を加熱して得る、OH含有量が10ppm以下であって、ハロゲンを400ppm以上含有する透明石英ガラスからなるレーザー用光学部材およびフォトマスク用基板の製造方法であって、該多孔質石英ガラス体を、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中、透明ガラス化温度以下の温度域で保持する工程を含むとともに、透明石英ガラスを、水素を含有する雰囲気中、大気圧下で熱処理を施す工程を含むことを特徴とするArFエキシマレーザー、またはKrFエキシマレーザー用光学部材およびフォトマスク用基板の製造方法を提供する。

【0009】

30

また本発明は、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中に含まれるハロゲン元素含有ガスが容積で0.01～5%であるArFエキシマレーザー、またはKrFエキシマレーザー用光学部材またはフォトマスク用基板の製造方法を提供する。

【0010】

本発明におけるOH含有量は、透明石英ガラスの赤外分光スペクトルにおいて、2.7μm付近に認められる透明石英ガラス中のSi-OHの伸縮振動に基づく吸収から求めたものである(J. P. Williams他: J. Am. Ceram. Soc., 55, 524)。

【0011】

以下、本発明の内容を順を追って説明する。

40

まず、ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる石英ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて形成された多孔質石英ガラス体を脱水処理した後、透明ガラス化して透明石英ガラス体とする方法で、OH濃度の異なる透明石英ガラス体を製造した。

【0012】

さらに、該透明石英ガラス体中に水素分子を含有させた後、透明石英ガラス中のOH濃度とエキシマレーザー照射によって誘起される構造欠陥に基づく650nm蛍光発光強度の関係を検討した結果、本発明者らは、図1に示すように、650nm蛍光強度(大塚電子株式会社製MPCD-1000により測定)が透明石英ガラス中のOH含有量に強く依存することを初めて見いだした。

すなわち、650nm蛍光強度は透明石英ガラス中のOH含有量に比例し、OH含有量

50

を40ppm程度まで減少させれば、650nm蛍光発光強度はごく微弱となりフォトマスク等の光学部材として実質的に問題がないレベルとなり、さらにOH含有量が10ppm以下であれば、650nm蛍光発光を完全に抑制できて、より好ましいことを見いだした。

【0013】

透明石英ガラス中のOH含有量をさらに低減するために、透明ガラス化温度以下の温度でハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気において脱水処理した後、透明ガラス化した。得られた透明石英ガラス体にKrFエキシマレーザーを照射したところ、285nm、390nm、460nmに強い蛍光発光を有していることが判明した。本発明者らは、ハロゲンガスにより脱水した透明石英ガラス体をさらに水素雰囲気下で熱処理を施し水素を含有させる処理を行い、透明石英ガラスを得た後、エキシマレーザー耐性を評価した。この結果、該透明石英ガラス中に含有されるハロゲンの濃度に依存して各蛍光発光の抑止の割合が異なることを見いだした。

10

すなわち該透明石英ガラス中のハロゲン濃度が400ppm以上では、水素分子を含有させることによって、285nm、390nm、460nmの蛍光発光がほぼ抑止され、さらに好ましくはハロゲン濃度が500ppm以上であれば、各蛍光発光は完全に抑止されることを見いだした。またハロゲン濃度が400ppmより少ないと390nm蛍光発光の抑止が不完全となり好ましくない。

【0014】

透明石英ガラス中に含まれるハロゲンの存在状態は明らかではないが、400ppm以上のハロゲンが透明石英ガラス中に存在することによって、OH含有量の低減をもたらす、かつ水素を含有する場合には、KrFエキシマレーザーの照射に対して650nm蛍光発光、並びに285nm、390nm、460nmの各蛍光発光も実質的に問題とならない程度に抑止されることを見いだした。

20

【0015】

また、透明石英ガラス中の水素分子の影響を検討するために、水素含有量の異なる透明石英ガラスを作成し、ラマン分光法（日本分光工業株式会社製R-800による）で測定した溶存水素量と、KrFエキシマレーザーを照射した際の蛍光発光の関係を検討した。

OH含有量が10ppmで溶存水素量が 4.4×10^{17} 分子/cm³の透明石英ガラスでは、KrFエキシマレーザー照射時に390nmの蛍光発光が認められた。一方、ラマン散乱ピークが認められず溶存水素量がラマン法の検出限界以下である 1×10^{17} 分子/cm³以下で、かつOH含有量が10ppm以下の透明石英ガラスは390nmの蛍光発光を生じず、しかも650nm蛍光発光も実質的に抑制されていることを見いだした。

30

【0016】

そこで、透明石英ガラスを真空中1000℃で加熱したときに放出される水素量を評価したところ、前記エキシマレーザー耐性を有する透明石英ガラスの表面積あたりの水素分子放出量は 0.9×10^{20} 分子/m²であった。また水素分子放出量が 1.5×10^{20} 分子/m²の透明石英ガラスでは、390nm蛍光発光の抑止が不十分であった。一方、水素分子放出量が 5×10^{17} 分子/m²程度の水素分子含有量の少ない透明石英ガラスでは、285nm、460nmの蛍光発光が認められ、さらにエキシマレーザー照射にしたがって650nm蛍光強度の増大が認められた。

40

本発明においては、真空中1000℃に昇温したときの水素分子放出量が、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}$ 分子/m²の範囲であることが好ましい。

【0017】

本発明において、好ましい実施態様の一つとしては、あらかじめガラス形成原料を酸水素炎中で火炎加水分解して得られる石英ガラス微粉末を基材に堆積・成長させた多孔質石英ガラス体を透明ガラス化する温度以下の温度域で、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気中で脱水処理を行う。前記脱水処理を行った後、引き続き透明ガラス化温度まで昇温加熱して透明石英ガラス体とする。さらに軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形した後、大気圧の水素雰囲気中で熱処理して、エキシマレーザー耐性に優れる透明石英ガラスを得

50

る。

上記基材として石英ガラス製の種棒（例えば特公昭63-24973号公報）を用いることができる。また石英ガラス製に限らず板状の基材を用いてもよい。

【0018】

用いられるガラス形成原料としては、ガス化可能な原料であれば特に制限されず、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 CH_3SiCl_3 等の塩化物、 SiF_4 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 等のフッ化物、 SiBr_4 、 SiHBr_3 等の臭化物、 SiI_4 等のヨウ化物等のハロゲン化ケイ素化合物が作業性やコストの面から好ましい。多孔質石英ガラス体は、これらガラス形成原料を通常の酸水素火炎中で加水分解し、基材上に堆積させて形成される。

10

【0019】

このようにして得られた多孔質石英ガラス体は、好ましくは、ついでハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気内で一定時間加熱保持された後、透明ガラス化温度まで昇温されて透明ガラス化して透明石英ガラス体となる。すなわち、例えば、多孔質石英ガラス体は雰囲気制御可能な電気炉内にあらかじめ装着された後、一定の昇温速度で加熱される。ついで所定の温度に到達した後、ハロゲン元素含有ガスを容積で0.01～5%含むガスを導入し、ハロゲン元素含有ガスを含む雰囲気（例えば塩素雰囲気やフッ素雰囲気）とする。

【0020】

ハロゲンの種類としては、ヨウ素、臭素、塩素、フッ素のうちから適宜選択できるが、取扱い性の面から、塩素またはフッ素が好ましい。特に炉材等の耐食性の点から、塩素が好ましい。またハロゲンの供給源として、塩素ガス、フッ素ガスの一部または全部を、塩素の場合には、 CCl_4 、 CHCl_3 、 SiCl_4 等に変更して使用してもよく、フッ素の場合には、 SF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 等のハロゲン化物に変更して使用してもよい。

20

【0021】

ハロゲン元素含有ガスの濃度としては、容積で0.01～5%の範囲であることが好ましい。ハロゲン元素含有ガスの濃度が5%を超えると、引き続き透明ガラス化するために昇温した際に、多孔質石英ガラス体中に含有されたハロゲンが遊離し透明ガラス化しないため好ましくなく、濃度が0.01%未満であると、ハロゲン処理の効果が認められないため好ましくない。

【0022】

次に、脱水処理する際の温度域としては、800～1250℃の範囲であることが好ましい。これより低い温度では乾燥ガス、またはハロゲンによる脱水効果が認められず、これより高い温度では多孔質石英ガラス体の表面で透明ガラス化が進行してしまい、多孔質石英ガラス体の脱水が効率よく行われないうえに好ましくない。

30

【0023】

さらに脱水処理する際の温度域で保持する時間としては、処理する温度、ハロゲン元素含有ガスの濃度、多孔質石英ガラス体の体積等に依存するため一概に規定することは困難であるが、1～30時間の範囲であることが好ましい。透明石英ガラス中のOH含有量は、FTIR分光法により Si-OH による 3680 cm^{-1} の吸収で定量でき、ハロゲン元素含有ガスで脱水された透明石英ガラス中のOH含有量は10ppm以下となる。

40

【0024】

このようにしてハロゲン含有ガスにより脱水された多孔質石英ガラス体は、引き続き透明ガラス化温度まで昇温・加熱されて透明ガラス化される。透明ガラス化温度は、1350～1500℃の範囲であることが好ましい。透明ガラス化された透明石英ガラス体は、通常、基材から取り除かれ、次工程へ移される。

【0025】

こうして得られた透明石英ガラス体を所望の形状に成形するには、透明石英ガラス体を軟化点以上の温度域に加熱する。このときの温度域としては、1600～1800℃の範囲であることが好ましい。1600℃より低い温度では、透明石英ガラス体の粘度が高いため成形が事実上困難であるとともに、結晶化による失透が生じるため好ましくなく、1

50

800℃より高い温度では、透明石英ガラス体の昇華が生じるため好ましくない。

【0026】

所望の形状に成形された透明石英ガラス体は、引き続き水素分子を含有させるために、雰囲気制御可能な電気炉内に装着され、処理温度まで昇温される。処理温度に到達した後、水素を含有する雰囲気ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とする。水素濃度は30%以上であることが好ましい。これより低い濃度では、必要な水素量の導入が不可能であるため好ましくない。さらに好ましくは90%以上の水素濃度とする。本発明においては、透明石英ガラスを、水素を含有する雰囲気中、加圧下で熱処理を施す工程を含まないので、安全性が高い。

【0027】

処理温度は、500～1100℃の範囲であることが好ましい。500℃より低いと、水素分子の拡散係数が小さく必要な水素量を含有させるために必要な時間がきわめて長時間となり好ましくない。1100℃を超えると、水素分子との反応により390nm蛍光発光中心が形成されるため好ましくない。透明石英ガラス中に溶解する水素量は、温度の上昇にしたがって減少するため、さらに好ましくは800～1000℃の範囲である。

【0028】

以上のような工程を経て製造される透明石英ガラスはOH含有量が10ppm以下でかつハロゲン含有量が400ppm以上となる。

【0029】

さらに該透明石英ガラスは、水素分子含有量がラマン法による検出限界以下となり、表面積あたりの水素分子放出量が 1×10^{20} 分子/m²以下であって、KrFエキシマレーザーの照射に対して、吸収帯の生成や蛍光発光中心のないエキシマレーザー耐性を有する透明石英ガラスである。また、本発明により製造される透明石英ガラスは、ガラス形成原料として高純度な合成原料が使用できること、溶融工程を経ないためにルツボ等からの不純物の混入がないこと等から、鉄、ニッケル等の重金属元素やナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素の不純物総量が1ppm以下ときわめて高純度である。

【0030】

【作用】

透明石英ガラスにエキシマレーザーのような高エネルギーの紫外線を照射した際に、650nm蛍光発光中心が生成し、赤色を呈する機構は必ずしも明確ではないが、透明石英ガラス中の非架橋酸素ラジカルが原因であるといわれている。そして、非架橋酸素ラジカルは、石英ガラス中に含有される溶存酸素分子、酸素過剰型欠陥(Si-O-O-Si)等にエキシマレーザーを照射することによって形成されることが知られている。本発明者は、エキシマレーザー照射時にOH基が非架橋酸素ラジカルになることを初めて見いだした。したがって、非架橋酸素ラジカルの前駆体となりうる溶存酸素分子、酸素過剰型欠陥、OH含有量を減少させることがエキシマレーザー耐性の上で重要な因子となる。

【0031】

非架橋酸素ラジカルの前駆体の一つであるOH含有量を10ppm以下に低減することによって、エキシマレーザー照射時に650nm蛍光発光とその励起波長である260nm近傍の吸収帯を低減させる作用を有する。また水素を含有することは、酸素過剰型欠陥並びに溶存酸素分子を除去することになり、エキシマレーザー照射に対する耐性を改善する作用を有する。

【0032】

さらにハロゲンによる脱水操作によりOH基を除去した透明石英ガラス体に適量の水素を含有させることは、ハロゲン脱水操作によっても除去できなかった酸素過剰型欠陥並びに溶存酸素を除去し、さらにハロゲン脱水操作によって新たに生成する285nm、390nm、460nm蛍光発光中心を除去し、エキシマレーザー耐性を完全なものとする作用を有する。

【0033】

以下、本発明の詳細についてさらに実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に

10

20

30

40

50

より限定されない。

【0034】

【実施例】

[実施例1]

公知の方法により、 SiCl_4 を酸水素火炎中で加水分解させて形成させた微粒子を種棒に堆積させて形成させた直径9 cm、長さ10 cmの多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で黒鉛製発熱体を有する雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで500℃/hrの昇温速度で1200℃まで昇温した後、2容積%の塩素ガスを含有させた窒素ガスを導入し、炉内雰囲気を塩素ガスを含有する雰囲気とした後、1250℃に4時間保持した。塩素ガスを含有する雰囲気内での脱水処理を行った後、He100%のガスを導入して、
10

【0035】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、3×3×4 cmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を1200℃まで降温させ、以後30℃/hrの冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が1000℃になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0036】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、1000℃まで300℃/hrの昇温速度で昇温した。1000℃に到達した後、大気圧下で100%水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラスブロック中に水素分子を含有させた。
20

【0037】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は1 ppmであった。一方、透明石英ガラス中に含有される塩素(Cl原子)濃度は1000 ppmであった。また真空中で1000℃に昇温した際の水素分子放出量は 0.9×10^{20} 分子/m² であった。この透明石英ガラスにKrFエキシマレーザーを200 mJ/cm² /pulse、200 Hzの条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。

図1に示すように、この透明石英ガラスは、KrFエキシマレーザーを照射しても650 nm蛍光発光を生じず、したがって260 nm近傍の吸収帯も生じないことが明らかとなった。それゆえ、KrFエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトマスク用基板または光学部材に最も適切な透明石英ガラスであった。
30

【0038】

[比較例1]

実施例1と同様の方法で形成させた直径35 cm、長さ100 cmの多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで水蒸気分圧が0.002 mmHgの窒素ガスで電気炉内雰囲気を置換した後、水蒸気分圧が0.002 mmHgの窒素ガスを流しながら500℃/hrの昇温速度で1000℃まで昇温した。引き続き、50℃/hrの昇温速度で1250℃まで昇温して、その温度で5時間保持して脱水処理を行った。
40

【0039】

こうして得られた熱処理済みの多孔質石英ガラス体を透明ガラス化のための炉内最高温度が1450℃に制御された電気炉内上部に設置し、炉内を水蒸気分圧が0.002 mmHgのヘリウムガスで置換した後、80 mm/hrの速度で下降させながら最高温度域を通過させて透明ガラス化を行った。

【0040】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、16×16×30 cmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を1200℃
50

まで降温させ、以後 $30^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 1000°C になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0041】

こうして得られた透明石英ガラスブロックから $16 \times 16 \times 2 \text{ cm}$ の透明石英ガラス体を切り出した後、雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 1000°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で昇温した。 1000°C に到達した後、大気圧下で 100% 水素ガスを導入して炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で 15 時間保持して透明石英ガラス体中に水素を含有させた。

【0042】

得られた透明石英ガラス中の OH 含有量は 40 ppm であった。また、ラマン分光法から求められる溶存水素量は $1 \times 10^{17} \text{ 分子}/\text{cm}^3$ 以下であった。さらに、真空中での 1000°C における水素分子放出量は $0.3 \times 10^{20} \text{ 分子}/\text{m}^2$ であった。この透明石英ガラスに Kr F エキシマレーザーを $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。図1に示すように、この透明石英ガラスは、 Kr F エキシマレーザーの照射に対して、フォトマスク等の光学部材としては実質的には問題を生じない程度ではあるが、ごく微弱な 650 nm 蛍光発光が認められた。

10

【0043】

[比較例2]

実施例1と同様の方法で形成させた直径 35 cm 、長さ 100 cm の多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ここで脱水処理を行わないで、多孔質石英ガラス体を透明ガラス化のための炉内最高温度が 1450°C に制御された電気炉内上部に設置し、炉内を水蒸気分圧が 0.002 mmHg のヘリウムガスで置換した後、 $80 \text{ mm}/\text{h r}$ の速度で下降させながら最高温度域を通過させて透明ガラス化を行った。

20

【0044】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の 1750°C に加熱して自重変形を行わせ、 $18 \times 18 \times 24 \text{ cm}$ のブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を 1200°C まで降温させ、以後 $30^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 1000°C になったところで給電を停止し炉内放冷した。

30

【0045】

こうして得られた透明石英ガラスブロックから $18 \times 18 \times 1 \text{ cm}$ の透明石英ガラス体を切り出した後、雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 1000°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で昇温した。 1000°C に到達した後、大気圧下で 100% 水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で 7 時間保持して透明石英ガラス体中に水素分子を含有させた。

【0046】

得られた透明石英ガラス中の OH 含有量は 200 ppm であった。また、ラマン分光法から求められる溶存水素量は $1 \times 10^{17} \text{ 分子}/\text{cm}^3$ 以下であった。さらに、真空中での 1000°C における水素分子放出量は $0.5 \times 10^{20} \text{ 分子}/\text{m}^2$ であった。この透明石英ガラスに Kr F エキシマレーザーを $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。図1に示すように、この透明石英ガラスは、 Kr F エキシマレーザーを照射するにしたがって 650 nm 蛍光発光が生じ、したがって 260 nm 近傍の吸収帯も生じることが明らかとなった。それゆえ、 Kr F エキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトマスク用基板または光学部材に適切ではなかった。

40

【0047】

[比較例3]

実施例1と同様の方法で形成させた直径 8 cm 、長さ 10 cm の多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで、純水を 80°C に加熱したバブラーを通過させた He ガスを $3 \text{ リットル}/\text{min}$ の条件で導入し、水蒸気を含有した

50

雰囲気とした。前記雰囲気中で多孔質石英ガラス体を $500^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で 1500°C まで昇温し、 1500°C で3時間保持して透明ガラス化を行った。

【0048】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の 1750°C に加熱して自重変形を行わせ、 $3\times 3\times 4\text{ cm}$ のブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を 1200°C まで降温させ、以後 $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 1000°C になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0049】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 1000°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で昇温した。 1000°C に到達した後、大気圧下で 100% 水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラス体中に水素分子を含有させた。

【0050】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は 1100 ppm であった。また、ラマン分光法から求められる溶存水素量は 1×10^{17} 分子/ cm^3 以下であった。さらに、真空中での 1000°C における水素分子放出量は 0.9×10^{20} 分子/ m^2 であった。この透明石英ガラスにKrFエキシマレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。

【0051】

図1に示すように、この透明石英ガラスは、KrFエキシマレーザーを照射するにしたがって、 650 nm 蛍光発光が最も生じやすく、したがって 260 nm 近傍の吸収帯も生じやすいことが明らかとなった。それゆえ、KrFエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトマスク用基板または光学部材に不適切な透明石英ガラスであった。

【0052】

[実施例2]

実施例1と同様の方法で形成させた直径 9 cm 、長さ 10 cm の多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で黒鉛製発熱体を有する雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで $500^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で 1200°C まで昇温した後、1容積%の塩素ガスを含有させた窒素ガスを導入し、炉内雰囲気を塩素ガスを含有する雰囲気とした後、 1250°C に4時間保持した。塩素ガスを含有する雰囲気内での脱水処理を行った後、さらに窒素雰囲気中で4時間保持した。ついでHe 100% のガスを導入して、雰囲気をHe雰囲気とした後、多孔質石英ガラス体を $500^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で 1500°C まで昇温し、 1500°C で3時間保持して透明ガラス化を行った。

【0053】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の 1750°C に加熱して自重変形を行わせ、 $3\times 3\times 4\text{ cm}$ のブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を 1200°C まで降温させ、以後 $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 1000°C になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0054】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 900°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で昇温した。 900°C に到達した後、大気圧下で 100% 水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラスブロック中に水素分子を含有させた。

【0055】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は 3 ppm であった。一方、透明石英ガラス中に含有される塩素濃度は 440 ppm であった。また真空中で 1000°C に昇温した際の水素分子放出量は 0.3×10^{20} 分子/ m^2 であった。この透明石英ガラスにKrFエキシマレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍

10

20

30

40

50

光発光強度を測定した。この透明石英ガラスは、K r Fエキシマレーザーを照射しても650nm蛍光発光を生じないことが判明したが、微弱な390nm蛍光発光が認められた。390nm蛍光強度は比較例1の650nm蛍光強度に比較すると弱く、この透明石英ガラスをK r Fエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトリソ用基板または光学部材として用いてもなんら問題のないことが明らかとなった。

【0056】

[比較例4]

実施例1と同様の方法で形成させた直径9cm、長さ10cmの多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で黒鉛製発熱体を有する雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで500℃/hrの昇温速度で1200℃まで昇温した後、1容積%の塩素ガスを含有させた窒素ガスを導入し、炉内雰囲気を塩素ガスを含有する雰囲気とした後、1250℃に4時間保持した。塩素ガスを含有する雰囲気内での脱水処理を行った後、さらに窒素雰囲気中で8時間保持した。ついでHe100%のガスを導入して、雰囲気をHe雰囲気とした後、多孔質石英ガラス体を500℃/hrの昇温速度で1500℃まで昇温し、1500℃で3時間保持して透明ガラス化を行った。

10

【0057】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、3×3×4cmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を1200℃まで降温させ、以後30℃/hrの冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が1000℃になったところで給電を停止し炉内放冷した。

20

【0058】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、1000℃まで300℃/hrの昇温速度で昇温した。1000℃に到達した後、大気圧下で100%水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラスブロック中に水素分子を含有させた。

【0059】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は3ppmであった。一方、透明石英ガラス中に含有される塩素濃度は360ppmであった。また真空中で1000℃に昇温した際の水素分子放出量は 0.4×10^{20} 分子/m²であった。この透明石英ガラスにK r Fエキシマレーザーを200mJ/cm²/pulse、200Hzの条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。この透明石英ガラスは、K r Fエキシマレーザーを照射しても650nm蛍光発光を生じなかったが、強大な390nm蛍光発光が認められた。390nm蛍光強度は実施例2の390nm蛍光強度に比較すると約2桁大きく、この透明石英ガラスをK r Fエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトリソ用基板または光学部材として使用できないことが明らかとなった。

30

【0060】

[実施例3]

実施例1と同様の方法で形成させた直径9cm、長さ10cmの多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で黒鉛製発熱体を有する雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで500℃/hrの昇温速度で1200℃まで昇温した後、1.5容積%のCHF₃ガスを含有させた窒素ガスを導入し、炉内雰囲気をCHF₃ガスを含有する雰囲気とした後、1250℃で4時間保持した。CHF₃ガスを含有する雰囲気内での脱水処理を行った後、He100%のガスを導入して、雰囲気をHe雰囲気とした後、多孔質石英ガラス体を500℃/hrの昇温速度で1500℃まで昇温し、1500℃で3時間保持して透明ガラス化を行った。

40

【0061】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、3×3×4cmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を1200℃まで降

50

温させ、以後 $30^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が 1000°C になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0062】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 1000°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で昇温した。 1000°C に到達した後、大気圧下で 100% 水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラスブロック中に水素分子を含有させた。

【0063】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は 5 ppm であった。一方、透明石英ガラス中に含有されるフッ素（F原子）濃度は 2500 ppm であった。また、ラマン分光法から求められる溶存水素量は、 1×10^{17} 分子/ cm^3 以下であった。さらに、真空中での 1000°C における水素分子放出量は 0.4×10^{20} 分子/ m^2 であった。この透明石英ガラスにKrFエキシマレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。この透明石英ガラスは、KrFエキシマレーザーを照射しても 650 nm 蛍光発光を生じず、したがって 260 nm 近傍の吸収帯も生じないことが明らかとなった。それゆえ、KrFエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトリソ用基板または光学部材に最も適切な透明石英ガラスであった。

【0064】

〔実施例4〕

実施例1と同様の方法で形成させた直径 9 cm 、長さ 10 cm の多孔質石英ガラス体を常圧かつ室温で黒鉛製発熱体を有する雰囲気制御可能な電気炉内に設置した。ついで $500^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で 1200°C まで昇温した後、2容積%の塩素ガスを含有させた塩素ガスを導入し、炉内雰囲気を塩素ガスを含有する雰囲気とした後、 1250°C に5時間保持した。塩素ガスを含有する雰囲気内での脱水処理を行った後、He 100% のガスを導入して、雰囲気をHe雰囲気とした後、多孔質石英ガラス体を $500^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で 1500°C まで昇温し、 1500°C で3時間保持して透明ガラス化を行った。

【0065】

こうして得られた透明石英ガラス体を、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の 1750°C に加熱して自重変形を行わせ、 $3 \times 3 \times 4\text{ cm}$ のブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックを設置したまま電気炉の温度を 1200°C まで降

【0066】

こうして得られた透明石英ガラスブロックを雰囲気制御可能な電気炉内に挿入し、 1000°C まで $300^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ の昇温速度で昇温した。 1000°C に到達した後、大気圧下で 30% 水素ガスを導入し炉内雰囲気を水素雰囲気とし、その温度で7時間保持して透明石英ガラスブロック中に水素分子を含有させた。

【0067】

得られた透明石英ガラス中のOH含有量は 1 ppm であった。一方、透明石英ガラス中に含有される塩素濃度は 1500 ppm であった。また真空中で 1000°C に昇温した際の水素分子放出量は 2×10^{18} 分子/ m^2 であった。この石英ガラスにKrFエキシマレーザーを $200\text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、 200 Hz の条件で照射しながら、蛍光発光強度を測定した。この透明石英ガラスは、KrFエキシマレーザーを照射しても 650 nm 蛍光発光を生じず、したがって 260 nm 近傍の吸収帯も生じないことが明らかとなった。それゆえ、KrFエキシマレーザーを光源とする工程に用いるフォトリソ用基板または光学部材に最も適切な透明石英ガラスであった。

【0068】

【発明の効果】

本発明によって得られる透明石英ガラスは、エキシマレーザーの照射に対しても構造欠陥による吸収帯または蛍光発光が少なく、優れたエキシマレーザー耐性を有する。

【0069】

また本発明によれば、透明石英ガラス中に含有されるOH量を低減しかつ水素を含有するようにしたので、エキシマレーザーの照射に対して生成する650nm蛍光発光中心並びに260nm吸収帯の前駆帯であるOH基、酸素過剰型欠陥および溶存酸素分子の絶対量を低減させることができ、エキシマレーザーの照射に対して実質的に耐性を有する透明石英ガラスが得られる。

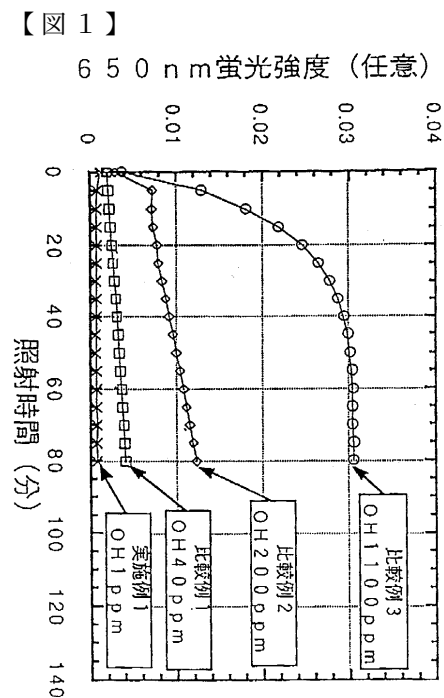
【0070】

またハロゲンによる脱水操作を行った透明石英ガラスに水素分子を含有させた場合には、ハロゲン脱水によって生成する285nm、390nm、460nm蛍光発光中心を除去する効果も有する。さらに、ハロゲン脱水によって生成する、250nm、163nm

10

【図面の簡単な説明】

【図1】透明石英ガラスにKrFエキシマレーザーを照射したときの照射時間と650nm蛍光強度の関係を示すグラフ。



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-153133 (JP, A)
特開平03-034419 (JP, A)
特開平04-108627 (JP, A)
特開平01-201664 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C03B 20/00

C03B 8/04

C03C 3/06

G03F 1/00

G03F 1/14