

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C03C 3/06	(11) 공개번호 특2000-0035913	(43) 공개일자 2000년06월26일
(21) 출원번호 10-1999-7001649	(86) 국제출원번호 PCT/US1997/15234	(87) 국제공개번호 WO 1998/08776
(22) 출원일자 1999년02월27일	(86) 국제출원출원일자 1997년08월27일	(87) 국제공개일자 1998년03월05일
번역문제출일자 1999년02월27일	(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드	국내특허 : 일본 대한민국 미국 러시아
(30) 우선권주장 60/024,995 1996년08월29일 미국(US)	(71) 출원인 코닝 인코포레이티드 알프레드 엘. 미첼슨	
(72) 발명자 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자 알란, 더글라스, 씨. 미국, 14830뉴욕, 코닝, 웨스트피프트스트리트147 포웰, 윌리엄, 알. 미국, 14903뉴욕, 엘미라, 브루크사이드서클61	(74) 대리인 이철, 이인실, 영승윤	

심사청구 : 없음

(54) 용융 실리카에서 레이저-유도 압축을 결정하는 방법

요약

본 발명은 고 에너지 조사선 하에서 저 압축을 가지며, 특히 광석판인쇄술에 적합한 용융 실리카에 관한 것이다.

대표도

도1

색인어

레이저, 광석판인쇄술, 실리카, 저압축, 고에너지

명세서

기술분야

본 발명은 고 에너지 조사선 하에서 저 압축을 가지며, 특히, 193 및 248 nm의 파장에서 광석판인쇄술에 사용하기에 적합한 용융 실리카에 관한 것이다.

배경기술

용융 실리카는 외부 공간에서 사용되는 창문이나 거울과 같은 적용에 매우 적절하며, 점차적으로, 심자외선 (deep ultraviolet) 광석판인쇄용 광학 부품에 적절하게 되었다. 그러나, 용융 실리카를 광석판인쇄술에 이용되는 형태의 강한 심자외 복사선에 지속적으로 노출시키면 상기 유리의 광학적 및 물리적 특성에 있어서 변화의 형태로 나타나는 광학적 손상을 초래하는 일반적으로 공지되어 있다.

레이저-유도 광학적 흡수는 용융 실리카에 있어서 공통적으로 관찰되는 문제이다. 유도 흡광에 부가하며, 아마도 더 중요하게는, 고 에너지 조사선에 노출될 때, 용융 실리카 유리에서 상기 유리의 노출된 영역의 물리적 치밀화 (densification) 또는 압축 (compaction)도 관찰된다. 고 해상도 회로 제조를 위해 심자외선 파장을 이용하는 (광석판인쇄술 적용을 위한) 스테퍼 (stepper)의 렌즈 부품은 지속적인 노출의 결과로서 광학적 변형에 기인하여 변화될 수 있다. 비록 렌즈 통 (barrel)의 수명에 대한 노출의 효과에 의해 형성된 광학적 상면 (optical phase front)에 있어서의 작은 변화가 기대될 지라도, 현재 최대 수용가능한 변화는 공지되어 있지 않다. 그러나, 용융 실리카의 변화와 파면에 대한 상기 변화의 궁극적인 효과 사이에 하나의 관계가 성립함은 공지되어 있다. 본 발명은 상기 관계를 특정하고 더 쉽게 이해시키고자 하는 것

이다. 압축 또는 치밀화는 상기 손상된 영역을 통하여 상기 광학 상면의 변화가 측정되는 간섭법 (interferometry)에 의해 가장 쉽게 관찰된다. 통상적으로 치밀도는 광학 경로 길이차, OPD (optical path length difference)로 기록되며, 이는 ppm (parts per million) 단위로, 굴절율과 경로 길이의 곱으로 측정된다.

어떤 인자가 고 에너지 레이저로 방사될 때 광학적 손상에 대한 다양한 실리카 물질의 특성에 기여하는지의 의문은 아직 풀리지 않았으며, 몇몇 가능한 답이 문헌에 기재되어 있다.

과거에는, 고 애 함량이 저 유도 흡광에 바람직하다는 것이 제안되었다. 그러나, 예를 들면, 광도파관 적용과 같은 특정 적용에서는 애를 거의 또는 전혀 필요로 하지 않기 때문에 고 애 용융 실리카가 항상 실용적인 것은 아니다. 결과적으로, 최근에 미국특허 제 5,616,159호에서는 유리를 수소 분자를 처리하여 유도된 광학적 흡수가 애 함량에 관계없이 용융 실리카 유리에서 의미 있게 조절될 수 있음을 제시하였다. 또한, 이러한 관점에서, 미국특허출원 제 08/697,094호에서는 248 nm의 레이저 파장에서 최대 10^7 펄스 (pulse) (350 mJ/cm²)의 광학적 손상에 매우 내성을 지닌 저 애 (50 ppm 이하) 용융 실리카 유리를 기술하였다.

미국특허출원 제 08/762,513호에서는 레이저로 발생된 광학적 손상에 대하여 큰 내성을 갖는 고 순도 용융 실리카 유리도 상기 유리 외부로 산소 분자를 확산시킴으로써 제조될 수 있음을 제시하였다.

더 최근에, 1997년 7월 1일자에 'Fused Silica Having High Resistance to Optical Damage'의 제목으로 출원된 PCT 특허출원 제 PCT/US97/11697호에서는, 실제 사용시, 연속적인 고 에너지 조사선에 대하여 용융 실리카 유리를 둔감하게 하기 위해, 핫 이소스태틱 프레스링 (hot isostatic pressing)과 같은 공정 및 고 에너지 가-노출 (pre-exposure)에 의해 용융 실리카를 가압축 (precompacting)시킴으로써 복사선으로 발생된 광학적 손상이 감소되거나 제거될 수 있음을 제시하였다.

우리가 알고 있는 한, 현재까지는 유도 압축 (치밀화)의 원인 또는 상기 압축성이 즉시 예측될 수 있는 방법에 대하여 문헌에 기재된 바가 없다. 따라서, 본 발명의 목적은 압축에 대하여 내성을 지닌 유리를 확인하는 방법뿐만 아니라, 용융 실리카에서 압축을 예상하기 위한 모델을 제공하는 것이다.

발명의 요약

간략하게, 본 발명은 광석판인쇄에 사용하기 위한 용융 실리카 유리를 특징화하는 방법에 관한 것이다. 용융 실리카의 광학적 왜곡 (distortion)을 예측하기 위한 모델이 제공된다. 본 발명의 모델을 이용하여, 상기 모델에 의해 선택된 유리 사용시, 엑시머 복사선에 노출될 때 압축되지 않는다는 사실에 의해 특징화되는 광석판인쇄용 용융 실리카가 선택될 수 있다.

한 목적으로, 본 발명은 특정 NI^2 의 고 강도 엑시머 복사선에 노출시 저 압축을 나타내는 용융 실리카 유리 스테퍼 렌즈 (stepper lens)를 제조하는 방법에 관한 것으로, 여기서, N은 펄스 수이고, I은 펄스 당 플루언스 (fluence)이며, 상기 방법은 다음으로 구성된다:

- (a) 하기 단계에 의해 렌즈를 설계하는 단계;
 - (1) 상기 용융 실리카의 표본 외형의 고유 치밀도, $(\delta \rho / \rho)_p$ 를 결정하는 단계;
 - (2) 상기 값에서 상기 용융 실리카 유리의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하는 단계; 및
 - (3) 상기 (a)(1) 및 (2) 단계에서 결정된 값으로부터 상기 용융 실리카 유리의 전체 치밀도, $(\delta \rho / \rho)$ 를 계산하는 단계; 및
- (b) 상기 (a) 단계에서 고안된 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계.

또 다른 목적으로, 본 발명은 특정 값 NI^2 의 고 강도 엑시머 복사선에 노출시 저 압축을 나타내는 용융 실리카 유리 스테퍼 렌즈를 제조하는 방법에 관한 것으로, 여기서 N은 펄스 수이고, I은 펄스 당 플루언스이며, 상기 방법은 다음으로 구성된다:

- (a) 하기 단계에 의해 렌즈를 설계하는 단계;
 - (1) 렌즈를 위한 표본 크기 및 외형을 선택하는 단계;
 - (2) 상기 표본의 고유 치밀도 $(\delta \rho / \rho)_p$ 를 결정하는 단계;
 - (3) 상기 값에서 상기 렌즈의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하는 단계; 및
 - (4) 상기 (a) (2) 및 (3) 단계에서 결정된 값으로부터 상기 렌즈의 전체 치밀도 $(\delta \rho / \rho)$ 를 계산하는 단계; 및
- (b) 상기 (a) 단계에서 고안된 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계.

또 다른 목적으로, 본 발명은 용융 실리카 유리에서 고 에너지 조사선에 의해 발생된 광학 경로 손상을 결정하는 방법에 관한 것으로, 하기 단계를 포함한다:

- (a) (1) 변형 (strain)에 기인한 상기 유리의 물리적 경로 변화, 및/또는 (2) 어떤 밀도 변화에 기인한 굴절율의 변화를 측정함으로써, 전체 광학 경로 길이 변화 $\delta(nl)$ 를 결정하기 위해 간섭법 (interferometry)을 이용하는 단계; 및/또는
- (b) 치밀화의 결과로 전개된 스트레스 (stress) 분포를 지도화하기 위해 복굴절을 이용하며, 상기

용융 실리카 유리에 걸친 상대적 밀도 변화를 특징화하기 위해 스트레스 측정법을 이용하는 단계.

여전히 또 다른 목적으로, 본 발명은 추정 엑시머 레이저 조사선 값에서 가결정된 예상 수명을 갖는 광석판인쇄 시스템 (system)에 사용하기 위한 레이저-유도 치밀화에 대한 내성을 갖는 용융 실리카 스테퍼 렌즈를 제조하는 방법에 관한 것으로, 다음을 포함한다:

- (a) 광석판인쇄 시스템에 적합한 차원의 용융 실리카 렌즈 블랭크 (blank)를 제공하는 단계;
- (b) 상기 블랭크의 고유 레이저-유도 치밀도, $(\delta \rho / \rho)_p$ 를 추출하기 위해 한정 부품 탄성 모델 (finite element elastic model)을 이용하는 단계;
- (c) 상기 값에서 상기 용융 실리카 유리의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하기 위해 간섭법을 이용하는 단계;
- (d) 상기 (b) 및 (c)에서 결정된 값으로부터 상기 용융 실리카 유리의 예상 전체 치밀도, $(\delta \rho / \rho)$ 를 계산하는 단계;
- (e) 상기 (d) 단계에서 계산된 값 $(\delta \rho / \rho)$ 와 동일한 양으로, 상기 블랭크를 치밀화하기 위해 상기 예상 수명 값을 이용하여 용융 실리카 블랭크를 가압축함으로써 상기 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계; 및
- (f) 상기 (e) 단계의 가압축된 용융 실리카 블랭크로부터 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계.

한 특정한 목적으로, 본 발명의 방법은 $I^2N = 8 \times 10^9$ 의 높은 조사선 값에 노출 후 0.05 파장/cm 이하의 광학 경로 길이 왜곡을 갖는 용융 실리카 유리를 확인하기 위한 모델을 제공하며, 여기서, N은 펄스 수이고, (I)은 펄스 당 플루언스이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 ZYGO Mark GPI, $\lambda=633$ nm를 이용하여, 특정 표본 외형에 대하여 노출된 영역에 걸쳐 투시된 전형적인 간섭계 측정치를 나타낸 투시도이고;

도 2는 실제 강제적인 변형 하에서 측정된 것과 같은 치밀화 현상의 개략도이며;

도 3은 (a) 레이저-노출된 표면에 수직인 전위 (displacement)를 나타내며, 한정 부품 그리드 (finite element grid)상에 나타난, 등-변형 (iso-strain)의 외형 (contours), (b) 상기 표본의 변형 또는 손상된 영역에 걸쳐 컴퓨터화된 파면 왜곡 (633 nm 파장), 및 (c) 20×10^{-6} 의 초기 치밀화도 $\delta \rho / \rho$ 에서, 변형 또는 손상된 영역에 걸쳐 컴퓨터화된 복굴절각 θ 를 나타내는 대표적인 한정 부품 모델이고;

도 4(a)는 상기 레이저의 방향으로 손상된 표본을 통한 투과를 위해 측정된 전형인 파면 왜곡이고, 4(b)는 상기 표본의 동일한 영역을 통한 복굴절각의 지도이며;

도 5(a)는 mJ/cm^2 단위의 43 (선 1), 32 (선 2) 및 21 (선 3)의 세 개의 펄스 당 플루언스 값에서 파면 왜곡 (633 nm에서 파장)-대-펄스 수 N을 도시한 그래프이고, 5(b)는 동일한 세 개의 플루언스에서 측정된 복굴절 대 펄스 수를 도시한 그래프이고;

도 6은 도 5(a) 및 5(b)에 나타난 데이터에 대한 파면 왜곡 (633 nm에서 파장)-대-복굴절각을 나타낸 그래프이며;

도 7(a) 노출 전 하기 열처리를 한 표본에 대하여 $25 mJ/cm^2$ 에서의 복굴절-대-펄스 수를 도시한 그래프이고: 비어닐 (anneal)된 것 (선 1), 보울 (boule) 어닐된 것 (선 2), $1200^\circ C$ 로부터 시간 당 $10^\circ C$ 의 속도로 어닐된 것 (선 3), 및 $1000^\circ C$ 공기 쿨치 (quenched)된 것 (선 4);

도 7(b)는 도 7(a)와 동일한 데이터를 복굴절-대-상기 펄스 플루언스의 제곱 곱하기 펄스 수의 로그 (log)로 도시한 그래프이며;

도 8은 도 7의 모든 데이터 점에 대하여 간섭법적으로 측정된 파면을 갖는 측정된 복굴절의 보정을 나타낸 그래프이고;

도 9는 도 5(a)로부터 얻은 파면 왜곡 데이터를 로그/로그 단위로 도시한 그래프이며;

도 10은 광학 경로차-대-다중 펄스 플루언스 값에 노출된 단일 표본 적량의 그래프이고;

도 11은 (a) 스테퍼 렌즈 외형, (b) 노출 형태, 및 (c) 컴퓨터화된 변수 $\delta(nl)$ 에 대하여 10년 수명 조건 하에서 상기 파면 왜곡의 추정치를 나타낸 그래프이며,

도 12는 Corning Incorporated, Corning, New York로부터 상용된 대표적인 HPFS^R 용융 실리카 유리에 대하여 계산된 $\delta \rho / \rho$ -대- I^2N 의 그래프이다.

발명의 상세한 설명

이상적으로, 광석판인쇄용 용융 실리카 유리는 레이저-유도 광학 손상에 대하여 내성이 있어야 한다. 레이저-유도 광학 손상에 대한 내성을 갖기 위해서, 상기 유리는 레이저-유도 흡수 및 압축에 내성이 있어야 한다. 그러나, 현재 사용되고 있는 대부분의 용융 실리카 유리들은 엑시머 레이저 복사선에 지속적으로 노출된 후 광학적으로 약화되려는 경향이 있다. 보렐리 등 (Borrelli et al.)의 'Silica with Low Compaction under High Energy Irradiation'의 제목의 PCT 출원 제 호에는 플래임 (flame) 가수분해 및 졸 겔법 (sol gel method)에 의해 제조된 용융

실리카 유리는 동일한 레이저 조사선에 노출될 때 다른 방법에 의해 제조된 유리보다 레이저-유도 압축에 더 내성이 있음을 주장하였다. 본 발명자들은 용융 실리카 유리의 광학적 왜곡 및 치밀화를 예측 및/또는 추정하기 위한 모델을 개발하였다.

상기 제안된 모델을 이용하여, 현재는 우선 광석판인쇄에 적용하기 위한 광학적 왜곡에 대한 내성을 갖는 용융 실리카를 선택하는 것이 가능하다. 또는, 더 중요하게는, 특정 용융 실리카 스테퍼 렌즈가 사용하는 동안 얼마나 압축되는지를 실제 사용에 앞서 예측할 수 있으므로, 상기 광석판인쇄 시스템은 치밀화를 미리 예측할 수 있도록 고안될 수 있다. 또한, 예상된 치밀화의 인지와 함께, 스테퍼 렌즈용 용융 실리카 유리 블랭크는 1997년 7월 1일에, 'Fused Silica Having High Resistance to Optical Damage'로 출원된 PCT 출원 제 호에 기술된 바와 같이 가압축될 수 있으며, 상기 출원은 1996년 7월 26일자에 'Method of Rendering Fused Silica Resistant to Compaction'의 제목으로 출원된 미국특허 제 60/022,815호에 기초한 것이다.

과거에는 용융 실리카에서의 변형 형태 (복사선 손상)는 복사선의 가속 전위 (accelerating potential)뿐만 아니라, 에너지 복사선의 특정 형태, 물질의 결정성과 같은 인자에 의존하는 것으로 보았다. 이전에 언급된 바와 같이, 용융 실리카 유리에서의 복사선 손상은 두 가지 형태로 나타내어질 수 있다. 첫째는 상기 노출에 의해 제조된 색상 센터 (center)와 관련된 유도 흡광이고, 둘째는 밀도 변화로 나타나는 물리적 구조적 변화이다. 본 발명은 상기 둘째 형태-물리적 구조적 변화에 관한 것이다.

용융 실리카에 있어서의 구조적 변화는 적어도 두가지 효과를 가진다: (1) 광학 경로 길이의 감소를 초래하는, 치밀화된 영역에서의 외형 변화 및 (2) 밀도의 증가로 인한 용융 실리카의 굴절률의 증가. 상기 두 효과는 상기 광학 경로 길이에서의 순수 변화 (증가) (광학 경로차, OPD)를 초래한다. 본 명세서에서 제안된 모델은 특정 강도 및 노출 기간동안 스테퍼 통 내의 특정 렌즈 부품에 대한 치밀화에 의해 형성된 광학 상면 왜곡을 추정할 수 있다. 결과적으로, 광석판인쇄 유니트 (unit)에 적용 전에 상기 모델을 이용하여, 엑시머 레이저 조사선에 대한 지속적인 노출 후의 상기 렌즈의 광학적 특성들이 먼저 예측될 수 있도록, 가결정된 치밀도를 갖는 스테퍼 렌즈를 고안할 수 있다.

펄스화된 193 nm 엑시머 레이저 복사선에 노출될 때, 용융 실리카 유리의 치밀화도는 $a(NI)^b$ 의 일반 함수를 만족시킨다는 것은 이미 개시된 바 있으며, 여기서, a 및 b는 상기 용융 실리카 유리가 제조되는 공정에 따라 변할 수 있다. 치밀화도는 또한 2-광자 흡수 공정에 의해 개시되는 것으로 나타났다; 예를 들면, W. Primak 및 R. Kampwirth, J. Appl. Phys. 39, 5651-5658 (1968); W. Primak, J. Appl. Phys. 49, 2572 (1977); C.B. Norris 및 E.P. EerNisse, J. Appl. Phys. 45, 3876-3882 (1974); M. Rothschild, D.J. Erlich, 및 D.C. Shaver, Appl. Phys. Lett. 55, 1276-1278 (1989); P.M. Schermerhorn, Proc. SPIE 1835, Excimer Lasers: Applications, Beam Delivery Systems, and Laser Design, 70-79 (1992); R. Schenker, L. Eichner, H. Vaidya, P. Schermerhorn, D. Fladd 및 W.G. Oldham, Proc. SPIE 2428, Laser Induced Damage in Optical Materials, 458-468 (1995); 및 R. Schenker, F. Piao 및 W.G. Oldham, Proc. SPIE 2726, Optical Microlithography, 698-707 (1996) 참조.

이론에 의하지 않고도, 물 함량에 부가하여, 용융 실리카에서 유도된 치밀화가 수소 함량 및 상기 유리의 열적 공정과 같은 다른 요인들에 의해 발생할 수 있음을 알 수 있다. 용융 실리카의 광학적 및/또는 물리적 특성의 변화는 또한 상기 유리의 결정성 수준, 에너지 복사선의 유형 및 상기 복사선의 가속력과 같은 인자에 의존할 수 있다.

통상적으로, 고 에너지 조사선에 의해 발생된 밀도 증가는 매우 작아서, 절대 밀도 범위의 직접적인 측정은 불가능할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 목적을 위해, 각 용융 실리카 표본의 치밀화된 (노출된) 영역 및 치밀화되지 않은 (비-노출된) 영역을 측정하여, 용융 실리카 표본에 걸친 상대적인 밀도 변화를 특징화하는데 간섭법 및 복굴절 측정법을 모두 사용하였다. 상기 노출에 따른 유도된 구조적 손상은 두 가지 방법으로 측정되었다. 상기 레이저로 유도된 밀도 변화의 결과로서, 상기 표본들의 광학 경로 길이 $\delta(nl)$ 는 변하며, 스트레스-변형 형태로 발전한다. 간섭법으로 전체 광학 경로 길이 변화 $\delta(nl)$ 를 측정한다. 이는 상기 밀도 변화에 기인한 굴절률의 변화 뿐만 아니라, 변형에 기인한 물리적 경로 변화 모두를 측정한다. 반면, 복굴절은 상기 치밀화의 결과로서 발전되는 스트레스 분포의 결과를 지도화한다. 복굴절 지도에서, 상기 광학적으로 손상된 영역은 상기 스트레스가 상기 복굴절 표시의 변화에 의해 지시된 바와 같이 신장 (tensile)에서 압축으로 변하는 전이점 (transition)에 의해 구별된다. 본 발명자들은 두 방법 모두 동일하며, 그러므로 고 에너지 조사선-유도 광학적 손상을 측정하는 선택적 방법을 나타낸다는 것을 보였다.

본 발명에서, 우리는 한정 부품 분석법과 함께, 간섭법 및 복굴절 측정법을 이용하여 표본 크기, 외형, 조사선 형태 및 상기 복사선의 강도 프로파일과 같은 인자와 무관하게, 상기 레이저-유도 치밀화를 얻을 수 있는 방법을 주장한다.

상기 간섭법 및 복굴절 측정법 모두에 대하여, 193 nm에서 작동하는 루모닉스 모델 엑시머-600 레이저 (Lumonics Model Excimer-600 laser)를 사용하였다. 상기 표본들은 $10 \times 15 \times 20$ mm의 직사각형이었으며, 상기 표본 상의 노출 면적을 더 잘 한정하기 위해, 상기 레이저는 직사각형 구경 (aperture)을 통하여 놓았다 (15 mm 경로 길이를 가지며, 가우시안 방향으로 5 mm 및 일정한 방향으로 10 mm). 본 발명에 사용된 노출 형태는 도 1에 나타나 있다. 상기 복사선 프로파일은

한 방향은 가우시안 (8.4 mm로 측정되는 $1/e^2$ 넓이)이며, 세로 방향으로 25 mm에 걸쳐 일정하다. 전력 (power)은 LM-100E 열전기 검출기 헤드 (thermopile detector head)를 이용하여 Coherent LabMaster Ultima 전력으로 모니터링되었다. 평균 펄스 플루언스는 상기 구경 면적과 상기 펄스 반복 속도의 곱으로 상기 구경을 나누어 측정된 전력으로 결정되었다. 통상적인 펄스 플루언스는 $10-50$ mJ/cm²이었다.

간섭 측정법을 위해, 도 1(b)에 나타난 방향으로 상기 레이저에 의해 유도된 전체 광학적 경로 변화를 표면화하였다. 통상적인 결과는 도 1(a)에 나타나 있다. 상기 레이저 손상 효과의 측정 수단으로 633 nm 파장으로 표시되는 피크-대-밸리 (peak-to-valley) 파면 왜곡을 사용하였다. 간섭계 측정치들은 상기 레이저 손상 효과의 측정 수단으로 상기 피크-대-밸리 파면 왜곡을 이용하여 광학 경로 변화를 측정하는데 633 nm 파장에서 작동하는 Zygo Mark GPI를 이용하여 수행되었다. 압축으로부터 얻은 OPD는 관찰된 OPD가 특정 표본의 외형 및 발광 프로파일에 의존하도록 상기 유리의 비노출된 영역 및 노출된 영역의 간섭적 비교에 의해 측정되었다.

일반적으로, 유도된 복굴절은 붕괴하지 않기 때문에, 상기 복굴절 측정법은 기준 영점을 이용하여 펄스 당 플루언스의 뚜렷한 값에 대한 펄스 수의 함수로서 오프라인 (off-line)으로 수행되었다. 일반적으로, 도 1에 나타나 있는 직사각형-모양의 손상된 영역의 중심점만을 나타내었다. 상기 방법에 의해, 영점까지의 각 회전은 상기 복굴절에 의해 유도된 상 전이 (phase shift)의 1/2와 같다. 상기 표본으로 읽혀지는 초기 영점은 노출 전에 선택되며, 상기 복굴절 측정법은 노출에 대한 함수로서 동일한 위치에서 수행되었다. 또한, 상기 간섭 데이터와의 더 정확한 비교를 위해, 복굴절 프로파일이 상기 노출된 영역에 걸쳐 측정되었다.

한정 부품 모델을 이용하여, 간섭 및 복굴절 데이터들을 성공적으로 치밀화 및 노출 정도와 연관시켰다. 노출 정도에 비례하는 초기 밀도 변화를 수행한 후, 결과로서 탄성 에너지의 최소화, 상기 표본에 걸친 변형의 최종 변화, 밀도에서 관련된 변화 및 상기 표면 상의 왜곡이 생겼다. 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 레이저 조사선에 의해 치밀화된 영역이 느슨하게 되고, 치밀화되지 않은 유리로 포위될 때, 상기 치밀화된 유리 위에 외부상으로 상기 포위 유리가 밀리도록 상기 치밀화되지 않은 영역 내에서 압축 스트레스로 포위된 신장 스트레스의 영역을 전개시킨다. 상기 강압적 치밀화는 또한 상기 유리 바디 (body)의 신장력 및 압축 스트레스를 초래하며, 이들은 모두 편광법 (polarimetry)을 이용하여 이들과 관련 복굴절을 통하여 검출되고 측정될 수 있다.

일반적으로, 상기 표본을 통한 최대 플루언스의 선 다음에, 포위 유리로부터 최소로 압박된 표면에 최대한 근접하게 최종 밀도가 관찰된다. 상기 탄성 모델에서, 발광, 치밀화, 파면 왜곡 및 복굴절 사이의 관계는 표본 크기, 모양 및 발광 형태와 같은 인자들에 의존한다.

하기 문단에서, 본 발명자들은 한정 부품 분석법을 이용하고, 상기 관계 및 하기 문헌에 기술된 관계식을 적용하는 모델을 주장한다: Borrelli, Smith, Allan 및 Seward, 'Densification of fused silica under 193-nm excitation', J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 14, No. 7/July 1997, 1606 및 Allan, Smith, Borrelli 및 Seward, '193-nm excimer-laser-induced densification of fused silica', OPTICS LETTERS/Vol. 21, No. 24/December 15, 1996, 1960 (본 명세서에 참고로 삼입함).

한정-부품 분석법

상기 한정 부품 모델에서 치밀화를 실험하기 위해, 치밀화가 상기 레이저 복사선 강도의 함수인 초기 상태의 변형을 시작했다. 그 후, 상기 모델은 표면에 대하여 수직인 제로 (zero) 스트레스로 탄성 에너지를 최소화하면서, 그의 평형 상태까지 느슨하게 되었고, 이로부터 상기 표본 변형 및 스트레스 분포를 계산하였다. 도 3(a)에는, 예시적인 표본 변형 및 상기 표본의 표면 위의 변형의 윤곽을 나타내었다. 표면에 수직인 표면 변형은 반사 간섭법을 이용하여 직접적으로 측정될 수 있다. 탄성 완화로부터 발생한 상기 변형은 밀도 계산을 가능하게 하는 반면, 스트레스 변화는 도 3(b) 및 3(c)에 나타난 바와 같이 광학 경로차 (파면 왜곡) 및 복굴절의 계산을 가능하게 한다.

Corning HPFS^R 용융 실리카 유리 (Corning Incorporated, Corning, NY에 의해 상용화됨)에 대하여 통상적인 193 nm 레이저-유도 치밀화 형태는 도 1의 노출 형태를 이용하여, 도 4(a) 및 4(b)에 나타난 간섭법 및 복굴절 측정법에 의해 지시된다. 633 nm 파장으로 표시되는 전체 상 변화가 상기 손상된 영역에 걸쳐 측정된다. 도 4(a)의 상기 왜곡에 대한 음의 값은 상기 파면의 지연을 지시한다. 비교를 위해, 동일한 손상된 영역에 걸친 복굴절 값을 4(b)에 나타내었다. 노출된 영역과 비노출된 영역 사이의 경계에서 상기 복굴절 값의 변화는 신장 스트레스에서 압축 스트레스의 변화와 일치한다. 특정 표본에 대한 펄스 플루언스의 함수로서 상기 파면의 왜곡의 전개 및 대응 복굴절을 각각 mJ/cm² 단위의 다음 세 개의 펄스 플루언스에 대하여 도 5(a) 및 5(b)에 나타내었다: 43 (선 1), 32 (선 2) 및 21 (선 3). 상기 파면 왜곡과 복굴절 사이의 정량적인 관계는 도 6에 나타내었다.

복굴절 대 간섭법

도 5 및 다른 연구된 표본에서 관찰된 차이가 상기 표본의 열적 공정의 차이에 어느정도 기인하는지를 확인하기 위해, 하기 실시예에서, 상기 볼 (boule)내의 동일한 위치로부터 선택된 네 개의 다른 표본들에 대한 열처리의 함수로서 치밀화 경향의 변화를 연구하였다. 상기 네 개의 열처리는 (1) 비어닐된 것, (2) 볼 어닐된 것, (3) 1200°C로부터 10°C/시간으로 어닐된 것 및 (4) 1000°C로부터 공기 쿼치 (quench)된 것이다. 상기 네 개의 시료에 대한 펄스 수의 함수로서 상기 복굴절에 의해 측정된 바와 같이, 상기 치밀화도는 도 7(a)에 나타내었다. 복굴절은 로그/로그 그래프 상의 I²N의 함수로서 도 7(b)에 나타낸 반면, 상기 네 개의 표본에 대한 복굴절 및 측정된 파면 왜곡의 조성 관계는 도 8에 나타내었다.

상기 광학 경로 길이 변화 $\delta(nl)$ (및 결과적으로, 상기 밀도 변화에 기인한 굴절률의 변화 뿐만 아니라, 변형에 기인한 물리적 경로 길이 모두)를 측정하는 간섭 데이터는 상기 굴절률 변화가 치밀화 지배 인자에 의해 발생되도록 하는 전체적인 효과가 지연화임을 지시한다. 바꾸어 말하면, 상기 복굴절 지도는 상기 치밀화의 결과로서 전개되는 스트레스 분포의 결과를 나타낸다. 도 6에 나타난 바와 같이, 상기 상 전이 및 상기 복굴절의 측정 값은 직선 관계에 있으며, 이는

상기 두 값이 동일하며, 한정 부품 탄성 모델을 이용하여 레이저 유도 치밀화를 결정하는데 상호 교환적으로 사용될 수 있는 치밀화 측정을 위한 선택적인 방법을 나타낸다.

파면 왜곡 또는 복굴절로부터 상기 표본 배열에 대한 초기 치밀화로의 전환은 하기 두개의 수학적 식에 의해 주어진다.

$$\delta(nl)(633nm의 파장) = 0.00587 (\delta\rho/\rho)_p(ppm)$$

$$633nm의 복굴절(^{\circ}) = 0.114 (\delta\rho/\rho)_p(ppm)$$

상기 식으로부터, 우리는 상기 표본의 외형과 무관하게, 고유 레이저 유도 치밀화 $(\delta\rho/\rho)_p$ 를 얻었다. 그 후, $(\delta\rho/\rho)_p$ 로부터 특정 외형에 대한 상면 변형을 예측한다.

치밀화에 대한 (I^2N) 의 효과

도 9에서, 우리는 다음 세 개의 mJ/cm^2 에서, 펄스 수 N과 펄스 플루언스 I에 대하여 $\log(OPD, 633nm 파장) - \log(NI^2, 펄스 \times (mJ/cm^2)^2)$ 을 도시하여, 다양한 수준의 펄스 플루언스에 노출된 일련의 표본에 대한 데이터를 나타내었다: 20 (다이아몬드), 32 (원) 및 43 (사각형). 나타난 바와 같이, 다양한 펄스 플루언스의 노출에 대한 OPD 값은 일반적으로 반비례를 나타내는 동일한 매끄러운 곡선을 따라 있으며, 즉, 유리 치밀화는 NI^2 에 의존하나, N과 I 각각에는 의존하지 않는다. 모든 데이터들은 기울기 b가 약 0.70인 단일 곡선 근처에 있다.

큰 표본 크기에 대하여, 우리는 가능한 표본 변화 및 몇몇 측정상 오차를 고려하여, 상기 기울기가 일반적으로 0.5 내지 0.7 범위에 있음을 관찰하였다. 상기 변화에도 불구하고, 치밀화가 상기 유리 그물망의 구조적 재배열을 포함하기 때문에, 연속적인 치밀화에 대한 초기 유리 구조의 영향을 이해하는 것이 중요하다. 상기 초기 구조의 한 간단한 특징화는 상기 유리가 도 7(a) 및 7(b)에 도시된 바와 같이 제조되는 열처리 및 수반 공정에 의해 수행되는 가공 온도이다. 각 열처리에 대한 선들이 비록 분리되어 있고, 약간 다른 기울기를 가질 지라도, 상기 결과는 열공정의 중요성을 나타낸다.

전력 방정식은 하기 지수 함수로서 표시되는 형태의 완화 공정으로 치밀화도를 나타낸다:

$$\frac{(\rho - \rho_0)}{(\rho_{eq} - \rho_0)} = 1 - \exp(-(NI^2)^b)$$

여기서, ρ_{eq} 는 최대 정량 후에 도달된 밀도의 평형 값이고, ρ_0 는 제로 값에서의 초기 밀도이다.

작은 NI^2 값에서, 수학적 식 3은 $a = (\rho_{eq} - \rho_0)$ 로 할때, $(\rho - \rho_0) = a \times (NI^2)^b$ 로 표현된다.

예측된 치밀화에 대한 표본 변화 (외형)의 효과

하기에서, 표본 변화에 기인한 특정 영향을 피하기 위해, 도 10 ($OPD - \log(NI^2)$)에서, 우리는 21, 32 및 27의 세 개의 다른 펄스 플루언스 (mJ/cm^2 단위) 값과 함께 동일한 점에 노출된 하나의 Corning HPFS^R 용융 실리카 유리 표본에 대한 데이터를 도시하였다.

어떤 임의의 표본 외형 및 복사선 프로파일에서 유도 OPD를 예측하기 위해, 우리는 한정 부품 탄성 모델을 사용하였는데, 여기서, 우리는 고유 레이저-유도 치밀화도 $(\delta\rho/\rho)_p$ 를 얻었고, 상기 유리는 그의 이동을 제한하는 포위 비방사 (치밀화되지 않은) 유리의 부재하에서 실행되었다. 사용된 상기 표본 외형에 대하여, 상기 표본에 대한 $(\delta\rho/\rho)_p$ 값이 $170 ppm \times$ 측정된 OPD (633 nm 파장)로 결정되었다. 상기 값, $(\delta\rho/\rho)_p$ 는 현재 동일한 양에 노출되며, 동일한 노출 프로파일을 갖는 어떤 표본의 OPD를 계산하는데 사용될 수 있다. 이는 하기에 예시하였다.

레이저-유도 치밀화 대 상-면 왜곡

하기 실시예에서, 레이저-유도 치밀화 및 그 결과인 상면 왜곡 사이의 관계를 결정하기 위해, 우리는 지속적인 193 nm 노출로부터 얻은 통상적인 스테퍼 렌즈 내의 상면 왜곡을 추정 또는 예측한다. 상기 목적을 위해, 상기 스테퍼 렌즈의 바람직한 수명은 10년이고, 이는 노출의 100억의 펄스로 전환하는 것을 가정한다. 우리는 또한 약 $0.5 mJ/cm^2/펄스$ 의 노출 플루언스를 가정하였다. 다음 계산을 위한 또 다른 고려할 사항은 상기 렌즈의 스테퍼 서열이다. 계산을 위해, 우리는 발광이 강할 것으로 기대되며, 강도 프로파일은 평이할 것으로 가정되는 와퍼 플랜 (wafer plane)에 가장 근접한 렌즈를 선택하였다. 상기 가정된 렌즈 및 상기 실시예를 위한 노출 형태는 도 11(a)에서 11(c)까지 도시되어 있다.

본 발명의 모델을 사용하여, 13.3 mm (두께) \times 25 mm (반지름)의 플라노 (plano) 렌즈 부품에 대한 OPD는 $0.5 mJ/cm^2$ 의 펄스 플루언스에서 방사된, 1년 당 10억 펄스에서 10년 수명 기간동안 계산되어, $2.5 \times 10^9 (mJ/cm^2)^2 \times$ 펄스의 NI^2 를 얻었으며, 이는 광학관인쇄용 스테퍼 렌즈에 사용가능함을 의미한다. 통상적인 HPFS^R 표본 (도 10)에 대한 실험적 데이터로부터, 우리는 상기 표본 외형에

대하여 측정된 파면 왜곡과 일치하는 상기 $(\delta \rho / \rho)_p$ 값을 구하기 위한 한정 부품 모델을 이용하여 $(\delta \rho / \rho)_p$ 값을 추정하였다 (170 ppm 이상인 것으로 결정됨). 그 후, 이로부터, 도 12에 나타낸 바와 같이, $(\delta \rho / \rho)_p$ 대 I^2N 그래프를 얻을 수 있었다. 도 12 중의 2.5×10^9 값에서, 우리는 9.9 ppm의 $(\delta \rho / \rho)_p$ 값을 얻었다. 또한, 상기 표준 노출 외형에 대하여 상기 값에서 예측된 OPD는 도 10으로부터 633 nm에서 0.058 파장으로 결정될 수 있다. 결과적으로, 최종 값 $(\delta \rho / \rho)_p$ 는 170×0.058 또는 9.9 ppm이다.

도 11(a) 내지 11(c)에 나타난 바와 같이, 상기 렌즈의 전체 프로파일에 대한 $\delta(nl)$ 의 최대 증가는 633 nm에서 0.047 파장이며, 이는 작을 것으로 기대되는 분산은 무시하여, 193 nm에서 0.155 파장의 $\delta(nl)$ 와 일치한다. 도 11(a)는 시험된 스테퍼 렌즈를 나타내며, 11(b)는 노출 형태를 나타내고, 11(c)는 633 nm 파장에서 광학 경로차를 나타낸다. 외형 및 표면 변형의 효과와 무관한 평면 변형 탄성 모델 및 관찰된 복굴절에 기초한 Schenker 등에 의해 보고된 값과는 달리, 본 발명의 모델은 표본 외형, 조사선 및 표면 왜곡의 효과에 영향을 주는 실제적인 탄성 모델 및 간섭법에 의한 $\delta(nl)$ 의 직접적인 측정치를 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고 강도 엑시머 복사선에 노출될 때 저 압축을 나타내며, 고 강도 조사선에 노출 후 광학 경로 길이에 왜곡이 없는 것을 특징으로 하는 용융 실리카 유리.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 유리는 상기 고 강도 엑시머 복사선에 노출 후, 굴절을 및/또는 밀도에 검출가능한 변화가 없는 것을 특징으로 하는 용융 실리카 유리.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 유리는 상기 고 강도 엑시머 복사선에 노출될 때 구조적 변화가 없는 것을 특징으로 하는 용융 실리카 유리.

청구항 4

실제적인 광석판인쇄술 사용 조건 하에서 용융 실리카 유리의 광학 경로 왜곡을 예상함으로써 광석판인쇄에 적용하기 위한 용융 실리카 유리의 선택비를 향상시키는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 광학 경로 왜곡은 특정 펄스 수 및 펄스 당 플루언스에서 상기 유리의 고유 치밀화도를 결정함으로써 예상됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

(a) 하기 방법으로 렌즈를 고안하는 단계:

- (1) 용융 실리카의 표본 형태의 고유 치밀화도, $(\delta \rho / \rho)_p$ 를 결정하는 단계;
 - (2) 상기 값에서 상기 용융 실리카 유리의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하는 단계; 및
 - (3) 상기 (a)(1) 및 (2) 단계에서 결정된 값으로 상기 용융 실리카 유리의 치밀화도, $(\delta \rho / \rho)_p$ 를 계산하는 단계; 및
- (b) 상기 (a) 단계에서 고안된 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계를 포함하며, 특정 NI^2 의 고 강도 엑시머 복사선에 노출될 때 저 압축을 나타내고, N은 펄스 수이고, I은 펄스 당 플루언스인 것을 특징으로 하는 용융 실리카 유리 스테퍼 렌즈의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 고유 치밀화도는 하기 수학식으로 결정됨을 특징으로 하는 방법:

수학식

$$\frac{(\rho - \rho_0)}{(\rho_{eq} - \rho_0)} = 1 - \exp(-(NI^2)^b)$$

여기서, ρ_{eq} 는 최대 값 후에 도달되는 밀도의 평형 값이고, ρ_0 는 0의 값에 대한 초기 밀도이다.

청구항 8

제 6항의 방법에 따라 고안된 용융 실리카 스테퍼 렌즈.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 렌즈가 고 강도 조사선 값, $NI^2 = 8 \times 10^9$ 에 노출 후 0.05 파장/cm 이하의 광학 경로 길이 왜곡을 나타냄을 특징으로 하는 스테퍼 렌즈.

청구항 10

- (a) 하기 방법에 의해 렌즈를 고안하는 단계:
 - (1) 렌즈용 표본 크기 및 외형을 선택하는 단계;
 - (2) 상기 표본의 고유 치밀화도, $(\delta \rho / \rho)_0$ 를 결정하는 단계;
 - (3) 상기 값에서 상기 렌즈의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하는 단계; 및
 - (4) 상기 (a) (2) 및 (3) 단계에서 결정된 값으로부터 상기 렌즈의 치밀화도 $(\delta \rho / \rho)$ 를 계산하는 단계; 및
- (b) 상기 (a) 단계에서 고안된 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계를 포함하며, 특정 값 Nl^2 의 고 강도 엑시머 복사선에 노출될 때 저 압축을 나타내며, N은 펄스 수이고, l은 펄스 당 플루언스인 것을 특징으로 용융 실리카 유리 스테퍼 렌즈의 제조방법.

청구항 11

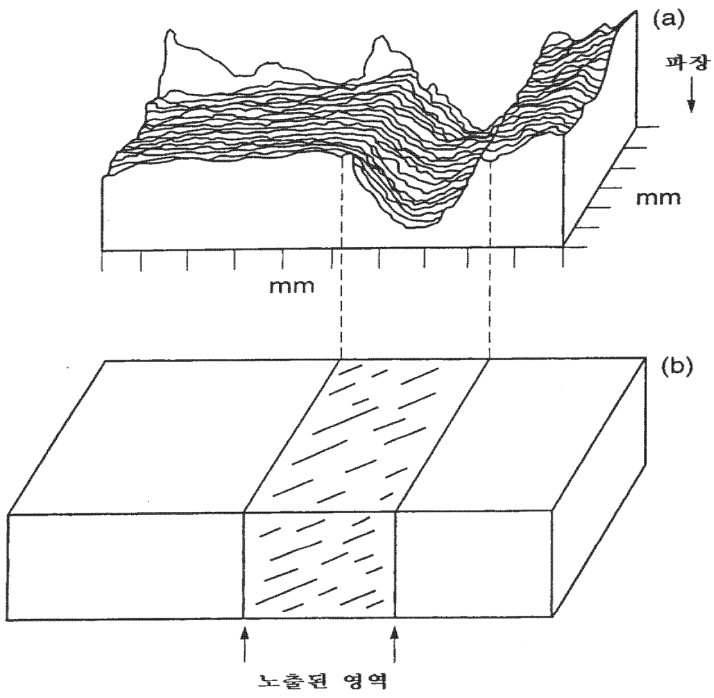
- (a) (1) 왜곡에 기인한 유리의 물리적 경로 변화, 및/또는 (2) 밀도 변화에 기인한 굴절률의 변화를 측정함으로써, 전체 광학 경로 길이 변화 $\delta(nl)$ 를 결정하기 위해 간섭법을 이용하는 단계; 및/또는
- (b) 치밀화의 결과로서 전개되는 스트레스 분포를 지도화하기 위해 복굴절을 이용하며, 용융 실리카 유리에 걸친 상대적 밀도 변화를 특징화하기 위한 스트레스 측정법을 이용하는 단계에 의해 용융 실리카 유리에서 고 에너지 조사선에 의해 발생한 광학 경로 손상을 결정하는 방법.

청구항 12

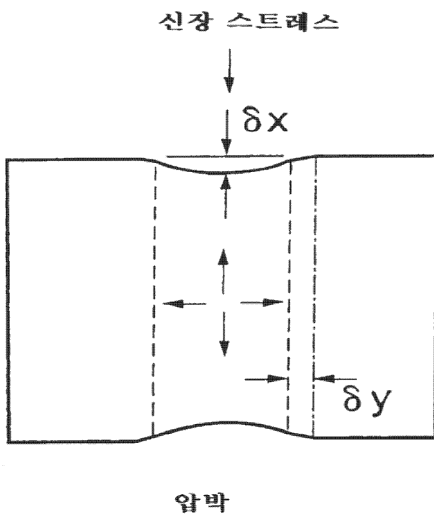
- (a) 광석판인쇄 시스템에 적절한 크기의 용융 실리카 렌즈 블랭크를 제공하는 단계;
- (b) 상기 블랭크의 고유 레이저-유도 치밀화도, $(\delta \rho / \rho)_0$ 를 얻기 위해 한정 부품 탄성 모델을 이용하는 단계;
- (c) 상기 값에서 상기 용융 실리카 유리의 광학 경로차 $\delta(nl)$ 를 결정하기 위해 간섭법을 이용하는 단계;
- (d) 상기 (b) 및 (c)단계에서 결정된 값으로부터 용융 실리카 유리의 예상된 전체 치밀화도 $(\delta \rho / \rho)$ 를 계산하는 단계;
- (e) 상기 (d) 단계에서 계산된 값 $(\delta \rho / \rho)$ 와 동일한 양만큼 상기 블랭크를 치밀화하기 위해 예상된 수명 값을 이용하여 용융 실리카 블랭크를 가압축시킴으로써 상기 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계; 및
- (f) 상기 (e) 단계의 가압축된 용융 실리카 블랭크로부터 스테퍼 렌즈를 제조하는 단계를 포함하며, 추정 엑시머 레이저 조사선 값에서 가결정된 예상 수명을 갖는 광석판인쇄 시스템에 사용하기 위한 레이저-유도 치밀화에 대한 내성을 갖는 용융 실리카 스테퍼 렌즈의 제조방법.

도면

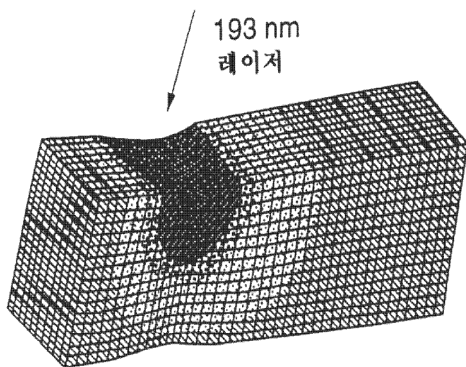
도면1



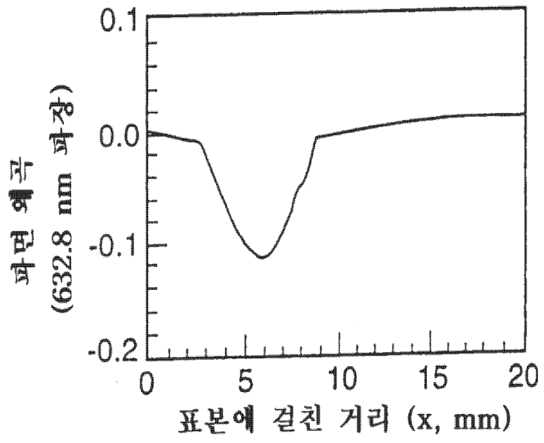
도면2



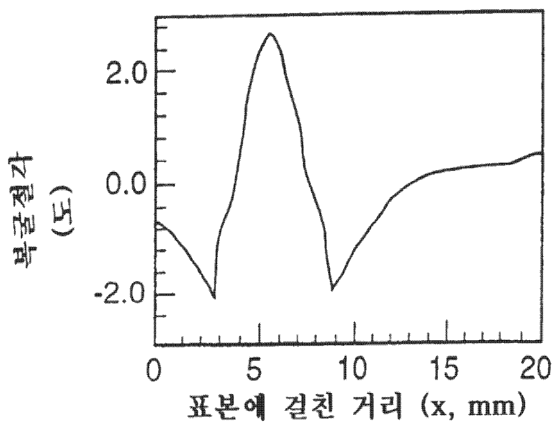
도면3a



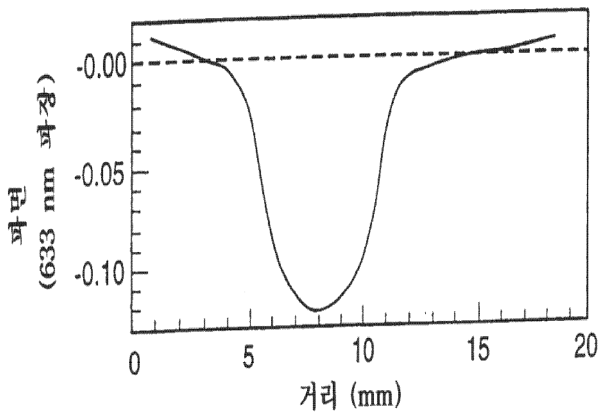
도면3b



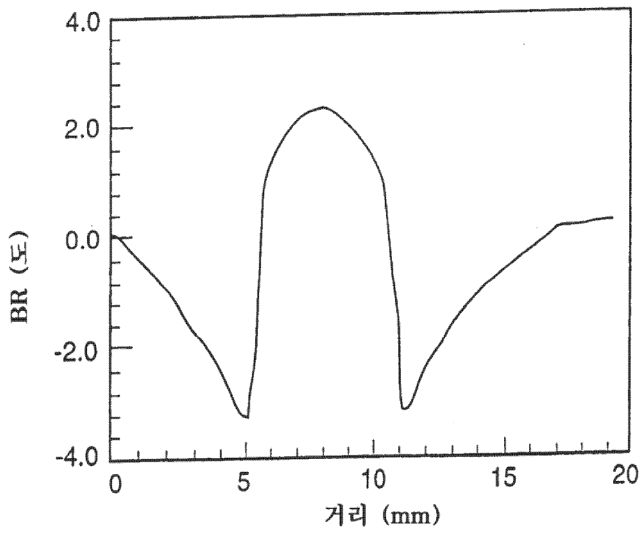
도면3c



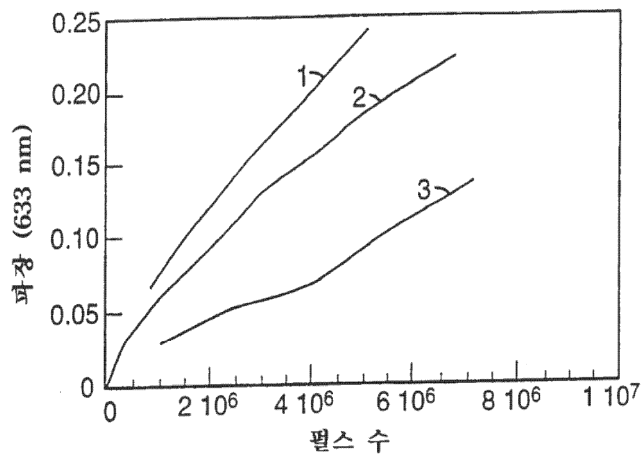
도면4a



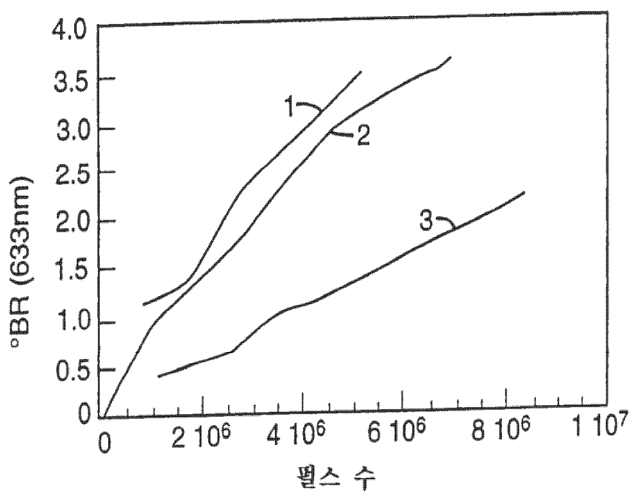
도면4b



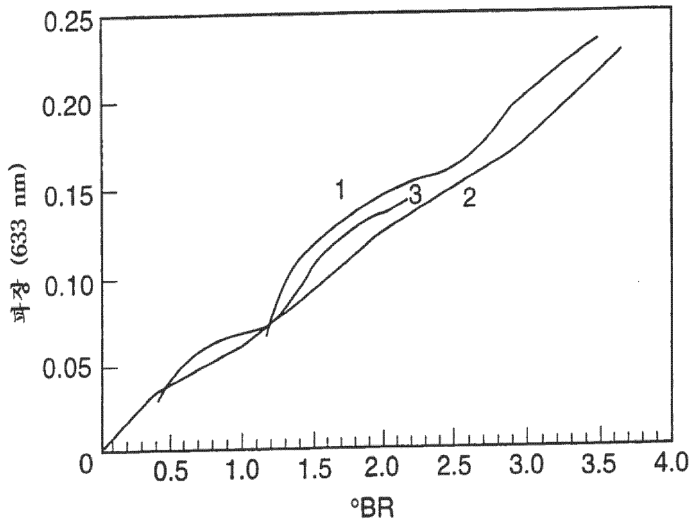
도면5a



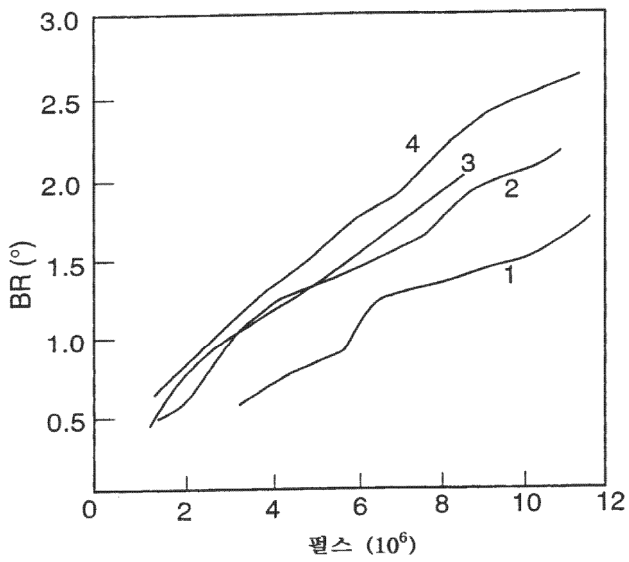
도면5b



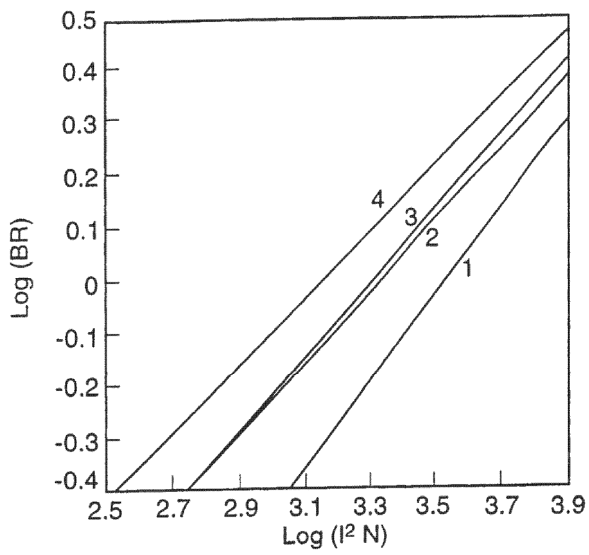
도면6



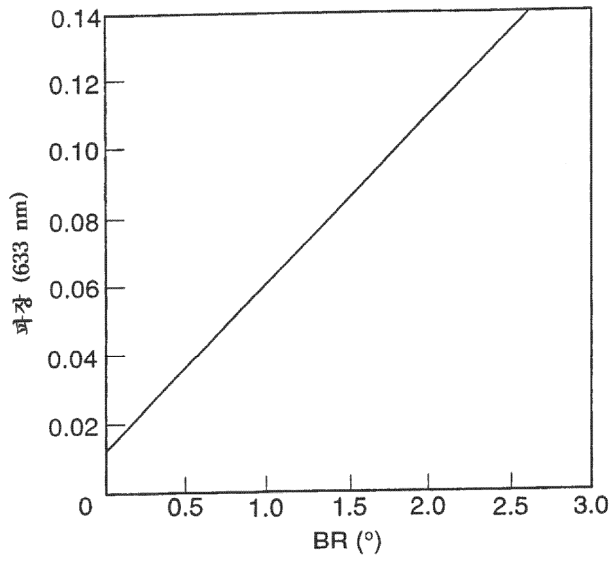
도면7a



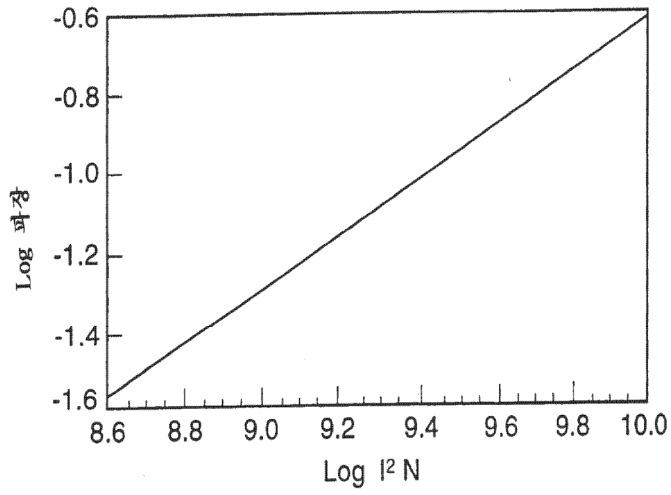
도면7b



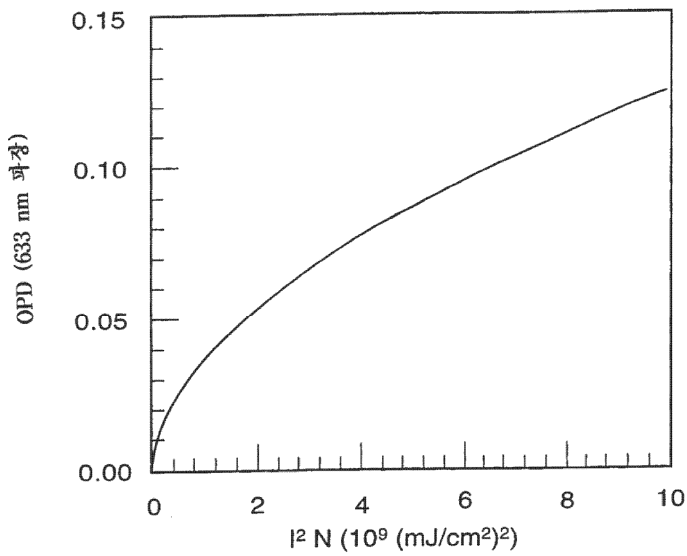
도면8



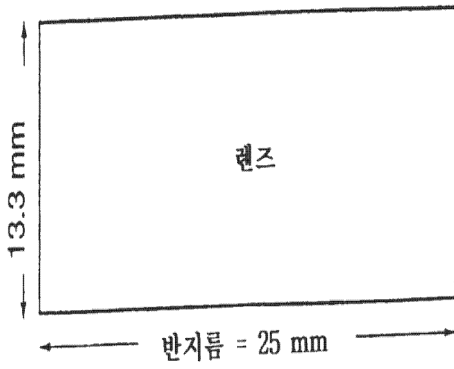
도면9



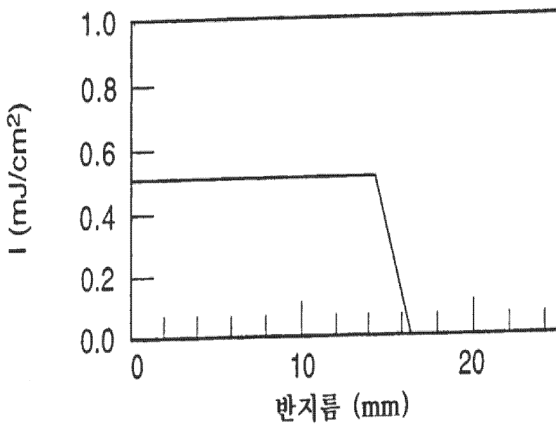
도면10



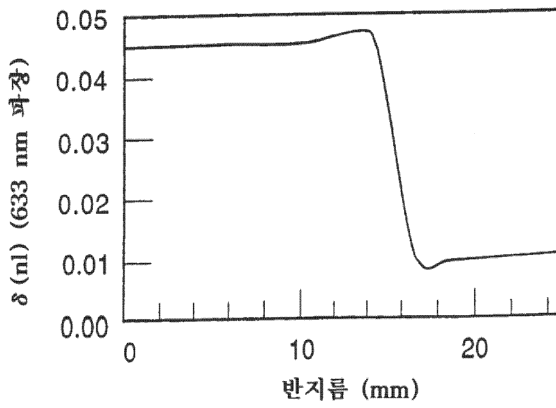
도면11a



도면11b



도면11c



도면12

