

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4085490号  
(P4085490)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.

C03B 20/00 (2006.01)  
C03C 3/06 (2006.01)

F 1

C03B 20/00  
C03B 20/00  
C03B 20/00  
C03C 3/06E  
F  
G

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-325521  
 (22) 出願日 平成10年11月16日(1998.11.16)  
 (65) 公開番号 特開2000-154029(P2000-154029A)  
 (43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)  
 審査請求日 平成16年5月24日(2004.5.24)

(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 生田 順亮  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 下平 慶昭  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 増井 晓夫  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内  
 (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 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学部材用合成石英ガラスとその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

紫外域から真空紫外域までの光に使用される光学部材用合成石英ガラスの製造方法であつて、O H基濃度が100 ppm以下の合成石英ガラスを粘度が $10^{14.5}$ ポアズになる温度 $T_1$ ( )以下、かつ $T_1 - 200$ ( )で示される温度 $T_2$ ( )以上の温度で80時間以上保持し、レーザラマンスペクトルにおける $495\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_1$ 、 $605\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_2$ 、および $440\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_0$ が、 $I_1 / I_0 = 0.57$ 、かつ $I_2 / I_0 = 0.14$ の関係を満たす合成石英ガラスとする工程を含むことを特徴とする光学部材用合成石英ガラスの製造方法。

## 【請求項2】

前記 $T_2$ 以上の温度で保持する工程の後、 $T_1 - 500$ ( )で示される温度 $T_3$ ( )以下の温度まで $50 / \text{hr}$ 以下の降温速度で降温する工程をさらに含む請求項1に記載の光学部材用合成石英ガラスの製造方法。

## 【請求項3】

合成石英ガラスのO H基濃度が33 ppm以下である請求項1または請求項2のいずれかに記載の光学部材用合成石英ガラスの製造方法。

## 【請求項4】

紫外域から真空紫外域までの光に使用される光学部材用合成石英ガラスであつて、O H基濃度が100 ppm以下であり、レーザラマンスペクトルにおける $495\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_1$ 、 $605\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_2$ 、および $440\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク

10

20

強度  $I_0$  が、  $I_1 / I_0 = 0.57$  、かつ  $I_2 / I_0 = 0.14$  の関係を満たすことを特徴とする光学部材用合成石英ガラス。

#### 【請求項 5】

水素分子濃度が  $5 \times 10^{16}$  分子 /  $\text{cm}^3$  以上である請求項 4 に記載の光学部材用合成石英ガラス。

#### 【請求項 6】

合成石英ガラスのOH基濃度が33pm以下である請求項4または請求項5のいずれかに記載の光学部材用合成石英ガラス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

10

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、波長400nm以下の紫外線を光源とする装置に用いられる光学部材用合成石英ガラスおよびその製造方法に関する。詳細にはエキシマレーザ(XeCl:波長308nm、KrF:波長248nm、ArF:波長193nm)、F<sub>2</sub>レーザ(波長157nm)、低圧水銀ランプ(波長185nm)、エキシマランプ(XeXe:波長172nm)、重水素ランプ(波長170~400nm)などの光源から発せられる紫外域から真空紫外域までの光に用いられるレンズやプリズム、窓材などの光学部品として用いられる光学部材用合成石英ガラスとその製造方法に関する。

##### 【0002】

20

#### 【従来の技術】

合成石英ガラスは、近赤外域から真空紫外域までの広範囲の波長域にわたって透明な材料であること、熱膨張係数がきわめて小さく寸法安定性に優れること、また、金属不純物をほとんど含有しておらず高純度であることなどの特徴がある。そのため、従来のg線、i線を光源として用いた光学装置の光学部材には合成石英ガラスが主に用いられてきた。

##### 【0003】

30

近年、LSIの高集積化に伴い、ウェハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために露光光源の短波長化が進められている。たとえばリソグラフィ用ステッパーの光源は、従来のg線(波長436nm)、i線(波長365nm)から進んで、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、さらにはF<sub>2</sub>レーザ(波長157nm)が用いられようとしている。

##### 【0004】

また、低圧水銀ランプ(波長185nm)やエキシマランプ(XeXe:波長172nm)は、1)光CVDなどの装置、2)シリコンウェハのアッシング装置やエッチング装置、または3)オゾン発生装置などに用いられている。そして、今後光リソグラフィ技術に適用すべく開発が進んでいる。低圧水銀ランプ、エキシマランプ、重水素ランプなどのガス封入管、または前述の短波長光源を用いた光学装置に用いられる光学部品にも合成石英ガラスを用いる必要がある。

##### 【0005】

40

これらの光学系に用いられる合成石英ガラスは、紫外域から真空紫外域にわたる波長での光透過性が要求されるとともに、使用波長での耐光性が高いこと(光照射後に透過率が低下しないこと)が要求される。

##### 【0006】

従来の合成石英ガラスでは、たとえばKrFエキシマレーザやArFエキシマレーザなどの光源から発せられる高エネルギー光を照射すると、紫外域に新たな吸収帯を生じ、光学部材として用いるうえで問題があった。すなわち、紫外線が長時間照射されると、いわゆるE'センタ(Si+)と呼ばれる略215nmの吸収帯が生起する。

##### 【0007】

E'センタによる吸収帯は、合成石英ガラス中の三員環構造や四員環構造などの不安定な構造による欠陥に起因するものと考えられている。略215nmの吸収帯が生成すると

50

、透過率の低下、絶対屈折率の上昇、屈折率分布の変動や蛍光が生じるなどの問題があつた。

#### 【0008】

耐紫外線性を向上するためには三員環構造や四員環構造などの不安定な構造による欠陥を低減することが重要である。そのための方法として種々の方法が検討されている。例えば、合成石英ガラスを $500\text{ kg f/cm}^2$ 以上の高圧の希ガス含有雰囲気下で約1600の高温にて再溶融した後、同雰囲気下で500まで降温することにより、不安定な構造を低減する方法が提案されている（特開平4-164834、特開平5-43267）。しかしこれらの提案の方法では、高圧を必要とし装置が大がかりとなるうえ、高温で処理するため合成石英ガラスに不純物が混入し、合成石英ガラスの純度が低下する可能性があるなどの問題があつた。10

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決すべくなされたものであり、紫外線照射によってもE'センタによる吸収帯の生成が少なく、耐紫外線性に優れた光学部材用合成石英ガラスの提供を目的とする。本発明は、また、こうした光学部材用合成石英ガラスを生産性よく、簡便に得られる製造方法の提供を目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、紫外域から真空紫外域の光に使用される光学部材用合成石英ガラスの製造方法であって、 $\text{OH}$ 基濃度が $100\text{ ppm}$ 以下の合成石英ガラスを粘度が $10^{14.5}$ ポアズになる温度 $T_1$ （）以下、かつ $T_1 - 200$ （）で示される温度 $T_2$ （）以上の温度で80時間以上保持し、レーザラマンスペクトルにおける $495\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_1$ 、 $605\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_2$ 、および $440\text{ cm}^{-1}$ の散乱ピーク強度 $I_0$ が、 $I_1 / I_0 = 0.57$ 、かつ $I_2 / I_0 = 0.14$ の関係を満たす合成石英ガラスとする工程を含むことを特徴とする光学部材用合成石英ガラスの製造方法を提供する。20

#### 【0011】

本発明者らは、合成石英ガラスをある範囲の温度で所定時間保持することにより合成石英ガラス中の不安定な構造を低減できることを見出した。

$T_1$ はいわゆる歪点のことであり、合成石英ガラス中のOHやFなどの含有量、または不純物として含まれる遷移金属や塩素などの含有量に依存するが、通常の合成石英ガラスの場合 $900 \sim 1200$ である。30

#### 【0012】

温度 $T_1$ を超える温度で保持した場合、合成石英ガラス中の不安定な構造は低減されず、温度 $T_2$ 未満の温度で保持した場合、合成石英ガラス中の不安定な構造を低減するに要する時間は1000時間以上と非常に長く、効率的ではない。

#### 【0013】

こうした最適温度範囲が存在する理由は明らかではないが、合成石英ガラスの粘度と密接な関係があり、温度が高すぎると合成石英ガラスの網目構造が流動的状態となり、流動的状態の高温で保持しても不安定な構造が低減されないためと考えられる。また温度が低すぎると合成石英ガラスの網目構造が固定され、不安定な構造を低減するには長時間を要すると考えられる。40

#### 【0014】

本発明において、前記範囲内の温度で保持する時間については、10時間以上が好ましく、特に80時間以上が好ましい。実用上は800時間以下が好ましい。保持時の雰囲気については、水素ガス、酸素ガス、窒素ガスおよび希ガスからなる群から選ばれる1種以上のガスを採用できる。特に、設備の安全上の観点および合成石英ガラスの欠陥生成抑制の観点から、窒素ガスまたは希ガス（たとえばヘリウムなど）などの不活性ガスが好ましい。

#### 【0015】

10

20

30

40

50

本発明においては、得られる合成石英ガラスの、光学的均質性向上の観点、歪み発生の抑制の観点から、前記  $T_2$  以上の温度で保持する工程の後、 $T_1 - 500$  ( ) で示される温度  $T_3$  ( ) 以下の温度まで 50 / hr 以下の降温速度で降温する工程をさらに含むことが好ましい。

#### 【0016】

本発明は、また、紫外域から真空紫外域までの光に使用される光学部材用合成石英ガラスであって、 $\text{OH}$ 基濃度が 100 ppm 以下であり、レーザラマンスペクトルにおける 495 cm<sup>-1</sup> の散乱ピーク強度  $I_1$  、 605 cm<sup>-1</sup> の散乱ピーク強度  $I_2$  、および 440 cm<sup>-1</sup> の散乱ピーク強度  $I_0$  が、  $I_1 / I_0 = 0.57$  、かつ  $I_2 / I_0 = 0.14$  の関係を満たすことを特徴とする光学部材用合成石英ガラスを提供する。 10

#### 【0017】

495 cm<sup>-1</sup> 散乱ピークおよび 605 cm<sup>-1</sup> 散乱ピークはそれぞれ三員環構造、四員環構造によるピークであり、440 cm<sup>-1</sup> 散乱ピークはケイ素と酸素との間の基本振動によるピークであり、 $I_1 / I_0$  および  $I_2 / I_0$  は光学部材用合成石英ガラス中の三員環構造および四員環構造の相対濃度を表すものである。なお、前記の 495 cm<sup>-1</sup> 、 605 cm<sup>-1</sup> および 440 cm<sup>-1</sup> は、測定装置や測定試料等によりわずかにずれることもある。 20

#### 【0018】

蛍光強度低減の観点から、 $\text{OH}$ 基濃度は 400 ppm (重量 ppm の意であり、以下も同様。) 以下、特に 100 ppm 以下が好ましい。また、蛍光強度低減の観点から、水素分子濃度は  $5 \times 10^{16}$  分子 / cm<sup>3</sup> 以上が好ましい。 20

本発明の光学部材用合成石英ガラスは、たとえば前述した製造方法により得ることができる。

#### 【0019】

##### 【実施例】

$\text{SiCl}_4$  を酸水素火炎中で加水分解させて形成させた  $\text{SiO}_2$  微粒子を基材上に堆積させ、500 mm 、長さ 700 mm の多孔質石英ガラス体を合成した。この多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉の中に置いて、水蒸気を含んだヘリウムガス雰囲気、常圧下にて 1450 まで昇温し、この温度にて 3 時間保持し透明ガラス化を行い、250 mm 、長さ 450 mm の合成石英ガラスを得た。 30

#### 【0020】

ここでガラス化を行う際の雰囲気中の水蒸気分圧を調整して  $\text{OH}$  基含有量を制御し、表 1 に示す、歪点  $T_1$  が 1110 、 1090 、 1070 、 950 の 4 種類の異なる合成石英ガラスを準備した ( $T_2$  はそれぞれ 910 、 890 、 870 、 750 、であり、 $T_3$  はそれぞれ 610 、 590 、 570 、 450 である)。なお、歪点  $T_1$  が 1110 、 1090 、 1070 、 950 の合成石英ガラスの  $\text{OH}$  基濃度は、それぞれ、33 ppm 、 120 ppm 、 230 ppm 、 970 ppm である。 30

#### 【0021】

次いで、250 mm 、長さ 450 mm の合成石英ガラスから、200 mm × 30 mm のサイズの合成石英ガラスを切り出し、雰囲気条件をヘリウムガス 1 気圧と固定した以外は表 1 に示す熱処理条件で熱処理し、表 1 に示す徐冷条件で熱処理後の徐冷を行った。なお、炉冷とは、炉の中で放冷した意である。 40

#### 【0022】

上記徐冷後にさらに、水素ガス含有雰囲気、500 にて 250 時間保持し、水素をドープさせた。なお、例 1 ~ 15 は水素ガス 100% 雰囲気、1 気圧 (絶対圧) で、例 16 は水素ガス 100% 雰囲気、1 気圧 (絶対圧) で、例 17 は水素ガス / He が 10 / 90 (体積比) の雰囲気、1 気圧 (絶対圧) で、それぞれ水素をドープした。得られた合成石英ガラスの水素分子濃度を表 1 に示す。なお、 $\text{OH}$  基濃度に変化はなかった。

#### 【0023】

得られた合成石英ガラスについてそれぞれ下記評価を行った。なお、例 1 ~ 3 、例 7 ~ 10 および例 14 ~ 17 は実施例、例 4 ~ 6 および例 11 ~ 13 は比較例に相当する。 50

## 【0024】

## (評価1)

ラマン分光測定 (Jobin Yvon 製 Ramonor T 64000、励起光源: アルゴンイオンレーザ(波長 514.5 nm)) を行い、レーザラマンスペクトルにおける  $495 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピーク強度  $I_1$  および  $605 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピーク強度  $I_2$  と、 $440 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピークの強度  $I_0$  との強度比  $I_1 / I_0$  および  $I_2 / I_0$  を求めた。強度比  $I_1 / I_0$  、強度比  $I_2 / I_0$  の値が小さいほど良好である。評価結果を表2に示す。

なお、各散乱ピーク強度  $I_1$  、  $I_2$  、  $I_0$  の求め方は以下のとおりである。

## 【0025】

$495 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピークおよび  $605 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピークに対してそれぞれ1本のオーレンツ関数によりカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。

$440 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピークに対しては3本のガウス関数の合成により、また  $495 \text{ cm}^{-1}$  散乱ピークと  $605 \text{ cm}^{-1}$  散乱ピークと  $440 \text{ cm}^{-1}$  散乱ピークとを除いた残余(ベースライン)に対しては2次関数により、それぞれカーブフィッティングを行い、実スペクトルとの最小二乗誤差が最低となるように近似を行って各関数の係数を決定した。

以上により求められた関数を用いて各散乱ピークの強度を求めた。

## 【0026】

## (評価2)

複屈折計(オーク製作所製ADR-150LC)を用いて  $200 \text{ mm}$  の面内での複屈折量を測定し、 $200 \text{ mm}$  面内における複屈折量が  $10 \text{ nm/cm}$  以下である場合をOK、 $10 \text{ nm/cm}$  超である場合をNGとした。複屈折量は、歪みの大きさを図る指標であり、その値が小さいほど歪みは小さく良好である。評価結果を表2に示す。

## 【0027】

## (評価3)

例1および6の合成石英ガラスについて、 $200 \text{ mm} \times 30 \text{ mm t}$  のサイズからさらに  $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm t}$  のサイズの試料を切り出し、KrFエキシマレーザ(ラムダフィジーク社製 LPX-120i)からの光をエネルギー密度  $100 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、周波数  $200 \text{ Hz}$ 、 $3 \times 10^6$  ショットの条件で試料に照射した。照射前後での  $190 \sim 250 \text{ nm}$  における透過率を測定し、前記透過率から照射による吸収係数の変化を算出した。吸収係数の変化が小さいほど耐紫外線性に優れている。照射前後の吸収係数の変化を図1に示す。なお、図1において  $2.0E-03$  は  $2.0 \times 10^{-3}$  の意であり、他も同様である。

## 【0028】

## (評価4)

例1、8、14～17の石英ガラスについて、評価3同様に  $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm t}$  のサイズの試料を切り出し、評価3で用いたKrFエキシマレーザからの光をエネルギー密度  $100 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、周波数  $200 \text{ Hz}$ 、 $1 \times 10^6$  ショットの条件で試料に照射した。KrFエキシマレーザからの光を照射した場合の、 $650 \text{ nm}$  の蛍光強度  $L_{650}$  および  $248 \text{ nm}$  の散乱光強度  $S_{248}$  をファイバ導光タイプの分光光度計を用いてそれぞれ測定し、両者の比  $L_{650} / S_{248}$  を求めることにより、蛍光強度を評価した。評価結果を表3に示す。

## 【0029】

## 【表1】

10

20

30

40

例	歪点 (°C)	熱処理条件	徐冷 条件	水素分子濃度 (分子 / cm <sup>3</sup> )
1	1070	1000°C × 200 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
2	1070	950°C × 250 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
3	1070	900°C × 300 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
4	1070	800°C × 500 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
5	1070	1100°C × 200 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
6	1070	熱処理なし	—	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
7	1070	1000°C × 200 hr	B	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
8	950	920°C × 100 hr	C	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
9	950	870°C × 150 hr	C	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
10	950	770°C × 200 hr	C	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
11	950	1000°C × 100 hr	C	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
12	950	670°C × 500 hr	C	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
13	950	熱処理なし	—	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
14	1090	1020°C × 200 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
15	1110	1040°C × 250 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>
16	1110	1040°C × 250 hr	A	1. 9 × 10 <sup>17</sup>
17	1110	1040°C × 250 hr	A	1. 9 × 10 <sup>18</sup>

10

20

A : 500°Cまで20°C/hrで徐冷後、室温まで炉冷。  
 B : 500°Cまで90°C/hrで徐冷後、室温まで炉冷。  
 C : 400°Cまで20°C/hrで徐冷後、室温まで炉冷。

## 【0030】

【表2】

例	評価1		評価2 (複屈折量)
	I <sub>1</sub> / I <sub>0</sub>	I <sub>2</sub> / I <sub>0</sub>	
1	0. 543	0. 117	OK
2	0. 550	0. 120	OK
3	0. 553	0. 122	OK
4	0. 573	0. 142	OK
5	0. 583	0. 147	OK
6	0. 586	0. 147	OK
7	0. 551	0. 124	NG
8	0. 541	0. 113	OK
9	0. 534	0. 110	OK
10	0. 544	0. 115	OK
11	0. 573	0. 141	OK
12	0. 576	0. 142	OK
13	0. 577	0. 143	OK
14	0. 543	0. 118	OK
15	0. 544	0. 118	OK
16	0. 543	0. 117	OK
17	0. 543	0. 118	OK

30

40

## 【0031】

【表3】

例	$L_{850} / S_{248}$
1	$1.2 \times 10^{-4}$
8	$2.6 \times 10^{-4}$
1 4	$8.4 \times 10^{-5}$
1 5	$3.6 \times 10^{-5}$
1 6	$7.8 \times 10^{-5}$
1 7	$1.6 \times 10^{-4}$

10

## 【0032】

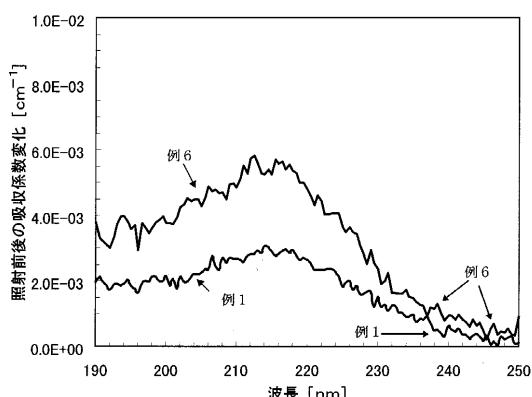
## 【発明の効果】

本発明によれば、エキシマレーザなどの紫外線照射によってもE'センタによる吸収帯の生成が少なく、耐紫外線性に優れた光学部材用合成石英ガラスが得られる。また、本発明の製造方法によれば、エキシマレーザなどの紫外線照射によってもE'センタによる吸収帯の生成が少なく、耐紫外線性に優れた光学部材用合成石英ガラスを、厳しい条件や大がかりな装置を必要とすることなく、生産性よく、簡便に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】KrFエキシマレーザ照射前後の吸収係数の変化を示す図。

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平05-043267(JP,A)

特開平06-183752(JP,A)

特開平04-021540(JP,A)

特開平08-081224(JP,A)

特開平04-224131(JP,A)

特開平04-164834(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 8/00- 8/04

C03B 20/00

C03C 3/06