(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C03C 4/00

(11) 공개번호 특2003-0047751
(43) 공개일자 2003년06월18일

(21) 출원번호 10-2002-0076621
(22) 출원일자 2002년12월04일

(30) 우선권주장 10159959.5 2001년12월06일 독일(DE)

(71) 출원인 신에쯔 세끼에이 가부시키가이샤
일본 160-0023 됴쿄 신쥬꾸-구 니시신쥬꾸 1쪼메 22-2

헤래우스 크바르츠글라스 게엠베하 컴파니 케이지
독일연방공화국, 63450 하나우, 크바르츠슈트라쎄

(72) 발명자 위빙브르노
독일데-63755알쩨나우얀슈트라쎄17

큔보도
독일데-63450하나우암발플랏쯔7

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 광학 부재용 석영 유리 블랭크 및 그 이용 방법

요약

본 발명은 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사를 투과하는 광학 부재용 석영 유리 블랭크 및 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사와 결합하여 마이크로리소그래피에서 석영 유리 블랭크를 이용하는 방법에 관한 것이다.

그러한 석영 유리 블랭크는, 낮은 유도 흡수를 가지며, 컴팩션과 디컴팩션의 면에서 최적화된 것이다. 본 발명에 의한 석영 유리 블랭크는 다음과 같은 특성들을 갖는다.

실질적으로 산소 결합 사이트가 없는 유리 구조;

3 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 내지 2.0 ×10 ^{18} 분자/cm ^{3} 의 범위인 H_2 함량;

500 중량ppm 내지 1000 중량ppm 의 범위인 OH 함량;

2 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 미만인 SiH 기 함량;

60 중량ppm 내지 120 중량ppm 의 범위인 염소 함량;

2 ppm 미만의 굴절률의 불균일도 △n; 및

2 nm/cm 미만의 변형 복굴절.

본 발명에 의한 이용법에 있어서, 석영 유리 블랭크는, 최소 수소 함량 C_{H2min} 과 최대 수소 함량 C_{H2max} 및 OH 함량 C_{OH} 의 면에서, 펄스수를 P 라 하고 에너지 밀도를 ε 라 할 때, 스케일링 법칙 (2), (3) 및 (4) 에 의한 것이다.

C_{H2min} [분자/cm^3] = $1.0 \times 10^8 \varepsilon^2 P$ (2)

C_{H2max} [분자/cm^3] = $2 \times 10^{19} \varepsilon$ (3)

C_{OH} [중량ppm] = 1700ε [mJ/cm^2] $^{0.4} \pm 50$ (4)

대표도

도 1

색인어

석영 유리, 마이크로리소그래피, 자외선 방사

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 석영 유리의 OH 함량과 방사 펄스의 에너지 밀도에 따라 컴팩션과 디컴팩션이 발생하는 것을 설명하는 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사를 투과하는 광학 부재용 석영 유리 블랭크에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사와 결합하여 마이크로리소그래피에서 응용되는 구성 부재를 제조하기 위한 석영 유리 블랭크의 이용 방법에 관한 것이다.

석영 유리로 제조된 광학 부재들은, 예를 들어, 반도체 칩에 대규모 집적회로를 제조하는 데 사용되는 마이크로리소그래피 장치에 조명 광학 부재의 형태로 또는 광섬유의 형태로, 특히 고에너지 자외선 레이저 방사의 투과용으로 사용된다. 현재의 마이크로리소그래피 장치에서 조명 시스템은 파장이 248 nm (KrF 레이저) 또는 193 nm (ArF 레이저) 인 고에너지 펄스형 UV 방사를 발생하는 엑시머 레이저 를 구비한다.

합성 석영 유리로 된 광학 부재에서, 단파장 UV 방사는 손상의 원인이 되어 흡수를 유발할 수 있다. 광학 부재에 의해 유도되는 손상과 흡수의 유형 및 정도는, 방사 조건 뿐만 아니라, 예를 들어, 밀도, 굴절률 구배 및 균일도 등의 구조적 특성과 화학적 조성에 의해 우선 정해지는 개별 석영 유리의 품질에 의존한다.

다음의 모델 식은 방사 조건, 재료 팩터 및 유도 흡수 α_{in} 사이의 관계를 나타낸다.

$\alpha_{in} = a \times \varepsilon^b \times P$ (1)

여기서, a 와 b 는 재료 팩터이고, ε 와 P 는 각각 에너지 밀도와 펄스수를 나타낸다.

따라서, 유도되는 구조적인 손상의 개수와 그로 인해 유도되는 흡수는, 영향을 주는 레이저 펄스수와 그 에너지 밀도 뿐만 아니라 재료 팩터에도 의존한다.

석영 유리의 화학 조성이 고에너지 UV 광으로 방사하는 경우의 손상 거동에 미치는 영향이, 예를 들어, EP-A1 401 845 에 기재되어 있다. 이 종래 기술에 의하면, 적어도 5×10^{16} 분자/cm^3 (석영 유리의 부피에 대하여) 의 수소 농

도를 가지면서, 100 내지 약 1,000 중량ppm 범위의 OH 함량을 갖는 고순도의 석영 유리가 높은 방사 저항성을 나타낸다. 또한, 공지된 합성 석영 유리는 5 nm/cm 미만의 변형 복굴절을 갖고 실질적으로 산소 결함 사이트가 존재하지 않는다.

또한, EP-A1 401 845 에는 실리콘 함유 화합물의 화염 가수분해에 의해 합성 석영 유리를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 실리콘 함유 화합물은 출발 물질과 형성된 SiO_2 입자들을 유리화하는 방법에 따라서 달라질 수 있다. 화염 가수분해에 의해 합성 석영 유리를 제조하는 경우에는, 출발 물질로 주로 $SiCl_4$ 를 사용한다. 또는, 예를 들어, 하이드로실리콘 또는 실록산 등의 염소가 없는 실리콘 함유 유기 화합물과 같은 다른 물질을 사용할 수도 있다. 어떤 경우에도, SiO_2 입자들은 회전하는 기판 상에 층으로 형성된다. 기판 표면의 온도가 충분히 높으면, SiO_2 입자들의 직접적인 유리화가 발생한다 ('직접 유리화'). 그러나, 소위 '수트 (soot) 방법' 에서는, SiO_2 의 형성 동안 온도가 매우 낮게 유지되므로, SiO_2 입자들은 유리화되지 않거나 저급으로 유리화되어 다공성 수트 바디가 형성된다. 이 수트 방법에 의하면, 수트 바디를 소결하는 후속 공정에 의해 석영 유리를 형성하는 유리화가 진행된다. 두 방법들에 의해, 치밀하고 투명하며 고순도인 석영 유리가 제조되며, 수트 방법의 경우 직접 유리화보다 제조 비용이 절감된다.

블랭크 내부의 기계적인 인장력을 감소시키고 가상 온도를 균일하게 분포시키기 위해, 일반적으로 블랭크를 템퍼링 (tempering) 한다. EP-A 401 845 에는, 밀폐된 노 내에서 약 1100 ℃ 의 온도에서 50 시간 동안 블랭크를 유지시키고, 이어서 2 ℃/h 의 냉각 속도로 900 ℃ 까지 서서히 냉각시킨 후, 상온으로 냉각시 키는 템퍼링 프로그램이 제안되어 있다. 이러한 온도 처리에 의해, 성분들 (특히, 수소) 의 외확산이 발생하여 화학 조성에서 국부적인 변화가 일어나고, 블랭크의 표면 영역으로부터 그 내측까지 연장하는 농도 구배가 형성될 수 있다. 수소의 손상 치유 효과를 통해 석영 유리의 방사 저항성을 향상시키기 위해, EP-A1 401 845 는 후속 공정으로 수소를 함유하는 분위기와 상승된 온도에서 템퍼링된 석영 유리 블랭크를 수소로 처리하여 석영 유리 블랭크에 수소를 로딩시키는 것을 제안하고 있다.

종래 기술에서는, 연속적인 UV 방사에 의해 흡수의 증가가 발생하는 다수의 불량 패턴들이 기재되어 있다. 예를 들어, 유도 흡수는 선형적으로 증가하거나 초기에 증가한 이후에 포화 상태에 도달하게 된다. 또한, 초기에 나타나는 흡수 밴드는 레이저가 꺼진 후 수분 내에 사라지지만, 방사가 다시 시작되면 이전에 도달했던 수준으로 급속하게 재확립되는 것이 관찰된다. 이 거동을 '급속 손상 공정 (rapid damage process, RDP)' 이라 한다. 이러한 거동은 수소 분자들이 석영 유리에서 망목 구조 손상을 포화시키기 때문인데, 결합 사이트에서의 결합 강도가 약하므로 구성 부재의 방사가 다시 시작되면 이러한 결함들이 재현된다. 또한, 흡수가 매우 급격히 증가할 정도로 구조적인 손상이 현저하게 축적된 경우의 손상 거동도 알려져 있다. 종래 기술에서는, 이와 같은 손상 거동에 의한 흡수의 급격한 증가를 SAT 효과라 한다.

EP-A1 401 845 에 의해 공지된 석영 유리는, UV 방사에 의한 흡수의 증가가 비교적 낮아, 단파장 UV 방사에 대한 높은 저항성을 갖는 것을 특징으로 한다. 그러나, 흡수 및/또는 유도 투과 이외에도, 형광을 발생시키거나 굴절률을 변화시키는 것으로 나타나는 다른 손상 메커니즘들이 영향을 미칠 수 있다.

이와 관련하여 공지된 현상으로, 고에너지 밀도를 갖는 레이저 방사 동안 또는 이후에 발생하는 '컴팩션 (compaction)' 이 있다. 이 효과는 국부적인 밀도의 증가로 나타나고 굴절률을 증가시켜 광학 부재의 화상 특성을 악화시킨다. 그러나, 광학 석영 유리 부재가 낮은 에너지 밀도와 높은 펄스수를 갖는 레이저 방사에 노출되는 경우에는, 반대의 효과가 발생할 수도 있다. 이 조건들에서는, '디컴팩션 (decompaction)' 이 관찰되고 (또한, 영문 문헌에서는 '레어팩션 (rarefaction)' 이라고도 함), 이는 굴절률의 감소를 수반한다. 디컴팩션은 화상 특성을 악화시킨다. 이러한 손상 메커니즘은 C. K. Van Peski, R. Morton, 및 Z. Bor 의 'Behaviour of Fused Silica Irradiated by Low Level 193 nm Excimer Laser for Tens of Billions of Pulses', J. Non-Cryst. Solids 265 (2000), p.285-289 에 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 컴팩션과 디컴팩션은, 방사 유도 흡수를 증가시키지는 않지만 광학 부재의 사용가능 수명을 제한할 수 있는 결함이다.

그러므로, 본 발명의 목적은, 컴팩션과 디컴팩션에 대하여 최적화됨과 동시에 낮은 유도 흡수를 나타내는, 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사를 투과하는 광학 부재용 합성 석영 유리로 된 블랭크를 제공하는 데 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 이 블랭크에 대한 적절한 이용 방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

블랭크에 대하여, 상술한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

· 실질적으로 산소 결함 사이트가 없는 유리 구조,

· 3 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 내지 2.0 ×10 ^{18} 분자/cm ^{3} 범위의 H_2 함량,

· 500 중량ppm 내지 1000 중량ppm 범위의 OH 함량,

· 2 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 미만의 SiH 기 함량,

· 60 중량ppm 내지 120 중량ppm 범위의 염소 함량

· 2 ppm 미만의 굴절률의 불균일도 △n, 및

· 2 nm/cm 미만의 변형 복굴절

과 같은 특성들이 조합된 석영 유리 블랭크의 일실시예를 제공한다.

여기서, 실질적으로 산소 결함 사이트가 없는 유리 구조는, 산소 결핍 결함과 산소 과잉 결함의 농도가 Shelby 의 방법에 의해 검출 한계 미만인 유리 구조를 의미한다. 이 검출 방법은 'Reaction of Hydrogen with OH-free Vitreous Silica', J. Appl., Phys., vol.51, no.5 (May 1980), p. 2589-2593 에 기재되어 있다. 정량적인 면에서, 이는 유리 구조 내의 산소 결핍 결함과 산소 과잉 결함이 석영 유리의 그램 당 약 10 ^{17} 를 초과하지 않음을 의미한다.

이상적으로는, 상술한 성분들과 파라미터들이 광학 부재의 부피에 걸쳐 균일하게 분포된다. 여기서, 주어진 농도 데이터는 구성 부재에서 광학적으로 이용 되는 부분에 관한 것이다.

OH 함량은, D. M. Dodd 등의 방법인 'Optical Determinations of OH in Fused Silica', J. Appl. Phys., Vol. 37 (1966), p.3911 에 의해 IR 흡수를 측정하여 결정한다. H_2 함량은, Khotimchenko 등이 'Determining the Content of Hydrogen Dissolved in Quartz Glass Using the Methods of Raman Scattering and Mass Spectrometry', Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, vol.46, no.6 (June 1987), p.987-991 에서 최초로 제안했던 라만 측정법에 의해 결정한다. SiH 기의 함량은, Shelby, 'Reaction of Hydrogen with OH-free Vitreous Silica', J. Appl. Phys., vol.51, no.5 (May 1980), p.2589-2593 에 기재되어 있는 바와 같이, 라만 분광법에 의해 결정하고, 수소와의 화학 반응인 Si-O-Si + H_2 →Si-H + Si-OH 에 의해 보정을 수행한다. 석영 유리의 염소 함량은 은염화물과 같이 염소를 침전시키거나 이온 선택성 전극을 사용하여 결정한다.

굴절률의 불균일도 △n 는 633 nm 의 파장 (He-Ne 레이저) 에서 간섭계에 의해 결정하는데, △n 은 '유효 구경' (clear aperture; CA) 영역이라 하는 투과용으로 사용되는 광학 부재의 부분에 걸쳐 측정된 굴절률 분포에서 최대값과 최소값의 차이다. 유효 구경 영역은 투과 방향에 대해 수직인 평면 상으로 투과하는 부피를 투영시킴으로써 결정된다.

변형 복굴절은, 'Measurement of the Residual Birefringence Distribution in Glass Laser Disk by Transverse Zeeman Laser', Electronics and Communication in Japan, Part 2, vol.74, no.5, 1991 (Denshi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi vol.73-C-l, no.10, 1990, pp.652-657 로부터 번역됨) 에 기재된 방법에 의해 633 nm 의 파장 (He-Ne 레이저) 에서 간섭계에 의해 결정한다.

단파장 UV 방사에 대한 높은 방사 저항성의 관점에서 설계된 종래 기술에 기재되어 있는 석영 유리의 품질과는 반대로, 본 발명에 의한 블랭크의 석영 유리는, 여러 특징들 중에서도, 한편으로는 H_2 와 OH 함량이 비교적 높고, 다른 한편으로는 염소 함량이 60 중량ppm 내지 120 중량ppm 으로 비교적 좁은 농도 범위를 갖는 것을 특징으로 한다.

상술한 '수트 방법' 에 의해 그러한 석영 유리를 제조하면, 수트 방법에 의해 제조된 석영 유리는 일반적으로 매우 작은 수의 중량ppm 으로부터 200 중량ppm 범위의 OH 함량을 갖고, 석영 유리를 유리화하고 균일화하는 온도 처리의 결과로 H_2 함량은 검출 한계 미만로 되기 때문에, 문제가 생기게 된다. 이에 반하여, 직접 유리화에 의해 제조되는 석영 유리는 일반적으로 450 내지 1200 중량ppm 의 OH 함량과 약 1 ×10 ^{18} 분자/cm ^{3} 정도의 H_2 함량을 나타낸다. 놀랍게도, 그러한 석영 유리에 있어서, 60 중량ppm 내지 120 중량ppm 의 좁은 농도 범위로 존재하는 경우에는 염소가 방사 저항성에 긍정적인 효과를 미치게 된다. 염소 함량이 120 중량ppm 이상인 경우에는, 결함의 근원들을 발생시키는 염소 라디칼들의 방해로 인해 유도 흡수의 증가가 관찰되고 (SiOSi + Cl * →SiCl + SiO * →(H_2 + $h\nu$) SiOH + SiH + Cl *), 염소 함량이 60 중량ppm 이하인 경우에는 디컴팩션 거동으로 인해 부정적인 효과가 나타난다.

상술한 특성들을 갖는 석영 유리 블랭크로 제조된 광학 부재에서는, 컴팩션과 디컴팩션에 의해 유발되는 손상 메커니즘을 제거하거나 적어도 현저히 감소시킬 수 있다. 그러한 부재들을 의도한 대로 사용하는 동안에는, 굴절률의 변화도

완전히 또는 크게 제거되므로, 손상 메커니즘이 본 발명에 의한 블랭크로 제조된 광학 부재의 수명을 제한하지는 않게 된다.

에너지 밀도가 0.05 mJ/cm ^{2} 이상인 단파장 UV 방사에 있어서, 손상 거동에 대한 상술한 특성의 조합으로 인한 이러한 효과는 실험적으로 증명되었으며, 이는 다음에 상세히 설명하기로 한다. 이와 관련하여, 이 에너지 밀도에 있어서, 500 중량ppm 미만인 OH 함량은 컴팩션의 원인이 된다. 1000 중량ppm 이상의 OH 함량을 갖는 석영 유리는 좀 더 현저하게 디컴팩션되는 경향을 나타낸다.

H_2 함량이 2.0 ×10 ^{18} 분자/cm ^{3} 이상인 경우에는, RDP 를 유발하는 손상 메커니즘이 특히 중요한 효과를 발휘한다. 그러나, 3 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 미만의 H_2 함량에서는, 0.05 mJ/cm ^{2} 을 초과하는 에너지 밀도를 갖는 단파장 UV 방사와 관련하여 상술한 수소의 손상 치유 기능이 매우 작으므로, 광학 부재를 의도한 대로 사용하는 동안 과도한 투과 손실이 발생하게 된다.

이에 반하여, 본 발명에 의한 블랭크로 된 석영 유리는 컴팩션과 디컴팩션에 대하여 최적화되고, 동시에 단파장 UV 방사 측에서 유도 흡수를 거의 나타내지 않는다.

블랭크의 OH 함량은 600 중량ppm 내지 900 중량ppm 의 범위, 특히 750 중량ppm 내지 900 중량ppm 사이인 경우 특히 유리한 것으로 증명되었다. 이 범위의 OH 함량은, 석영 유리가 0.05 mJ/cm ^{2} 이상의 에너지 밀도에서 사용되는 경우, 한편으로는 디컴팩션과 컴팩션, 다른 한편으로는 디컴팩션과 RDP 사이의 바람직한 절충점이 된다.

이 점에서, H_2 함량은 5 ×10 ^{17} 분자/cm ^{3} 내지 1 ×10 ^{18} 분자/cm ^{3} 범위인 것이 바람직하다. 이 범위의 H_2 함량을 갖는 석영 유리 블랭크에서는, 수소의 바람직한 손상 치유 능력이 특히 많이 존재하므로, 동시에 디컴팩션이 상당히 제거된다.

바람직하게는, 석영 유리 블랭크는 80 중량ppm 내지 100 중량ppm 범위의 염소 함량을 갖는다. 이러한 좁은 농도 범위 내의 염소 함량으로, 특히 석영 유리 블랭크가 에너지 밀도가 0.05 mJ/cm ^{2} 이상인 UV 방사와 결합하여 사용되는 경우, 디컴팩션과 유도 흡수가 감소된다.

석영 유리 블랭크의 이용을 살펴보면, 상술한 목적은 주어진 펄스 에너지 밀도 ε 가 최소한 0.05 mJ/cm ^{2} 인 자외선 방사를 사용하고, 주어진 펄스수 P 에 대해, 다음의 스케일링 법칙에 따라 최소 수소 함량 C_{H2min} 과 최대 수소 함량 C_{H2max} 을 갖는 석영 유리를 선택함으로써, 본 발명에 의해 달성된다.

$$C_{H2min}\,[\text{분자/cm}^{3}] = 1.0 \times 10^{8}\ \varepsilon^{2}\ P \quad (2)$$

$$C_{H2max}\,[\text{분자/cm}^{3}] = 2 \times 10^{19}\ \varepsilon \quad (3)$$

스케일링 법칙 (2) 및 (3) 에 의해 수소 함량을 조절함으로써, 석영 유리는 단파장 UV 방사측에서 손상 거동에 대하여 더욱 최적화된다. 스케일링 법칙 (2) 로부터, 최소 수소 농도는 방사 조건 (펄스 에너지 밀도와 펄스수) 에 의존하는데, 최소 수소 농도 이하에서는 수소의 손상 치유 능력이 매우 작으므로, 의도한 대로 광학 부재를 사용하는 동안 과도한 투과 손실이 발생하게 된다. 스케일링 법칙 (3) 은 펄스 에너지 밀도에 의존하는 수소의 상한을 정의하는데, 그 이상에서는 RDP 및/또는 디컴팩션의 발생이 증가하게 된다. 각 경우의 주어진 수소 농도는 석영 유리 블랭크 내부에서 투과용으로 사용되는 영역 (CA 영역) 에 관한 것이다. 일반적으로, 이것은 각각 구성 부재 또는 석영 유리 블랭크의 중심 영역이다.

바람직하게는, 석영 유리는 다음의 스케일링 법칙을 만족시키는 범위의 OH 함량 C_{OH} 을 갖도록 선택된다.

$$C_{OH}\,[\text{중량ppm}] = 1700\ \varepsilon\,[\text{mJ/cm}^{2}]^{0.4} \pm 50 \quad (4)$$

이상적으로는, 컴팩션과 디컴팩션 모두 존재하지 않아야 한다. 그러나, 실제로는, 방사 조건과 석영 유리 특성에 따라 컴팩션 또는 디컴팩션이 관찰된다. 놀랍게도, 스케일링 법칙 (4) 에 의한 OH 함량을 갖는 석영 유리는 상술한 이상적인 경우에 근접함을 발견하였는데, 즉, 펄스 에너지 밀도 ε 가 0.05 mJ/cm ^{2} 이상이고 파장이 < 250 nm 인 단파장 UV 방사에 노출되었을 때 뚜렷한 컴팩션이나 디컴팩션을 보이지 않는다.

펄스 에너지 밀도가 상술한 하한 ε = 0.05 mJ/cm ^{2} 이상의 범위인 경우, 스케일링 법칙 (4) 에 의한 OH 함량은 513 중량ppm 이다.

스케일링 법칙 (4) 는 펄스 에너지 밀도가 0.3 mJ/cm ^{2}, 바람직하게는 0.15 mJ/cm ^{2} 미만인 경우 낮은 컴팩션과 동시에 낮은 디컴팩션의 관점에서 OH 함량을 결정하는데 특히 유용하다는 것이 증명되었다.

상한 $\varepsilon = 0.3\ mJ/cm^2$ 에 대하여, 스케일링 법칙 (4) 에 의한 OH 함량은 1000 중량ppm 내지 1100 중량ppm 이다.

이하, 실시예 및 도면에 의해 본 발명을 상세히 설명한다.

도 1 을 참조하면, OH 함량 C_{OH} (중량ppm, 도면에서는 'OH 함량' 으로 나타냄) 이 펄스 에너지 밀도 ε (mJ/cm^2, 도면에서는 '에너지 밀도'로 나타냄) 에 대하여 도시되어 있다. 도시된 곡선은 다른 OH 함량에 따라 다양한 품질의 석영 유 리에서 측정되는 손상에 기초한 것이다. 그 측정은, 193 nm 파장의 레이저를 방사하고 20 내지 50 나노초로 레이저 펄스를 지속시킴으로써 행해졌다. 레이저 펄스의 지속은, V. Liberman, M. Rothschild, J.H.C. Sedlacek, R.S. Uttaro, A Grenville, 'Excimer-Laser-Induced Densification of Fused Silica: Laser-Fluence and Material-Grade Effects on Scaling Law', Journal Non-Cryst. Solids 244 (1999), p. 159-171 에 기재된 방법에 의해 정의된다.

지정된 조건들 하에서 결정된 측정값들을 마름모형으로 나타낸다. 곡선은 컴팩션 또는 디컴팩션이 전혀 관찰되지 않는 C_{OH} / ε 쌍들을 나타낸다. 곡선 상부의 영역 (1) 은 컴팩션이 발생하는 영역을 나타내고, 곡선 하부의 영역 (2) 는 디컴팩션이 발생하는 영역을 나타낸다.

그 곡선을 근사하면 식 (4) 로 나타낼 수 있다.

$$C_{OH}\ [\text{중량ppm}] = 1700\ \varepsilon\ [mJ/cm^2]^{0.4} \pm 50 \quad (4)$$

따라서, 그 곡선 또는 식 (4) 에 의해, 0.05 과 0.3 mJ/cm^3 사이의 모든 펄스 에너지 밀도에 대해 석영 유리가 컴팩션과 디컴팩션을 전혀 나타내지 않도록 하는 OH 함량을 선택할 수 있게 된다.

표 1 은, 그러한 석영 유리들의 실시예와 비교예들을 나타낸다.

[표 1]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
No.	OH 함량 [중량ppm]	H_2 함량 [분자/cm^3]	Cl 함량 [중량ppm]	SiH 기 [분자/cm^3]	$O^{\pm}$ [g^{-1}]	△n [ppm]	Λ [nm/cm]	ε [mJ/cm^2]	컴팩션	디-컴팩션	유도 흡수
1	700	1×10^{18}	90	7×10^{16}	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.1	무	무	무
2	700	1×10^{18}	90	7×10^{16}	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.3	유	무	무
3	700	1×10^{18}	30	7×10^{16}	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.1	무	유	무
4	700	1×10^{18}	200	7×10^{16}	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.1	무	무	유
5	880	5×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{16}$	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.2	무	무	무
6	880	5×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{16}$	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.05	무	유	무
7	500	5×10^{17}	90	$< 5 \times 10^{16}$	$< 10^{17}$	< 2	< 2	0.05	무	무	무

표 1 은 다양한 화학 조성으로 이루어진 석영 유리 블랭크에 대해 다양한 방사 조건으로 방사 측정한 결과를 나타낸다. 표 1 의 마지막 3 개의 열은, 각 블랭크가 컴팩션, 디컴팩션 또는 유도 흡수를 나타내는지의 여부를 품질면에서 나타낸다.

2 열 내지 8 열에 나타낸 특성들은 외경이 240 mm 이고 두께가 60 mm 인 원통형 석영 유리 블랭크에서 결정된 것이고, 그러한 블랭크들은 파장이 193 nm 인 엑시머 레이저의 방사와 함께 작동하는 마이크로리소그래피 장치용 렌즈로 사용하기 위한 것이다. 렌즈를 제조하면서 제거되는 약간의 여분을 별도로 하면, 블랭크 치수는 렌즈 치수에 대응한다. 블랭크로 제조되는 렌즈의 CA 영역에 대응하는 석영 유리의 부피는, 렌즈의 원형 영역 (렌즈의 장착을 위한 수 밀리미터의 경계부는 제외함) 및 렌즈의 두께에 의해 정의된다. 표 1 의 열 '$O^{\pm}$' 은 산소 손상이 있는 위치의 농도를 나타내고, 열 '△n' 은 CA 영역에 걸쳐 결정되는 굴절률의 차이를 나타내고, 열 'Λ' 은 CA 영역에서 결정되는 최대 복굴절을 나타낸다.

방사 테스트를 위해, 각 석영 유리 블랭크로부터 25 ×25 ×200 mm^3 인 막대 형태의 샘플을 얻었고, 동일하게 (대향하는 25 ×25 mm^2 영역을 연마함) 준비하였다.

컴팩션 또는 디컴팩션에 대하여 샘플들의 손상 거동을 명확히 하기 위해, 표 1 의 8 열에 주어진 바와 같이, 펄스 에너지 밀도를 변화시키면서 파장이 193 nm 인 UV 방사를 샘플들에 대해 실시하였다. 각각의 방사 테스트에서 펄스수는 50 억이었다.

'유도 흡수' 열은, 흡수의 증가, 즉 흡수의 선형적인 증가 및 상술한 RDP 를 유발하는 2 개의 손상 메커니즘을 조합한 것이다. 유도 흡수의 관점에서 손상 거동을 명확히 하기 위해, 마찬가지로 8 열에 주어진 펄스 에너지 밀도를 갖고 파장이 193 nm 인 UV 방사를 샘플들에 대해 실시한다. RDP 를 결정하기 위해서는, 펄스수가 1 백만 펄스면 충분하고, 흡수의 선형 증가를 결정하기 위해서는 최소한 펄스수가 10 억 펄스여야 한다. 이를 위해, 샘플의 투과 손실은 방사 동안 사용된 레이저 빔이 샘플을 통과한 후의 강도 손실로 정의함으로써 결정된다.

방사 테스트 이후에, 컴팩션과 디컴팩션은 파장이 633 nm 인 시중에서 구입할 수 있는 간섭계 (Zygo GPI-XP) 에 의해 방사되지 않은 영역과 비교하여 방사된 영역에서 굴절률의 상대적인 증가 또는 감소를 측정함으로써 정의하였다.

석영 유리 블랭크는 파장이 193 nm 인 UV 방사를 사용하는 마이크로리소그래피 장치용 광학 렌즈를 제조하기 위해 설계되고, 의도한 대로 사용되는 동안 그 광학 부재는 일반적으로 약 0.1 mJ/cm ^{2} 의 에너지 밀도에서 방사에 노출된다. 일반적인 펄스수는 10 ^{11} 내지 10 ^{12} 이다.

표 1 에 의한 블랭크 1 내지 4 는 다음과 같이 제조되었다.

블랭크들은 직접 유리화 방법에 의해 제조된 석영 유리들이다. 중심축 둘레로 회전하는 원반형의 기판 상에서, 산수소 (oxyhydrogen) 버너에 의해 미세 파티클인 SiO_2 를 형성하고, 막대 형태의 석영 유리 블랭크를 형성하면서 산수소화 염으로 가열하여 SiO_2 를 직접 유리화시킨다. 이 공정 단계에서, 수소 함량은 약 2×10^{18} 분자/cm ^{3} 이다.

표 1 로부터 알 수 있는 바와 같이, 블랭크 1 내지 4 는 염소 함량만 다르다. Cl 함량은 H_2, O_2 및 $SiCl_4$ 의 유량을 설정함으로써 조절된다.

또한, 스케일링 법칙 (4) 에 의하면, OH 함량은 사용되는 통상의 펄스 에너지 밀도, 예를 들어, 약 0.1 mJ/cm ^{2} 와 관련하여 설정되도록 결정된다. OH 함량도 마찬가지로, 개별 매질들 (H_2, O_2 및 $SiCl_4$) 의 유량에 의해 설정된다. 그 결과, OH 함량은 약 700 중량ppm 으로 되고, 이는 다음과 같이 $\varepsilon = 0.1$ mJ/cm ^{2} 일 때의 스케일링 법칙 (4) 에 의해 정해지는 범위 내에 속하는 것이다.

C_{OH} [중량ppm] = 1700 ε [mJ/cm ^{2}] $^{0.4}$ $\pm$50 $\rightarrow$677 $\pm$50 중량ppm

또한, 수소 함량은 통상 사용되는 펄스 에너지 밀도, 예를 들어, 약 0.1 mJ/cm ^{2} 에서 요구되는 설정값들에 대응하여 스케일링 법칙 (2) 및 (3) 에 의해 결정된다. 설정된 H_2 함량은 1100 ℃ 에서 블랭크를 템퍼링함으로써 조절된다.

그 결과, H_2 함량은 1.4×10^{18} 분자/cm ^{3} 이 되고, 이는, 고온 성형된 렌즈 블랭크를 템퍼링하는 동안의 외확산을 고려할 때 (이하 참조) (외확산에 의한 H_2 의 손실은 약 30 % 임), $\varepsilon = 0.1$ mJ/cm ^{2} 일 때의 스케일링 법칙 (2) 와 (3) 에 의해 정해지는 한계인 C_{H2min} 와 C_{H2max} 내이다.

C_{H2min} [분자/cm ^{3}] = 1.0×10^{8} (0.1) ^{2} P

C_{H2max} [분자/cm ^{3}] = 2.0×10^{19} (0.1)

이 스케일링 법칙에 의하면, $\varepsilon = 0.1$ mJ/cm ^{2} 일 때 석영 유리 내에 설정되는 최소 H_2 함량은, 펄스 수에 따라, 1×10^{17} 분자/cm ^{3} 내지 10×10^{17} 분자/cm ^{3} 으로 결정되고, 최대 H_2 함량은 2×10^{18} 분자/cm ^{3} 으로 결정된다.

균일화를 위해, 이후 석영 유리 블랭크를 석영 유리 선반에 클램프로 고정시킨 후, 약 2,000 ℃ 의 온도까지 구역별로 가열하고, 트위스트시킨다. EP-A1 673 888 에 적당한 균일화 방법이 기재되어 있다. 트위스트를 반복한 후에, 직경이 80 mm 이고 길이가 약 800 mm 이고 둥근 막대의 형태이며, 3 방향에서 림 (ream) 이 없는 석영 유리 바디가 얻어진다.

약 1,700 ℃ 의 온도에서 고온 성형하고, 질소 플러시 캐스팅 몰드 (nitrogen flushed cating mold) 를 사용하여, 석영 유리 바디로부터 외경이 240 mm 이고 길이가 80 mm 인 원형의 석영 유리 실린더를 형성한다. 공기와 대기압 분위기에 1100 ℃ 까지 석영 유리 실린더를 가열한 후 이어서 2 ℃/h 의 냉각 속도 로 900 ℃ 까지 냉각시키는 다른 템퍼링 공정 이후에, 변형 복굴절 (CA 영역에서) 의 최대값은 2 nm/cm 로 측정되고, 굴절률의 분포는 매우 균일하여 최대값과 최소값 사이의 차는 2×10^{-6} 이다. 블랭크의 중심으로부터, H_2 함량이 약 1×10^{16} 분자/cm ^{3} 이고 OH 함량이 약 700 중량ppm 이며, $25 \times 25 \times 200$ mm ^{3} 인 막대 형태의 샘플을 얻는다. 블랭크 1-4 와 마찬가지로, 개별 매질의 유량을 변화시켜 블랭크 5-7 을 제조한다. 최종 블랭크의 H_2 함량은 고온 성형된 석영 유리 실린더를 템퍼링할 때의 확산을 고려하여 템퍼링 프로그램의 지속 기간을 선택함으로써 설정된다.

· 결과의 평가

표 1 에 따르면, 컴팩션, 디컴팩션 및 유도 흡수의 발생에 있어서, 에너지 밀도가 0.1, 0.2 또는 0.05 mJ/cm ^{2} 인 블랭크 1, 5, 및 7 이 가장 좋은 결과를 나타내고 있다. 블랭크 2 는 에너지 밀도가 0.3 mJ/cm ^{2} 로 비교적 높은 경우 자외선 방사의 영향으로 컴팩션을 나타내는데, 개별 경우에 이는 소정의 범위 내에서 허용가능할 수도 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 석영 유리의 특성을 조절하여, 컴팩션과 디컴팩션에 대해 최적화되고 낮은 유도 흡수를 갖는, 파장이 250 nm 이하인 자외선 방사를 투과하는 광학 부재용 합성 석영 유리로 된 블랭크를 제조함으로써, 광학 부재의 광학 특성 을 향상시키고 수명을 연장시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
파장이 250 nm 이하인 자외선 방사를 투과하는 광학 부재용 석영 유리 블랭크로서,

실질적으로 산소 결함 사이트가 없고, H_2 함량은 3×10^{17} 분자/cm ^{3} 내지 2.0×10^{18} 분자/cm ^{3} 의 범위이고, OH 함량은 500 중량ppm 내지 1000 중량ppm 의 범위이고, SiH 기 함량은 2×10^{17} 분자/cm ^{3} 미만이고, 염소 함량은 60 중량ppm 내지 120 중량ppm 의 범위이고, 굴절률의 불균일도 △n 는 2 ppm 미만이고, 변형 복굴절은 2 nm/cm 미만인 유리 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

상기 OH 함량은 600 중량ppm 내지 900 중량ppm 의 범위이고, 바람직하게는 750 중량ppm 내지 900중량ppm 의 범위인 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크

청구항 3.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 H_2 함량은 5×10^{17} 분자/cm ^{3} 내지 1×10^{18} 분자/cm ^{3} 의 범위인 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,

상기 석영 유리 블랭크의 염소 함량은 80 중량ppm 내지 100 중량ppm 의 범위인 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크.

청구항 5.
파장이 250 nm 이하인 자외선 방사와 결합하여 마이크로리소그래피에서 사용되는 구성 부재를 제조하기 위해 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 의한 석영 유리 블랭크를 이용하는 방법으로서,

주어진 펄스수 P 에 대해 주어진 펄스 에너지 밀도 ε 가 적어도 0.05 mJ/cm ^{2} 인 자외선 방사와 함께 사용하기 위해,

C_{H2min} [분자/cm ^{3}] = $1.0 \times 10^{8} \varepsilon^{2} P$ (2)

C_{H2max} [분자/cm ^{3}] = $2 \times 10^{19} \varepsilon$ (3)

인 스케일링 법칙에 따른 최소 수소 농도 C_{H2min} 와 최대 수소 농도 C_{H2max} 를 갖는 석영 유리를 선택하는 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크의 이용 방법.

청구항 6.
제 5 항에 있어서,

C_{OH} [중량ppm] = 1700ε [mJ/cm ^{2}] $^{0.4}$ ±50 (4)

인 스케일링 법칙에 따른 OH 함량 C_{OH} 을 갖는 석영 유리를 선택하는 것을 특 징으로 하는 석영 유리 블랭크의 이용 방법.

청구항 7.
제 5 항에 있어서,

상기 펄스 에너지 밀도 ε 는 0.3 mJ/cm ^{2} 미만이고, 특히 0.15 mJ/cm ^{2} 보다 작은 것을 특징으로 하는 석영 유리 블랭크의 이용 방법.

도면

도면1