

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4172273号

(P4172273)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.	F I
G O 2 B 3/00 (2006.01)	G O 2 B 3/00 Z
G O 2 B 1/02 (2006.01)	G O 2 B 1/02
C 3 O B 11/00 (2006.01)	C 3 O B 11/00 Z
C 3 O B 29/12 (2006.01)	C 3 O B 29/12

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-575675 (P2002-575675)	(73) 特許権者	000004112
(86) (22) 出願日	平成14年3月13日 (2002.3.13)		株式会社ニコン
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/002368		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(87) 国際公開番号	W02002/077676	(74) 代理人	100088155
(87) 国際公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)		弁理士 長谷川 芳樹
審査請求日	平成17年2月10日 (2005.2.10)	(74) 代理人	100089978
(31) 優先権主張番号	特願2001-74127 (P2001-74127)		弁理士 塩田 辰也
(32) 優先日	平成13年3月15日 (2001.3.15)	(74) 代理人	100092657
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100107191
			弁理士 長濱 範明
		(72) 発明者	尾原 秀樹
			東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
			式会社ニコン内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材およびその製造方法、投影露光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物を該フッ化物の融点以上の融解温度で融解させた後、その融液を結晶化させ、得られるフッ化物結晶を1000 から900 までの温度領域において0.1~5 /hrの降温速度で冷却する結晶育成工程と、
前記結晶育成工程で得られるフッ化物結晶から、内部に存在する散乱体の最大径 d_{max} と該散乱体の 1 cm^3 当たりの個数 n_s とが下記式(1)：

$$0 < d_{max}^2 \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$
で表される条件を満たすフッ化物結晶からなる光学部材を切り出す切り出し工程とを含む光学部材の製造方法。

【請求項 2】

フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物を該フッ化物の融点以上の融解温度で融解させた後、その融液を結晶化させ、得られるフッ化物結晶を1000 から900 までの温度領域において0.1~5 /hrの降温速度で冷却する結晶育成工程と、

前記フッ化物結晶の内部に存在する散乱体の最大径 d_{max} 及び前記散乱体の 1 cm^3 当たりの個数 n_s の測定値と下記式(6)に基づいて、前記フッ化物結晶の長さ 1 cm 当たりの内部透過率の低下量 L が所望の値未満である切り出し位置を選定し、前記切り出し位置から光学部材を切り出す切り出し工程とを含む光学部材の製造方法。

$$L = d_{max} \times n_s \times C_1 \quad (6)$$

[式 (6) 中、 C_1 は特定波長の光に対する前記フッ化物結晶の長さ 1 c m 当たりの係数を表す。]

【請求項 3】

前記フッ化物粉末として、平均粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つ該平均粒径の 0.5 倍以上 1.5 倍以下の粒径を有する粒子の占める割合が 50 重量 % 以上であるものを用いる請求項 1 又は 2 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 4】

前記フッ化物粉末として、 Cl 、 Br 及び I の濃度がいずれも 0.1 p p m 未満であるものを用いる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

技術分野

本発明は、波長 250 nm 以下の紫外および真空紫外域で使用されるフッ化物結晶材料からなる光学部材及びその製造方法、並びにその光学部材を光学系に用いたステッパー、スキャナーなどの投影露光装置に関するものである。

背景技術

近年、VLSI (Very Large Scale Integration) においては、高集積化、高機能化に伴いウエハ上の微細加工技術が要求されており、その加工方法として光リソグラフィ技術が広く利用されている。この光リソグラフィ技術の要である投影露光装置の投影レンズは、高い結像性能 (解像度、焦点深度) を有することが望ましい。

20

解像度と焦点深度は、露光に用いる光の波長とレンズの NA (開口数) によって決まる。露光波長 λ が同一の場合には、細かいパターンほど回折光の角度が大きくなるので、レンズの NA が大きくなければ回折光を取り込めなくなる。また、露光波長 λ が短い場合には同一パターンにおける回折光の角度は小さくなるので、レンズの NA は小さくてよいことになる。

解像度と焦点深度はそれぞれ下記式 (2) 又は (3) により表される。

$$\text{解像度} = k_1 \cdot \lambda / NA \quad (2)$$

$$\text{焦点深度} = k_2 \cdot \lambda / (NA)^2 \quad (3)$$

[式 (2)、(3) 中、 k_1 及び k_2 はそれぞれ比例定数を表す。]

式 (2) より、解像度を向上させるためには、レンズの NA を大きくする (即ち、レンズを大口径化する) か、あるいは露光波長 λ を短くすればよいことがわかるが、特に λ を短くすることは、式 (3) より焦点深度の点で有利であると言える。

30

上記の理由により、現在では露光波長が次第に短くなり、 KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) や ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を光源とする投影露光装置が市場に登場してきている。このような装置において、 250 nm 以下の波長で光リソグラフィ用として使える光学材料は非常に少なく、ほとんどの光学系が蛍石と石英ガラスの 2 種類の材料で設計されている。

また、露光波長の更なる短波長化を図るべく、 F_2 レーザー (波長 157 nm) を用いた投影露光装置の実用化が検討されているが、この波長で使用できる材料は、蛍石 (フッ化カルシウム) の他にはフッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化リチウムなど一部のフッ化物結晶に限られるものと考えられている。

40

ところで、不純物を多く含む蛍石単結晶にフォトンエネルギーの高いレーザー光を照射した場合、蛍石単結晶中に吸収帯が生じることが知られており、このような材料を用いた光学部材を光学系に使用すると、生じた吸収帯の影響で使用波長での透過率の低下を招く場合がある。したがって、光リソグラフィ用の蛍石には照射レーザー光に対する高い透過性及び耐久性を有する蛍石単結晶の使用が提案されている (特開平 11 - 60382 号公報など) 。

次に、レンズの大口径化について述べると、非常に高度な結像性能を求められる光リソグラフィに用いるための光学材料としては、単に大口径であればよいだけでなく、複屈折が小さく、内部屈折率の均質性に優れていることも必要である。

50

蛍石の製造法としては、ブリッジマン法が一般的である。ブリッジマン法により得られた蛍石結晶のインゴットから光学部材を作製する場合、目的のサイズの光学部材（素材）をインゴットから直接切り出すこともあるが、インゴットを複数のブロックに切断した後、さらに熱処理工程を施して、複屈折や屈折率均質性などの内部品質を向上させる場合もある。例えば、特開平 1 1 - 2 4 0 7 9 8 号公報には、光軸方向の複屈折が $2 \text{ nm} / \text{cm}$ 以下、側面方向（光軸に垂直な面内の径方向）の複屈折が $5 \text{ nm} / \text{cm}$ 以下、屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下の蛍石単結晶を製造する方法が開示されている。

発明の開示

上述のように、光学部材には、レーザー光に対する透過性及びその耐久性、低複屈折、屈折率均質性が要求される。特に、光リソグラフィーに利用される投影露光装置の光学系は、解像度を極限まで高めているので各種波面収差の補正のためレンズ枚数が多く光路長が長いのが一般的であるが、レンズの透過損失量（散乱損失量 + 吸収損失量）が微少であっても、これらが光学系全体で積算されると装置の光学性能に大きな影響を及ぼす。例えば、 $1 \text{ m} (= 100 \text{ cm})$ の光路長では、透過損失量が $0.5\% / \text{cm}$ の場合でも、最終的に光の強度は $0.995^{100} = 0.606$ と約 61% にまで減少してしまう。そのため、使用される光学部材については、内部透過率は $100\% / \text{cm}$ に近いほどよく、最低でも $99.5\% / \text{cm}$ 以上、望ましくは $99.8\% / \text{cm}$ 以上であることが要求される。

ここで、透過率の点から蛍石等のフッ化物結晶材料の良否を判断する指標として、インクルージョン（Inclusion）と呼ばれる材料内部の欠陥の有無がある。インクルージョンの定義は必ずしも明確ではないが、インクルージョンの中には、集光照明下で観察を行うと、光を散乱して光っている粒として観測されるものがあり、これは散乱体（Scattering body）と呼ばれる。

そして、散乱体が材料中に存在すると、散乱体が光を散乱して透過率が低下してしまう。そして、光リソグラフィーに使用される光学系のように多くの光学部材（レンズ）で構成される装置の場合、レーザーに対する透過率の耐久性、複屈折量、屈折率均質性などの特性が十分な光学部材を用いても、光の散乱により透過率が低下して光学系全体のスループットが不十分となる、コントラストが低下する、フレアやゴーストが発生するなどの悪影響を及ぼす可能性がある。

そのため、肉眼で容易に観察できる散乱体が全面に存在するフッ化物結晶材料は不良品とみなされる。また、散乱体が部分的に分布して存在するフッ化物結晶材料の場合、図 2 に示すように、散乱体の無い部分 2 b から切り出される口径の小さい光学部材 3 のみが光学系に使用され、散乱体 2 a を含む残りの部分は不良品とみなされる。

このように、散乱体は、光リソグラフィー用蛍石の光学特性及びその製造歩留まりを悪くする大きな要因であり、そのため光リソグラフィー用光学部材としての蛍石、あるいはさらに蛍石を用いた投影露光装置は非常に高価なものとなっている。

また、光学部材の口径が小さい場合には上述のように散乱体の無い部分を選択的に切り出すことも可能であるが、口径の大きな光学部材（例えば直径 ϕ が 200 mm ）を切り出すと散乱体が混在してしまうため、光学部材の光学性能の向上と大口径化とを同時に達成することは非常に困難である。

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、波長 250 nm 以下の光に対して十分に高い光学性能（内部透過率など）を有し、フッ化物結晶材料から切り出す際の歩留の向上及び大口径化を可能とする光学部材及びその製造方法、並びにその光学部材を用いた投影露光装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく、先ず、光リソグラフィー用光学部材として使用できるフッ化物結晶材料（蛍石など）に求められる光学性能と内部の散乱体との定量的な関係について研究を行った。その結果、フッ化物結晶材料から切り出された光学部材に散乱体が存在しても、その大きさと個数が所定の条件を満たす場合には光リソグラフィー用の光学部材として使用可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の光学部材は、波長 250 nm 以下の光と共に用いられる光リソグラフィー用光学部材であって、内部に存在する散乱体の最大径 $d_{\text{max}} [\text{cm}]$ と該散乱体の

10

20

30

40

50

1 cm³ 当たりの個数 n_s とが下記式 (1) :

$$0 < d_{max}^2 \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

で表される条件を満たすフッ化物結晶からなるものである。

本発明の光学部材によれば、散乱体の最大径 d_{max} とその 1 cm³ 当たりの個数 n_s とが上記式 (1) で表される条件を満たすことによって、波長 250 nm 以下の光に対する光学性能 (内部透過率など) が高水準に維持されるので、フッ化物結晶材料から切り出す際の歩留の向上及び大口径化が可能となる。

なお、本発明に係る散乱体 (Scattering body) とは、光学部材の内部に存在し、集光照明下で観察を行う際に光を散乱して光っている粒として観測されるものをいい、具体的には、真空又は空気の泡、グラファイト、酸化カルシウムなどの不純物が挙げられる。これらの散乱体は、球形ではなく、角張った形状を有しているものが多い。

また、本発明の光学部材においては、散乱体の最大径 d_{max} が 2.0×10^{-3} cm (20 μm) 以下であり、散乱体の 1 cm³ 当たりの個数 n_s が 160 個以下であること、あるいは散乱体の最大径 d_{max} が 4.0×10^{-3} cm (40 μm) 以下であり、散乱体の 1 cm³ 当たりの個数 n_s が 40 個以下であることが好ましい。これらの条件を満たすことによって、内部透過率などの光学性能をより向上させることができる。

また、本発明の光学部材においては、直径 ϕ が 200 mm 以上であることが好ましい。前述の通り、本発明の光学部材は高水準の光学性能を有するものであるため、直径 ϕ 200 mm という大口径化が実現可能となり、波長 250 nm 以下の光を利用した光リソグラフィーにおいて結像性能をより向上させることができる。

また、本発明の光学部材においては、光軸方向の複屈折量が 2 nm/cm 以下であること、径方向の複屈折量が 5 nm/cm 以下であること、並びに部材内部の屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下であることがそれぞれ好ましい。これらの条件を満たすことにより、波長 250 nm 以下の光を利用した光リソグラフィーにおいて結像性能をより向上させることができる。

また、本発明の光学部材においては、エネルギー密度 50 mJ/cm²/pulse の ArF エキシマレーザー光を 10^6 パルス照射したときの透過率低下量が 2.0 %/cm 以下であることが好ましい。かかる条件を満たすことにより、波長 250 nm 以下の光を利用した光リソグラフィーにおいて結像性能をより向上させることができる。

また、本発明の光学部材の製造方法は、フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物をフッ化物の融点以上の融解温度で融解させた後、その融液を結晶化させ、得られるフッ化物結晶を 1000 から 900 までの温度領域において 0.1 ~ 5 /hr の降温速度で冷却する結晶育成工程と、結晶育成工程で得られるフッ化物結晶から、内部に存在する散乱体の最大径 d_{max} と該散乱体の 1 cm³ 当たりの個数 n_s とが下記式 (1) :

$$0 < d_{max}^2 \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

で表される条件を満たすフッ化物結晶からなる光学部材を切り出す切り出し工程とを含むものである。

本発明の製造方法においては、フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物をフッ化物の融点以上の融解温度で融解させた後、その融液を結晶化させ、得られるフッ化物結晶を 1000 から 900 までの温度領域において 0.1 ~ 5 /hr の降温速度で冷却することにより、フッ化物結晶に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び該散乱体の 1 cm³ 当たりの個数 n_s が十分に低減される。したがって、本発明の製造方法により、式 (1) で表される本発明の光学部材を容易に且つ確実に得ることができ、製造歩留まりの向上及び大口径化が実現される。

また、本発明の製造方法においては、切り出し工程において、特定波長の光について予め得られている散乱体の最大径 d_{max} [cm] 及び該散乱体の 1 cm³ 当たりの個数 n_s と内部透過率の低下量 L との相関に基づいて、光学部材の切り出し位置を選定することが好ましい。これにより、所望の内部透過率を有する光学部材を容易に且つ確実に得ることができる。

また、本発明の製造方法においては、フッ化物粉末として、平均粒径が 100 μm 以下で

10

20

30

40

50

あり、且つ該平均粒径の0.5倍以上1.5倍以下の粒径を有する粒子の占める割合が50重量%以上であるものを用いることが好ましい。かかるフッ化物粉末を用いることにより、散乱体の生成を抑制することができ、 n_s をより低減することができる。

また、本発明の製造方法においては、フッ化物粉末として、Cl、Br及びIの濃度がいずれも0.1ppm未満であるものを用いることが好ましい。これにより、フッ化物結晶中に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び該散乱体の1cm³当たりの個数 n_s をより低減することができる。

また、本発明の投影露光装置は、パターンを有するレチクルと、前記レチクルに波長250nm以下の光を照射する照明光学系と、照明光学系により照射されたレチクル上のパターンをウェハ上に結像させる投影光学系とを備え、照明光学系又は投影光学系の少なくとも一方が、内部に存在する散乱体の最大径 d_{max} 該散乱体の1cm³当たりの個数 n_s とが下記式(1)：

$$0 < d_{max} \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

で表される条件を満たすフッ化物結晶からなる光学部材を含んで構成されるものである。このように照明光学系又は投影光学系の少なくとも一方に本発明の光学部材を用いることによって、光学系のスループットの低下、コントラストの低下、フレアやゴーストの発生などが十分に抑制されるので、波長250nm以下の光を利用する場合に十分に高い結像性能を達成することができる。

また、本発明の投影露光装置においては、光学部材の直径 ϕ が200mm以上であることが好ましい。このように光学部材を大口径化することにより、結像性能をより高めることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の光学部材は、前述の通り、波長250nm以下の光と共に用いられる光リソグラフィ用光学部材であって、内部に存在する散乱体の最大径 d_{max} [cm]と該散乱体の1cm³当たりの個数 n_s とが下記式(1)：

$$0 < d_{max}^2 \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

で表される条件を満たすフッ化物結晶からなるものであり、波長250nm以下の光に対する十分な光学特性（内部透過率など）を有するものである。

本発明にかかるフッ化物結晶としては、 d_{max} 及び n_s が上記式(1)で表される条件を満たす限り特に制限されないが、具体的には、フッ化カルシウム結晶、フッ化リチウム結晶、フッ化バリウム結晶、フッ化ストロンチウム結晶、フッ化マグネシウム結晶などが挙げられる。これらのフッ化物結晶は単結晶であることが好ましい。

以下、フッ化物結晶が蛍石である場合について、波長193nmの光に対する透過率の測定及び散乱体の顕微鏡観察、並びにそれらの結果に基づく内部透過率及び散乱体の d_{max} 及び n_s との関係の定量化について具体的に説明する。

まず、散乱体が所定の分布をもって内部に存在している2種類の蛍石において、散乱体の密度の異なる複数の部分から直径30mmのテストピースを採取する。これらのテストピースについて、対向する平行な2面間の距離（厚さ）が10mm、平行度が30秒以下、表面粗さRMSが5以下となるように鏡面研磨を行う。

このようにして得られるテストピースについて、分光光度計（例えばVarian社製Cary5）を用いて波長193nmでの透過率を測定する。ここで得られる透過率は多重反射を含む透過率であり、下記式(4)、(5)を用いて内部透過率に換算することができる。

すなわち、屈折率を n で表すとき、テストピース表面での反射率 R は下記式(4)で表される。また、表面における多重反射損失を考慮した透過率 T_r と内部透過率 T_i との関係は R を用いて下記式(5)で表される。

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \quad (4)$$

$$T_r = (1 - R)^2 \cdot T_i / (1 - R^2 \cdot T_i^2) \quad (5)$$

式(4)、(5)において、波長193nmの光に対する蛍石の屈折率 $n = 1.501$ を

適用することにより、透過率測定によって得られた多重反射含みの透過率 T_r から内部透過率 T_i を求めることが可能である。例えば $T_r = 92.3\%$ のとき $T_i = 100.0\%$ であり、 $T_r = 91.4\%$ のとき $T_i = 99.0\%$ である。

次に、テストピースの透過率測定を行った位置について散乱体の顕微鏡観察を行う。なお、日本光学硝子工業会規格によれば、異物や泡を観察する際には、断面積と数を、50 ml 以上の試料を用いて測定することが望ましいとされているが、そのような大きなサンプルをそのまま用いて分光透過率の測定を行うことは試料室の大きさ等の制約があるため非常に困難であり、透過率と散乱体の大きさと数の関係を直接求めることができない。そこで本発明者らは、透過率測定を行ったテストピースの透過率を測定した部位の散乱体の大きさ及び数を測定し、散乱体と透過率の関係を求めることとした。

散乱体の最大径 d_{max} 及びその 1 cm^3 当たりの個数 n_s は、以下の手順で求めることができる。すなわち、顕微鏡（倍率：50倍、視野： $\phi 4\text{ mm}$ ）による光学部材の観察において、テストピースを載せたステージを上下させて、テストピースの表から裏までの10 mmの間に視野内で観察される散乱体の数及びそれらの断面の最大の長さを計測する。この測定をテストピースの位置を少しずつ変えて合計6回行い、カウントされた散乱体の数、視野の面積及びステージの移動距離（10 mm）から d_{max} 及び n_s （いずれも平均値）を求めることができる。このような顕微鏡観察を行うと、散乱体の径及びその個数は通常インゴットごとに異なる値を示す。

図1は蛍石における散乱体の 1 cm^3 中の個数 n_s と内部透過率との関係の一例を示すグラフであり、横軸を n_s 、縦軸を内部透過率 T_i として示したものである。図中の記号 $\circ$ は散乱体の最大径 d_{max} が $2.0 \times 10^{-3}\text{ cm}$ （20 μm ）である蛍石について散乱体の個数 n_s に対する内部透過率 T_i をプロットしたものであり、線1aはそれらの近似曲線である。また、図中の記号 $*$ は散乱体の最大径が $4.0 \times 10^{-3}\text{ cm}$ （40 μm ）の蛍石について n_s に対する T_i をプロットしたものであり、線1bはそれらの近似曲線である。

図示の通り、散乱体の最大径 d_{max} が同じ場合には、散乱体の個数 n_s と内部透過率 T_i との間に直線関係が認められる。発明者らは、図1に示したような散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s と 1 cm 当たりの内部透過率 T_i の低下量 L との相関についてさらに検討した結果、下記式（6）で表される相関を見出すに至った。

$$L = d_{max}^2 \times n_s \times C_1 \quad (6)$$

[式（6）中、 L は長さ 1 cm 当たりの内部透過率の低下量 [% / cm] を表し、 C_1 は試料厚さ 1 cm のときの係数を表し、 d_{max} 及び n_s はそれぞれ式（1）と同一の定義内容を表す。]

すなわち、図1中の直線1a及び1bのように n_s と T_i とが異なる相関を示す蛍石であっても、散乱体の最大径 d_{max} を考慮することにより内部透過率の低下量 L を上記式（6）のように1つの式であらわすことができる。ここで、光の波長が193 nmのときの係数 C_1 は3.1である。

式（6）によれば、内部透過率 T_i が99.8 % / cm を超えるのは、 d_{max} 及び n_s が下記式（7）：

$$0.998 < 1 - d_{max}^2 \times n_s \times 3.1 [\text{cm}^{-1}] \quad (7)$$

で表される条件を満たすときであり、すなわち下記式（8）：

$$d_{max}^2 \times n_s < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}] \quad (8)$$

で表される条件を満たすときである。

したがって、内部に散乱体の存在する蛍石でからなる光学部材であっても、散乱体の最大径 d_{max} と個数 n_s とが式（8）、すなわち式（1）で表される条件を満たせば、光リソグラフィ用の光学系に用いた場合に優れた光学性能を得ることが可能である。

より具体的には、式（8）、すなわち式（1）から、最大径が20 μm 以下の散乱体が存在する場合には散乱体の 1 cm^3 当たりの個数 n_s は160個以下、最大径が40 μm 以下の散乱体が存在する場合には 1 cm^3 当たりの個数 n_s は40個以下であれば、99.8 % / cm 以上の内部透過率が実現される。

また、内部透過率 T_i が $99.5\% / \text{cm}$ 以上であればよいときは、 d_{max} 及び n_s が下記式 (9) :

$$0.995 < 1 - d_{\text{max}}^2 \times n_s \times 3.1 [\text{cm}^{-1}] \quad (9)$$

で表される条件、すなわち下記式 (10) :

$$d_{\text{max}}^2 \times n_s < 1.6 \times 10^{-3} [\text{cm}^{-1}] \quad (10)$$

で表される条件を満たせばよい。

以上、ArFエキシマレーザー光 (波長 193 nm) の場合を例に説明したが、本発明の光学部材は、 250 nm 以下の波長を有する他の光、たとえばKrFエキシマレーザー光 (波長 248 nm) や F_2 レーザー光 (波長 157 nm) 等と共に用いる場合にも有効である。

10

次に、本発明の光学部材の製造方法について説明する。

本発明の光学部材の製造方法においては、先ず、フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物を該フッ化物の融点以上の融解温度で融解させた後、その融液を結晶化させ、得られるフッ化物結晶を 1000 から 900 までの温度領域において $0.1 \sim 5$ / hr の降温速度で冷却する (結晶育成工程)。

本発明の製造方法において用いられるフッ化物粉末としては、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化マグネシウムなどが挙げられる。これらのフッ化物粉末は、前処理工程に供する前に予め金属などの不純物元素を極力取り除いておくことが好ましく、例えば原料中に含まれる塩素 (Cl)、臭素 (Br) 及びヨウ素 (I) の濃度は 0.1 ppm 未満であることが好ましい。Cl、Br 及び I の濃度が前記の条件を満たすフッ化物粉末を用いると、フッ化物結晶に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s をより低減することができる。さらに、コバルト (Co)、セリウム (Ce)、ランタン (La)、イットリウム (Y)、鉄 (Fe)、鉛 (Pb) は 0.5 ppm 未満; カリウム (K)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr) は 0.1 ppm 未満; リチウム (Li)、ナトリウム (Na) は 0.2 ppm 未満; バリウム (Ba) は 1.0 ppm 未満; ストロンチウム (Sr) は 2.0 ppm 未満であることが好ましい。

20

また、スカベンジャーは、フッ化物粉末中の不純物濃度を低減する効果を有するもので、具体的には、フッ化鉛、フッ化亜鉛、フッ化銀などの金属フッ化物や、フッ素 (F_2)、四フッ化炭素 (テトラフルオロメタン、 CF_4) などの気体状のフッ化物、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) などのフッ素含有有機化合物などが挙げられる。スカベンジャーの添加量は特に制限されないが、例えば金属フッ化物の場合、フッ化物粉末原料に対して $0.1 \sim 10 \text{ mol}\%$ の範囲内であることが好ましい。例えばフッ化物粉末原料がフッ化カルシウムであり、スカベンジャーがフッ化鉛である場合、フッ化カルシウム 100 g に対してフッ化鉛 $0.3 \sim 35 \text{ g}$ を用いることが好ましい。

30

結晶育成工程を行うに際し、予めフッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物に所定の前処理を施して、当該混合物中の不純物を除去すると共にその嵩密度を大きくすることが好ましい。例えば、フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物をルツボに充填して、所定の前処理装置内で加熱融解することによって、融液の粘性及び成分の均質化を図ることができる。このとき、不純物の混入を防ぐためにルツボ及び前処理装置内はできるだけ清浄な状態に保たれていることが好ましく、原料が導入された装置内は、加熱前に排気しておくことが好ましい。さらに、当該前処理工程は、クラス $1, 000, 000$ より良い清浄度に保たれたクリーンルーム内で行われることが好ましい。

40

前処理工程における処理温度及び保持時間は、フッ化物粉末及びスカベンジャーの種類により異なるが、例えばフッ化物原料がフッ化カルシウムである場合、当該温度は好ましくは $1420 \sim 1500$ であり、保持時間は好ましくは $12 \sim 36$ 時間である。かかる条件で前処理を行うことにより、フッ化物粉末とスカベンジャーとの反応が促進され、また、その融液の粘性及び成分を十分に均質化することができる。このとき、上記の温度まで昇温する過程における昇温速度は、 $1 \sim 15$ / hr であることが好ましい。また所定の温度 (好ましくは $150 \sim 350$) で一旦昇温を停止して保持すると、水や二酸化炭素

50

などの不純物を揮発させて除去できるので好ましい。

前処理工程において、粘性及び成分が均質化された融液は、所定の降温速度（好ましくは $10 \sim 30$ /min）で冷却される。そして、融液の結晶化の完了をもって前処理工程は終了となり、得られたフッ化物結晶は原料バルクとして結晶育成工程に供される。

本発明にかかる結晶育成工程は、例えば垂直ブリッジマン法により行うことができる。すなわち、フッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物あるいは前処理工程で得られたフッ化物結晶をルツボに入れて結晶育成装置（結晶育成炉）に導入し、フッ化物結晶の融点以上の融解温度（フッ化カルシウムの場合は 1420 以上）でフッ化物結晶を融解した後、所定の引き下げ速度でルツボを炉から引き下げることによって、融液が結晶化する。

ここで、結晶育成工程における融解温度は、前述の通りフッ化物結晶の融点以上の温度であり、フッ化カルシウムの場合は $1420 \sim 1500$ であることが好ましい。また、当該融解温度での保持時間は $8 \sim 24$ 時間であることが好ましい。

また、ルツボの引き下げ速度は $0.1 \sim 5$ mm/hr であることが好ましい。引き下げ速度が前記上限値を超えると、フッ化物結晶中の散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s が増加する傾向にあり、他方、前記下限値未満であると製造効率が低下する傾向にある。

このようにしてルツボを引き下げることにより、通常 $1200 \sim 1350$ で結晶化が完了する。

得られるフッ化物結晶は所定の温度（好ましくは $400 \sim 750$ ）まで徐冷されるが、 1000 から 900 まで冷却する際の降温速度は $0.1 \sim 5$ /hr であることが必要である。かかる温度領域での降温速度が前記上限値を超えると、フッ化物結晶中の散乱体の最大径 d_{max} と 1 cm^3 当たりの個数 n_s とが増加してしまい、本発明の光学部材を切り出す際の歩留まりの向上及び大口径化が非常に困難となる。また、このように降温速度が早すぎる場合には、フッ化物結晶にクラックが発生するなど割れやすくなり、さらには屈折率の均質性が低下する。他方、降温速度が前記下限値未満の場合、生産性が不十分となる。このような徐冷工程は、例えば引き下げられたルツボを再び結晶育成装置内に戻し、装置内の温度を制御することにより行うことができる。

また、結晶化完了時から 1000 まで冷却する際の降温速度は $1 \sim 15$ /hr であることが好ましい。かかる温度領域での降温速度が前記上限値を超えると、フッ化物結晶にクラックが発生するなど割れやすくなり、さらには屈折率の均質性が低下する傾向にある。他方、降温速度が前記下限値未満の場合、操作性が悪くなる傾向にある。例えば引き下げられた結晶インゴットを結晶育成炉の中央部付近まで上昇させて徐冷する場合、結晶化直後にこのように急速に降温させることは、炉の構成上非常に困難である。

また、フッ化物結晶の温度が 900 に達した後は、同じ降温速度のまま徐冷を続けてもよく、異なる降温速度で多段階の徐冷を行ってもよいが、 900 から 750 までの温度領域での降温速度は $0.1 \sim 5$ /hr（より好ましくは $0.2 \sim 2$ /hr）であることが好ましく、 750 から徐冷終了時までの降温速度は $1.0 \sim 15$ /hr であることが好ましい。このような降温速度で徐冷することにより、フッ化物結晶中の散乱体の大きさ及び個数の低減効果、あるいはさらに割れの発生及び屈折率均質性の悪化を防止する効果をより高めることができる。

なお、前処理工程後のルツボからのフッ化物結晶の取り出し、並びに育成工程におけるフッ化物結晶のルツボへの充填を行う際には、不純物元素や埃などの混入を避けるため、前処理工程と同様にクラス $1, 000, 000$ より良い清浄度い保たれたクリーンルーム内で行うことが好ましい。また、結晶育成炉をクラス $1, 000, 000$ よりも良い清浄度に保たれたクリーンルーム内に耐震構造を備えて配置し、クリーンルーム内の温度を所定の温度（例えば 25 ± 1 ）に制御することによって、装置外部の環境からの外乱による散乱体の増加を防止することができる。

また、ここでは前処理工程と結晶育成工程とを別個に行う場合について説明したが、本発明の製造方法においては必ずしも前処理工程と結晶育成工程とを別個に行う必要はなく、例えば前処理工程でフッ化物粉末とスカベンジャーとの混合物を融解した後、上述の温度

10

20

30

40

50

又は降温速度の制御を行いながら融液が入ったルツボを引き下げて結晶を育成することも可能である。

このようにして得られるフッ化物結晶（インゴット）から所望の形状を有する素材を切り出すことによって本発明の光学部材が得られる。

フッ化物結晶からの光学部材の切り出し位置は、顕微鏡観察により得られる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s の測定値に基づいて選定されるが、本発明の製造方法により得られるフッ化物結晶は散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s が十分に低減されたものであるため、製造歩留まりの向上及び大口径化が可能となる。すなわち、図3に示すように、本発明の製造方法により得られるフッ化物結晶2の場合、散乱体が存在する部分2aにおける d_{max} 及び n_s は上記式(1)で表される条件を満たすので、製造歩留まりの向上又は大口径化のために部分2aを含んで切り出しても、得られる光学部材4は十分に高い光学性能を有するものである。

また、特定波長の光（例えば F_2 レーザー光などのより短波長の光）に対して所定の内部透過率を有する光学部材を切り出す場合には、予めその光に対する式(6)中の係数 C_1 を求めておき、その C_1 の値を適用した式(6)、並びにインゴットの顕微鏡観察により得られる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s の測定値に基づいて、内部透過率を測定することなく切り出し位置の内部透過率を見積もることができ、所望の光学性能を有する光学部材を容易に且つ確実に得ることができる。

また、本発明においては、フッ化物結晶から切り出された光学部材に、必要に応じてアニール処理、鏡面研磨などの加工処理を施してもよい。特に、酸性フッ化アンモニウム、 $PTFE$ 、 F_2 、 CF_4 などのフッ素化剤の存在下でアニール処理を行うと、雰囲気ガスで置換することによっても同様の効果を得ることができる。アニール処理における処理温度はフッ化物結晶の種類により異なるが、例えばフッ化カルシウムの場合 $1000 \sim 1200$ であることが好ましい。

このように、本発明の製造方法によれば、フッ化物結晶に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び該散乱体の 1 cm^3 当たりの個数 n_s を十分に低減することができ、その結果、本発明の光学部材をフッ化物結晶から切り出す際の歩留まりの向上及び大口径化が実現可能となる。

次に、本発明の投影露光装置について説明する。

図4は、本発明の投影露光装置の好適な一実施形態を示す概略構成図である。図4において、11は光源、12は照明光学系、12aはアライメント系光学系、12bは照明レンズ、13はレチクル、14はレチクルステージ、15は投影光学系、15aはアパーチャー、15bは投影レンズ、16はウェハ、17はウェハステージ、18はレチクル交換系、19はウェハステージ制御系、20は主制御部である。

光源11としては、例えば KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、 F_2 レーザーなどを用いることができる。光源11から出射された光は、照明光学系12の照明レンズによって均一照明光となり、レチクルステージ14上に載置されたレチクル13の表面を照明する。

レチクル13に設けられたパターンを通過した光は、投影光学系15のアパーチャー15aを通過した後、投影レンズ15bによりウェハ16の表面にレチクル13のパターンの像を結像する。照明光学系12には、レチクル13とウェハ16の間の相対位置を調節するためのアライメント光学系12aが設けられている。また、付属装置としてレチクル交換系18やウェハステージ制御系19が設けられ、装置全体は主制御部20によって制御されている。

このように、本発明の投影露光装置においては、光源11から出射された光がアライメント光学系12a、照明レンズ12b、投影レンズ15b等の多数の光学部材を透過するが、照明光学系12又は投影光学系15のうちの少なくとも一方、あるいはさらにアライメント光学系12用の光学部材として本発明の光学部材を用いることによって、波長250

10

20

30

40

50

nm以下の光に対する十分に高い結像性能を達成することができる。

また、照明光学系12又は投影光学系15は、式(1)で表される条件を満たさないフッ化カルシウム結晶からなる光学部材(レンズ)を含んで構成されていてもよいが、本発明の光学部材の光路長はフッ化カルシウム結晶からなる光学部材の光路長の総和の10%以上(より好ましくは50%以上)であることが好ましい。かかる条件を満たすように光学系を構成することによって、光学系全体のスループットがより向上すると共に、コントラストの低下やフレア、ゴーストの発生をより確実に防止することができる。

ここで、図5を参照しつつ、本発明の光学部材を用いて構成される投影光学系15についてより具体的に説明する。図5は本発明にかかる投影光学系15の好適な一例を示す概略構成図であり、投影光学系15は、第1物体としてのレチクルR側より順に、正のパワーの第1レンズ群G1と、正のパワーの第2レンズ群G2と、負のパワーの第3レンズ群G3と、正のパワーの第4レンズ群G4と、負のパワーの第5レンズ群G5と、正のパワーの第6レンズ群G6とから構成されている。そして、物体側(レチクルR側)及び像側(ウエハW側)においてほぼテレセントリックとなっており、縮小倍率を有するものである。また、この投影光学系のN.A.は0.6、投影倍率が1/4である。

この投影光学系において、L₄₅、L₄₆、L₆₃、L₆₅、L₆₆、L₆₇の6枚のレンズにはフッ化物結晶からなるものが用いられ、その他のレンズは石英ガラスからなるものが用いられる。このとき、本発明の光学部材の光路長がフッ化カルシウム結晶からなる6枚のレンズの光路長の総和の10%以上(より好ましくは50%以上)であることが好ましく、6枚全てが本発明の光学部材であることが特に好ましい。

実施例

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[実施例1]

(光学部材の作製)

金属などの不純物元素を極力取り除いたフッ化カルシウム粉末50kg(平均粒径:40μm、平均粒径の0.5倍以上1.5倍以下の粒径を有する粒子の占める割合:57%、不純物濃度:C1<0.1ppm、Br<0.1ppm、I<0.1ppm、Co<0.05ppm、Ce<0.05ppm、La<0.05ppm、Y<0.05ppm、Mn<0.1ppm、Cu<0.1ppm、Ni<0.1ppm、K<0.1ppm、Cr<0.1ppm、Li<0.2ppm、Na<0.2ppm、Pb<0.5ppm、Fe<0.5ppm、Ba<1.0ppm、Sr<20ppm)に、スカベンジャーとしてフッ化鉛1.6kg(約1mol%)を添加して十分に攪拌した。この混合物を、フッ化カルシウム粉末で共洗いして清浄な状態に保たれたカーボン製ルツボに入れ、洗浄済みで清浄な状態に保たれた前処理装置内に導入した。装置内を真空排気した後、温度を上げて300で所定の時間保持し、水や二酸化炭素などの不純物を揮発させて除去した。次に、フッ化カルシウム粉末とスカベンジャーとを十分に反応させるため徐々に温度を上げ、1420でフッ化カルシウムを融解した後、同温で24時間保持して融液の粘性及び成分の均質化を行った。その後、装置内の温度を降下させて融液の結晶化を行った。

次に、以下の手順に従って、垂直ブリッジマン法によるフッ化カルシウム結晶の育成工程を実施した。

まず、前処理工程で得られたフッ化カルシウム結晶を原料バルクとして、フッ化カルシウム粉末で共洗いして清浄な状態に保たれたカーボン製ルツボに収容し、洗浄済みで清浄な状態に保たれた結晶育成装置内に導入した。装置内を真空排気した後、ヒーターにより加熱して、温度を制御しながら徐々に昇温した。装置内の温度が1420に達してから24時間保持して融液の均質化を行った後、引き下げ速度1mm/hrでルツボを引き下げて融液の結晶化を行った。

融液の全てが結晶化した後、ルツボを結晶育成装置内に戻し、装置内の温度を制御しながら室温まで徐冷してフッ化カルシウム結晶のインゴットを得た。徐冷の際の降温速度は、1000まで3/hr、1000から900まで1/hr、900から50

0 まで5 /hrとし、500 から室温までは炉内に放置して冷却した。
 このようにして得られたインゴットの内部を集光照明下で観察したところ、散乱体からの散乱光が観測されたが、インゴットの上半部に比べて下半部の方が散乱光は少なかった。このインゴットの下半部から直径200mm、厚さ50mmの素材を切り出してフッ素化剤（酸性フッ化アンモニウム）と共にアニール炉内に導入し、炉内を真空排気した後、昇温速度50 /hrで1050 まで昇温して同温で24時間保持した。その後、降温速度2 /hrで900 まで徐冷し、さらに降温速度5 で室温まで徐冷して目的の光学部材を得た。

得られた光学部材に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 当たりの個数 n_s 、並びに波長193nmの光（ArFエキシマレーザー光）に対する内部透過率、光軸方向又は径方向の複屈折量、屈折率差及び透過率低下量を表1に示す。本実施例で得られた光学部材における $d_{max}^2 \times n_s$ の値は
 $(1.8 \times 10^{-3})^2 \times 150 = 4.9 \times 10^{-4} < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$
 であり、式(1)で表される条件を満たすものであることが確認された。また、波長193nmの光に対する内部透過率は99.9%/cmと高い値を示した。

実施例2

実施例1と同様のフッ化カルシウム粉末50kgに、スカベンジャーとしてフッ化鉛1.6g（約1mol%）を添加して十分に攪拌した。この混合物を、フッ化カルシウム原料で共洗いして清浄な状態に保たれたカーボン製ルツボに入れ、洗浄済みで清浄な状態に保たれた前処理装置内に導入した。ここで、混合・攪拌時及び原料装填時における不純物元素や埃などの混入を避けるため、これらの作業はクラス10,000のクリーンルーム内で行った。

装置内を真空排気した後、300 で所定の時間保持し、水や二酸化炭素などの不純物を揮発させて除去した。次に、フッ化カルシウム粉末とスカベンジャーとを十分に反応させるため徐々に温度を上げ、1420 でフッ化カルシウムを融解した後、同温で24時間保持して融液の粘性及び成分の均質化を行った。その後、装置内の温度を降下させて融液の結晶化を行った。

次に、以下の手順に従って、垂直ブリッジマン法によるフッ化カルシウム結晶の育成工程を実施した。

まず、前処理工程で得られたフッ化カルシウム結晶を原料バルクとして、フッ化カルシウム原料で共洗いして清浄な状態に保たれたカーボン製ルツボに収容し、洗浄済みで清浄な状態に保たれた結晶育成装置の試料室に導入した。ここで、不純物元素や埃などの混入を避けるため、前処理工程後のルツボからのフッ化カルシウム結晶の取り出し、並びに育成工程におけるフッ化カルシウム結晶のルツボへの充填はクラス10,000のクリーンルーム内で行った。また、結晶育成装置をクラス100,000のクリーンルーム内に耐震構造を備えて配置し、クリーンルーム内の温度を 25 ± 1 に制御することによって、装置外部の環境からの外乱による散乱体の増加を防止した。

この結晶育成装置の試料室内を真空排気した後、ヒーターにより加熱して、温度を制御しながら徐々に昇温し、1420 に達してから24時間保持して融液の均質化を行った。

次に、引き下げ速度0.3mm/hrでルツボを引き下げて融液の結晶化を行った。
 融液の全てが結晶化した後、ルツボを結晶育成装置内に戻し、装置内の温度を制御しながら室温まで徐冷してフッ化カルシウム結晶のインゴットを得た。徐冷の際の降温速度は、1000 まで3 /hr、1000 から900 まで1 /hr、900 から500 まで5 /hrとし、500 から室温までは炉内に放置して冷却した。

このようにして得られたインゴットの内部を集光照明下で観察したところ、インゴットの上半部では散乱体からの散乱光が観測されたが、インゴットの下半部では散乱光が観測されなかった。

このインゴットの上半部、下半部からそれぞれ直径200mm、厚さ50mmの素材を切り出してフッ素化剤と共にアニール炉内に導入し、炉内を真空排気した後、昇温速度50 /hrで1050 まで昇温して同温で24時間保持した。その後、降温速度2 /h

10

20

30

40

50

rで900 まで徐冷し、さらに降温速度5 /hrで室温まで徐冷して目的の光学部材を得た。

得られた光学部材に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 の個数 n_s 、並びに波長 193 nm の光(ArFエキシマレーザー光)に対する内部透過率、光軸方向又は径方向の複屈折量、屈折率差及び透過率低下量を表1に示す。

インゴットの下半部から切り出された光学部材の場合は、散乱体が全く観測されず、内部透過率、光軸方向又は径方向の複屈折量、屈折率差及び透過率低下量の点でも優れていることが確認された。また、下半部から切り出された光学部材における $d_{max} \times n_s$ の値は

$$(3.6 \times 10^{-3})^2 \times 27 = 3.5 \times 10^{-4} < 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$$

であり、式(1)で表される条件を満たすものであることが確認された。また、波長 193 nm の光に対する内部透過率は $99.9\%/\text{cm}$ と高い値を示した。

比較例1

前処理工程及び結晶化工程において、ルツボ、前処理装置及び結晶育成装置の保管環境を管理しなかったこと、並びに結晶化工程において、結晶化した後500 までの降温速度を30 /hrとしたこと以外は実施例1と同様にして光学部材を作製した。

得られた光学部材に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 の個数 n_s 、並びに波長 193 nm の光(ArFエキシマレーザー光)に対する内部透過率、光軸方向又は径方向の複屈折量、屈折率差及び透過率低下量を表1に示す。

本比較例で得られた光学部材における $d_{max} \times n_s$ の値は

$$(5.7 \times 10^{-3})^2 \times 30 = 9.7 \times 10^{-4} > 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$$

であり、式(1)で表される条件を満たさないものであった。また、波長 193 nm の光に対する内部透過率は $99.7\%/\text{cm}$ であった。

比較例2

結晶化工程において、結晶化した後500 までの降温速度を30 /hrとしたこと以外は実施例1と同様にして光学部材を作製した。

得られた光学部材に含まれる散乱体の最大径 d_{max} 及び 1 cm^3 の個数 n_s 、並びに波長 193 nm の光(ArFエキシマレーザー光)に対する内部透過率、光軸方向又は径方向の複屈折量、屈折率差及び透過率低下量を表1に示す。

本比較例で得られた光学部材における $d_{max}^2 \times n_s$ の値は

$$(1.8 \times 10^{-3})^2 \times 290 = 9.4 \times 10^{-4} > 6.5 \times 10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$$

であり、式(1)で表される条件を満たさないものであった。また、波長 193 nm の光に対する内部透過率は $99.7\%/\text{cm}$ であった。

表1

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
散乱体	最大径 $d_{max}[\mu\text{m}]$	18	36	57	18
	個数 n_s	150	27	30	290
内部透過率 $[\%/\text{cm}]$		99.9	99.9	99.7	99.7
複屈折量 $[\text{nm}/\text{cm}]$	光軸方向	0.9	1.9	1.7	1.4
	径方向	2.3	4.4	3.9	3.8
屈折率差		1.2×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}
透過率低下量 $[\%/\text{cm}]$		0.6	0.2	0.5	1.2
総合評価		良	良	不良	不良

[投影露光装置の作製]

実施例3

図5に示した投影光学系の構成レンズのうち、 L_{45} 、 L_{46} 、 L_{63} 、 L_{65} 、 L_{66} 、 L_{67} の6枚のレンズとして実施例1の光学部材を用い、それ以外のレンズは石英ガラス製レンズ(散乱損失を含む内部透過率:約 $99.8\%/\text{cm}$)を用いて図4に示す投影露光装置を作製した。

この投影露光装置の結像性能を評価したところ、 $\phi 200\text{ mm}$ のウェハの場合に所望のス

10

20

30

40

50

ループット (1 3 5 枚 / h r) を達成することができた。また、観察されたフレア及びゴーストはノイズ光として約 1 % であり、実用上問題ない程度であった。

比較例 3

実施例 1 の光学部材の代わりに比較例 1 で得られた光学部材を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして投影露光装置を作製した。

この投影露光装置の結像性能を評価したところ、実施例 3 に比べて投影光学系全体の透過率が約 5 % 高く、所望のスループットを得ることができなかった。また、フレア及びゴーストはノイズ光として約 7 % 観察された。

産業上の利用可能性

以上説明した通り、本発明によれば、波長 2 5 0 n m 以下の光に対して十分に高い光学性能 (内部透過率など) を有し、フッ化物結晶材料から切り出す際の歩留の向上及び大口径化を可能とする光学部材及びその製造方法、並びにその光学部材を用いた投影露光装置が提供される。したがって本発明により、ウェハ上の微細加工技術における高い結造性能が実現される。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、蛍石における散乱体の 1 cm^{-3} 中の個数 n_s と内部透過率の関係の一例を示すグラフである。

図 2 は、従来の光学部材をフッ化物結晶から切り出すときの切り出し位置の一例を示す説明図である。

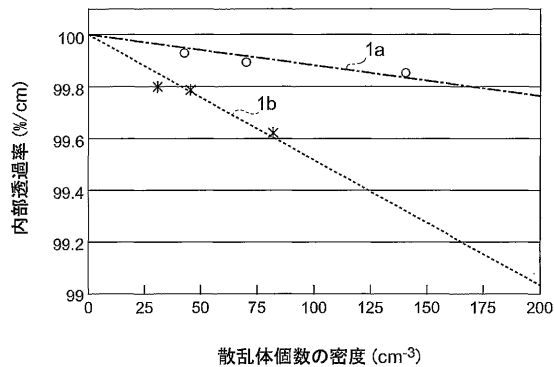
図 3 は、本発明の光学部材をフッ化物結晶から切り出すときの切り出し位置の一例を示す説明図である。

図 4 は、本発明の投影露光装置の好適な一実施形態を示す概略構成図である。

図 5 は、本発明にかかる投影光学系の好適な一例を示す概略構成図である。

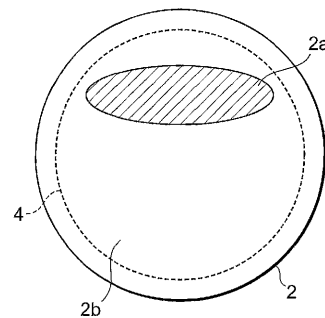
【図 1】

図1



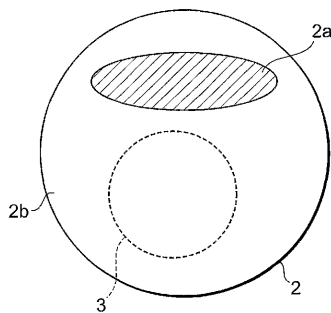
【図 3】

図3

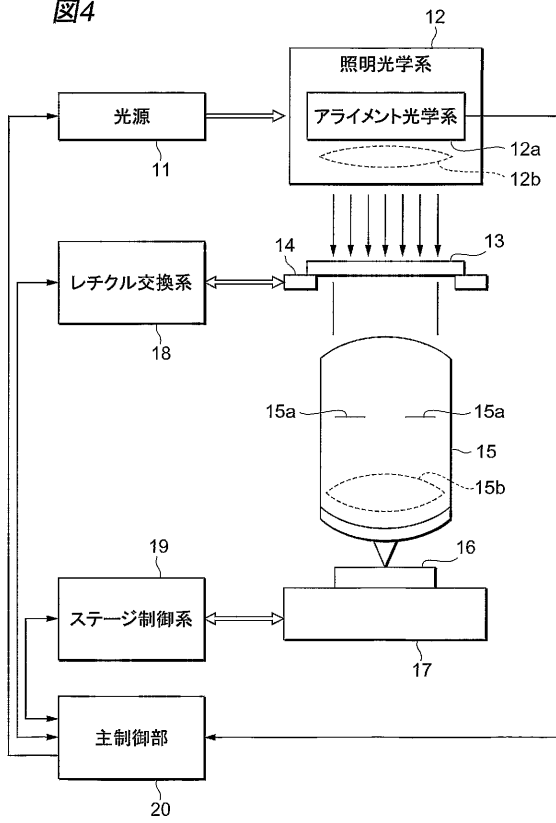


【図 2】

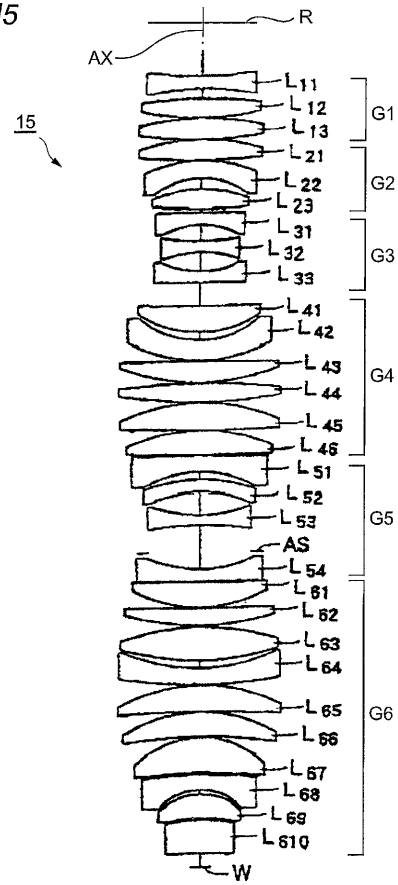
図2



【図4】
図4



【図5】
図5



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 一正
東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内

審査官 森内 正明

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 8 1 4 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 3 5 1 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 2 7 4 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 1 3 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 4 1 9 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 0 7 8 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 4 0 7 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 5 6 0 9 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 3 0 1 1 4 (J P , A)
特開平 9 - 3 1 5 8 9 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 2 8 2 9 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 0 3 8 9 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 3 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02B 1/00 - 3/00
G02B 9/00 - 17/08
C30B 1/00 - 35/00
H01L 21/027