



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 15 640 T2** 2005.12.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 053 979 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 15 640.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 304 281.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C03B 19/14**

C03C 3/06, C03B 19/12, C03B 32/00

(30) Unionspriorität:

14121399 21.05.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Shibano, Yukio, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP;
Otsuka, Hisatoshi, Kubiki-mura, Niigata-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Substrats aus synthetischem Quarzglas für eine Photomaske**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Herkömmliche Justiersysteme in der Photolithographie werden im Allgemeinen in optische Transmissionsysteme und optische Reflexionssysteme eingeteilt.

[0002] Wenn unpolarisierte ebene Wellen durch ein synthetisches Quarzglassubstrat durchgelassen werden, teilen sich die Wellen in zwei linear polarisierte Wellen, die orthogonal aufeinander stehen, was auf thermische und dynamische Beanspruchungen im Glas verursachte Doppelbrechung zurückzuführen ist. Da sich diese zwei linear polarisierte Wellen in Glas mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausbreiten, unterscheiden sie sich beim Austreten aus dem Glas in ihrer Phase, wobei sie elliptisch polarisiert werden. Wenn das vom Substrat durchgelassene Licht von einem Spiegel des optischen Reflexionssystems reflektiert wird, kommt es zu einem Unterschied im Reflexionsvermögen, da die zwei linear polarisierten Wellen über unterschiedliche elektromagnetische Vektoren verfügen. Wenn die Doppelbrechung innerhalb des Substrats unterschiedlich ist, ändert sich sodann die optische Intensität des reflektierten Lichts.

[0003] Dieses Phänomen wird bei Verwendung eines konkaven Spiegels zur Reflexion noch verstärkt, da das Lichtreflexionsvermögen, welches vom Lichteinfallswinkel beeinflusst wird, an unterschiedlichen Stellen des konkaven Spiegels unterschiedlich stark ist.

[0004] Deshalb kommt es zu dem Phänomen, dass, wenn ein synthetisches Quarzglassubstrat mit merklicher Doppelbrechung als Photomaske im Justiersystem, das auf dem optischen Reflexionssystem basiert, verwendet wird, die Lichtintensität über den gesamten Wafer variiert. Wenn somit das auf dem optischen Reflexionssystem basierende Justiersystem verwendet wird, ist die Lichtempfindlichkeit des auf einen Siliciumwafer beschichteten Resists auf seiner ganzen Ebene unterschiedlich stark, womit es zu keiner einheitlichen Strukturierung kommt. Dieser Zustand verschlechtert sich, je schmaler die Linienbreite der Struktur wird.

[0005] Eine Änderung der Lichtintensität aufgrund der Doppelbrechung tritt auch im auf dem optischen Transmissionsystem basierenden Justiersystem auf, wenn auch, verglichen mit oben erwähntem optischen Reflexionssystem, der Einfluss gering ist. Der Einfluss auf die Belichtung einer Miniaturstruktur ist jedoch von Belang.

[0006] Es ist bekannt, dass die Doppelbrechung im Glas durch darin existierende Restspannungen verursacht wird (siehe "The World of Quartz Glass", Kogyo Chosakai). Um derartige Probleme zu lösen, wird der synthetische Quarzglasblock im Allgemeinen getempert, indem der Block eine Zeit lang bei einer Temperatur über der oberen Entspannungstemperatur gehalten wird und schrittweise die Temperatur auf unter die untere Entspannungstemperatur abgesenkt wird, um die thermischen Restspannungen zu reduzieren (siehe Glass Handbook, Asakura Publishing K.K.). Dem Tempern folgt das Schneiden, Anfasen und Polieren, wodurch ein synthetisches Quarzglassubstrat hergestellt wird.

[0007] Wenn ein derartiges Verfahren angewandt wird, weist das fertig hergestellte synthetische Quarzglassubstrat zur Verwendung als Photomaske jedoch eine Doppelbrechung auf, welche nicht nur etwa 20 nm/cm groß ist wo sie am stärksten ist, welche aber auch innerhalb des Photomaskensubstrats stark variiert. Wenn dieses synthetische Quarzglassubstrat als Photomaske verwendet wird, kommt es zu unterschiedlichen Lichtintensitäten auf der Waferoberfläche, insbesondere im Justiersystem des optischen Reflexionssystem, was dazu führt, dass ein Miniaturschaltkreis mit keiner konstanten Linienbreite definiert werden kann.

[0008] Deshalb ist es erwünscht, ein synthetisches Quarzglassubstrat zu erhalten, das über minimierte Doppelbrechung verfügt und als Photomaske geeignet ist.

[0009] Ein Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Quarzglassubstrats zur Verwendung als Photomaske bereitzustellen, das über geringe oder reduzierte Doppelbrechung verfügt und welches, bei Verwendung als Photomaske auf einem Wafer, eine Verteilung des Belichtungslichts in einheitlicher Stärke über den Wafer ermöglicht, um eine einheitliche Lichtstärke innerhalb der Waferebene zu gewährleisten, damit eine hohe Strukturgenauigkeit erreicht werden kann.

[0010] Es wurde herausgefunden, dass, wenn ein synthetisches Quarzglaselement mit einem höheren Hydroxygehalt in einem peripheren Abschnitt als im zentralen Abschnitt getempert wird, das resultierende synthetische Quarzglassubstrat als Substrat zur Verwendung als Photomaske geeignet ist. Mittels Tempern wird

ein Element erhalten, in welchem die Eigenschaften des peripheren Abschnitts lokal verändert sind. Das Substrat wird durch Abspannen des peripheren Abschnitts des getemperten Elements und Schneiden des Elements in ein plattenförmiges Substrat gefolgt von Anfasen und Ätzen hergestellt. Das so erhaltene synthetische Quarzglassubstrat weist eine minimierte Doppelbrechung von typischerweise bis zu 2 nm/cm auf. Bei dessen Verwendung als Photomaske auf einem Wafer in einem Justiersystem des optischen Reflexionssystems ermöglicht es eine Verteilung des Belichtungslicht in einer einheitlichen Intensität über den gesamten Wafer. Dies sorgt für einheitliche Lichtintensität innerhalb der Waferebene, wobei eine hohe Strukturgenauigkeit erreicht wird.

[0011] Demgemäß, wie in Anspruch 1 dargelegt, stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Quarzglassubstrats zur Verwendung als Photomaske bereit, das folgende Schritte umfasst:
 Tempern eines synthetischen Quarzglaselements mit einem höheren Hydroxygehalt in einem peripheren Abschnitt als im zentralen Abschnitt, wobei der Unterschied des Hydroxygehalts zwischen zentralem und peripherem Abschnitt -150 ppm bis -300 ppm beträgt, indem das synthetische Quarzglaselement $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang bei 1.150 bis 1.300 °C gehalten und dann mit einer Geschwindigkeit von $0,5$ bis 2 °C pro Stunde auf eine Temperatur unter der Entspannungstemperatur abgekühlt wird;
 Abspannen des peripheren Abschnitts des getemperten Elements bis zu einer Eintiefung von zumindest 3 mm;
 Ausschneiden eines plattenförmigen Substrats aus dem Element;
 Anfasen des Substrats; und
 Ätzen mit einem Ätzmittel bis zu einer Tiefe von zumindest 1 μm , um ein synthetisches Quarzglassubstrat mit einer Doppelbrechung von nicht mehr als 2 nm/cm zu erhalten.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0012] Die einzige Figur, [Fig. 1](#), ist ein Diagramm, welches den unterschiedlichen Hydroxygehalt zwischen den zentralen und den peripheren Abschnitten eines synthetischen Quarzglasblocks und die Doppelbrechung eines entsprechenden Substrats nach dem Tempern und Verarbeiten im Experiment darstellt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0013] Es wird ein synthetisches Quarzglassubstrat aus einem synthetischen Quarzglas hergestellt, welches durch Tempern eines synthetischen Quarzglaselements mit einem höheren Hydroxygehalt in einem peripheren Abschnitt als im zentralen Abschnitt erhalten wird.

[0014] Das Ausgangsmaterial ist ein synthetisches Quarzglaselement, welches aus einem peripheren und einem zentralen Abschnitt besteht, worin der Hydroxygehalt im peripheren Abschnitt höher als im zentralen Abschnitt ist. Die Hydroxygehalte in den peripheren und zentralen Abschnitten des Elements und deren Verhältnis ist nicht entscheidend, sofern der Hydroxygehalt des peripheren Abschnitts höher als der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts ist, wie spezifiziert. Der zentrale Abschnitt weist vorzugsweise einen Hydroxygehalt von 400 bis 600 ppm und noch bevorzugter von 400 bis 500 ppm auf. Der Unterschied des Hydroxygehalts zwischen zentralem und peripherem Abschnitt, veranschaulicht durch ΔOH , dem Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts abzüglich des Hydroxygehalts des peripheren Abschnitts, beträgt -150 ppm bis -300 ppm. Der Hydroxygehalt wird durch Messung der Absorption von Hydroxygruppen mittels eines Infrarotspektrophotometers bestimmt.

[0015] Das synthetische Quarzglas, aus dem das Substrat hergestellt ist, wird durch Tempern eines solchen synthetischen Quarzglaselements erhalten. Das getemperte synthetische Quarzglas weist eine Doppelbrechung von bis zu 2 nm/cm und insbesondere bis zu 1 nm/cm auf. Ein synthetisches Quarzglassubstrat mit einer stärkeren Doppelbrechung ermöglicht bei dessen Verwendung als Photomaske in einem optischen Reflexionssystem einen wesentlichen Unterschied in der Belichtungs-dosis auf der Waferoberfläche, was andererseits einen Unterschied in der Resistbelichtung bewirken kann, womit keine feine Strukturbildung erreicht wird.

[0016] Das synthetische Quarzglassubstrat wird durch Tempern eines synthetischen Quarzglaselements mit einem höheren Hydroxygehalt in einem peripheren Abschnitt als im zentralen Abschnitt und dem Ausschneiden eines plattenförmigen Substrats aus dem Element hergestellt.

[0017] Wie herkömmliches synthetisches Quarzglas kann das synthetische Quarzglaselement als Ausgangsmaterial aus Siliciumtetrachlorid oder Silanverbindungen wie Alkoxysilanen mittels Flammenoxidation oder Hydrolyse in einer Knallgasflamme hergestellt werden. Veranschaulichend sind direkte, indirekte Verfahren und Sol-Gel-Verfahren geeignet. Beim direkten Verfahren wird ein Quarzglasblock kontinuierlich mittels Hochtem-

peraturoxidation oder -hydrolyse einer chemisch synthetisierten Siliciumverbindung hergestellt. Das indirekte Verfahren erfordert die Hochtemperaturoxidation oder -hydrolyse einer chemisch synthetisierten Siliciumverbindung, um eine Siliciumdioxid-Feinstaubmasse, bekannt als Ruß, herzustellen und die Ruß-Verglasung. Beim Sol-Gel-Verfahren wird das durch Sol-Gel-Verfahren hergestellte Kieselgel zur Verglasung bei hoher Temperatur gesintert.

[0018] Es werden jene Substrate, die im peripheren Abschnitt über einen höheren OH-Gehalt als im zentralen Abschnitt verfügen, ausgewählt.

[0019] Gemäß der Erfindung werden alle dieser synthetischen Quarzglasblöcke in Form eines Blocks ausgeschnitten, welcher der erwünschten Substratform entspricht, so dass der Block in einem peripheren Abschnitt gegebenenfalls über einen höheren Hydroxygehalt als im zentralen Abschnitt verfügt. Alternativ dazu kann der Block in einen Block folgender Struktur geformt werden. Der synthetische Quarzglasblock kann rechteckig oder zylinderförmig sein.

[0020] Gemäß der Erfindung wird der synthetische Quarzglasblock getempert. Das Tempern erfordert, dass der Block $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang in einem Elektroofen bei einer Temperatur über der unteren Entspannungstemperatur, nämlich bei 1.150 bis 1.300 °C, gehalten wird und dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 2 °C pro Stunde auf eine Temperatur unter der oberen Entspannungstemperatur, vorzugsweise 900 bis 1.150 °C, abgekühlt wird.

[0021] Falls der Unterschied des Hydroxygehalts zwischen zentralem und peripherem Abschnitt des synthetischen Quarzglaselements, veranschaulicht durch ΔOH , dem Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts abzüglich des Hydroxygehalts des peripheren Abschnitts, positiv ist, weist der periphere Abschnitt des synthetischen Quarzglases einen niedrigeren Hydroxygehalt auf. Falls der ΔOH -Wert negativ ist, weist der periphere Abschnitt des synthetischen Quarzglases einen höheren Hydroxygehalt auf. Der ΔOH -Wert steht zur Doppelbrechung des getemperten synthetischen Quarzglases in folgendem Verhältnis.

[0022] Wie aus den Ergebnissen später zu erläuternder Experimente hervorgeht, weist der getemperte synthetische Quarzblock etwa dort, wo der ΔOH -Wert von 0 auf positiv steigt, d.h. etwa dort, wo der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts größer als der Hydroxygehalt des peripheren Abschnitts wird, einen starken Anstieg der Doppelbrechung auf. Wenn andererseits der ΔOH -Wert negativ ist, weist der getemperte synthetische Quarzglasblock eine geringere Doppelbrechung auf, da der Hydroxygehalt des peripheren Abschnitts größer als der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts wird. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die untere Entspannungstemperatur und die obere Entspannungstemperatur, welche thermische Faktoren eines synthetischen Quarzglassubstrats sind, im Allgemeinen bei höherem Hydroxygehalt niedriger und bei niedrigerem Hydroxygehalt höher werden.

[0023] Das obige Phänomen wird wie folgt erklärt. Im Kühlungsschritt während des Temper-Verfahrens, wenn der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts eines synthetischen Quarzglaselements niedriger als im peripheren Abschnitt ist, erhöht sich zuerst die Viskosität des synthetischen Quarzglases im zentralen Abschnitt, so dass die Molekülwanderung zur Spannungsentlastung bei einer bestimmten Temperatur festgelegt wird, und der periphere Abschnitt weist (aufgrund dessen höheren Hydroxygehalts) eine niedrigere Viskosität als der zentrale Abschnitt auf, so dass die Molekülwanderung zur Spannungsentlastung ermöglicht wird. Bei weiterer Temperatursenkung beginnt der zentrale Abschnitt des synthetischen Quarzglasblocks zu schrumpfen, und im peripheren Abschnitt wandern die Moleküle in derartiger Richtung, dass die durch Schrumpfen des zentralen Abschnitts entstehende Spannung reduziert wird. Dass es zu einer Molekülwanderung kommt, bedeutet hierin auch, dass das synthetische Quarzglas seine eigene Dichte ändert. Das heißt der periphere Abschnitt des synthetischen Quarzglaselements ermöglicht eine Molekülwanderung ohne Behinderung durch äußere Kräfte.

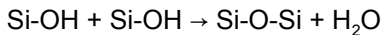
[0024] Wenn umgekehrt der Hydroxygehalt des peripheren Abschnitts eines synthetischen Quarzglasblocks niedriger als im zentralem Abschnitt ist, wird während des Kühlens die Molekülwanderung zuerst im peripheren Abschnitt behindert. Das heißt das Innere des Blocks ist als befände es sich in einem geschlossenen Behälter. Dieser Zustand führt unweigerlich dazu, dass die Moleküle im zentralen Abschnitt des Blocks unter Behinderung durch äußere Kräfte zu wandern beginnen, was zu größeren Spannungen als den oben erwähnten führt. Infolgedessen weist das synthetische Quarzglas nach dem Tempern eine stärkere Doppelbrechung auf.

[0025] Anschließend wird der getemperte synthetische Quarzglasblock mittels herkömmlicher Verfahren, z.B. Schneiden mit innenliegender Klinge („inside blade cutting“), in gewünschter Plattenform ausgeschnitten. Das plattenförmige Glas wird mit losen Schleifmitteln geläppt oder poliert und die Oberfläche mit Schleifmitteln wie

Ceroxid oder kolloidalem Silica geschliffen, wodurch ein synthetisches Quarzglassubstrat zur Verwendung als Photomaske erhalten wird.

[0026] Der periphere Abschnitt, dessen Eigenschaften durch das Tempern lokal verändert wurden, wird vom getemperten synthetischen Quarzglaselement abgespannt, und das Substrat wird angefast und zu einer Tiefe von zumindest 1 µm geätzt. Dies führt zu einem synthetischen Quarzglassubstrat mit einer noch reduzierteren Doppelbrechung.

[0027] Im getemperten synthetischen Quarzblock wird gelegentlich beobachtet, dass der äußerste periphere Abschnitt eine wesentlich erhöhte Doppelbrechung aufweist. Es wird angenommen, dass aufgrund der im Temper-Verfahren involvierten Hitze die Hydroxygruppen in der Nähe der peripheren Oberfläche des synthetischen Quarzblocks folgende Reaktion durchlaufen.



[0028] Auf diese Weise werden die Hydroxygruppen aus dem synthetischem Quarzblock als Wassermoleküle entfernt. Sodann werden die Eigenschaften des synthetischen Quarzblocks lokal verändert.

[0029] Deshalb ist es erwünscht, die periphere Oberfläche, welche von obiger Reaktion betroffen ist, abzuspannen. Die Menge an zu entfernendem Material kann gemäß Produktionsausbeute und dem erwünschten Doppelbrechungswert geeignet festgelegt werden. Die periphere Oberfläche wird bis zu einer Eintiefung von zumindest 3 mm abgespannt, wodurch ein synthetischer Quarzblock mit einer, auf seine Gesamtheit bezogen, niedrigeren Doppelbrechung erhalten wird. Wenn das Ausmaß des Abspannens oder Entfernens der peripheren Oberfläche zu gering ist, kann der thermische Einfluss in der Nähe zur synthetischen Quarzblockoberfläche bestehen bleiben.

[0030] Nachdem der Quarzblock mittels obigen Verfahrens hergestellt und dessen Oberfläche mit einem Schleifmittel poliert worden ist, wird dieser durch ein herkömmliches Verfahren, wie z.B. Schneiden mit innenliegender Klinge, als plattenförmiges Substrat ausgeschnitten. Das Substrat wird durch Abspannen oder Anfasen der Endoberflächen des Substrats fertiggestellt. Zusammen mit diesem Schritt kann eine mechanische Belastungsverspannung, basierend auf den Restspannungen, die durch Bearbeiten der Substratendoberflächen entstehen, im Inneren des synthetischen Quarzglassubstrats eingeführt werden und Doppelbrechung verursachen. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, dass beim Bearbeiten eines Quarzsubstrats zur Verwendung als Photomaske die aus dem oben erläuterten Abspannen oder Anfasen stammenden Restspannungen Doppelbrechungen verursachen.

[0031] Im Allgemeinen können derartige, durch Abspannen verursachte Restspannungen fast vollständig mittels Abschleifen der durch Bearbeitung beanspruchten Oberfläche beseitigt werden. Üblicherweise werden die Endoberflächen des Photomaskensubstrats auch auf Hochglanz geschliffen. In diesem Schritt können wegen unterschiedlichen Abweichungen beim Schleifen einige vom Abspannen stammende Restspannungen zurückbleiben. Deshalb wird das angefastete Substrat, um die Produktion von Substraten mit geringer Doppelbrechung konstant zu halten, mit einem Ätzmittel wie Flußsäure (HF) bis zu einer Tiefe von zumindest 1 µm, vorzugsweise 1 bis 3 µm, und insbesondere 1 bis 2 µm, geätzt, und zwar vor der Hochglanz-Fertigbearbeitung. Das Ätzen entfernt die Restspannungen vom Abspannen, was eine konstante Produktion von Substraten mit geringer Doppelbrechung gewährleistet. Eine zu geringe Ätztiefe kann dazu führen, dass die vom Abspannen stammenden Restspannungen nicht vollständig entfernt werden. Eine zu große Ätztiefe erreicht keine weitere Wirkung, sondern verschlechtert die Effizienz eher.

[0032] Das so erfindungsgemäß hergestellte synthetische Quarzglassubstrat kann als Photomaske in einem photolithographischen Justiersystem eines optischen Transmissions- oder Reflexionssystems, insbesondere in einem Justiersystem eines optischen Reflexionssystems, verwendet werden.

BEISPIELE

[0033] Die folgenden Beispiele der Erfindung dienen zur Veranschaulichung.

Experiment

[0034] Es wurde das Verhältnis zwischen dem Hydroxygehalt eines synthetischen Quarzglaselements und der Doppelbrechung eines getemperten synthetischen Quarzglases durch folgendes Verfahren untersucht.

Verfahren

[0035] Es wurde ein synthetischer Quarzglasblock mit 158 mm × 158 mm × 200 mm getempert. Die peripheren Oberflächen des Blocks wurden auf 152 mm × 152 mm × 200 mm abgespannt. Der Block wurde als plattenförmiges Substrat ausgeschnitten, welches angefast wurde. Die Endoberflächen des Substrats wurden mit HF 1 µm tief geätzt. Anschließendes Polieren ergab ein 6,4 mm dickes synthetisches Quarzglassubstrat zur Verwendung als Photomaske. Der ΔOH -Wert (der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts abzüglich des Hydroxygehalts des peripheren Abschnitts) des synthetischen Quarzglasblocks und die maximale Doppelbrechung des Substrats wurden durch folgende Verfahren gemessen. Die Ergebnisse sind [Fig. 1](#) zu entnehmen.

Messung des ΔOH -Werts

[0036] Es wurden 10 mm dicke Probeteile aus den zentralen und peripheren Abschnitten des synthetischen Quarzglasblocks herausgeschnitten. Die Absorption der Hydroxygruppen wurde entlang dieser mittels eines Infrarotspektralphotometers gemessen. Es wurde der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts abzüglich des Hydroxygehalts des peripheren Abschnitts berechnet.

Messung der Doppelbrechung

[0037] Die Doppelbrechung wurde über die gesamte Oberfläche des synthetischen Quarzglassubstrats mittels eines Doppelbrechungsmessers, Modell ABR-10A (Uniopt K.K.), gemessen. Der Höchstwert ist die Doppelbrechung des Substrats.

[0038] Wie aus [Fig. 1](#) ersichtlich ist, weist das getemperte synthetische Quarzglas etwa dort, wo der ΔOH -Wert von 0 auf positiv steigt, d.h. etwa dort, wo der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts größer als der Hydroxygehalt des Oberflächenabschnitts wird, einen starken Anstieg der Doppelbrechung auf. Wenn andererseits der ΔOH -Wert negativ ist, weist das getemperte synthetische Quarzglas eine geringere Doppelbrechung auf, da der Hydroxygehalt des peripheren Abschnitts größer als der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts wird.

Beispiel 1

[0039] Aus einem auf einem Target durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme abgeschiedenen und gezüchteten synthetischen Quarz wurde ein synthetischer Quarzblock mit den Maßen 158 mm × 158 mm × 230 mm und einem ΔOH -Wert von -200 ppm hergestellt.

[0040] Es wird angemerkt, dass der ΔOH -Wert (der Hydroxygehalt des zentralen Abschnitts abzüglich des Hydroxygehalts des peripheren Abschnitts) des synthetischen Quarzglasblocks bestimmt wurde, indem 10 mm dicke Probeteile aus den oberen, zentralen und unteren Abschnitten des Blocks ausgeschnitten wurden, die Doppelbrechung vor dem Tempern mittels eines Doppelbrechungsmessers gemessen und die Absorption der Hydroxygruppen mittels eines Infrarotspektralphotometers gemessen wurde.

[0041] Nach Ausschneiden der Probeteile blieben zwei Blöcke mit den Maßen 158 mm × 158 mm × 100 mm übrig. Ein Block wurde getempert, indem dieser in einen Kanthal-Ofen platziert, erhitzt und bei einer Maximaltemperatur von 1.300 °C 2 Stunden lang gehalten wurde und bei einer Geschwindigkeit von 1 °C pro Stunde bis auf eine Grenztemperatur von 900 °C langsam abgekühlt wurde.

[0042] Nach dem Tempern wurden die peripheren Seiten des synthetischen Quarzblocks auf beiden Seiten mit einer Diamantschleifscheibe bis zu einer Tiefe von 3 mm abgeschliffen, wodurch ein Block mit den Maßen 152 mm × 152 mm × 100 mm erhalten wurde. Aus dem Block wurde eine 7 mm dicke Platte mittels Schneidens mit innenliegender Klinge ausgeschnitten. Die Platte wurde mit einer Diamantschleifscheibe Nr. 600 angefast. Danach wurden die Endoberflächen der Platte mit 10 Gew.-% Flusssäure 1 µm tief geätzt und die gesamte Oberfläche mit Ceroxid auf Hochglanz poliert, wodurch ein synthetisches Quarzglassubstrats mit den Maßen 152 mm × 152 mm × 6,35 mm erhalten wurde.

[0043] Die Doppelbrechung wurde über die gesamte Oberfläche des synthetischen Quarzglassubstrats mittels eines Doppelbrechungsmessers, Modell ABR-10A (Uniopt K.K.), gemessen. Der Höchstwert ist die Doppelbrechung des Substrats.

Vergleichsbeispiel 1

[0044] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass der synthetische Ausgangs-Quarzglasblock einen ΔOH -Wert von -10 ppm aufwies. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

Beispiel 2

[0045] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass der synthetische Quarzglasblock vor dem Tempern $162 \text{ mm} \times 162 \text{ mm} \times 230 \text{ mm}$ betrug und die peripheren Seiten des getemperten synthetischen Quarzglasblocks zu einer Tiefe von 5 mm abgeschliffen wurden. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

Beispiel 3

[0046] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Endoberflächen der Platte mit 10 Gew.-% Flußsäure $2 \mu\text{m}$ tief geätzt wurden. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

Vergleichsbeispiel 2

[0047] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass der synthetische Quarzglasblock vor dem Tempern $152 \text{ mm} \times 152 \text{ mm} \times 230 \text{ mm}$ betrug und die peripheren Seiten des getemperten synthetischen Quarzblocks nicht abgeschliffen wurden. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

Vergleichsbeispiel 3

[0048] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Endoberflächen der Platte mit 10 Gew.-% Flußsäure $0,5 \mu\text{m}$ tief geätzt wurden. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

Vergleichsbeispiel 4

[0049] Ein synthetisches Quarzglassubstrat wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass der synthetische Ausgangs-Quarzglasblock einen ΔOH -Wert von $+50$ ppm aufwies. Die Doppelbrechung wurde auf gleiche Weise bestimmt.

[0050] Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 3 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Beispiel	ΔOH -Wert (ppm)	Periphere Abschleiftiefe (mm)	Ätztiefe der Randoberfläche (μm)	Doppelbrechung des Substrats (nm/cm)
Bsp. 1	-200	3	1	0,9
Vergl.bsp. 1	-10	3	1	1,2
Bsp. 2	-200	5	1	0,7
Bsp. 3	-200	3	2	0,6
Vergl.bsp. 2	-200	0	1	1,9
Vergl.bsp. 3	-200	3	0,5	2,8
Vergl.bsp. 4	+50	3	1	3,8

[0051] Das synthetische Quarzglassubstrat weist eine reduzierte Doppelbrechung auf, und bei Verwendung als Photomaske auf einem Wafer, insbesondere in einem Justiersystem eines optischen Reflexionssystems, ermöglicht dieses die Verteilung des Belichtungslichts in einer einheitlichen Intensität über den Wafer, damit eine hohe Strukturgenauigkeit erreicht werden kann. Das Substrat wird häufig als Photomaske verwendet. Das Verfahren der Erfindung ist bei der Herstellung des synthetischen Quarzglassubstrats in einer gewerblichen

vorteilhaften Weise erfolgreich.

[0052] Obwohl einige bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurden, sind viele Modifizierungen und Variationen im Lichte der obigen Lehren möglich. Es versteht sich daher, dass die Erfindung auch anders als spezifisch in den Ausführungsformen beschrieben in die Praxis umgesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Quarzglassubstrats zur Verwendung als Photomaske, die folgenden Schritte umfassend:

Tempern eines synthetischen Quarzglaselements mit einem höheren Hydroxygehalt in einem peripheren Abschnitt als im zentralen Abschnitt, wobei der Unterschied des Hydroxygehalts zwischen zentralem und peripherem Abschnitt –150 ppm bis –300 ppm beträgt, indem das synthetische Quarzglaselement $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang bei 1.150 bis 1.300 °C gehalten und dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 2 °C pro Stunde auf eine Temperatur unter der Entspannungstemperatur abgekühlt wird;

Abspannen des peripheren Abschnitts des getemperten Elements bis zu einer Eintiefung von zumindest 3 mm;

Ausschneiden eines plattenförmigen Substrats aus dem Element;

Anfasen des Substrats; und

Ätzen mit einem Ätzmittel bis zu einer Tiefe von zumindest 1 μ m, um ein synthetisches Quarzglassubstrat mit einer Doppelbrechung von nicht mehr als 2 nm/cm zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der zentrale Abschnitt des synthetischen Quarzglaselements einen Hydroxygehalt von 400 bis 600 ppm aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das plattenförmige Substrat mit losen Schleifmitteln geläppt oder poliert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Ätzmittel Flußsäure ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG.1

