

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成19年8月2日(2007.8.2)

【公表番号】特表2001-500631(P2001-500631A)
【公表日】平成13年1月16日(2001.1.16)
【年通号数】公開・登録公報999999
【出願番号】特願平10-511953
【国際特許分類】

G 0 2 B 1/00 (2006.01)

C 0 3 B 8/02 (2006.01)

C 0 3 B 8/04 (2006.01)

【F I】

G 0 2 B 1/00

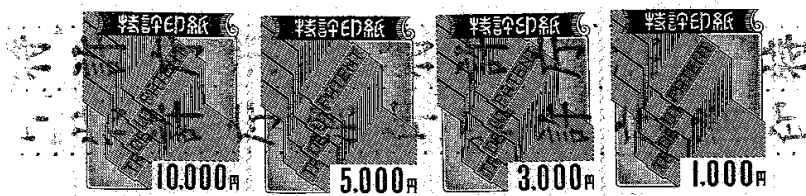
C 0 3 B 8/02 N

C 0 3 B 8/02 M

C 0 3 B 8/04 R

C 0 3 B 8/04 P

【誤訳訂正書】
【提出日】平成19年2月19日(2007.2.19)
【誤訳訂正1】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】補正の内容のとおり
【訂正方法】変更
【訂正の内容】



(19,000円)

誤訳訂正書

平成19年2月19日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平10-511953号

2. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング リヴァーフロント プラザ 1
名 称 コーニング インコーポレイテッド



3. 代 理 人

識別番号 ~~100073184~~

住 所 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3
新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所

氏 名 柳田 征史

7318



方 式 審 査 (植田)

明細書、請求の範囲および図面の翻訳文

別紙の通り

6. 訂正の理由等

1) 原明細書第5頁第19行、第22行、第6頁23行および25行ならびに図面において、原文の「dose」を「露光量」と誤訳したので、「線量」と訂正する。

2) 原明細書第5頁第21行において、原文の「dose parameter」を「露光パラメータ」と誤訳したので、「線量パラメータ」と訂正する。

3) 原明細書第6頁22行において、原文の「repetition rate」を「反復速度」と誤訳したので、「繰返し率」と訂正する。 以上

明 細 書高エネルギー照射下で低い収縮性を呈する溶融シリカガラス製ステッパーレンズ発明の属する技術分野

本願は、1996年8月29日付けで提出された米国仮出願60/024995号の優先権を主張するものである。本発明は、高エネルギー照射下で低い収縮性を呈する溶融シリカから作成されたステッパーレンズに関し、特に、波長193および248nmにおけるホトリソグラフィの用途に適用可能なステッパーレンズに関するものである。

発明の背景

溶融シリカは外部空間で用いられる窓および鏡のような用途に極めて適しており、遠紫外線ホトリソグラフィのための光学素子として益々適合するようになっていく。しかしながら、溶融シリカは、ホトリソグラフィに利用される形式の強い遠紫外線輻射に長時間さらされると、ガラスの光学のおよび物理的变化の形で現われる光学的損傷を被ることが一般に知られている。

溶融シリカガラスに見られる光学的損傷の一つは、輻射にさらされた領域におけるガラスの物理的高密度化または収縮である。収縮は一般に、損傷を受けた領域を通して光学的同位相波面の変化が測定される干渉計法によって観察され、かつ光路長差、すなわち屈折率と距離の積の差として、ppm でまたは633nm光の波数で報告される。したがって、高解像度微小回路作成のために波長193および248nmの遠紫外波長を利用するホトリソグラフィに適用されるステッパーレンズ素子は、長時間の露光の結果としての光学的変質によってその光学的同位相波面が変化することになる。レンズ体の使用可能期間を通じての露光の結果による光学的同位相波面の変化が僅かであることが期待されてはいても、現在では変化の最大許容値は知られていない。しかしながら、溶融シリカにおける変質と、同位相波面におけるこのような変化の究極の作用との間に関係があることは知られている。

高エネルギーレーザーにさらされたときに種々のシリカ材料が光学的損傷を受け

る性質に対しいかなる因子がに寄与するかの疑問は解決されておらず、文献には数種の可能性ある解答が述べられてきた。

近來、「光学的損傷に対して高い耐性を有する溶融シリカ」と題する1997年7月1日付けで提出された同一出願人の同時係属PCT出願US/97/11697号には、その後の実際の使用時における高エネルギー照射に対するガラスの減感のために、温間等方静的圧縮のような処理によって、および高エネルギーに予めさらすことによって、輻射に起因する光学的損傷を低減もしくは排除することが可能であることが提案されている。

レーザーによる損傷に対し耐性を有する溶融シリカガラスの必要性は継続している。それ故に、本発明の目的は、レーザーによって誘起される特に高密度化として定義される損傷に対し耐性を有する溶融シリカガラス製ステッパーレンズを提供することにある。

発明の開示

簡潔に言えば、本発明はレーザーによって誘起される収縮に対して耐性を有する溶融シリカガラス製ステッパーレンズに関するものである。特に本発明は、火炎加水分解法およびゾル・ゲル法によって作成されたステッパーレンズに関するものである。

図面の簡単な説明

図面は、本発明による2種類の溶融シリカガラス製ステッパーレンズで観察される同位相波面歪みを、標準的溶融シリカガラスの同位相波面歪みと比較したものである。

発明の好ましい実施の形態

理想的には、ホトリソグラフィに適用される溶融シリカガラスは、レーザーによって誘起される光学的損傷に対し耐性を有していなければならない。レーザーによって誘起される光学的損傷に対し耐性を持つために、ホトリソグラフィに適用されるステッパーレンズは、レーザーによって誘起される吸収および収縮に対し耐性を有していなければならない。しかしながら、現在入手可能な溶融シリカガラス製ステッパーレンズの大部分は、エキシマレーザーに長時間さらされると、光学的に品

質が低下する傾向がある。ある製法によって生産された溶融シリカガラスから作成されたテッパレンズは、ボウル工程のような従来のステッパレンズ製造方法で作成されたレンズよりもレーザーによって誘起される収縮に対し耐性を有することを我々は論証した。

溶融シリカにおける構造的変化には少なくとも2つの枝がある。すなわち、(1) 光路長の減少を生じさせる高密度化された領域における寸法変化と、(2) 密度の増大によって起きる溶融シリカの屈折率の増大とである。これら2つの結果は光路長(光学距離の差、OPD)における最終的な変化(増大)をもたらす。

典型的には、高エネルギー照射に起因する密度の増大は極めて少ないため(約1～50ppmの範囲内)、絶対的密度範囲の直接的測定は実行不可能である。この作業のため、我々は干渉計法測定を用いて、各サンプルの高密度化された(露光された)領域と高密度化されない(露光されない)領域とを測定して、溶融シリカサンプルの相対密度の変化を特徴づけた。

有用な製法の具体例は、(1) 両方とも光導波路作成法として時々引用される米国特許第5043002号および第3933454号に記載された火炎加水分解法、および(2) 焼成法として時々引用される米国特許第4789389号に記載されたゾル・ゲル法とを含む。

レーザーによって誘起される収縮に対し耐性を有する溶融シリカレンズを作成する1つの方法は、火炎加水分解法によるものである。通常の火炎加水分解法においては、火炎加水分解で生じたガラススートの被膜が出発部材上に沈積されてスートプリフォームを形成する。このプリフォームは、固化され、所望の形状に形成可能な緻密なガラス層を形成する。固化工程において、スートプリフォームは、スート粒子が溶融されかつ固化されるのに十分な時間の間、固化温度範囲内の温度で加熱され、これにより、粒子境界のない緻密なガラス層を形成する。これに代わり、このようなガラスは、米国特許第3933454号に記載された改良された火炎加水分解法を用いて作成することもできる。この改良された製法の固化工程においては、スートプリフォームが、スート粒子が溶融して緻密なガラス層を形成するのに十分な時間の間、固化温度範囲内の温度で加熱される。この固化と同時に、このガ

ラスは実質的に乾燥した塩素を含む雰囲気の流れにさらされる。

一般的に、熔融シリカ製法においては、シリコンを含む化合物の蒸気流が、酸化または火炎加水分解を伴う熱的分解によって SiO_2 に変換される。気体の流れは燃焼バーナの炎内を通過して熔融された SiO_2 の非晶質粒子を形成し、この粒子は次に支持体上に沈積され、かつ固化されて熔融シリカを形成する。本発明のステッパーレンズを製造するために、上記非晶質粒子は塩素を含む雰囲気中で固化されてガラスの不純物が取り除かれる。特に有用な部分修正された方法では、非晶質粒子の沈積物が He/HCl を含む雰囲気中で固化されて透明なガラス体を形成する。

熔融シリカガラスを形成するための有用なシリコン含有化合物は、ここに引用する米国特許第3393454号、第4789389号、第5043002号、第5152819号および第5154744号に集中的に記載されているような、この産業分野で良く知られているものである。シリコンを含有する気体状の原料が火炎加水分解または熱分解によって酸化されて、透明な高純度シリカガラス物品を生成するのが好ましい。しかしながら、安全上および環境上の理由から、塩素を含まない、シクロシロキサン化合物が好ましい。

塩素を含まない有用なシリコン含有化合物の具体例はシクロシロキサン化合物、好ましくは、ヘキサメチルジシロキサン、ポリメチルシクロシロキサンおよびこれらの混合物のようなポリメチルシロキサンを含む。特に有用なポリメチルシクロシロキサンの具体例は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびこれらの混合物を含む。

ポリメチルシロキサンに加えて、下記の条件を満たす有機ケイ素材料もまた本発明のステッパーレンズの製造に用いることができる。すなわち、

(1) 使用可能な有機ケイ素・R化合物(Rは周期表の元素)は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合の解離エネルギーよりも高くない $\text{Si}-\text{R}$ 結合解離エネルギーを有し、

(2) 使用可能な有機ケイ素・R化合物は、 250°C よりも低い温度でかなりの蒸気圧を示し、沸点が 350°C よりも高くなく、かつ安全のために、

(3) 使用可能な有機ケイ素・R化合物は、熱分解および/または加水分解に際し

て、 SiO_2 のほかに生成する分解生成物が、環境的に安全と見做されるものかまたは排出量が政府制定基準の許容値よりも低いことである。

すでに極めて有用であると見られている3つのグループの化合物が、基本的構造における結合配列に従って下記に分類されている。

(1) 酸素原子および単一元素またはメチル基のような元素基がケイ素原子に結合されている特に線状シロキサンのような $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基本構造を有する有機ケイ素・酸素化合物、

(2) 窒素原子および単一元素または元素基がケイ素原子に結合されている特にアミノシラン、線状シラザンおよびシクロシラザンのような $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 基本構造を有する有機ケイ素・窒素化合物、

(3) 窒素原子および酸素原子がケイ素原子に結合されている $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基本構造を有するシロキサシラザン。

本発明の方法に関するその他の有用な、塩素を含まないケイ素含有化合物は、オクタメチルトリシロキサン（使用可能な線状シロキサン）、トリス（トリメチルシリル）ケテニミンのようなアミノシラン、ノナメチルトリシラザンのような線状シラザン、オクタメチルシクロテトラシラザンのようなシクロシラザン、およびヘキサメチルシクロトリシロキサザンのようなシロキサシラザンを含む。

本発明の特に有用な方法においては、化学式… $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$ …で表されるオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) のような塩素を含有しないシクロシロキサン化合物が、光導波路用途のための高純度溶融シリカを作成するのに使用される蒸気沈積法において原料として用いられる。

本発明はさらに、線量 $I^2 N$ に対する同位相波面歪み (ppm) がプロットされた図面を参照して下記に説明されており、ここで、(I) はレーザー強度、N はパルス数である。線量パラメータの相互関係により、強度またはパルス数を考慮することなしにサンプルが受ける線量を計算することができ、かつ図上で与えられる方程式を用いて密度増大を予測することができる。実際的な認識においてこの事が意味するのは、重要なのは量であって、サンプルがいかにしてそれを得るかではないということである。

この材料の用途はホトリソグラフィであるから、ゾル・ゲル製法（焼結法）および導波路製法（プリフォーム法）が、標準的な製法（ブール法）によって作成された溶融シリカレンズよりもホトリソグラフィレンズの予測される使用可能期間を通じて収縮の少ない溶融シリカガラスを生成することを我々は下記の欄において論証する。図においては、標準的なブール法によって作成された溶融シリカサンプルの結果は三角で示され、焼結法は菱形で、プリフォーム法は丸で示されている。サンプルの寸法形状およびレーザー露光装置は測定された全てのサンプルについて同一であった。

プロットされた焼結法に関する同位相波面歪みは光学干渉計法のデータから直接得られた。プリフォーム法に関しては、ここに引用する、ジャーナル オブ オプティカル ソサイアティ Am. B/Vol. 14, No. 7/7月 1997年, 1606に記載されたボレリ、スミス、アランおよびシューワード著「193nmによって励起された溶融シリカの高密度化」およびオプティックス レターズ/Vol. 21, No. 24/12月15日, 1996年, 1960に記載されたボレリ、スミス、アランおよびシューワード著「194nmエキシマレーザーによって誘起された溶融シリカの高密度化」に報告された変換式を用いた複屈折測定から計算された。標準的な溶融シリカガラスに関しては、遠紫外線透過率および光学的均質性に関して最適化されてきたコーニング（ニューヨーク州コーニング所在）のHPFS（登録商標）のサンプルを用いた。

図において我々は、ゼロから、ホトリソグラフィの用途に関して合理的に歪みの実際的な限度である0.12 ppmまでのデータを示した。図は、標準法（三角）で作成された溶融シリカガラスと、焼結法（菱形）およびプリフォーム法（白丸）で作成された溶融シリカ製ステッパーレンズとのレンズの使用可能期間を通じて測定された収縮を比較している。このため、我々はこれら光学素子が 0.5 mJ/cm^2 /パルスの流束量（I）に8年間さらされたと想定した。さらに我々は、レーザーが1000Hzの繰返し率を有し、かつレンズを備えたステッパーが、 6.3×10^{10} の生涯線量（ $I^2 N$ ）をもたらす1週に7日、1日24時間、1年365日の稼働を想定した。グラフを観察すると、標準法で作成された溶融シリカは、この露

光量で約0.28波の歪みを示すのに対して、焼結法およびプリフォーム法で作成された溶融シリカは、それぞれ0.22および0.18波の同位相波面歪みを示すに過ぎなかった。焼結法およびプリフォーム法のサンプルの曲線は、溶融シリカの全使用可能期間を通じて標準法のガラスに関する曲線の下方にあることに注目されたい。

本発明の精神および範囲を離れることなしに種々の変更、修正が可能なことは、当業者には明らかであり、かかる変更、修正は本発明に含まれるものである。

請 求 の 範 囲

1. 高強度のエキシマ輻射にさらされたときの収縮に対して耐性を有する溶融シリカガラスから作成されたステッパーレンズ。
2. 下記の工程を含む製法によって作成される、高強度のエキシマ輻射にさらされたときの収縮に対して耐性を有する溶融シリカガラス製ステッパーレンズであって、前記工程が、
 - (a) Rがアルキル基からなる化学式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ または $\text{SiR}(\text{OR})_3$ を有する少なくとも1つのケイ素含有有機化合物を含有する溶液を用意する工程と、
 - (b) 該溶液中のケイ素を重合して SiO_2 ゲルを形成させる工程と、
 - (c) 該ゲルが砕けて約1ミリメートルよりも小さい平均粒子サイズを有する粒体となる速度で該ゲルを乾燥させる工程と、
 - (d) 焼結後の前記粒体の密度がその最大理論密度にほぼ等しくなるように、前記粒体を約 1150°C よりも低い温度で焼結する工程と、
 - (e) 前記焼結された粒体から未加工体を作成する工程と、
 - (f) (イ) 室の温度を約 1000°C よりも高い温度に上げ、かつ(ロ) 該室内に塩素ガスを導入し、および/または該室内を減圧し、および/または該室を不活性ガスで浄化することによって、前記未加工体を前記室内で乾燥させ、かつ不完全に焼結する工程と、
 - (g) 前記室をヘリウムで浄化し、または前記室を減圧しながら該室の温度を約 1720°C よりも高い温度に上げることによって前記未加工体を前記室内で完全に焼結する工程と、からなることを特徴とする溶融シリカガラス製ステッパーレンズ。
3. 前記製法が、前記(g)工程の後に、前記完全に焼結された未加工体に対し、室の温度を約 1150°C よりも高い温度に上げ、かつゲージ圧で約 $7 \times 10^5 \text{ Pa}$ (100 psig)よりも高い圧力下で前記室に不活性ガスを導入することによって、温間等方静的圧縮を加える追加工程を含むことを特徴とする請求項2記載

のステッパーレンズ。

4. 前記 (a) 工程の前記溶液が、化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を有するテトラエチルオルトシリケートを含むことを特徴とする請求項 2 記載のステッパーレンズ。

5. 下記の工程を含む製法によって作成される、高強度のエキシマ輻射にさらされたときの収縮に対して耐性を有する溶融シリカガラス製ステッパーレンズであって、前記工程が、

(a) 出発部材上に火炎加水分解で生成されたガラススートの被膜を沈積させてスートプリフォームを形成する工程と、

(b) 該スートプリフォームを固化して粒子境界のない緻密なガラス層を形成する工程と、

(c) 該緻密なガラス層からステッパーレンズを形成する工程とからなり、

前記固化工程は、前記スートプリフォームを、スート粒子が溶融して緻密なガラス層を形成するのに十分な時間の間、固化温度範囲内の温度で加熱し、同時に、前記スートプリフォームを、実質的に乾燥した水素を含まない、塩素を含む雰囲気の流れにさらすことよりなることを特徴とする溶融シリカガラス製ステッパーレンズ。

