

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525409

(P2004-525409A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03F 1/14  
C03B 8/04  
C03B 20/00  
C03C 3/06  
G02B 1/00

F I

G03F 1/14  
C03B 8/04  
C03B 20/00  
C03C 3/06  
G02B 1/00

テーマコード (参考)

2H095  
4G014  
4G062  
5F046

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 86 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-568111 (P2002-568111)  
(86) (22) 出願日 平成13年11月28日 (2001.11.28)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年8月25日 (2003.8.25)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2001/044547  
(87) 国際公開番号 W02002/069054  
(87) 国際公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)  
(31) 優先権主張番号 60/271, 136  
(32) 優先日 平成13年2月24日 (2001.2.24)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KR

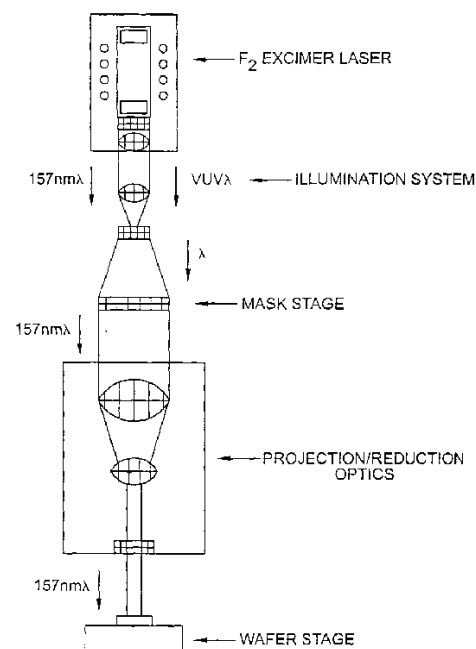
(71) 出願人 397068274  
コーニング インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
31 コーニング リヴァーフロント プ  
ラザ 1  
(74) 代理人 100073184  
弁理士 柳田 征史  
(74) 代理人 100090468  
弁理士 佐久間 剛  
(72) 発明者 ムーア, リサ エイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
30 コーニング ウェスト フォース  
ストリート 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外透過性シリコンオキシフルオライドリソグラフィガラス

## (57) 【要約】

190 nm未満のVUV波長領域でのフォトリソグラフィ用途用のフォトマスク基板としての使用に好適な高純度シリコンオキシフルオライドガラスであって、<0.5重量パーセントの好ましいフッ素含量を有するシリコンオキシフルオライドガラスが開示されている。本発明のシリコンオキシフルオライドガラスは157 nm近傍の波長で透過性であり、そのために157 nm波長領域でのフォトマスク基板として特に有用である。本発明のフォトマスク基板は、「無水」シリコンオキシフルオライドガラスであり、高純度溶融シリカに概ね関連する優れた熱的および物理的性質を維持する一方で、真空紫外(VUV)波長領域で極めて高い透過率を示す。フッ素を含有し、OH含量を殆どあるいは全く持たないことに加えて、157 nmでのフォトマスク基板としての使用に好適な本発明のシリコンオキシフルオライドガラスはまた、 $1 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> 未満の水素分子と低塩素レベルを有することも特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

OH 含量が 50 重量 ppm 未満であり、水素含量が  $1 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満であり、フッ素含量が 0.1 ~ 0.4 重量パーセントの範囲にある高純度シリコンオキシフルオライドガラスを有してなることを特徴とする約 157 nm の波長でのフォトリソグラフィ用の 193 nm 未満の VUV 透過性ガラスフォトマスク基板。

## 【請求項 2】

前記ガラスの Cl 含量が 5 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 3】

前記水素分子含量が  $3 \times 10^{16}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満であることを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 4】

前記溶融シリカが検出可能な水素分子含量を有しないことを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 5】

前記 OH 含量が 10 重量 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 6】

前記 OH 含量が 1 重量 ppm 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 7】

157 nm 波長領域で少なくとも 89 % /  $\text{cm}$  の内部透過率を有することを更に特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 8】

測定した透過率が前記フォトマスク基板の厚さで少なくとも 79 % であることを特徴とする請求項 7 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 9】

前記厚さが約 6 mm であることを特徴とする請求項 8 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 10】

塩素を実質的に含まないことを更に特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 11】

前記シリコンオキシフルオライドガラスが Si、O および F から構成され、OH、Cl および  $\text{H}_2$  を実質的に含まないことを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 12】

前記ガラスが真空下約 1000 °C まで加熱した場合に  $10^{18}$  分子 /  $\text{m}^2$  未満の  $\text{H}_2$  分子を放出するような低  $\text{H}_2$  含量を有することを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 13】

前記フォトマスク基板が 4, 100  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークを含まないことを特徴とする請求項 1 記載の VUV フォトマスク基板。

## 【請求項 14】

157 nm 波長領域におけるエキシマーレーザ照射への光学的損傷に対する高抵抗性を有する VUV 透過性ガラスを製造する方法であって、前記方法が

SiO<sub>2</sub> の粒子を提供する工程と、

前記粒子を脱水する工程と、

前記粒子をフッ素ドーピングおよび固結して、0.5 重量パーセント未満のフッ素含量の透明な溶融シリコンオキシフルオライドガラスの無水の非多孔質モノリシック体を形成する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

固結により得られるガラスの中に組み込まれるフッ素の量が0.1～0.4重量パーセントの範囲内であるように、前記粒子をフッ素含有ガスと反応させることを特徴とする請求項14記載の方法。

## 【請求項 16】

前記フッ素含有ガスが $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$  およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項15記載の方法。

## 【請求項 17】

OH基を実質的に有さず、0.1～0.4重量%のフッ素、および $5 \times 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$  未満の水素分子を有することを特徴とする157nm波長領域での使用に好適なシリコンオキシフルオライドガラス。 10

## 【請求項 18】

5重量ppm未満のOH含量、5重量ppm未満のCl含量、 $1 \times 10^{17}$  分子/ $\text{cm}^3$  未満の $\text{H}_2$  含量、および0.1～0.4重量%のフッ素含量を有し、少なくとも85%/ $\text{cm}$ の157nm内部透過率を有するシリコンオキシフルオライドガラスを有してなることを特徴とするリソグラフィガラス。

## 【請求項 19】

0.1mJ/ $\text{cm}^2$  パルスで6000万パルスの157nmレーザに暴露後に、前記ガラスが<1%の157nm透過損失を有することを特徴とする請求項18記載のリソグラフィガラス。 20

## 【請求項 20】

前記ガラスが157.6nm誘起吸収に対する抵抗性を有することを特徴とする請求項18記載のリソグラフィガラス。

## 【請求項 21】

前記フッ素含量が165nm吸収酸素欠乏中心を抑制することを特徴とする請求項18記載のリソグラフィガラス。

## 【請求項 22】

2mJ/ $\text{cm}^2$  パルスで4150万パルスの157nmレーザに暴露後に、前記ガラスが0.4（吸収単位/5mm）未満の165nm吸収を有することを特徴とする請求項18記載のリソグラフィガラス。 30

## 【請求項 23】

2mJ/ $\text{cm}^2$  パルスで4150万パルスの157nmレーザに暴露後に、前記165nm吸収が0.3（吸収単位/5mm）未満であることを特徴とする請求項22記載のリソグラフィガラス。

## 【請求項 24】

前記165nm吸収が0.2（吸収単位/5mm）未満であることを特徴とする請求項23記載のガラス。

## 【請求項 25】

前記Cl含量が1ppm未満であり、前記OH含量が1ppm未満であることを特徴とする請求項18記載のガラス。 40

## 【請求項 26】

前記ガラスがSi、O、およびFから実質的になることを特徴とする請求項18記載のガラス。

## 【請求項 27】

請求項18記載のガラスから構成されることを特徴とするVUV透過性フォトマスク。

## 【請求項 28】

請求項18記載のガラスから構成されることを特徴とするVUV相シフトフォトマスク。

## 【請求項 29】

前記フォトマスクがレーザ誘起酸素欠乏中心に対する抵抗性を有することを特徴とする請求項18記載のガラスのフォトマスク。 50

## 【請求項 30】

前記ガラスが金属間の Si-Si 結合を実質的に含まないことを特徴とする請求項 18 記載のガラス。

## 【請求項 31】

前記ガラスが 165 nm 吸収中心を含まず、少なくとも 85 % / cm の 165 nm での内部透過率を有することを特徴とする請求項 30 記載のフォトマスク。

## 【請求項 32】

VUV 光子を生成するための 164 nm 未満の照射源を提供する工程と、  
5 重量 ppm 未満の OH、5 重量 ppm 未満の Cl および < 0.5 重量パーセントのフッ素含量、および少なくとも 75 % / 5 mm の 157 nm および 165 nm での測定透過率を有するシリコンオキシフルオライドガラスを提供する工程と、  
前記 VUV 光子を前記シリコンオキシフルオライドガラスに透過させる工程と、  
前記 VUV 光子によりパターンを形成する工程と、  
前記パターンを VUV 照射に感度のある印刷媒体上に投射して、印刷されたリソグラフィパターンを形成する工程と、  
を含むことを特徴とする VUV パターン印刷方法。

## 【請求項 33】

SiO<sub>2</sub> ガラス形成前駆体を提供し、F 含量によりドーピングして、2 mJ / cm<sup>2</sup> パルスで 4150 万パルスの 157 nm レーザに暴露後に、0.4 (吸収単位 / 5 mm) 未満の 165 nm 吸収および 160 nm 未満での 50 % 透過率 VUV カットオフ波長を持つシリコンオキシフルオライドガラスを提供することにより、前記ガラスの VUV カットオフ波長を低下させる工程を含むことを特徴とする請求項 32 記載の方法。

## 【請求項 34】

前記シリコンオキシフルオライドガラスが Si、O、および F から実質的になり、Si-Si 結合を実質的に含まないことを特徴とする請求項 32 記載の方法。

## 【請求項 35】

1 重量 ppm 未満の OH 含量、1 重量 ppm 未満の Cl 含量、 $1 \times 10^{17}$  分子 / cm<sup>3</sup> 未満の H<sub>2</sub> 含量、および 0.1 ~ 0.4 重量パーセントのフッ素含量を有し、2 mJ / cm<sup>2</sup> パルスで 4150 万パルスの 157 nm レーザに暴露後に、0.4 (吸収単位 / 5 mm) 未満の 165 nm 吸収を有する VUV 透過性シリコンオキシフルオライドガラス。

## 【請求項 36】

5 重量 ppm 未満の OH 含量、5 重量 ppm 未満の Cl 含量、 $1 \times 10^{17}$  分子 / cm<sup>3</sup> 未満の H<sub>2</sub> 含量、および少なくとも 0.1 重量 % のフッ素含量を有し、Si、O、および F から実質的になり、2 mJ / cm<sup>2</sup> パルスで 4150 万パルスの 157 nm レーザに暴露後に、0.4 (吸収単位 / 5 mm) 未満の 165 nm 吸収を有する VUV 透過性シリコンオキシフルオライドガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願の説明】

## 【0001】

本出願は、引用により本明細書の中に援用されている、「Vacuum Ultra-Violet Transmitting Silicon Oxide Lithography Glass」と題する 2001 年 2 月 24 日出願の Lisa A. Moore と Charlene Smith への米国仮特許出願第 60 / 271, 136 号への優先権を主張する。

## 【技術分野】

## 【0002】

本発明は、概ねリソグラフィと、特に 157 nm 領域の波長を使用する VUV 投射リソグラフィ系など 193 nm 未満の、好ましくは 175 nm 未満の、好ましくは 164 nm 未満の真空紫外光 (VUV) 波長を使用する光学フォトリソグラフィ系で使用する光学フォ

10

20

30

40

50

トリソグラフィガラスとに関する。

【0003】

本発明は、193nm未満の波長で透過性であるVUV透過性ガラス、特に、真空紫外（VUV）の157nm波長領域での使用に好適なフォトマスクシリコンオキシフルオライドガラスに関する。

【背景技術】

【0004】

特許文献1（George Berkey、Lisa A. MooreおよびMichael D. Pierson、1999年9月16日出願、「Projection Lithography Photomasks And Method Of Making」）および特許文献2（George Berkey、Lisa A. MooreおよびCharles C. Yu、1999年9月16日出願、「Projection Lithography Photomask Blanks, Preforms and Method of Making」）は引用により本明細書中に援用されている。 10

【0005】

屈折光学は高透過率を有する材料を必要とする。248および193nm波長で小さいパターン、そして更に小さいパターンが所望される半導体用途に対しては、高純度溶融シリカが99%/cm以上の必要とされる最小透過率を呈することが示された。

【0006】

193nm未満の光の真空紫外波長を利用する投射光学フォトリソグラフィ系は、更に小さいパターンの寸法が得られる点でメリットをもたらす。157nm波長領域で真空紫外波長を利用するこのような系は、更に小さいパターンサイズの集積回路を改善する潜在性を有する。集積回路の製造で半導体工業により使用される現行の光学リソグラフィ系は、ポピュラーな248nmおよび193nm波長などの短波長の光に向かって進展してきたが、157nmなどの193nm未満の真空紫外波長の商業的な使用と採用は、157nm領域での真空紫外波長の光学材料によるこのような透過性により妨げられてきた。半導体工業による157nm光などの175nm未満のVUV光の使用のこのように遅い進展は、光学透過性材料から経済的に製造し得るフォトマスクブランクスが欠けていることによっていた。集積回路の製造に使用されるF<sub>2</sub>エキシマーレーザの発光スペクトルVUV窓など、157nm領域での真空紫外フォトリソグラフィがメリットを持つためには、1 30  
64nm未満および157nmでの良好な透過率を含む有利な光学的性質を有し、そして経済的に製造可能であるマスクブランクの必要性が存在する。

【特許文献1】

米国特許出願第09/397, 572号明細書

【特許文献2】

米国特許出願第09/397, 572号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、先行技術での問題を克服し、真空紫外波長により集積回路の製造を改善するのに使用可能である経済的な高品質の改善されたフォトマスクブランクスとVUV透過性リソグラフィガラスを提供する。 40

【0008】

フォトリソグラフィにおける光学要素としての高純度溶融シリカの使用は、高純度溶融シリカが赤外からディープ紫外領域にまでまたがる広範囲の波長にわたって透明であるという事実由来する。更には、高純度溶融シリカは優れた化学的耐久性と寸法安定性を呈する。これらの性質によって、高純度溶融シリカは光学レンズとしての使用、並びにフォトリソグラフィでのフォトマスク基板に極めて好適となったが、使用はKrFおよびArF波長領域に限定されてきた。

【0009】

フォトマスクガラスの適格性は、これらがこの光路の僅か数ミリメートルの小さい厚さを特徴的に有する点でフォトリソグラフィで使用する他の光学要素と比較的異なる。したがって、フォトマスクプレートとターゲット上に微細な回路パターンを形成するのに必要とされる極限の精度を確保するためには、これらは寸法安定性（反りと収縮）に対する極めて厳密な要求に合致しなければならない。そして、更に小さいパターンへの要求がレーザ波長を更に157nm領域以下までも追い込み続けるに従って、必要とされる最小の透過率に合致する光学的材料の選択は、すべての光学要素に対して厳しく制限されるようになるが、上述の理由によりフォトマスク基板に対しては更にそのようである。例えば、フッ化カルシウム、フッ化バリウムおよびフッ化マグネシウムなどの結晶性材料は、157nm波長用途に好適である透過率を呈することが示された。不運なことには、これらの材料は、製造／経済的問題に加えてこれらの用途に不適となるある欠点を有する傾向がある。例えば、フッ化カルシウムは、157nm波長領域でのフォトマスク用途に対して許容できないほど高い熱膨張性を呈する。他方、フッ化マグネシウムは、許容し得る膨張を呈するが、本来的に複屈折性であるために不適である。

#### 【0010】

従って、本発明の目的は、193nm未満の、好ましくはF<sub>2</sub>エキシマーレーザ157nm領域のVUV波長で使用するVUV透過性のシリコンオキシフルオライドガラス、このようなガラスを製造する方法、およびこのようなシリコンオキシフルオライドガラスを特性付けるための方法を開示することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明においては、本発明者らは、光学要素としての使用に、レンズとしての使用に、あるいは好ましくは193nm未満のVUV波長でのフォトマスク基板としての使用に好適なVUV透過性シリコンオキシフルオライドリソグラフィガラスを開示する。特に、本発明のシリコンオキシフルオライドガラスは、157nmエキシマーレーザ波長と193nm未満の近傍のフォトリソグラフィVUV波長領域での用途に設計されたしかるべき性質を呈する。

#### 【0012】

優れた熱的および物理的性質を呈する一方で、真空紫外（VUV）波長領域において極めて高い透過率を示す、無水で低供給ロキシラジカルなフッ素ドーピングSiO<sub>2</sub>溶融合成シリコンオキシフルオライドガラスを使用することにより、本発明の目的が達成される。「無水」とは、50重量ppm未満のOH含量を有し、好ましくは10重量ppm未満、最も好ましくは1重量ppm未満のOHまで脱水されているという意味である。

#### 【0013】

別の態様においては、このシリコンオキシフルオライドガラスが実質的に塩素を含まないことを確実にすることにより、本発明の目的が更に達成される。

#### 【0014】

別の態様においては、このガラス中の低水素分子含量を確保することにより、本発明の目的が達成される。このことは、この水素分子（H<sub>2</sub>）含量が $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>未満であるという意味である。

#### 【0015】

本発明の好ましい実施形態においては、このVUV透過性シリコンオキシフルオライドガラスは0.1～0.4重量パーセントの範囲のフッ素含量を有し、このことが、レーザ暴露誘起吸収を抑制し、そして長期の暴露後での157.6nmでの透過損失が最小になるレーザ暴露耐久性をもたらす。本発明は、約157nmの波長でのフォトリソグラフィ用の193nm未満のVUV透過性ガラスフォトマスク基板であって、このガラスが50重量ppm未満のOH含量、 $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>未満の水素含量および0.1～0.4重量パーセントの範囲のフッ素含量の高純度シリコンオキシフルオライドガラスであるものを含む。本発明は、SiO<sub>2</sub>の粒子を提供する工程と、この粒子を脱水する工程と、この粒子をフッ素ドーピングおよび固結して、0.5重量パーセント未満のフッ素含量の

透明な溶融シリコンオキシフルオライドガラスの無水の非多孔質モノリシック体を形成する工程と、を含む、VUV透過性ガラスシリコンオキシフルオライドガラスの製造方法を含む。本発明は、OH含量を実質的に含まず、 $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup>未満の水素含量、および0.1～0.4重量パーセントの範囲のフッ素含量を持つシリコンオキシフルオライドガラスを含む。本発明は、5重量ppm未満のOH含量、5重量ppm未満のCl含量、 $1 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup>未満のH<sub>2</sub>含量、および0.1～0.4重量%のフッ素含量を有し、少なくとも85%/cmの157nm内部透過率を有するシリコンオキシフルオライドリソグラフィガラスを含む。本発明は、VUV光子を生成するための164nm未満の照射源を提供する工程と、5重量ppm未満のOH、5重量ppm未満のClおよび<0.5重量パーセントのフッ素含量、および少なくとも75%/5mmの157nmおよび165nmでの測定透過率を有するシリコンオキシフルオライドガラスを提供する工程と、を含むVUVパターン印刷方法を含む。このパターン印刷方法は、このVUV光子をこのシリコンオキシフルオライドガラスに透過させ、このVUV光子によりパターンを形成し、そしてこのパターンをVUV照射に感度のある印刷媒体上に投射して、印刷されたリソグラフィパターンを形成することを含む。本発明は、5重量ppm未満のOH含量、少なくとも0.1重量%のフッ素含量を有するVUV透過性シリコンオキシフルオライドガラスであって、このガラスが実質的にSi、O、およびFからなり、157nm～175nmの波長範囲で少なくとも85%/cmの内部透過率および2mJ/cm<sup>2</sup>パルスで4150万パルスの157nmレーザ暴露後に0.4（吸収単位/5mm）未満の165nm吸収を有するものを含む。

10

20

#### 【0016】

本発明のさらなる特徴と利点は、次の詳細な説明において説明され、そしてその説明により当業者に部分的に容易に明らかになるか、あるいは次の詳細な説明、特許請求の範囲、並びに添付の図面を含む、本明細書で説明されるように本発明を実施することにより認識されるであろう。

#### 【0017】

前出の一般的な説明と次の詳細な説明の両方は本発明を単に例示するだけであり、そして本発明の本質と性格の理解のために概観または枠組みを主張の通りに提供する意図のものである。付随する図面は、本発明の更なる理解を提供するために含まれ、そして、この明細書に組み込まれ、この明細書の一部を構成する。この図面は本発明の種々の実施形態を例示し、そしてこの説明と一緒に本発明の原理と動作を説明する役割をする。

30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

本発明の好ましい実施形態を参照し、その実施例を付随する図面に図示する。

#### 【0019】

本発明者らは、このガラスのOHあるいは水の含量を最少にすることにより、190nm未満、特に175nm未満での、そして最も好ましくは157nm近傍を中心とするF<sub>2</sub>エキシマーレーザ波長出力における高透過率をSiO<sub>2</sub>含有シリコンオキシフルオライドガラスにおいて得ることができることを示した。特に、本発明者は、低OHケイ素の低塩素オキシフルオライドガラスが化学的、物理的および機械的のメリットを有する一方で、高透過性を呈することを示した。

40

#### 【0020】

ガラスの透過性は概ねガラス組成に依存する。純粋シリカにおいては、微量レベル（ppm以下）の金属不純物でも紫外領域での透過率の顕著な低下を引き起こし得ることが示された。これを背景として、本発明者らは、金属不純物のほかに、シリコンオキシフルオライドガラスのVUV透過端を制御するための最も重要な変数が水あるいはOH含量、並びに塩素含量を含むことを示した。特に、本発明者らは、OH含量が低いほど、透過率が良好であり、一方塩素含量が高いほど、VUV157nm領域での透過率が低いことを見出した。加えて、本発明者らは、このガラス中の水素分子の量を最少としなければならないことを見出した。最も好ましくは、このSiO<sub>2</sub>含有シリコンオキシフルオライドガラス

50

は、少なくとも0.5重量%のフッ素を有する。代替の好ましい実施形態においては、このシリコンオキシフルオライドガラスは、0.1～0.4重量パーセントの範囲のフッ素含量を有する。

#### 【0021】

好ましい実施形態においては、2.7ミクロンでのガラスの赤外透過率の測定を使用して、ガラスのOH含量を定量化する。

#### 【0022】

次の表においては、本発明者は、本発明の低OHシリコンオキシフルオライドガラスの物理的および機械的性質を比較の溶融シリカ高OH材料のそれと比較する。

#### 【0023】

ケイ素含有化合物の加水分解／熱分解（火炎加水分解）、熱分解（スート法）、および酸化によるなど、種々の方法を適合させることにより、本発明のシリコンオキシフルオライドガラスを製造してもよい。他の方法はゾルゲル法を含む。

#### 【0024】

##### A. シリカ形成法

スート堆積あるいはCVD法；通常、この方法においては、充分な蒸気圧を発生させて、妥当な速度の堆積を生成する一定温度までケイ素含有化合物を加熱する。この蒸気をキャリアガス流れ中に同伴させ、バーナー火炎（例えば、天然ガス／酸素混合物、水素／酸素混合物）に通して、バーナーを出る時にこの蒸気をシリカに転化させ、そして揮発性ガスと細粒で非晶質の球状集合体（スート）の流れを形成する。この方法の外付け気相堆積法（OVD）においては、火炎を横断して、多孔質シリカスートプリフォーム体を形成するスートをマンドレル上に捕集する。軸付け気相堆積法（VAD）においては、マンドレル端上にスートを堆積させることにより、多孔質スートプリフォーム体を形成しており、好ましくは、堆積法を垂直に向けて行い、垂直に配置されたスート丸棒を形成する。いずれの場合においても、多孔質シリカプリフォームを以降の高温処理にかけて、非晶質粒子を非多孔質のモノリシックガラス状溶融シリカ体に固結させる。このスートあるいはCVD法を本発明に適合させるためには、固結に加えて、以下に更に充分に述べるように、この非晶質SiO<sub>2</sub>スート粒子をフッ素雰囲気フッ素ドーピング剤に暴露する。最も好ましくは、このSiO<sub>2</sub>のこのようなフッ素ドーピングに加えて、SiO<sub>2</sub>に関連するOH基を除去するために、このSiO<sub>2</sub>を脱水する。

#### 【0025】

高純度シリカ粉末を成形して、多孔質のシリカプリフォームを形成し、このプリフォーム体をフッ素化ガスに暴露し、そしてこの多孔質プリフォームを焼成して、モノリシック溶融シリカ体を形成することにより、無水のフッ素ドーピングシリカも形成することができる。高純度シリカ粉末は気相法またはゾルゲル法のいずれかにより製造可能である。この方法の利点は、スートをプレートなどの所望の形状に成形し、焼成することができるということである。好ましい実施形態においては、このシリカ粉末はシリコンオキシフルオライドシリカ粉末である。シリコンオキシフルオライドシリカ粉末のこのような成形体は、フッ素化ガスへのこのプリフォーム体の暴露の程度を低下させることができるか、あるいはフッ素化ガスにより暴露する必要性を置き換えるのに使用されてもよい。

#### 【0026】

上記の方法から得られるガラスが実質的に塩素を含まないことを確実にするためには、シリカ含有出発材料は好ましくは塩素を含まない。有用な出発材料は、シランとシロキサン、特にポリメチルシクロシロキサンとヘキサメチルジシロキサンなどのポリメチルシロキサンを含む。有用なポリメチルシクロシロキサンは、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびこれらの混合物を含む。塩素を含まない溶融シリカを製造するための別の有用な塩素を含まない供給原料はメチルトリメトキシシランを含む。塩素含有供給原料および／または塩素ガス剤を使用する場合には、製造されるガラス中の塩素を最少とするように以降の製造方法を制御しなければならず、そしてフッ素雰囲気によるフッ素ドーピングなどの以降の方法

10

20

30

40

50

段階を制御し、そして塩素を除去するための十分なレベルのフッ素ドーピング剤とヘリウムなどの十分な塩素除去剤と十分な反応時間／動力学が含まれなければならない。

#### 【0027】

フッ素は本発明の溶融シリカの望ましい成分であるので、フッ化ケイ素、四フッ化ケイ素およびこれらの混合物などのフッ素含有出発材料を上記の方法で使用してもよい。フッ化ケイ素出発材料を使用することに加えて、 $\text{CF}_4$ と $\text{C}_2\text{F}_6$ などのフッ素源出発材料を燃焼／酸化法においてケイ素含有出発材料化合物と一緒に使用し、反応させて、フッ化ケイ素シリカーストと粉末などのフッ素ドーピングされたシリカを生成することができる。

#### 【0028】

#### B. 脱水およびフッ素ドーピング法

本発明に従って無水 $\text{SiO}_2$ （すなわち、殆どあるいは全くOH基を有しない $\text{SiO}_2$ ）を形成するために、上記の方法により形成される予備固結されたプリフォーム体を脱水ガス剤、好ましくはハロゲン含有雰囲気（ヘリウム／ハロゲン化物、ヘリウム／ $\text{Cl}_2$ などの）中1000と1100℃の間の温度で加熱して、水をシリカーストから除去し、次にこれを高温域（通常1450－1500℃）に通して、非多孔質のモノリシック無水溶融シリカ体を形成することにより、プリフォームを焼成することを含む。フッ素ドーピングガラスを製造するために、好ましくは、脱水段階後、このストプリフォームを $\text{He}$ と $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ およびこれらの混合物などのフッ素含有ガスの雰囲気（1150～1250℃の範囲の温度で暴露する。フッ素ドーピング段階を脱水段階の前、間、あるいは後のいずれかで行うことができるが、これによって、フッ素がこのガラス中に存在するかもしれないいかなる塩素も置き換えることが可能となり、そして塩素を除去したガラスを提供するために、フッ素ドーピングを塩素脱水乾燥段階の後に行うことが好ましい。また、このフッ素ドーピングを通常脱水段階よりも高温で行うので、ガラスが焼成し、フッ素を「捕捉」する傾向がある。更に、脱水段階の前あるいは間にフッ素ドーピングを行う場合には、フッ素の一部はブランクから低い脱水温度で放出される傾向がある。このような方法においては、ブランクは、更なる残存かつ有害な塩素も含有する。最後に、脱水段階の後にフッ素化することにより、フッ素化ガスそれ自身がブランクを更に脱水するのでさらなるメリットがある。加えて、多孔質プリフォームの製造においてシリコンオキシフルオライドシリカ粒子を使用することにより、フッ素レベルを改善することができる。好ましくは、ケイ素供給原料（ $\text{SiCl}_4$ またはOMCTSなどの）をフッ素源（ $\text{CF}_4$ または $\text{C}_2\text{F}_6$ などの）と一緒に燃焼させることにより、このようなシリコンオキシフルオライドシリカ粒子を得る。加えて、非多孔質体への固結／焼成の前あるいは間に高レベルのフッ素をこの多孔質プリフォーム中に保持することにより、このフッ素ドーピング法を改善することができる。多孔質プリフォーム体上に非多孔質の外層を形成（外部表面に焦点を合わせた高温照射熱処理など）し、この多孔質プリフォームの内部にフッ素含有ガスを入れて、多孔質プリフォーム体からのフッ素の逃散を制御するために非多孔質の外層が外殻バリアを形成することにより、このような保持を改善することができる。一実施形態においては、この多孔質プリフォーム体の外部表面を焼成して、非多孔質殻を形成し、フッ素を多孔質体の中に導入する。

#### 【0029】

本発明者らは本発明の実施形態において好ましい方法を脱水およびフッ素化段階の両方を含むとして記述したが、本発明者らは、脱水段階無しでもフッ素ドーピングにより193nm未満の波長に好適な高透過性の溶融シリカを製造することができることを見出した。

#### 【0030】

このガラスの中に取り込まれるフッ素量（ $[F]$ ）を、関係

$$[F] = C \times e^{-E / RT} \times P^{1/4}$$

に従って、フッ素含有ガス（P）の分圧と温度（T）により制御する。ここで、Cは定数であり、Rは気体定数であり、そしてEはフッ素含有ガスとシリカの間の反応、例えば

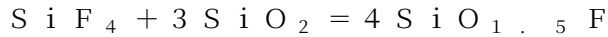
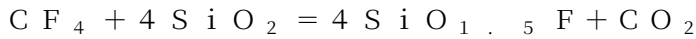
10

20

30

40

50



に対する活性化エネルギーである。次に、前述のように、非多孔質のモノリシック無水シリコンオキシフルオライド $\text{SiO}_2$ ガラス体を高温領域（通常 $1450-1500^\circ\text{C}$ ）に通して、これを形成することにより、この無水フッ素ドーピングスートプリフォームを焼成する。焼成段階時のプリフォームの周りの雰囲気は、 $\text{He}$ または $\text{He}/$ フッ素含有ガス混合物であってもよいが、 $\text{SiO}_2$ ガラスの中への塩素の取り込みを最少にするために、好ましくは塩素を含有しない。この熔融シリカ中のフッ素の量は、好ましくは $1000\text{ ppm}$ 未満でなく、更に好ましくは $2000\text{ ppm}$ 以上である。好ましい実施形態においては、フッ素含量は、 $0.1-0.4$ 重量パーセントの範囲内にある。

10

#### 【0031】

好ましくは $\text{OH}$ 基を含まず、フッ素ドーピングされ、そして実質的に塩素を含まないことに加えて、本発明者らは、本発明の熔融シリカフォトマスクブランクも好ましくは低水素分子であり、好ましくは $1 \times 10^{17}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 未満の、そして更に好ましくは $5 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 未満の水素分子であることを見出した。

#### 【0032】

低 $\text{OH}$ （ $\text{OH}$ 含量 $<1\text{ ppm}$ ）の変成熔融 $\text{SiO}_2$ シリコンオキシフルオライドガラスフォトマスク基板を $0.8$ 重量%フッ素によりドーピングし、そしてこれは、 $0.52\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の低熱膨張と約 $84\%/ \text{cm}$ の $157\text{ nm}$ での内部透過率を有する。

#### 【0033】

この $\text{OH}$ 含量を $50\text{ ppm}$ 未満に、好ましくは $10\text{ ppm}$ 未満に、そして最も好ましくは $1\text{ ppm}$ 未満に低下させ、そしてこのシリカガラスをフッ素によりドーピングすることは、 $157\text{ nm}$ での透過率の増加と熱膨張の低下をもたらす。この好ましい $157\text{ nm}$ 透過フォトリソグラフィ用のフッ素ドーピングされた低 $\text{OH}$ の熔融 $\text{SiO}_2$ ガラスフォトマスク基板は、 $157\text{ nm}$ で少なくとも $80\%$ の、好ましくは少なくとも約 $83\%/ \text{cm}$ の透過率と $0.55\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 未満の、好ましくは $0.53\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 未満の熱膨張を有する。

20

#### 【0034】

シリカスートプリフォームを形成することにより、このフォトマスク基板を作製した。四塩化ケイ素（シリカ供給原料）を $\text{SiO}_2$ に転化することにより生成するシリカスートを堆積することにより、このシリカスートプリフォームを形成した。シロキサンシリカ供給原料、好ましくは環状シロキサン、そして最も好ましくはオクタメチルシクロテトラシロキサンは、 $\text{SiO}_2$ に転化可能である。好ましくは、この供給原料を転化サイトのバーナーの転化サイトの火炎に通すことにより、シリカ供給原料のこのような転化を行う。

30

#### 【0035】

本発明は $175\text{ nm}$ 未満の $\text{VUV}$ リソグラフィガラスを更に含む。このリソグラフィガラスは熔融シリコンオキシフルオライドガラスを含む。このシリコンオキシフルオライドガラスは、 $5$ 重量 $\text{ppm}$ 未満の $\text{OH}$ 含量、 $5$ 重量 $\text{ppm}$ 未満の $\text{Cl}$ 含量、 $1 \times 10^{17}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 未満の $\text{H}_2$ 含量、および少なくとも $0.1$ 重量%のフッ素含量を有し、少なくとも $80\%/ \text{cm}$ の、好ましくは少なくとも $85\%/ \text{cm}$ の $157\text{ nm}$ 内部透過率を有する。このシリコンオキシフルオライドガラスは、熔融シリカより低い室温から $300^\circ\text{C}$ の範囲で $0.55\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 未満である熱膨張係数を有する。好ましくは、このリソグラフィガラスは、 $157\text{ nm}-175\text{ nm}$ の波長範囲で少なくとも $80\%/ \text{cm}$ の、更に好ましくは少なくとも $85\%/ \text{cm}$ の内部透過率を有する。好ましくは、少なくとも $0.96 \times 10^6$ パルスの $157\text{ nm}$ 波長を含有する $\text{F}_2$ エキシマーレーザー照射に $4\text{ mJ}/\text{cm}^2$ パルスで暴露する場合、このシリコンオキシフルオライドリソグラフィガラスは、 $\text{mm}$ 当たり $0.1$ 未満の光学密度（ $\log_{10}$ 透過率）の $215\text{ nm}$ での吸収の増加を有し、そして更に好ましくは $215\text{ nm}$ での吸収の増加は $0.05$ 未満の光学密度であり、最も好ましくは実質的に $215\text{ nm}$ 吸収帯が形成されない。好ましくは、このガラスの $\text{Cl}$ 含量は $1\text{ ppm}$ 未満であり、 $\text{OH}$ 含量は $1\text{ ppm}$ 未満であり、そして更に好ましくは、このガラ

40

50

スは実質的にSi、O、およびFからなる。好ましくは、このガラスは実質的に金属間のSi-Si結合を含まず、そして165nm吸収中心を含まず、そして少なくとも85%/cmの165nmでの吸収中心を含まない。

#### 【0036】

好ましい実施形態においては、このリソグラフィガラスを使用して、VUV光をフォトマスクに透過させるVUV透過性フォトマスクであって、好ましくは、リソグラフィガラスの表面が透過性フォトリソグラフィマスクパターンを形成するパターン付の堆積された膜(Crなどの)を有するものを作製する(図8)。更なる実施形態においては、このリソグラフィガラスを使用して、このガラスを通過するVUVリソグラフィ光の相をシフトし、操作して、加法的および/または減法的干渉パターンを形成するVUV相シフトフォトマスクを作製する(図9)。更なる実施形態においては、低熱膨張と0.55ppm/°C未満の熱膨張係数を持つリソグラフィガラスを使用して、反射パターン付リソグラフィマスクパターンが前記シリコンオキシフルオライドガラスにより支持される反射フォトマスクを作製する(図10)。

10

#### 【0037】

本発明は、VUV光子を生成するための164nm未満の照射源を提供する工程と、5重量ppm未満のOH、5重量ppm未満のCl、および少なくとも75%/5mmの157nmおよび165nmで測定透過率を有するシリコンオキシフルオライドガラスを提供する工程と、このVUVリソグラフィ光子を提供されたシリコンオキシフルオライドガラスに透過させる工程と、このVUV光子によりパターンを形成する工程と、この形成されたリソグラフィパターンを縮小する工程と、この形成されたパターンをVUV照射に感度のある印刷媒体上に投射して、印刷されたリソグラフィパターンを形成する工程と、を含むVUVリソグラフィのパターン印刷方法を含む(図8)。このオキシフルオライドリソグラフィガラスを提供する工程は、好ましくはSiO<sub>2</sub>ガラス形成前駆体を提供し、このガラス前駆体のH<sub>2</sub>、OH、およびCl含量を低下させ、このガラス前駆体のF含量を増加させて、160nm未満の50%透過率VUVカットオフ波長を持つシリコンオキシフルオライドガラスを提供することにより、このガラスのVUVカットオフ波長を低下させる工程を含む。好ましくは、この提供されたガラスは実質的にSi、O、およびFからなり、Si-Si結合を実質的に含まない。

20

#### 【0038】

図8に示すような本発明は、157nmフォトリソグラフィフォトマスク基板フォトマスクステージと157nmフォトリソグラフィ素子(157nm照明系、フォトマスクステージ、157nm投射光学系、157nmウエハーステージ)に1ppm未満のOH含量、0.1~1.5重量%の範囲のフッ素含量157nmで少なくとも50%の、好ましくは少なくとも65%の、そして最も好ましくは少なくとも83%/cmの157nm内部透過率、そして好ましくは0.55ppm未満の、好ましくは0.53ppm未満の、そして最も好ましくは0.52ppm/°C未満のあるいは等しい熱膨張を有するこのようなフッ素ドーピングされた低OHのシリコンオキシフルオライドフォトマスクシリカガラス基板を提供する。

30

#### 【実施例】

40

#### 【0039】

##### 実施例1

OVD法によりSiCl<sub>4</sub>を供給原料として使用して、1209グラムの、70cm長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを炉中0.066slpm(標準リットル毎分)Cl<sub>2</sub>と40.64slpmHeの雰囲気中1000°Cで60分間脱水した。この雰囲気を40slpmHeに変え、そして炉温度を20分間かけて1100°Cまで傾斜上昇させた。この雰囲気を0.4slpmCF<sub>4</sub>と40slpmHeに変え、そしてこのスートプリフォームを1100°Cで120分間保持した。次に、この雰囲気を40slpmHeに変え、そしてこれを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを1480°Cで保持した炉の底部域の中に0.5°Cm/分の速度

50

で移した。5 mm厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料の平均 F 濃度をマイクロプローブ分析により 0.17 重量% (1700 重量 ppm) と求めた。この平均 Cl 濃度をマイクロプローブ分析により 0.0011 重量% (11 重量 ppm) と求めた。この OH 含量を FTIR 方法により検出限界 (<1 ppm) 未満であると測定した。真空 UV 分光光度計を用いて 157 nm での 67.2% / 5 mm の透過率を測定した。

#### 【0040】

##### 実施例 2

OVD 法により  $\text{SiCl}_4$  を供給原料として使用して、1004 グラムの、70 cm 長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを炉中 0.066 slpm  $\text{Cl}_2$  と 40.64 slpm He の雰囲気中 1000°C で 60 分間脱水した。この雰囲気を 40 slpm He に変え、そして炉温度を 45 分間かけて 1225°C まで傾斜上昇させた。この雰囲気を 0.8 slpm  $\text{CF}_4$  と 39.2 slpm He に変え、そしてこのスートプリフォームを 1225°C で 120 分間保持した。次に、これを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを同一の雰囲気下で 1480°C で保持した炉の底部域の中に 0.5 cm/分の速度で移した。5 mm 厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料の平均 F 濃度をマイクロプローブ分析により 0.80 重量% (8000 重量 ppm) と求めた。この平均 Cl 濃度をマイクロプローブ分析により 0.0010 重量% (10 重量 ppm) と求めた。この OH 含量を FTIR 方法により検出限界 (<1 ppm) 未満であると測定した。真空 UV 分光光度計を用いて 157 nm での 76.8% / 5 mm の透過率を測定した。

#### 【0041】

##### 実施例 3

OVD 法により  $\text{SiCl}_4$  を供給原料として使用して、1016 グラムの、70 cm 長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを炉中 0.066 slpm  $\text{Cl}_2$  と 20.64 slpm He の雰囲気中 1000°C で 60 分間脱水した。この雰囲気を 16 slpm He に変え、そして炉温度を 45 分間かけて 1225°C まで傾斜上昇させた。この雰囲気を 4 slpm  $\text{CF}_4$  と 12 slpm He に変え、そしてこのスートプリフォームを 1225°C で 180 分間保持した。次に、これを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを同一の雰囲気下 1480°C で保持した炉の底部域の中に 0.5 cm/分の速度で移した。5 mm 厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料の平均 F 濃度をマイクロプローブ分析により 1.48 重量% (14800 重量 ppm) と求めた。この平均 Cl 濃度をマイクロプローブ分析により 0.0020 重量% (20 重量 ppm) と求めた。この OH 含量を FTIR 方法により検出限界 (<1 ppm) 未満であると測定した。真空 UV 分光光度計を用いて 157 nm での 73.5% / 5 mm の透過率を測定した。

#### 【0042】

##### 実施例 4

OVD 法によりオクタメチルシクロテトラシロキサンを供給原料として使用して、1000 グラムの、50 cm 長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを 1000°C の炉中 40 slpm He の雰囲気中に入れた。炉温度を 45 分間かけて 1225°C まで傾斜上昇させた。次に、この雰囲気を 0.8 slpm  $\text{CF}_4$  と 39.2 slpm He に変え、そしてこのスートプリフォームを 1225°C で 120 分間保持した。次に、これを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを同一の雰囲気下 1480°C で保持した炉の底部域の中に 0.5 cm/分の速度で移した。5 mm 厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料の平均 F 濃度をマイクロプローブ分析により 0.96 重量% (9600 重量 ppm) と求めた。この平均 Cl 濃度をマイクロプローブ分析により <0.0010 (<10 重量 ppm) と求めた。この OH 含量を FTIR 方法により検出限界 (<1 ppm) 未満であると測定した。真空 UV 分光光度計を用いて 157 nm での 76.8% / 5 mm の透過率を測定した。

## 【0043】

## 実施例 5

OVD法により  $\text{SiCl}_4$  を供給原料として使用して、3129グラムの、50cm長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを炉中0.4slpm  $\text{Cl}_2$  と40slpm  $\text{He}$  の雰囲気中1100℃で120分間脱水した。この雰囲気を40slpm  $\text{He}$  に変え、そして炉温度を20分間かけて1150℃まで上昇した。この雰囲気を2slpm  $\text{O}_2$  および20slpm  $\text{He}$  に変え、温度を更に20分間かけて1200℃まで上昇した。この雰囲気を1.2slpm  $\text{SiF}_4$ 、18.8slpm  $\text{He}$ 、および0.2slpm  $\text{O}_2$  に変え、そしてこのスートプリフォームを1200℃で180分間保持した。次に、これを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを同一の雰囲気下1480℃で保持した炉の底部域の中に0.5cm/分の速度で移した。5mm厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料の平均F濃度をマイクロプローブ分析により1.29重量% (12900重量ppm) と求めた。この平均Cl濃度をマイクロプローブ分析により<0.0010重量% (<10重量ppm) と求めた。このOH含量をFTIR方法により検出限界 (<1ppm) 未満であると測定した。真空UV分光光度計を用いて157nmでの74.9%/5mmの透過率を測定した。

## 【0044】

## 比較例 1

市販のCorning HPFS (登録商標) ブランドのUVエキシマーグレード高純度溶融シリカ (Corning, Incorporated, Corning, NY, 14831) の試料を入手した。このガラスはフッ素、塩素を含有せず、800ppmのOH、および $>1 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> のH<sub>2</sub> 含量を含有するものであった。5mm厚試料は157nmで透過率を有しなかった。

## 【0045】

## 比較例 2

OVD法により  $\text{SiCl}_4$  を供給原料として使用して、2788グラムの、70cm長の多孔質シリカプリフォームを作製した。このスートプリフォームを炉中0.066slpm  $\text{Cl}_2$  と40.64slpm  $\text{He}$  の雰囲気中1000℃で50分間脱水した。次に、これを十分に緻密なガラス状体に焼成するために、このスートプリフォームを同一の雰囲気下1480℃で保持した炉の底部域の中に0.5cm/分の速度で移した。5mm厚試料をガラスプリフォームから切り出し、研磨した。この試料はフッ素を含有しなかった。この平均Cl濃度をマイクロプローブ分析により0.176重量% (1760重量ppm) と求めた。このOH含量をFTIR方法により検出限界 (<1ppm) 未満であると測定した。真空UV分光光度計を用いて157nmでの21.2%/5mmの透過率を測定した。

## 【0046】

更なる実施例においては、塩素を含有する脱水処理雰囲気を用いて  $\text{SiO}_2$  スートプリフォームを脱水した (OH除去)。好ましくは、この脱水処理雰囲気は、塩素源分子に加えてヘリウムを含む。ハロゲン化物を含有する脱水処理雰囲気を使用して、このスートを脱水し、OHを除去することができる。フッ素および/または臭素および/または他のハロゲン化物を含有する脱水処理雰囲気を好ましくはヘリウムと共に使用することができる。

## 【0047】

$\text{CF}_4$  とヘリウムのドーピング処理雰囲気を用いてこの  $\text{SiO}_2$  スートプリフォームをフッ素ドーピングした。このシリカのフッ素によるドーピングにおいてフッ化ケイ素もフッ素源として使用することができる。好ましくは、このスートを脱水した後にフッ素ドーピングを行う。

## 【0048】

この  $\text{SiO}_2$  スートプリフォームを  $\text{CF}_4$  とヘリウムの焼成処理雰囲気中で固結させる。

固結雰囲気としてのヘリウムと共にフッ化ケイ素 ( $\text{SiF}_4$ ) もフッ素源として使用することができる。

#### 【0049】

このガラスを切断し、研磨し、そして157nmレーザ照射に暴露することにより、得られたシリコンオキシフルオライドガラスからフォトマスク基板を形成した。

#### 【0050】

本発明は、157nmで73.8%/6.4mmの測定透過率と87.9%/cmの内部透過率を持つ低OH含量と低レベルのフッ素のシリコンオキシフルオライド変成溶融シリカガラスを含む。試料の外挿された屈折率測定から、本発明者は、約88%の157nmでの測定透過率（反射損失のみ）についての理論的限界を計算する。このガラスはレーザ誘起色中心形成に対する高い抵抗性を有することが示された。このガラスの熱膨張とヤング率は、市販のCorning HPFS（登録商標）ブランドの溶融シリカガラスのそれよりも低く、一方熱伝導性は類似している。本発明のシリコンオキシフルオライドガラスフォトマスク基板は、研磨とCr膜堆積などのマスク作製法において標準の溶融シリカ基板に類似の挙動をすることが示された。

10

#### 【0051】

低OHシリカとフッ素ドーピングの低OHシリカ試料を2段スート固結法により製造した。スートプリフォームを火炎堆積法により作製し、次に脱水し、フッ素ドーピングし、そして高温炉中で焼成した。高OH溶融シリカ試料は一段火炎加水分解法により製造したCorning HPFS（登録商標）であった。赤外分光法を用いて基本OH伸縮振動を測定することにより、本明細書で記述されるガラスのOHレベルを定量した。フッ素レベルをマイクロプローブ分析により測定した。

20

#### 【0052】

マスク加工試験で使用するシリコンオキシフルオライドガラス基板を切断し、研磨した。クリーニングとCr膜堆積をフォトマスク業界の常法に従って行った。

#### 【0053】

透過データをActonモデルVTMS-502真空透過率測定系により記録した。分散および検出器のコンポーネントは、焦点を絞った重水素光源、調整型入口と出口スリット付きのシングルモノクロメーター、および光電子倍增管を使用する検出器インターフェースからなるものであった。VUV透過率測定を真空下で行った。

30

#### 【0054】

157nm暴露に対しては、Tulaser Excistar S200F<sub>2</sub>レーザを使用した。Molelectron熱検出器を用いて、絞りからのエネルギーをモニターした。真空UVとUV測定を暴露後に行った。

#### 【0055】

屈折率測定をプリズムで行った。可視波長（643.8nm、589.3nm、546.1nm、480.0nm、および435.8nm）での屈折率測定をBausch and Lomb低範囲屈折計でナトリウムおよびHg-Cd発光ランプにより行った。国立標準技術研究所（NIST）により認証された屈折率標準を試料と共に測定し、試料の読みを補正するのに使用した。IR波長（777nm、1300nm、および1541nm）近傍での屈折率測定をMetricon Model 2010プリズムカップラーでレーザダイオード光源により行った。可視および近赤外測定の精度は±0.0001と見積もられる。

40

#### 【0056】

図1は、Corning HPFS（登録商標）UVエキシマーグレード溶融シリカ、（ガラスA）、フッ素を含有しない無水シリカ（ガラスB）、および0.94重量%フッ素を含有する本発明のシリコンオキシフルオライドガラス無水シリカ（ガラスC）のVUV透過スペクトルを比較する。ガラスAは約860重量ppmOHを含有し、一方、ガラスBおよびCのOH含量はこの測定の検出限界未満（<1重量ppm）であった。この試料すべては5mm厚であり、そして測定前にいかなる特別な表面クリーニングも受けないも

50

のであった。ガラスAは157nmで透過しない。ガラスBにおいては、UV吸収端は短波長にシフトし、そしてこのガラスは157nmで若干の透過率を示す。ガラスCにおいては、UV吸収端は更に短波長にシフトし、そしてこのガラスは157nmで著しい透過率、79%/5mmを示す。

#### 【0057】

3つの異なる光路長について厚さに対する157nmでの測定された光学密度をプロットすることにより、ガラスCの157nmでの内部透過率を求めた(図2)。このデータは5オングストロームRA表面の光学研磨された試料について測定されたものであった。この直線の勾配は、この材料の内部透過率の目安である吸収係数を与える。この直線の「ゼロ厚さ」切片は、反射、表面散乱、および表面汚染による表面損失の目安である。このガラスの内部透過率は、この直線の勾配から計算され、87.9%/cmであると判明した。ガラスCの測定された157nm透過率は、内部および表面損失を含み、73.8%/6.4mmであった。この切片から、26.2%の測定損失の20%が試料表面の作製とクリーニングに大きく依存する表面損失によるものであり、それゆえ、僅か6.2%がこのガラス内の内部損失機構によるものであるということが計算される。

#### 【0058】

内部損失機構は材料内での散乱と吸収である。この2つの機構を分離するために、本発明者らは、シリコンオキシフルオライドガラスについて193nmまでの波長で散乱測定を行った。垂直偏光した193nmレーザを90散乱角度で用いて、シリコンオキシフルオライドガラスとCorning HPFS(登録商標)の試料について散乱強度の測定を行った。測定強度の比は1に近いものであった。Corning HPFS(登録商標)の193nmでの散乱損失は以前に0.15%/cmと求めたものであった。157nmへの $\lambda^{-4}$ 外挿を使用することによって、約0.34%/cmの散乱損失の見積もりが得られる。ガラスCにおいて測定される12.1%/cmの内部損失に比較して、これは極めて小さい損失である。それゆえ、ガラスCにおける主な損失機構は多分吸収である。

#### 【0059】

図3は、F<sub>2</sub>照射への暴露前後でのガラスBと本発明のシリコンオキシフルオライドガラスD(0.2重量%F)の吸収スペクトルを比較する。このスペクトルはすべて400nmで100%透過率に正規化されている。ガラスBには4mJ/cm<sup>2</sup>パルスで0.96×10<sup>6</sup>パルスの暴露を加えた。このVUV測定は、全波長範囲、155-220nmにわたって吸収の著しい増加と215nm帯(E'中心)の形成を示した。ガラスDには4mJ/cm<sup>2</sup>パルスで69×10<sup>6</sup>パルスの更に高い暴露を加えたが、このガラスは更に小さい吸収の増加を呈し、215nm帯は実質的に検出可能でない。

#### 【0060】

図4は、シリコンオキシフルオライドガラスE(0.8重量%F)についての可視および近赤外での8つの波長での屈折率測定を示す。屈折率と波長の間の関係は、3項のSellmeier式

#### 【数1】

$$n(\lambda)^2 - 1 = \sum_{j=1,3} \left( \frac{S_j \lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \right)$$

(1)

#### 【0061】

により概ね記述される。ここで、n(λ)は波長λ(μm)での屈折率であり、S<sub>j</sub>、λ<sub>j</sub>はフィッティングパラメーターである。最少二乗フィッティング逐次法を用いて実験的に求められた屈折率値をSellmeier式にフィッティングして、ガラスEに対するパラメーターをS<sub>1</sub>=0.69761、λ<sub>1</sub>=0.06630、S<sub>2</sub>=0.39778、

10

20

30

40

50

$\lambda_2 = 0.11832$ 、 $S_3 = 0.88059$ 、および $\lambda_3 = 9.9118$ と求めた。式1を157 nmに外挿して、ガラスEに対する屈折率を157 nmで1.6733と計算した。

【0062】

シリカの屈折率がフッ素の添加により減少することが知られている。157 nmでの影響を調べるために、本発明者らは、上述のように可視および近赤外での屈折率測定とSellmeier解析を0～1.5重量% Fを含有する無水シリカガラスについて行った。図5はフッ素含量の関数としての435.8 nmでの屈折率測定のプロットを示す。図6はフッ素含量の関数としての計算された157 nm屈折率のプロットを示す。図5および6におけるデータについて行われた一次回帰から、435.8 nmにおける1重量% F当たり-0.30%および157 nmにおける1重量% F当たり-0.32%の屈折率( $100 \Delta n / n$ )の変化を計算した。

10

【0063】

本発明者らは、無水溶融シリカの熱的および機械的性質を同一範囲のフッ素含量にわたって更に特性付けした。例として、図7はフッ素レベルの関数として熱膨張(CTE)係数を示す。アニール点(粘度= $10^{13.2}$ ポアズ)で1時間加熱し、そして100℃/時の速度で室温まで冷却することによりアニールした試料についてこのデータを得た。図7におけるデータへの一次フィットから、フッ素が1重量% F当たり約0.11 ppm/℃のCTEの減少を生じることが見出される。

【0064】

表1は本発明者らの光学および物理的性質測定の結果を要約する。この表はCorni ng HPFS (登録商標) (ガラスA)とシリコンオキシフルオライドガラス(ガラスE)の性質を比較し、そしてこのガラスの性質に及ぼすフッ素含量の変化の影響を示す。図7に類似する測定された性質のデータへの一次フィットから、F含量と共の性質の変化を得た。

20

【表1】

表 1

標準のUVエキシマーグレードシリカ（ガラスA）と  
 変成溶融シリカ(ガラスE、0.8重量%F)の光学および物理的性質の比較。  
 光学的性质は193nm(ガラスA)と157nm(ガラスE)に  
 対するものである。(nc=変化無し)

| 性質   | ガラス A    | ガラス E  | 性質の変化<br>(1重量%F添加当たりの) |
|------|----------|--------|------------------------|
| 光学的： |          |        |                        |
| 屈折率  | 1.560841 | 1.6733 | -0.0053                |

10

|                            |       |       |        |
|----------------------------|-------|-------|--------|
| 熱的：                        |       |       |        |
| 熱膨張係数、<br>300°C－RT(ppm/°C) | 0.57  | 0.51  | -0.11  |
| 比熱、298K(J/モル-K)            | 46    | 46    | nc     |
| 熱伝導性、298K(W/m-K)           | 1.3   | 1.3   | nc     |
| 機械的：                       |       |       |        |
| ヤング率、MPa                   | 72700 | 69300 | -4511  |
| せん断弾性率、MPa                 | 31400 | 29600 | -2059  |
| ポアソン比                      | 0.16  | 0.17  | +0.005 |

20

## 【0065】

30

フォトマスク研磨およびコーティング堆積の実験を行って、シリコンオキシフルオライドガラスと標準の高純度溶融シリカフォトマスク基板の処理の間のいかなる大きな差も明らかにした。

## 【0066】

25mm×25mm×1.5mm厚の研磨基板をこのシリコンオキシフルオライドガラスから作製した。比較のために、25mm×25mm×6.35mm厚の基板も標準の市販シリカフォトマスク基板から切り出した。この基板を硫酸／ペルオキシド溶液とマスク洗浄剤中でクリーニングし、次に、スピンドライし、120°Cでベークした。100nm厚のCr膜をスパッタリングにより堆積した。

## 【0067】

40

Nano indenter IIを用いた押し込みおよび引っかかり試験により膜付着力測定を行った。同一試験条件下で、いずれのタイプの基板でもCr膜の剥離を誘起することはできなかった。これらの結果は良好な膜付着を示す。

## 【0068】

化学的機械的研磨を用いて、Corning HPFS（登録商標）溶融シリカとこのシリコンオキシフルオライドガラスの基板を0.2nm rms表面粗さまで研磨した。

## 【数2】

$$\%T(theor.) = \frac{2n}{n^2 + 1} \times 100 \quad (2)$$

## 【0069】

を用いて、反射のみによる損失として定義されるシリコンオキシフルオライドガラスの理論的透過率限界をこの材料の157nm(n)での屈折率から計算することができる。

## 【0070】

%T(理論値)に対するこの式は多重内部反射に基づく。図6中の実験データへの一次フィットから、1.6730のガラスC(0.94重量%F)に対する157nm屈折率を計算した。式2における屈折率を用いて、約88%の157nmでの理論的透過率限界を予測する。この限界は、Sellmeier式の外挿から計算される屈折率に基づくので、入手できる最良のデータに基づく近似と考えられるべきである。 10

## 【0071】

ガラスCの測定透過率は6.4mmで73.8%であった。88%の理論的限界を目指しての改善は表面損失または内部損失の減少により達成可能である。表面損失は試料表面の作製とクリーニングに極めて依存する。材料の重要な性質はこのガラスの内部透過率である。シリコンオキシフルオライドガラスCの内部透過率は87.9%/cmであった。157nmは、シリコンオキシフルオライドのUV吸収端に極めて近接しており、この場合このガラス構造中の残存不純物(OHとClを含む)と他の欠陥が透過率に大きな影響を及ぼす。 20

## 【0072】

このシリカガラス構造はすべての4隅で結合し、相互に無秩序に配向したSiO<sub>4</sub>四面体の網目として記述可能である。水は

## 【化1】

≡Si-OH (ここで、≡はこのSiO<sub>4</sub>網目への結合を示す)

## 【0073】

としてこの構造の中に組み込まれ、この隣接する四面体への結合はこのOH基で壊される。OHは<175nmのディープUVに吸収を生じる。フッ素は、 30

## 【化2】

≡Si-F

## 【0074】

としてこの構造の中に同様に組み込まれ、網目の連結性はこのF原子で壊される。このSi-F結合に関連する電子遷移は、Si-O網目結合のそれよりも高いエネルギー(より短波長)にあると予測される。 40

## 【0075】

このフッ素ドーパシカ構造はF<sub>2</sub>エキシマーレーザ照射による損傷に特に抵抗性がある。本明細書では、本発明者らは、フッ素化された構造中で、極めて低濃度のフッ素を含有するシリカ中でも極めてE'色中心の形成が抑制されることを示した。このフッ素は弱い結合または歪んだ結合と酸素欠乏Si-Si欠陥などの色中心形成の前駆体サイト数を低下させることが可能である。

## 【0076】

塩素含量は、このシリコンオキシフルオライドガラスの157nm透過率に劇的に影響を及ぼすことが判明した。図11におけるように、この試料の塩素濃度に対する5mm厚の 50

シリコンオキシフルオライドガラス試料の157nm吸収のプロットは、この157nm透過率が低レベルの塩素により改善され、好ましくはこのガラスは塩素を含まないことを示す。

#### 【0077】

本発明者らの測定は、シリコンオキシフルオライドガラスが標準のUVエキシマーグレードシリカと類似の光学的、熱的および機械的性質を有することを示す。シリカ構造へのフッ素の添加はこれらの性質の大多数に測定し得る変化を生じる。熱膨張、ヤング率、およびせん断弾性率はすべてフッ素含量と共に減少し、一方、熱伝導性と比熱は大きく影響を受けない。シリコンオキシフルオライドガラスの小さい熱膨張は、157nm用途においてメリットになることがあり、そして反射リソグラフィ系、特に極短波長系などの他のリソグラフィとフォトマスク用途で使用可能である。このガラスの屈折率もフッ素により減少する。しかしながら、屈折率分散のために、シリコンオキシフルオライドガラスの屈折率は、193nmでの標準のエキシマーグレード溶融シリカよりも157nmでかなり高い。比較として、 $\text{CaF}_2$ は、シリカよりも実質的に高い熱伝導性と低い157nm屈折率を有し、これらは両方ともフォトマスク用途にメリットとなるが、高い熱膨張係数と結晶性により、加工とマスク処理が極めて困難となる。

10

#### 【0078】

87.9%/cmもの高い内部透過率のシリコンオキシフルオライドを作製した。散乱測定は、157nmでの散乱損失が極めて低く、このガラス中の主な損失機構が吸収であることを示す。屈折率測定から、測定透過率の理論的限界（反射損失のみ）は157nmでほぼ88%であると予測される。ガラスへのフッ素の添加により、シリコンオキシフルオライドガラスの光学的、熱的および機械的性質は、標準のUVエキシマーグレード溶融シリカのそれと異なる。

20

#### 【0079】

好ましい実施形態においては、本発明は、約157nmの波長でのフォトリソグラフィ用の193nm未満のVUV透過性ガラスフォトマスク基板を含む。このVUV透過性ガラス基板は、50重量ppm未満のOH含量、 $1 \times 10^{17}$ 分子/cm<sup>3</sup>未満の水素含量、および0.1~0.4重量パーセントの範囲のフッ素含量の高純度オキシフルオライドガラスを含む。好ましくは、このガラスは、5ppm未満の、更に好ましくは1ppm未満のCl含量を有し、そして最も好ましくはこのガラスは実質的に塩素を含まない。好ましくは、このガラスは $3 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>未満の水素分子含量を有し、そして更に好ましくは検出可能な水素分子を含有しない。好ましくは、このガラスは10重量ppm未満の、更に好ましくは1重量ppm未満のOH含量を有し、最も好ましくは検出可能なOH含量を有さず、そして実質的にOHを含まない。好ましくは、このガラスはSi、O、およびFから構成され、そして実質的にOH、ClおよびH<sub>2</sub>を含まない。好ましくは、このシリコンオキシフルオライドガラスフォトマスク基板は、少なくとも89%/cmの157nmでの内部透過率を有し、最も好ましくは、この基板は、6.35mm厚など、約6mm厚であるフォトマスク基板の厚さで少なくとも79%の測定透過率を有する。

30

#### 【0080】

好ましい実施形態においては、本発明は、157nm波長領域でのエキシマーレーザ照射による光学的損傷に対して高抵抗性を有するVUV透過性ガラスを作製する方法を含む。この方法は、複数のSiO<sub>2</sub>粒子を提供する工程と、この粒子を脱水する工程と、を含む。この方法は、この粒子をフッ素ドーピングし、固結して、0.5重量パーセント未満のフッ素含量の透明溶融シリコンオキシフルオライドガラスの無水の非多孔質モノリシック体を形成することを含む。

40

#### 【0081】

好ましくは、固結により得られるガラスの中に組み込まれるフッ素の量が0.1~0.4重量パーセントの範囲内であるように、この粒子をフッ素含有ガスと反応させる。好ましくは、このフッ素含有ガスは、CF<sub>4</sub>、SiF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>およびこれらの混合物からなる群から選択される。好ましい実施形態においては、この粒子

50

は、 $750^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ の範囲の、更に好ましくは $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲の、そして最も好ましくは約 $800^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ )のドーピング温度でフッ素含有ガスによりドーピングされる。これらの好ましいドーピング温度に好ましいフッ素含有ガスは $\text{SiF}_4$ である。これらの温度に好ましいフッ素ドーピング炉処理雰囲気は、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{O}_2$ およびヘリウムの混合物であり、最も好ましくは、 $\text{O}_2$ はフッ素ドーピング暴露時に存在する。好ましいフッ素ドーピング炉処理雰囲気は約 $80\% \text{O}_2$  ( $\pm 10\%$ 、更に好ましくは $\pm 5\%$ )と共の約 $5\% \text{SiF}_4$  ( $\pm 2\%$ 、更に好ましくは $\pm 1\%$ )であり、残りがヘリウムであるものである。フッ素ドーピング暴露の後、このドーピングされた粒子を固結炉の焼成域中 $1400^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ の範囲の焼成温度でシリコンオキシフルオライドガラスに固結させる。好ましくは、フッ素含有 $\text{SiF}_4$ ガスと $\text{O}_2$ の供給を停止した後、このスタート粒子ブランクを炉ドーピング域から焼成域の中に下向きに供給することなどにより、粒子を純粋ヘリウムの固結炉雰囲気中で焼結および固結する。

10

#### 【0082】

本発明は、 $157\text{nm}$ 波長領域での使用に好適な $\text{F}_2$ レーザ誘起吸収抵抗性のシリコンオキシフルオライドガラスであって、 $0.5$ 重量%未満のフッ素含量で $157.6\text{nm}$ で安定で高い透過率を有し、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ パルスで $6000$ 万パルスの $\text{F}_2$ エキシマーレーザ暴露後に $<1\%$ の $157.6\text{nm}$ での透過損失を有するガラスを含む。このシリコンオキシフルオライドガラスは、好ましくは実質的に $\text{OH}$ 基を含まず、 $5 \times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 未満の水素分子と約 $0.1 \sim 0.4$ 重量%の範囲のフッ素含量を有する。

#### 【0083】

本発明は、 $5$ 重量ppm未満の $\text{OH}$ 含量、 $5$ 重量ppm未満の $\text{Cl}$ 含量、および $0.1 \sim 0.4$ 重量%のフッ素含量を有し、 $157\text{nm}$ 内部透過率が少なくとも $80\%/\text{cm}$ の、更に好ましくは $85\%/\text{cm}$ であるシリコンオキシフルオライドガラスを含む $\text{F}_2$ レーザ誘起吸収に抵抗性のリソグラフィガラスを含む。好ましくは、このガラスは $1 \times 10^{17}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 未満の $\text{H}_2$ 含量を有する。このシリコンオキシフルオライドガラスはレーザ誘起吸収に対して抵抗性であり、 $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ パルスで $6000$ 万パルスの $157\text{nm}$ レーザへの暴露後に、 $<1\%$ の $157\text{nm}$ 透過損失を有する。このシリコンオキシフルオライドガラスは、 $157.6\text{nm}$ 誘起吸収に対して抵抗性を有し、このフッ素含量は $165\text{nm}$ 吸収酸素欠乏中心を抑制する。好ましくは、 $157\text{nm}$ レーザの $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ パルスで $4150$ 万パルスの $157\text{nm}$ レーザへの暴露後に、このガラスは $0.4$  (吸収単位/ $5\text{mm}$ ) 未満の $165\text{nm}$ 吸収を有し、そして最も好ましくは、この $165\text{nm}$ 吸収は $0.2$  (吸収単位/ $5\text{mm}$ ) 未満である。好ましくは、この $\text{Cl}$ 含量は $1\text{ppm}$ 未満であり、そしてこの $\text{OH}$ 含量は $1\text{ppm}$ 未満であり、好ましくは、このガラスは実質的に $\text{Si}$ 、 $\text{O}$ および $\text{F}$ からなる。一実施形態においては、このガラスは $\text{VUV}$ 透過性フォトマスクである。一実施形態においては、このガラスは $\text{VUV}$ 相シフトフォトマスクである。好ましくは、このガラスフォトマスクは、レーザ誘起酸素欠乏中心に対して抵抗性を有し、好ましくは、このガラスは実質的に金属間の $\text{Si-Si}$ 結合を含まず、そして $165\text{nm}$ 吸収中心を含まず、そして少なくとも $85\%/\text{cm}$ の $165\text{nm}$ での内部透過率を有する。

20

30

#### 【0084】

本発明は $\text{VUV}$ パターン印刷方法を含む。このパターン印刷方法は、 $\text{VUV}$ 光子を生成するための $164\text{nm}$ 未満の照射源を提供する工程と、 $5$ 重量ppm未満の $\text{OH}$ 、 $5$ 重量ppm未満の $\text{Cl}$ および $0.5$ 重量パーセント未満のフッ素含量、および少なくとも $75\%/\text{mm}$ の $157\text{nm}$ および $165\text{nm}$ での測定透過率を有するシリコンオキシフルオライドガラスを提供する工程と、を含む。この方法は、この $\text{VUV}$ 光子をこのシリコンオキシフルオライドガラスに透過し、この $\text{VUV}$ 光子によりパターンを形成し、そしてこのパターンを $\text{VUV}$ 照射に感度のある印刷媒体上に投射して、印刷されたリソグラフィパターンを形成することを含む。本発明のパターン印刷方法の実施形態を図8-9に示す。好ましい実施形態においては、 $\text{VUV}$ リソグラフィ光子照射源を提供する工程と、 $1$ 重量ppm未満の $\text{OH}$ を持つシリコンオキシフルオライドガラスを提供する工程と、この $\text{VUV}$ 光

40

50

子をこのシリコンオキシフルオライドガラスに透過させる工程と、このVUV光子によりパターンを形成し、そしてこのパターンをVUV照射に感度のある印刷媒体上に投射して、印刷されたリソグラフィパターンを形成する工程と、を含むVUVリソグラフィパターン印刷方法。

#### 【0085】

このVUVパターン印刷方法は、好ましくは $\text{SiO}_2$ ガラス形成前駆体を提供し、そしてF含量によりドーピングして、 $2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ パルスで450万パルスの157 nmレーザ暴露後に、0.4（吸収単位/5 mm）未満の160 nmおよび165 nm未満の吸収の50%透過率VUVカットオフ波長を持つシリコンオキシフルオライドガラスを提供することにより、このガラスのVUVカットオフ波長を低下させる工程を含む。

10

#### 【0086】

本発明は、高純度を有し、無水（ $<1\text{ ppm OH}$ ）であるシリコンオキシフルオライドガラスによりVUVでの優れた透過率をもたらす。本発明のガラスは79.8%/6.35 mm（および90%/cm内部透過率）などの157 nm透過率をもたらした。このシリコンオキシフルオライドガラスは、好ましくは157 nmリソグラフィのコンポーネント、特にフォトマスク基板、ペリクル、薄いレンズおよび窓として使用される。これらのリソグラフィ用途に対しては、このガラスは高い初期透過率を示すことのみならず、透過率が $\text{F}_2$ エキシマーレーザへの暴露下で減少してはならないことも重要である。0.1  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ パルスで6000万パルスの $\text{F}_2$ エキシマーレーザに暴露後に、このガラスは<1%の157.6 nmでの透過損失をもたらす。本発明者らの好ましいシリコンオキシフルオライドガラス組成は、 $\text{F}_2$ レーザ誘起吸収に対する改善された抵抗性を呈する。

20

#### 【0087】

本発明者らは、無水シリカガラスへのフッ素の添加が真空紫外、特にUV端（例えば、157 nmで）近傍での透過率を改善するが、このガラス中の高濃度のフッ素がレーザ損傷抵抗性に対して有害であることを見出した。特に、 $\text{F}_2$ エキシマーレーザ暴露下で、このガラス中の誘起吸収はガラスのフッ素含量に比例することを見出した。このフッ素含量が増加するにつれて、157.6 nm誘起吸収は増加する。図12は、異なるフッ素含量の3つのフッ化ケイ素ガラスについての暴露時間に対する157.6 nm誘起吸収のプロットである。明らかに、この誘起吸収の大きさはフッ素含量と共に増加する。どの欠陥中心がこの誘起吸収に寄与するかを理解するために、本発明者らはこのガラスの吸収スペクトルを暴露の前後で測定した（図13を参照のこと）。図13中のプロットは、図12における最高および最低のフッ素レベルのガラスとフッ素を含有しない無水シリカガラスに対するものである。非架橋酸素正孔中心（260 nm）（NB $\text{OHC}$ ）、 $\text{E}'$ 中心（215 nm）、および酸素欠乏中心（165 nm）（ODC）の3つの欠陥中心をこの暴露されたガラス中で同定した。この $\text{F}_2$ レーザ暴露下で形成される酸素欠乏中心の濃度がこのフッ素濃度に依存することを特に注目されたい。図13Aに比較して、図13Bの低フッ素シリコンオキシフルオライドガラス（0.12重量% F）が良好なレーザ耐久性を有し、そして $\text{F}_2$ レーザ誘起吸収に抵抗性であり、そして165 nmでのレーザ誘起酸素欠乏中心を含まないことを注目されたい。本発明者らは、フッ素濃度への依存性が $\text{F}_2$ エキシマーレーザ下でほぼ同じく強いようには見えないが、ArF（193 nm）エキシマーレーザ暴露下で類似の効果（図14を参照のこと）を見た。最後に、本発明者らは、高フッ素シリカ（1.7重量% F）と低フッ素シリカ（0.12重量% F）を低光束条件下で $\text{F}_2$ レーザに暴露して、157 nmフォトマスク基板に対する使用条件をシミュレーションした。図15は、0.2  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ パルスでの暴露時間に対する157.6 nm透過率のプロットを示す。この低フッ素ガラスはその高初期透過率（73.5%/6.35 mm）を4150万パルスにわたって保持し、それに対してこの高フッ素ガラスは丁度1000万パルス後で透過率の著しい損失を示した。

30

40

#### 【0088】

図12、13A、14A、および15の1.7重量% Fガラスをシリカストプリフォームから作製した。 $\text{SiCl}_4$ を化合物の供給源として用いて、シリカストプリフォーム

50

を作製した。このスートブランクを炉中  $\text{Cl}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.066 \text{ slpm Cl}_2$ 、 $20.64 \text{ slpm He}$ ) 下  $1100^\circ\text{C}$  で 60 分間保持した。温度を 45 分かけて  $1225^\circ\text{C}$  まで傾斜上昇させ、そしてこのスートプリフォームを  $\text{CF}_4 / \text{He}$  雰囲気 ( $4 \text{ slpm CF}_4$ 、 $12 \text{ slpm He}$ ) に 180 分間暴露した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は 1.7 重量% F であり、そして塩素濃度は 14 重量 ppm であった。

#### 【0089】

1.2 重量% F ガラスをシリカスートプリフォームから作製した。 $\text{SiCl}_4$  を化合物の供給源として用いて、シリカスートプリフォームを作製した。このスートブランクを炉中  $\text{Cl}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.066 \text{ slpm Cl}_2$ 、 $20.64 \text{ slpm He}$ ) 下  $1000^\circ\text{C}$  で 180 分間保持した。温度を 45 分かけて  $1225^\circ\text{C}$  まで傾斜上昇させ、そしてこのスートプリフォームを  $\text{CF}_4 / \text{He}$  雰囲気 ( $1.6 \text{ slpm CF}_4$ 、 $18.4 \text{ slpm He}$ ) に 120 分間暴露した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は 1.2 重量% F であった。

#### 【0090】

図 12 の 0.94 重量% F ガラスをシリカスートプリフォームから作製した。 $\text{SiCl}_4$  を化合物の供給源として用いて、シリカスートプリフォーム 1532 g を作製した。このスートブランクを炉中  $\text{Cl}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.066 \text{ slpm Cl}_2$ 、 $40.64 \text{ slpm He}$ ) 下  $1100^\circ\text{C}$  で 60 分間保持した。温度を 45 分かけて  $1225^\circ\text{C}$  まで傾斜上昇させ、そしてこのスートプリフォームを  $\text{CF}_4 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.8 \text{ slpm CF}_4$ 、 $39.2 \text{ slpm He}$ ) に 150 分間暴露した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は 0.94 重量% F であった。

#### 【0091】

図 12、13B、14B、および 15 の 0.12 重量% F のガラスをシリカスートプリフォームから作製した。OMCTS を化合物の供給源として用いて、シリカスートプリフォームを作製した。このスートブランクを炉中  $\text{CF}_4 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.4 \text{ slpm CF}_4$ 、 $40 \text{ slpm He}$ ) 下  $1000^\circ\text{C}$  で 120 分間保持した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は 0.12 重量% F であった。

#### 【0092】

図 13C と 14C の無水無フッ素ガラスをシリカスートプリフォームから作製した。OMCTS を化合物の供給源として用いて、シリカスートプリフォームを作製した。このスートプリフォームを  $1100 - 1150^\circ\text{C}$  で脱水し、 $\text{Cl}_2 / \text{He}$  雰囲気下で十分に緻密なガラスに焼成した。マイクロプローブ分析はこのガラスがフッ素を含有せず、1290 重量 ppm の塩素を含有することを示した。

#### 【0093】

0.53 重量% F ガラスをシリカスートプリフォームから作製した。OMCTS を化合物の供給源として用いて、シリカスートプリフォーム 892 g を作製した。このスートブランクを炉中  $\text{SiF}_4 / \text{O}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $1 \text{ slpm SiF}_4$ 、 $16 \text{ slpm O}_2$ 、 $3 \text{ slpm He}$ ) 下  $1000^\circ\text{C}$  で 240 分間保持した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は 0.53 重量% F であり、そして塩素濃度は 19 重量 ppm であった。

#### 【0094】

0.31 重量% F ガラスをシリカスートプリフォームから作製した。OMCTS を化合物

の供給源として用いて、シリカーストプリフォームを作製した。このストブランクを炉中  $\text{SiF}_4 / \text{O}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $1 \text{ slpm SiF}_4$ 、 $16 \text{ slpm O}_2$ 、 $3 \text{ slpm He}$ ) 下  $800^\circ\text{C}$  で  $240$  分間保持した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は  $0.31$  重量%  $\text{F}$  であった。

#### 【0095】

$0.26$  重量%  $\text{F}$  ガラスをシリカーストプリフォームから作製した。OMCTS を化合物の供給源として用いて、シリカーストプリフォームを作製した。このストブランクを炉中  $\text{SiF}_4 / \text{O}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.6 \text{ slpm SiF}_4$ 、 $16 \text{ slpm O}_2$ 、 $3.4 \text{ slpm He}$ ) 下  $800^\circ\text{C}$  で  $240$  分間保持した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下でこの炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は  $0.26$  重量%  $\text{F}$  であり、そして塩素濃度は  $15$  重量 ppm であった。

#### 【0096】

$0.17$  重量%  $\text{F}$  ガラスをシリカーストプリフォームから作製した。 $\text{SiCl}_4$  を化合物の供給源として用いて、シリカーストプリフォームを作製した。このストブランクを炉中  $\text{Cl}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.066 \text{ slpm Cl}_2$ 、 $40.64 \text{ slpm He}$ ) 下  $1000^\circ\text{C}$  で  $60$  分間保持した。温度を  $20$  分かけて  $1100^\circ\text{C}$  まで傾斜上昇させ、そしてこのストブランクを  $\text{CF}_4 / \text{He}$  雰囲気 ( $0.4 \text{ slpm CF}_4$ 、 $40 \text{ slpm He}$ ) に  $120$  分間暴露した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は  $0.17$  重量%  $\text{F}$  であった。

#### 【0097】

$0.05$  重量%  $\text{F}$  ガラスをシリカーストプリフォームから作製した。OMCTS を化合物の供給源として用いて、シリカーストプリフォームを作製した。このストブランクを炉中  $\text{SiF}_4 / \text{O}_2 / \text{He}$  雰囲気 ( $1 \text{ slpm SiF}_4$ 、 $4 \text{ slpm O}_2$ 、 $15 \text{ slpm He}$ ) 下  $800^\circ\text{C}$  で  $120$  分間保持した。 $\text{SiF}_4$  と  $\text{O}_2$  を止め、プリフォームを純粋  $\text{He}$  雰囲気下  $800^\circ\text{C}$  で  $120$  分間保持した。次に、このプリフォームを純粋  $\text{He}$  流下で炉の高温 (最高  $T = 1480^\circ\text{C}$ ) 部分に押し込んで、十分に緻密な  $\text{F-SiO}_2$  ガラスを生成させた。マイクロプローブ分析により求めたこのガラス中のフッ素濃度は  $0.05$  重量%  $\text{F}$  であった。

#### 【0098】

好ましくは、本発明者らのシリコンオキシフルオライドガラスは、 $0.5$  重量%未満の  $\text{F}$  のフルオライド含量を有する。本発明者らの  $< 0.5$  重量%  $\text{F}$  の無水シリコンオキシフルオライドガラスは、 $\text{F}_2$  エキシマーレーザ照射への暴露を含む用途に対して良好なレーザ耐久性と適合性を呈する。高初期透過率と低誘起吸収の両方を得るための本発明者らの好ましい組成範囲は  $0.1 - 0.4$  重量%  $\text{F}$  である。

#### 【0099】

本発明は、 $5$  重量 ppm 未満の  $\text{OH}$  含量、少なくとも  $0.1$  重量%フッ素含量を有する  $\text{VUV}$  透過性シリコンオキシフルオライドガラスを含む。好ましくは、このガラスは、実質的に  $\text{Si}$ 、 $\text{O}$  および  $\text{F}$  からなり、 $157 \text{ nm} \sim 175 \text{ nm}$  の波長範囲で少なくとも  $85\%$  /  $\text{cm}$  の内部透過率を有する。好ましくは、このガラスは、 $2 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  パルスで  $4150$  万パルスの  $157 \text{ nm}$  レーザ暴露後に  $0.4$  (吸収単位 /  $5 \text{ mm}$ ) 未満の  $165 \text{ nm}$  吸収を有する。

#### 【0100】

本発明の精神と範囲を逸脱せずに種々の変更と変形を本発明に対して行うことができるということは当業者には明白であろう。このように、本発明の変更と変形が添付の特許請求の範囲とこれらの同等物の範囲内に入るという前提ならば、本発明はこれらを包含することが意図される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0101】

【図1】本発明による0.8重量%のFを含有するガラスCについての波長(nm)に対する%透過率のUVVスペクトルの比較プロットである。

【図2】本発明による0.8重量%のFガラスCについての光路長試料厚さ(mm)に対する光学密度の光学密度プロットである。

【図3】F<sub>2</sub>レーザ照射暴露の前/後での0%Fを有するガラスBと本発明による0.2重量%Fを有するガラスDの1.1mm厚試料についての波長(nm)に対する光学密度の吸収スペクトルプロットである。

【図4】ガラスE(0.8重量%F)についての波長(nm)の関数としての屈折率のプロットであり、本発明による3項のSellmeierフィットと157nmへの外挿を示す。 10

【図5】本発明によるフッ素含量(重量%F)の関数としての435.8nm屈折率である。

【図6】本発明によるフッ素含量(重量%F)の関数としての157nm屈折率(Sellmeierフィットから計算)である。

【図7】本発明によるフッ素含量(重量%F)の関数としての熱膨張係数(CTE、300℃-RT(ppm/℃))である。

【図8】本発明による方法/リソグラフィ系を示す。

【図9】本発明による方法/リソグラフィ系を示す。 20

【図10】本発明による方法/リソグラフィ系を示す。

【図11】本発明による塩素濃度(Cl重量%)に対する5mm厚試料の157nm吸収のプロットである。

【図12】本発明によるF<sub>2</sub>エキシマーレーザ(2mJ/cm<sup>2</sup>パルス)のパルス数(百万)に対する5mm厚試料の誘起157nm吸収のプロットである。

【図13A】1.7重量%Fの高フッ素試料(<0.5重量ppmOH)のF<sub>2</sub>エキシマーレーザ暴露(2mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(4150万パルス)前後での吸収スペクトルである。

【図13B】0.12重量%Fの低フッ素試料(<0.5重量ppmOH)のF<sub>2</sub>エキシマーレーザ暴露(2mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(4150万パルス)前後での吸収スペクトルである。 30

【図13C】0重量%Fのフッ素無しの無水試料(<0.5重量ppmOH)のF<sub>2</sub>エキシマーレーザ暴露(4.5mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(96万パルス)前後での吸収スペクトルである。

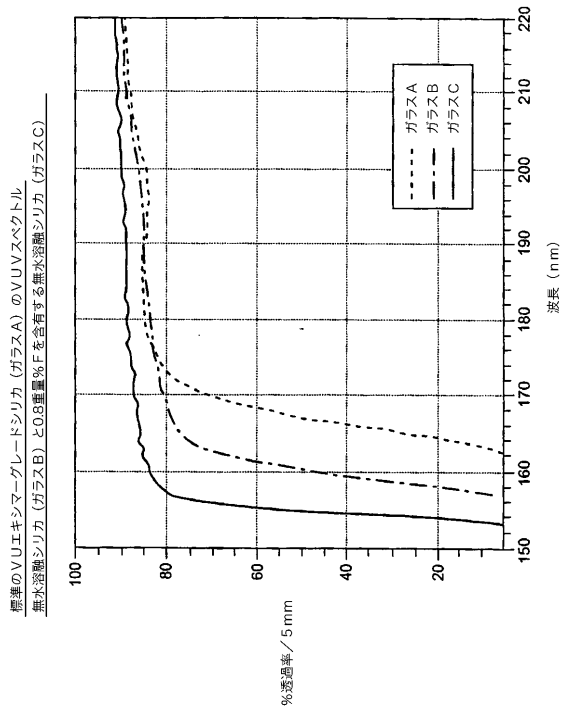
【図14A】1.7重量%Fの高フッ素試料(<0.5重量ppmOH)のArFエキシマーレーザ暴露(9mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(1億5300万パルス)の前後の吸収スペクトルである。

【図14B】0.12重量%Fの低フッ素試料(<0.5重量ppmOH)のArFエキシマーレーザ暴露(9mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(1億5800万パルス)の前後の吸収スペクトルである。 40

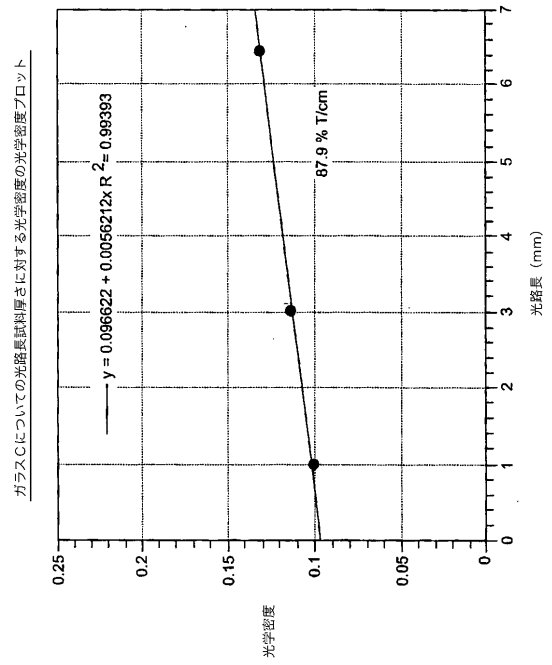
【図14C】0重量%Fのフッ素無しの無水(<0.5重量ppmOH)のArFエキシマーレーザ暴露(25mJ/cm<sup>2</sup>パルス)(7400万パルス)の前後の吸収スペクトルである。

【図15】1.7重量%Fの高フッ素試料(<0.5重量ppmOH)と0.12重量%Fの低フッ素試料(<0.5重量ppmOH)の暴露時間の関数としてのオンライン157nm透過率比較であり、X軸F<sub>2</sub>エキシマーレーザ(パルス当たり0.2mJ/cm<sup>2</sup>)のパルス数(百万)に対する157.6nm/6.35mmでのY軸%透過率である。

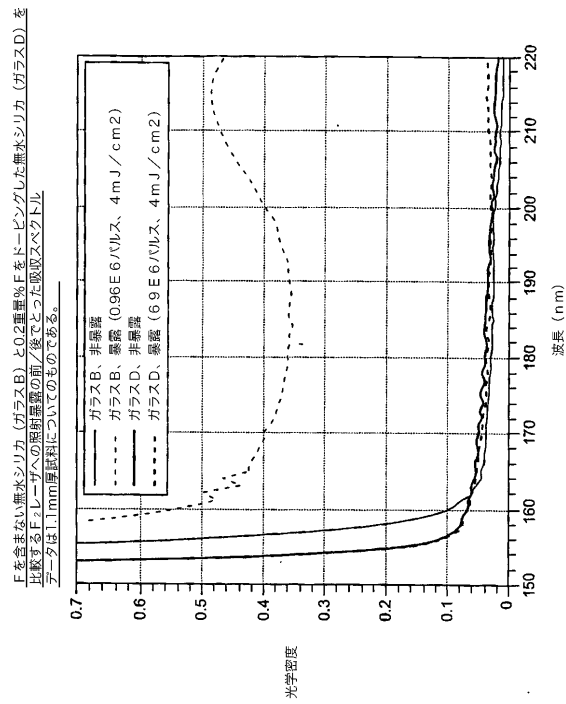
【図 1】



【図 2】

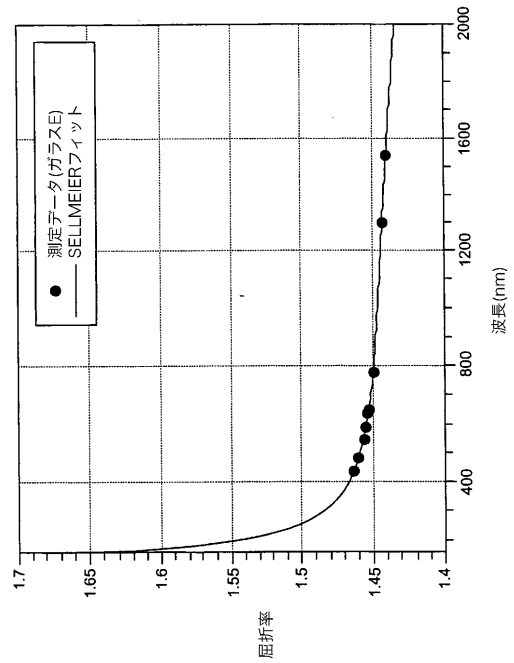


【図 3】

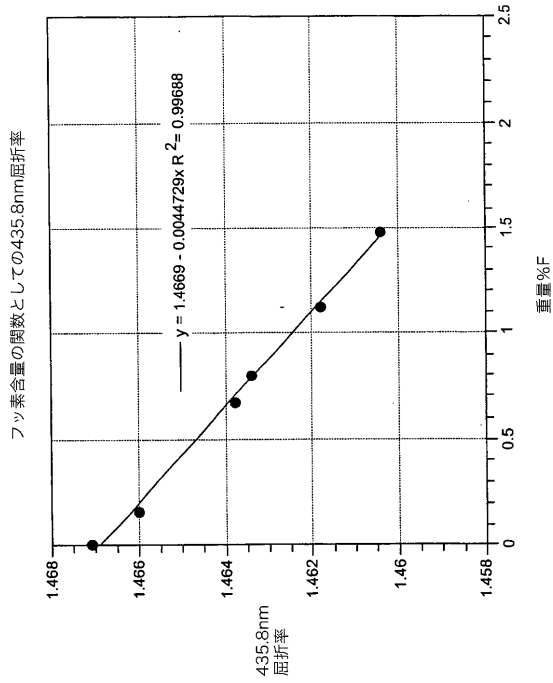


【図 4】

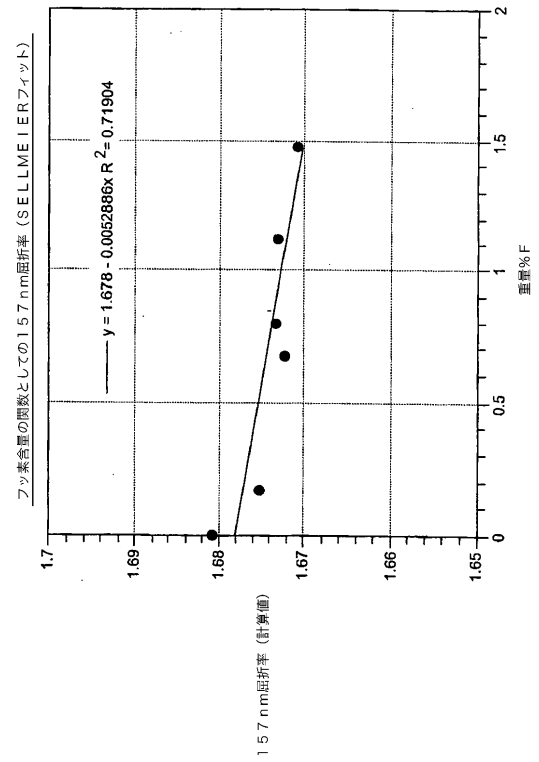
3項のSELLMEIERフィットと157nmへの外挿を示す。  
ガラスE(0.8重量%F)についての波長の関数としての屈折率



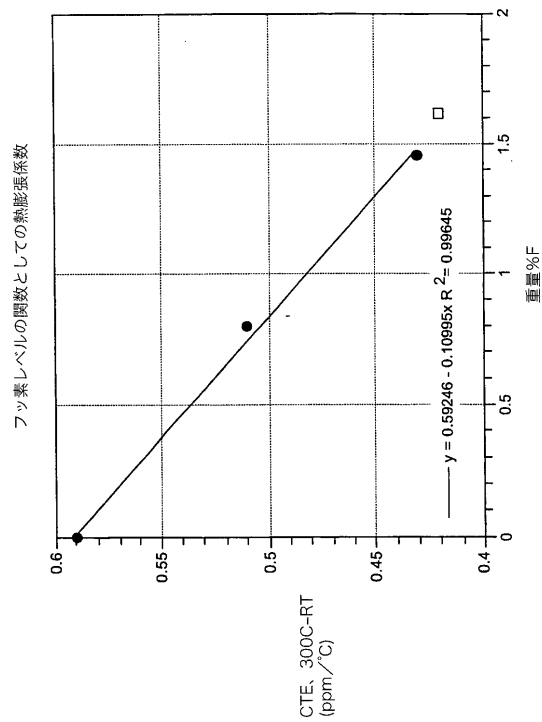
【図 5】



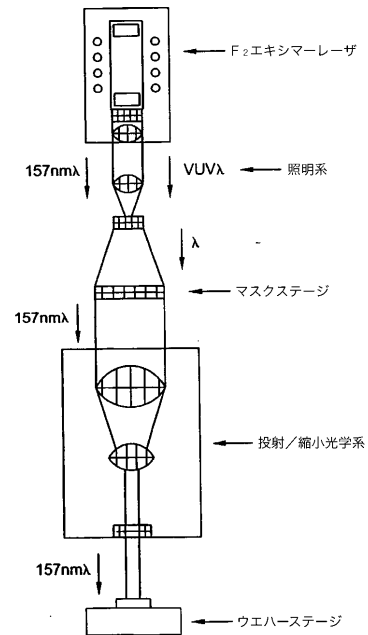
【図 6】



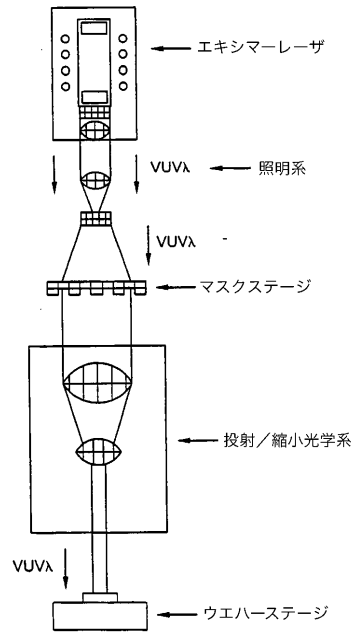
【図 7】



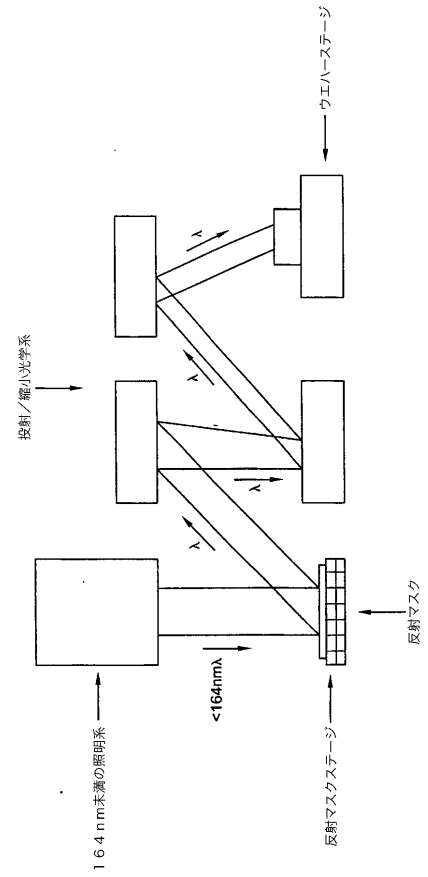
【図 8】



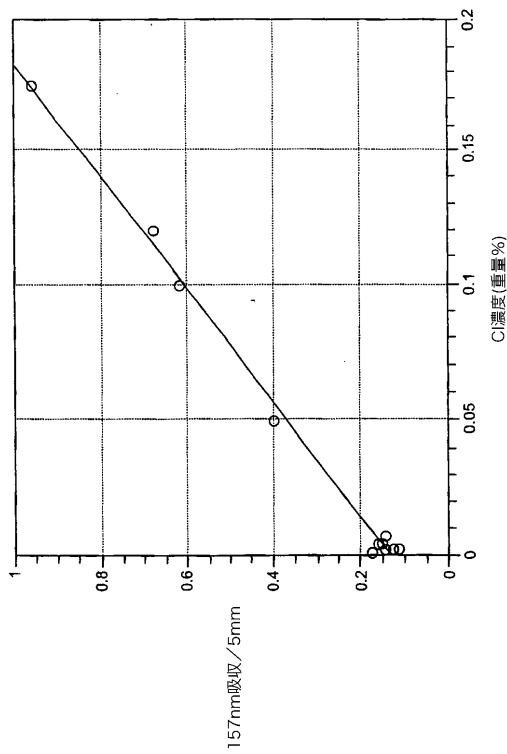
【図 9】



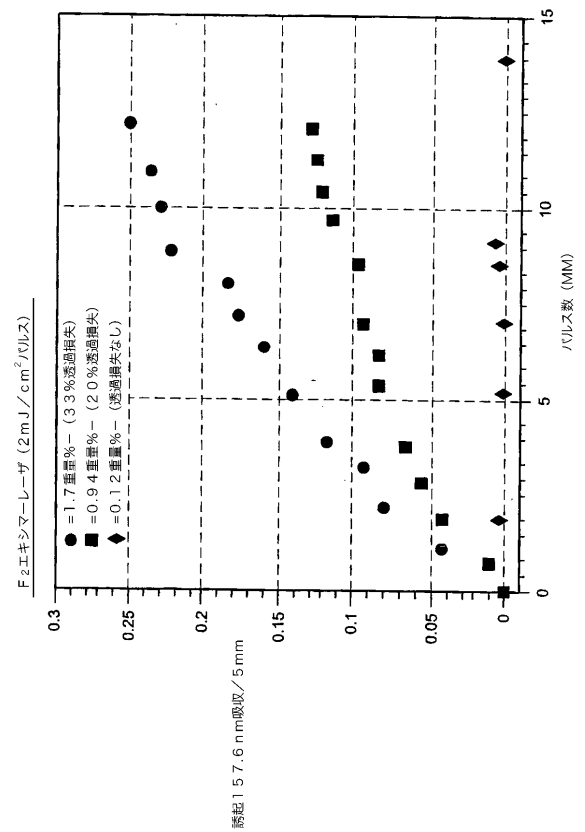
【図 10】



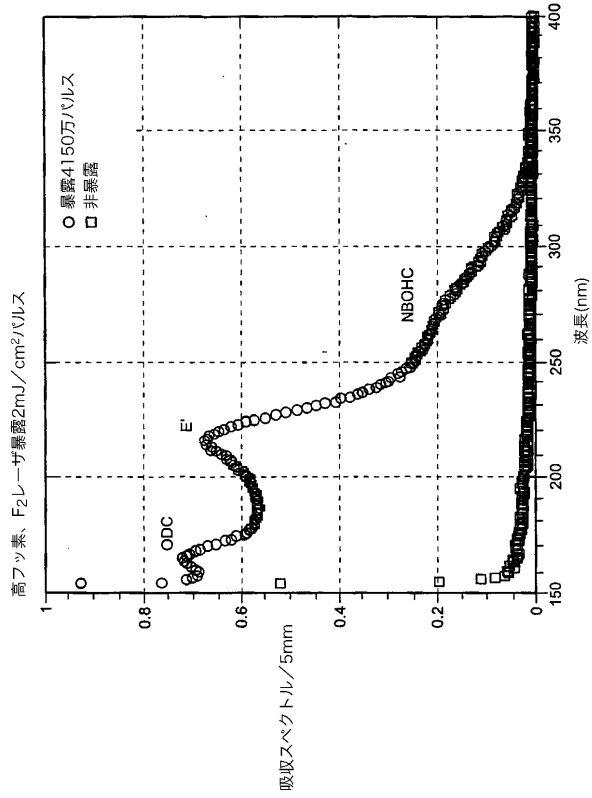
【図 11】



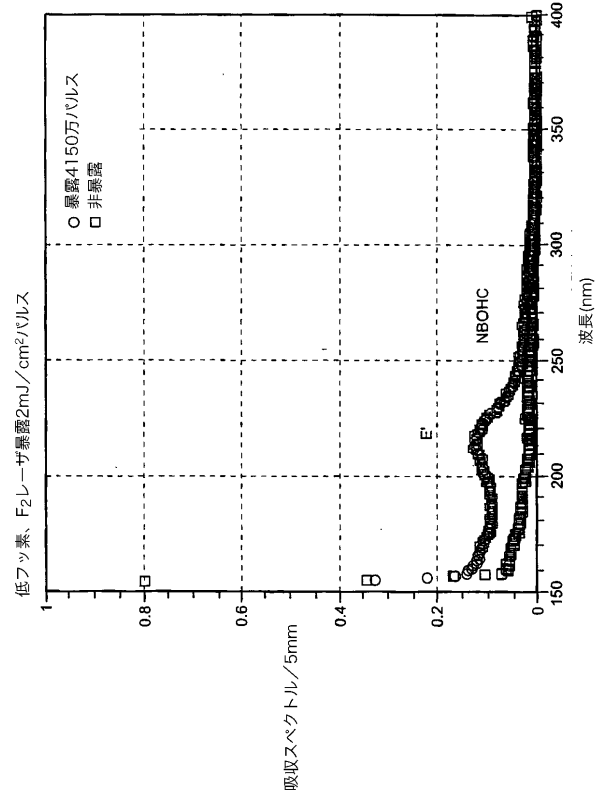
【図 12】



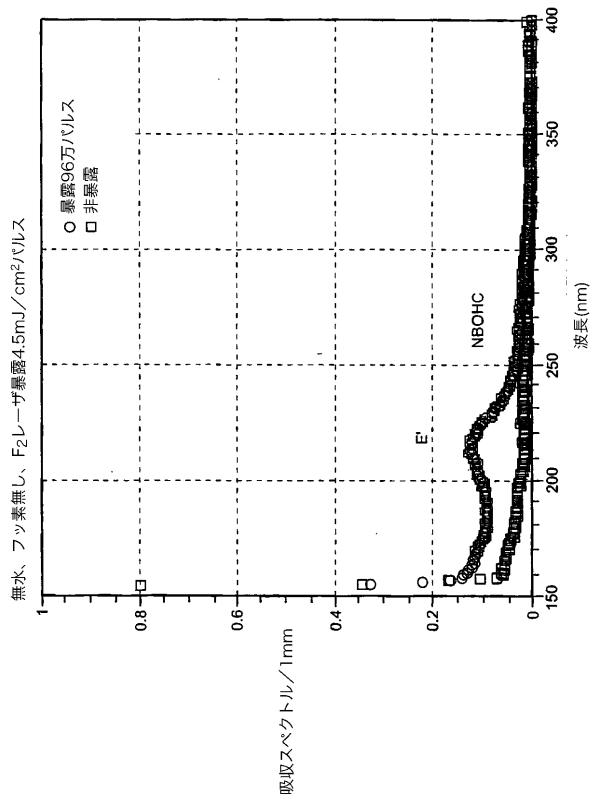
【図 1 3 A】



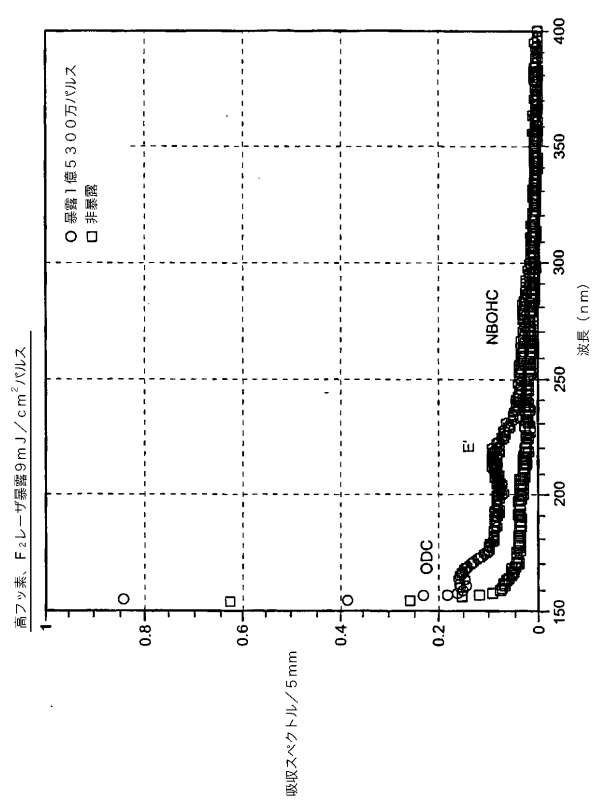
【図 1 3 B】



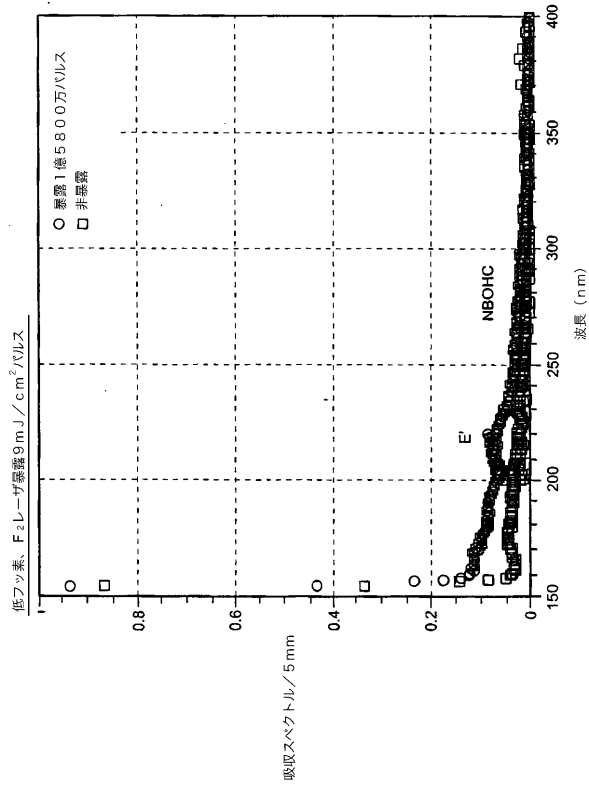
【図 1 3 C】



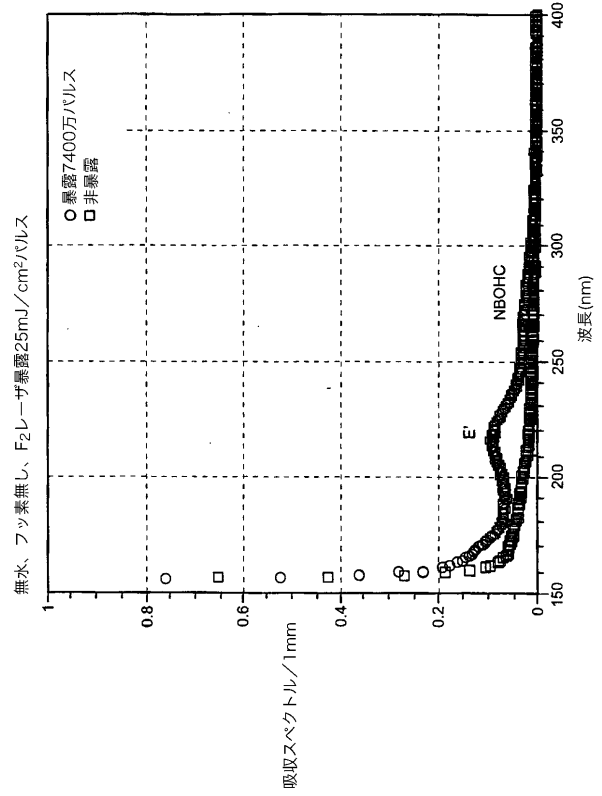
【図 1 4 A】



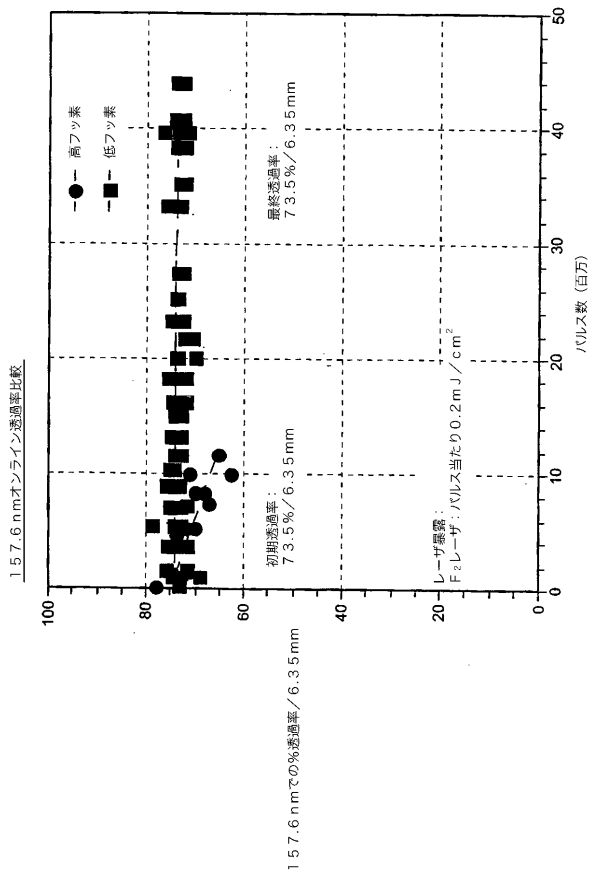
【図 1 4 B】



【図 1 4 C】



【図 1 5】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 September 2002 (06.09.2002)

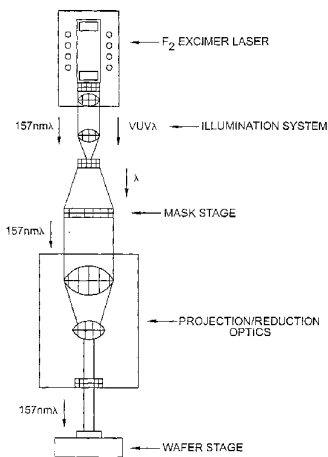
PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/069054 A1

- (51) International Patent Classification: G03F 9/00, G21K 5/00, C03C 15/00
- (72) Inventors: MOORE, Lisa, A.; 7 West Fourth Street, Corning, NY 14830 (US); SMITH, Charlene, M.; 222 Watauga Avenue, Corning, NY 14830 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/44547
- (74) Agent: MURPHY, Edward, E.; Corning Incorporated, SP 11.3.1, Corning, NY 14831 (US).
- (22) International Filing Date: 28 November 2001 (28.11.2001)
- (81) Designated States (national): JP, KR.
- (25) Filing Language: English
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Publication Language: English
- Published: with international search report
- (30) Priority Data: 60/271,136 24 February 2001 (24.02.2001) US
- (71) Applicant: CORNING INCORPORATED [US/US]; 1 Riverfront Plaza, Corning, NY 14831 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: VACUUM ULTRAVIOLET TRANSMITTING SILICON OXYFLUORIDE LITHOGRAPHY GLASS



(57) Abstract: High purity silicon oxyfluoride glass suitable for use as a photomask substrates for photolithography applications in the VUV wavelength region below 190 nm is disclosed with the silicon oxyfluoride glass having a preferred fluorine content < 0.5 weight percent. The inventive silicon oxyfluoride glass is transmissive at wavelengths around 157 nm, making it particularly useful as a photomask substrate at the 157 nm wavelength region. The inventive photomask substrate is a "dry," silicon oxyfluoride glass which exhibits very high transmittance in the vacuum ultraviolet (VUV) wavelength region while maintaining the excellent thermal and physical properties generally associated with high purity fused silica. In addition to containing fluorine and having little or no OH content, the inventive silicon oxyfluoride glass suitable for use as a photomask substrate at 157 nm is also characterized by having less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> of molecular hydrogen and low chlorine levels.

WO 02/069054 A1

WO 02/069054

PCT/US01/44547

VACUUM ULTRAVIOLET TRANSMITTING SILICON OXYFLUORIDE  
LITHOGRAPHY GLASS

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

- 5       The application claims priority to U.S. Application Serial No. 60/271,136, filed February 24, 2001, entitled *Vacuum Ultra-Violet Transmitting Silicon Oxyfluoride Lithography Glass*, to Lisa A. Moore and Charlene Smith which is hereby incorporated by reference.

10                   FIELD OF THE INVENTION

- The present invention relates generally to lithography, and particularly to optical photolithography glass for use in optical photolithography systems utilizing vacuum ultraviolet light (VUV) wavelengths below 193 nm, preferably below 175nm, preferably below 164 nm, such as VUV projection lithography systems utilizing

- 15   wavelengths in the 157 nm region.

      The invention relates to VUV transmitting glass that is transmissive at wavelengths below 193 nm, in particular, a photomask silicon oxyfluoride glass suitable for use in the Vacuum Ultraviolet (VUV) 157 nm wavelength region.

20                   BACKGROUND OF THE INVENTION

- U.S. Application Serial No. 09/397,572, filed September 16, 1999, entitled *Projection Lithography Photomasks And Method Of Making*, of George Berkey, Lisa A. Moore and Michelle D. Pierson, and U.S. Application Serial No. 09/397,572, filed September 16, 1999, entitled *Projection Lithography Photomask Blanks, Preforms and*
- 25   *Method of Making*, of George Berkey, Lisa A. Moore and Charles C. Yu are hereby incorporated by reference.

- Refractive optics requires materials having high transmittance. For semiconductor applications where smaller and smaller features are desired at the 248 and 193 nm wavelengths, high purity fused silica has been shown to exhibit the required
- 30   minimum transmittance of 99%/cm or better.

      Projection optical photolithography systems that utilize the vacuum ultraviolet wavelengths of light below 193 nm provide benefits in terms of achieving smaller feature dimensions. Such systems that utilize vacuum ultraviolet wavelengths in the

WO 02/069054

PCT/US01/44547

2

157 nm wavelength region have the potential of improving integrated circuits with smaller feature sizes. Current optical lithography systems used by the semiconductor industry in the manufacture of integrated circuits have progressed towards shorter wavelengths of light, such as the popular 248 nm and 193 nm wavelengths, but the commercial use and adoption of vacuum ultraviolet wavelengths below 193 nm, such as 157 nm has been hindered by the transmission nature of such vacuum ultraviolet wavelengths in the 157 nm region through optical materials. Such slow progression by the semiconductor industry of the use of VUV light below 175 nm such as 157 nm light has been also due to the lack of economically manufacturable photomask blanks from optically transmissive materials. For the benefit of vacuum ultraviolet photolithography in the 157 nm region such as the emission spectrum VUV window of a F<sub>2</sub> excimer laser to be utilized in the manufacturing of integrated circuits there is a need for mask blanks that have beneficial optical properties including good transmission below 164 nm and at 157 nm and that can be manufactured economically.

The present invention overcomes problems in the prior art and provides a economical high quality improved photomask blanks and VUV transmitting lithography glass that can be used to improve the manufacturing of integrated circuits with vacuum ultraviolet wavelengths.

Use of high purity fused silica as optical elements in photolithography stems from the fact that high purity fused silica is transparent over a wide range of wavelengths, spanning from the infrared to deep ultraviolet regions. Furthermore, high purity fused silica exhibits excellent chemical durability and dimensional stability. These properties have made high purity fused silica highly suited for use as optical lenses as well as for photomask substrates in photolithography, but use has been limited to the KrF and ArF wavelength regions.

Photomask glass qualifications are comparatively different from other optical elements used in photolithography in that they characteristically have smaller thicknesses of as low as only a few millimeters through the optical path. As such, they must meet very strict requirements for dimensional stability (warping and shrinkage) in order to ensure the extreme accuracy required to form fine circuit patterns on the photomask plate and target. And as the demand for even smaller features continues to drive the lasing wavelength further down to the 157 nm region and lower, the choice of

WO 02/069054

PCT/US01/44547

3

optical materials meeting the minimum required transmittance becomes severely limited for all optical elements, but even more so for photomask substrates due to the reasons stated above. Crystalline materials such as calcium fluoride, barium fluoride and magnesium fluoride for example, have been shown to exhibit transmittances which are suitable for 157 nm wavelength applications. Unfortunately, these materials tend to have certain drawbacks making them unsuitable for these applications, in addition to manufacturing/economic problems. For example, calcium fluoride exhibits unacceptably high thermal expansion properties for photomask applications in the 157 nm wavelength region. Magnesium fluoride on the other hand, exhibits acceptable expansion but is unsuitable because it is naturally birefringent.

Accordingly, it is an object of the present invention to disclose VUV transmitting silicon oxyfluoride glasses for use at VUV wavelengths below 193nm, preferably in the F<sub>2</sub> Excimer Laser 157 nm region, methods of making such glass, and methods for characterizing such silicon oxyfluoride glass.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

In the present invention we disclose VUV transmitting silicon oxyfluoride lithography glass suitable for use as optical elements, for use as a lens or preferably for use as a photomask substrate at VUV wavelengths below 193 nm. In particular, the inventive silicon oxyfluoride glass exhibits certain properties tailored for applications in the photolithography VUV wavelength region around the 157 nm Excimer laser wavelengths and below 193 nm.

The object of the invention is achieved by use of a dry low hydroxy radical fluorine-doped SiO<sub>2</sub> fused synthetic silicon oxyfluoride glass which exhibits very high transmittance in the vacuum ultraviolet (VUV) wavelength region while exhibiting excellent thermal and physical properties. By "dry" we mean having an OH content below 50 ppm by weight, preferably dehydrated below 10 ppm OH by weight, and most preferably below 1 ppm by weight.

In another aspect, the object of the invention is further achieved by ensuring that the silicon oxyfluoride glass is essentially free of chlorine.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

4

In yet another aspect, the object of the invention is achieved by ensuring a low molecular hydrogen content in the glass. By this we mean that the molecular hydrogen ( $H_2$ ) content is below  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>.

In a preferred embodiment of the invention, the VUV transmitting silicon oxyfluoride glass has a fluorine content in the range of 0.1 to 0.4 weight percent which inhibits laser exposure induced absorption and provides laser exposure durability with minimal transmission loss at 157.6 nm after prolonged exposure. The invention includes a below 193 nm VUV transmitting glass photomask substrate for photolithography at wavelengths of about 157 nm with the glass being a high purity silicon oxyfluoride glass with an OH content below 50 ppm by weight, hydrogen content below  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> and a fluorine content in the 0.1 to 0.4 weight percent range. The invention includes a process of making VUV transmitting glass silicon oxyfluoride glass that includes providing particles of  $SiO_2$ , dehydrating the particles, and fluorine doping and consolidating the particles to form a dry, non-porous monolithic body of transparent fused silicon oxyfluoride glass with a fluorine content less than 0.5 weight percent. The invention includes a silicon oxyfluoride glass having essentially no OH groups, less than  $5 \times 10^{16}$  molecules/cm<sup>3</sup> of molecular hydrogen, and a fluorine content in the range of 0.1 to 0.4 weight %. The invention includes a silicon oxyfluoride lithography glass having an OH content less than 5 ppm by weight, a Cl content less than 5 ppm by weight, a  $H_2$  content less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, and a fluorine content of 0.1 to 0.4 weight % with a 157 nm internal transmission of at least 85%/cm. The invention includes a VUV pattern printing method with the steps of providing a below 164 nm radiation source for producing VUV photons, providing a silicon oxyfluoride glass having less than 5 ppm by weight OH, less than 5 ppm by weight Cl, a < 0.5 weight percent fluorine content, and 157 nm and 165 nm measured transmission of at least 75%/5 mm. The pattern printing method includes transmitting the VUV photons through the silicon oxyfluoride glass, forming a pattern with the VUV photons and projecting the pattern onto a VUV radiation sensitive printing pattern. The invention includes a VUV transmitting silicon oxyfluoride glass having a OH content less than 5 ppm by weight, a fluorine content of at least 0.1 weight %, the glass consisting essentially of Si, O, and F with an internal transmission in the wavelength range of 157 nm to 175 nm of at least 85%/cm and a 165 nm absorption

WO 02/069054

PCT/US01/44547

5

less than 0.4 (absorption units/5 mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.

Additional features and advantages of the invention will be set forth in the detailed description which follows, and in part will be readily apparent to those skilled in the art from that description or recognized by practicing the invention as described herein, including the detailed description which follows, the claims, as well as the appended drawings.

It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are merely exemplary of the invention, and are intended to provide an overview or framework for understanding the nature and character of the invention as it is claimed. The accompanying drawings are included to provide a further understanding of the invention, and are incorporated in and constitute a part of this specification. The drawings illustrate various embodiments of the invention, and together with the description serve to explain the principals and operation of the invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

Figure 1 is a VUV spectra comparison plot of % transmission vs. wavelength (nm) with glass C containing 0.8 wt.% F in accordance with the invention.

Figure 2 is an optical density plot of optical density vs. pathlength sample thickness for 0.8 wt. % F glass C (mm) in accordance with the invention.

Figure 3 is a before/after F<sub>2</sub> laser radiation exposure absorption spectral plot of optical density vs. wavelength (nm) for 1.1 mm thick samples with glass B having 0 % F and glass D having .2 wt. % F in accordance with the invention.

Figure 4 is a refractive index as a function of wavelength (nm) plot for glass E (.8 wt. % F) showing 3-term Sellmeier fit and extrapolation to 157 nm in accordance with the invention.

Figure 5 is a 435.8 nm refractive index as a function of fluorine content (wt. % F) in accordance with the invention.

Figure 6 is a 157 nm refractive index (calculated from Sellmeier fit) as a function of fluorine content (wt. % F) plot in accordance with the invention.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

6

Figure 7 is a coefficient of thermal expansion (CTE, 300°C-RT (ppm/°C)) as a function of fluorine content (wt. % F) in accordance with the invention.

Figure 8 shows a method/lithography system in accordance with the invention.

Figure 9 shows a method/lithography system in accordance with the invention.

5 Figure 10 shows a method /lithography system in accordance with the invention.

Figure 11 is a plot of 157 nm absorption of 5 mm thick samples vs. chlorine concentration (Cl wt. %) in accordance with the invention.

10 Figure 12 is a plot of induced 157 nm absorption of 5 mm thick samples vs. number of pulses (MM) of a F<sub>2</sub> Excimer Laser (2mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) in accordance with the invention.

Figure 13A is an absorption spectra before and after F<sub>2</sub> Excimer Laser Exposure (2mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (41.5 million pulses) of a high fluorine sample (<.5ppm OH by weight) with 1.7wt.% F.

15 Figure 13B is an absorption spectra before and after F<sub>2</sub> Excimer Laser Exposure (2mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (41.5 million pulses) of a low fluorine sample (<.5ppm OH by weight) with .12wt.% F.

Figure 13C is an absorption spectra before and after F<sub>2</sub> Excimer Laser Exposure (4.5mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (0.96 million pulses) of a no fluorine dry (<.5ppm OH by weight) sample with 0wt.% F.

20 Figure 14A is an absorption spectra before and after ArF Excimer Laser Exposure (9mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (153 million pulses) of a high fluorine sample (<.5ppm OH by weight) with 1.7wt.% F.

25 Figure 14B is an absorption spectra before and after ArF Excimer Laser Exposure (9mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (158 million pulses) of a low fluorine sample (<.5ppm OH by weight) with .12wt.% F.

Figure 14C is an absorption spectra before and after ArF Excimer Laser Exposure (25mJ/cm<sup>2</sup> -pulse) (74 million pulses) of a no fluorine dry (<.5ppm OH by weight) sample with 0wt.% F.

30 Figure 15 is an online 157nm transmission comparison as a function of exposure time with the Y-axis % transmission at 157.6nm/6.35mm vs X-axis Number of Pulses (millions) of F<sub>2</sub> Excimer Laser (.2mJ/cm<sup>2</sup> per pulse) of a high fluorine sample

WO 02/069054

PCT/US01/44547

7

(<.5ppm OH by weight) with 1.7wt.% F and a low fluorine sample (<.5ppm OH by weight) with .12wt.% F.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Reference will now be made in detail to the present preferred embodiments of the invention, examples of which are illustrated in the accompanying drawings.

We have shown that high transmission at below 190 nm, in particular below 175 nm, and most preferably at the F<sub>2</sub> Excimer Laser wavelength output centered around 157 nm can be provided in SiO<sub>2</sub> containing silicon oxyfluoride glasses by minimizing the OH or water content of the glass. Specifically, we have demonstrated that low OH silicon low chlorine oxyfluoride glass exhibits high transmissivity while having beneficial chemical, physical and mechanical.

The transmission properties of glass in general are dependent on glass composition. In pure silica, it has been demonstrated that even trace levels (ppm or less) of metal contaminants can cause significant reductions in transmission in the ultraviolet region. With this as a backdrop, we have demonstrated that besides metal impurities, the most important variables for controlling the VUV transmission edge of silicon oxyfluoride glass include its water or OH content, as well as its chlorine content. Specifically, we have found that the lower the OH content, the better the transmission, while the higher the chlorine content, the lower the transmission in the VUV 157 nm region. In addition, we have found that the amount of molecular hydrogen in the glass has to be minimized. Most preferably the SiO<sub>2</sub> containing silicon oxyfluoride glass has at least .5 wt. % Fluorine. In an alternatively preferred embodiment the silicon oxyfluoride glass has a fluorine content in the range of 0.1 to 0.4 weight percent.

In a preferred embodiment measurements of the infrared transmission of glass at 2.7 microns is used to quantify the OH content of glass.

In the following table, we compare the physical and mechanical properties of the inventive low OH silicon oxyfluoride glass with those of a comparative fused silica high OH material.

The inventive silicon oxyfluoride glass may be manufactured by adaptation of a variety of methods such as by hydrolysis/ pyrolysis (flame hydrolysis), thermal decomposition (soot process), and oxidation of silicon-containing compounds. Other methods include sol gel processes.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

8

A. Silica-forming Processes.

*Soot Deposition or CVD Process:* Typically, in this process the silicon-containing compound is heated to a constant temperature at which enough vapor pressure is generated to produce a reasonable rate of deposition. The vapors are entrained in a carrier gas stream and passed through a burner flame (e.g., natural gas/oxygen mixture, hydrogen/oxygen mixture) to convert the vapor into silica upon exiting the burner and to form a stream of volatile gases and finely-divided, amorphous, spherical aggregates (soot). In the Outside Vapor Deposition (OVD) variation of this process, the soot is collected on a mandrel that traverses through the flame to build up a porous silica soot pre-form body. In the Vapor Axial Deposition (VAD) variation, a porous soot pre-form body is built up by depositing soot on the end of a mandrel preferably with the deposition process vertically oriented to form a vertically oriented soot log. In either case, the porous silica pre-form is subjected to a subsequent high temperature treatment to consolidate the amorphous particles into a non-porous monolithic glassy fused silica body. In order to adapt the soot or CVD process to the present invention, in addition to consolidation, the amorphous  $\text{SiO}_2$  soot particles are exposed to a fluorine atmosphere fluorine doping agent as more fully described below. Most preferably in addition to such fluorine doping of the  $\text{SiO}_2$ , the  $\text{SiO}_2$  is dehydrated in order to eliminate OH groups associated with the  $\text{SiO}_2$ .

Dry, fluorine-doped silica can also be formed by casting high purity silica powder to form a porous silica preform, exposing the body to a fluorinating gas, and sintering the porous preform to form a monolithic fused silica body. High purity silica powders can be made by either a vapor phase method or by a sol gel method. The advantage of this method is that the soot can be cast and sintered into a desired shape, such as a plate. In a preferred embodiment the silica powder is a silicon oxyfluoride silica powder. Such casting of a silicon oxyfluoride silica powder can reduce the degree of exposure of the body to a fluorinating gas or may be used to replace the need to expose with fluorinating gas.

To ensure that the glass resulting from the above methods is essentially chlorine-free, the silica-containing starting material is preferably chlorine-free. Useful starting materials include silanes and siloxanes, in particular polymethylsiloxanes such

WO 02/069054

PCT/US01/44547

9

as polymethylcyclotrisiloxane, and hexamethyldisiloxane. Useful polymethylcyclotrisiloxanes include octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclotrisiloxane, hexamethylcyclotrisiloxane and mixtures of these. Another useful chlorine-free feedstock for making chlorine-free fused silica includes methyltrimethoxysilane. If chlorine containing feedstocks and/or chlorine gas agents are utilized, subsequent production processes should be controlled to minimize chlorine in the produced glass and subsequent process steps such as fluorine doping with fluorine atmospheres should be controlled and include sufficient chlorine removing agents such as sufficient levels of fluorine doping agents and helium, and sufficient reaction times/dynamics to eliminate chlorine.

Since fluorine is a desirable component of the inventive fused silica, fluorine-containing starting materials such as silicon fluoride, silicon tetrafluoride and mixtures of these, may be used in the above methods. In addition to utilizing silicon fluoride starting materials, fluorine source starting materials such as  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  can be used along with silicon-containing starting material compounds in combustion/oxidation process reacting to produce fluorine doped silica such as silicon fluoride silica soots and powders.

#### B. Dehydration and Fluorine Doping Process

In order to form dry  $\text{SiO}_2$  (i.e.,  $\text{SiO}_2$  having little or no OH groups) according to the present invention, the pre-consolidated pre-form bodies formed by the above methods are exposed to a dehydrating gas agent preferably a halogen-containing atmosphere at elevated temperatures, then sintered to a monolithic fused silica body at even higher temperatures. In an embodiment the dehydration process involves heating the porous silica pre-form in a He/dehydrating gas agent atmosphere (such as helium/halide, helium/ $\text{Cl}_2$ ) at a temperature between 1000 and 1100 °C, to remove water from the silica soot, then sintering the pre-form by passing it through a high temperature zone (typically 1450-1500 °C) to form a non-porous, monolithic dry fused silica body. To produce a fluorine-doped glass, preferably, after the dehydration step the soot pre-form is exposed to an atmosphere of He and a fluorine-containing gas, such as  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  and mixtures of these, at temperatures in the range of 1150 to 1250 °C. Even though the fluorine doping step can be done either

WO 02/069054

PCT/US01/44547

10

before, during or after the dehydration step, it is preferable to do the fluorine doping after a chlorine drying step because this allows the fluorine to displace any chlorine which may be present in the glass, and provide a glass in which chlorine has been eliminated. Also, since the fluorine doping is typically done at a higher temperature than the dehydration step there is a tendency for the glass to sinter and "trap" the fluorine. Further, if the fluorine doping is done before or during the dehydration step some of the fluorine will tend to outgas from the blank at the lower drying temperature. In such a process the blank will also contain more residual and detrimental chlorine. Finally, by fluorinating after the dehydration step there is an added benefit since the fluorinating gas itself tends to further dry the blank. Additionally fluorine levels can be improved by utilizing silicon oxyfluoride silica particles in the making of the porous preform. Such silicon oxyfluoride silica particles are preferably achieved by combusting the silicon feedstock (such as  $\text{SiCl}_4$  or OMCTS) along with a fluorine source (such as  $\text{CF}_4$  or  $\text{C}_2\text{F}_6$ ). Additionally the fluorine doping process can be improved by retaining a large level of fluorine in the porous preform prior to and during consolidation/sintering into a non-porous body. Such retention can be improved by forming a non-porous exterior layer on the porous preform body (such as high temperature radiation thermal treatment focussed on the exterior surface) and inputting the fluorine containing gas into the interior of the porous preform such that the non-porous exterior layer forms an exterior shell barrier for controlling the escape of fluorine from the porous preform body. In an embodiment the exterior surface of the porous preform body is sintered to form a non-porous shell and fluorine is inputted into the porous body.

While we have described the preferred process as involving both a drying and a fluorinating step, in an embodiment of the invention we have found that high transmittance fused silica suitable for below 193-nm wavelength can also be made by fluorine doping with no prior drying step.

The amount of fluorine incorporated in the glass ([F]) is controlled by the partial pressure of the fluorine-containing gas (P) and the temperature (T) according to the relationship:

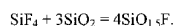
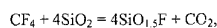
$$[F] = C \times e^{-E/RT} \times P^{1/4}$$

WO 02/069054

PCT/US01/44547

11

where C is a constant, R is the gas constant, and E is the activation energy for the reaction between the fluorine-containing gas and silica, for example:



- 5 The dry fluorine doped soot pre-form is then sintered by passing it through a high temperature zone (typically 1450-1500 C) to form a non-porous, monolithic dry silicon oxyfluoride  $\text{SiO}_2$  glass body as described earlier. The atmosphere around the pre-form during the sintering step may be He or a He/fluorine-containing gas mixture, but preferably does not contain chlorine in order to minimize incorporation of chlorine into
- 10 the  $\text{SiO}_2$  glass. The amount of fluorine in the fused silica is preferably not below 1000 ppm, more preferably 2000 ppm or greater. In a preferred embodiment fluorine content is in the range of 0.1 to 0.4 weight percent.

- In addition to being preferably free of OH groups, being fluorine-doped and essentially free of chlorine, we have found that the inventive fused silica photomask
- 15 blank is also preferably low in molecular hydrogen, preferably less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, and more preferably less than  $5 \times 10^{16}$  molecules/cm<sup>3</sup> of molecular hydrogen.

- A low OH (OH content < 1 ppm) modified fused  $\text{SiO}_2$  silicon oxyfluoride glass photomask substrate was doped with .8 wt % fluorine and had a lowered thermal
- 20 expansion of 0.52 ppm/°C and an internal transmittance of about 84%/cm at 157 nm.

- Reducing the OH content to less than 50 ppm, preferably less than 10 ppm, and most preferably less than 1 ppm and doping the silica glass with fluorine provides for increased transmission at 157 nm and in lowered thermal expansion. The preferred 157 nm transmission photolithography fluorine doped low OH fused  $\text{SiO}_2$  glass photomask
- 25 substrate has a transmittance of at least 80%, preferably at least about 83%/cm at 157 nm, and a thermal expansion less than 0.55 ppm/°C, preferably less than 0.53 ppm/°C.

- The photomask substrate was made by forming a silica soot preform. The silica soot preform was formed by depositing silica soot produced by converting silicon tetrachloride (silica feedstock) into  $\text{SiO}_2$ . Siloxane silica feedstocks, preferably cyclic
- 30 siloxanes, and most preferably octamethylcyclotetrasiloxane can be converted into  $\text{SiO}_2$ . Preferably such conversion of silica feedstocks is achieved by passing the feedstock through the conversion site flame of a conversion site burner.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

12

The invention further includes a below 175 nm VUV lithography glass. The lithography glass comprises a fused silicon oxyfluoride glass. The silicon oxyfluoride glass has an OH content less than 5 ppm by weight, a Cl content less than 5 ppm by weight, a H<sub>2</sub> content less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, and a fluorine content of at least 0.1% weight %, with said glass having a 157 nm internal transmission of at least 80%/cm and preferably at least 85%/cm. The silicon oxyfluoride glass has a below fused silica coefficient of thermal expansion that is less than 0.55 ppm/°C in the room temperature to 300°C range. Preferably the lithography glass has an internal transmission in the wavelength range of 157 nm to 175 nm of at least 80%/cm, and more preferably at least 85%/cm. Preferably the silicon oxyfluoride lithography glass has an increase of absorption at 215 nm of less than 0.1 optical density (log<sub>10</sub> transmission) per mm when exposed to at least  $.96 \times 10^6$  pulses of 157 nm wavelength containing F<sub>2</sub> excimer laser radiation at 4 m J/cm<sup>2</sup> – pulse, and more preferably the increase of absorption at 215 nm is less than 0.05 optical density, and most preferably substantially no 215 nm absorption band is formed. Preferably the Cl content of the glass is less than 1 ppm and the OH content is less than 1 ppm, and more preferably the glass consists essentially of Si, O, and F. Preferably the glass is essentially free of metal to metal Si-Si bonds, and the glass is free of a 165 nm absorbing center with an internal transmission at 165 nm of at least 85%/cm.

In a preferred embodiment the lithography glass is used to make a VUV transmitting photomask where VUV light is transmitted through the photomask, preferably with a surface of the lithography glass having a patterned deposited film (such as Cr) that forms a transmitting photolithography mask pattern (FIGURE 8). In a further embodiment the lithography glass is used to make a VUV phase shifting photomask where the phase of VUV lithography light traveling through the glass is shifted and manipulated to form constructive and/or destructive interference patterns (FIGURE 9). In a further embodiment the lithography glass with a lowered thermal expansion and a thermal expansion coefficient less than 0.55 ppm/°C is used to make a reflective photomask wherein a reflective patterned lithography mask pattern is supported by said silicon oxyfluoride glass (FIGURE 10).

The invention further includes a pattern printing method of VUV lithography which includes providing a below 164 nm radiation source for producing VUV

WO 02/069054

PCT/US01/44547

13

lithography photons, providing a silicon oxyfluoride lithography glass having less than 5 ppm by weight OH, less than 5 ppm by weight Cl, and 157 nm and 165 nm measured transmission of at least 75%/5 mm, transmitting the VUV lithography photons through the provided silicon oxyfluoride lithography glass, forming a lithography pattern with the photons, and reducing the formed lithography pattern and projecting the formed pattern onto a VUV radiation sensitive lithography printing medium to form a printed lithography pattern (FIGURE 8). Providing the oxyfluoride lithography glass preferably includes lowering the VUV cutoff wavelength of the glass by providing an SiO<sub>2</sub> glass forming precursor, lowering the H<sub>2</sub>, the OH, and the Cl content of the glass precursor and increasing the F content of the glass precursor to provide a silicon oxyfluoride glass with a 50% transmission VUV cutoff wavelength below 160 nm. Preferably the provided glass consists essentially of Si, O, and F and is essentially free of Si-Si bonds.

The invention as shown in FIGURE 8 provides a 157 nm photolithography photomask substrate photomask stage and a 157 nm photolithography device (157 nm illumination system, photomask – mask stage, 157 nm projection optics system, 157 nm wafer stage) with such a fluorine doped low OH silicon oxyfluoride photomask silica glass substrate that has an OH content less than 1 ppm, a fluorine content in the range from 0.1 to 1.5 wt. %, 157 nm internal transmittances of at least 50%, and preferably at least 65%, and most preferably at least 83%/cm at 157 nm, and preferably a thermal expansion less than 0.55 ppm, preferably less than 0.53 ppm, and most preferably less than or equal to 0.52 ppm/°C.

#### Example 1

A 1209 gram, 70 cm long porous silica preform was made by the OVD method using SiCl<sub>4</sub> as the feedstock. The soot preform was dehydrated in a furnace at 1000 C for 60 minutes in an atmosphere of 0.066 slpm Cl<sub>2</sub> and 40.64 slpm He. The atmosphere was changed to 40 slpm He and the furnace temperature ramped to 1100 C over 20 minutes. The atmosphere was changed to 0.4 slpm CF<sub>4</sub> and 40 slpm He and the soot preform was held at 1100 C for 120 minutes. The atmosphere was then changed to 40 slpm He and the soot preform was translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C in order to sinter it to a fully dense glassy body. A

WO 02/069054

PCT/US01/44547

14

5mm thick sample was cut from the glass preform and polished. The average F concentration of the sample was determined by microprobe analysis to be 0.17 wt.% (1700 ppm wt.). The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be 0.0011 wt.% (11 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 67.2%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

**Example 2**

A 1004 gram, 70 cm long porous silica preform was made by the OVD method using SiCl<sub>4</sub> as the feedstock. The soot preform was dehydrated in a furnace at 1000 C for 60 minutes in an atmosphere of 0.066 slpm Cl<sub>2</sub> and 40.64 slpm He. The atmosphere was changed to 40 slpm He and the furnace temperature ramped to 1225 C over 45 minutes. The atmosphere was changed to 0.8 slpm CF<sub>4</sub> and 39.2 slpm He and the soot preform was held at 1225 C for 120 minutes. The soot preform was then translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C under the same atmosphere in order to sinter it to a fully dense glassy body. A 5mm thick sample was cut from the glass preform and polished. The average F concentration of the sample was determined by microprobe analysis to be 0.80 wt.% (8000 ppm wt.). The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be 0.0010 wt.% (10 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 76.8%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

**Example 3**

A 1016 gram, 70 cm long porous silica preform was made by the OVD method using SiCl<sub>4</sub> as the feedstock. The soot preform was dehydrated in a furnace at 1000 C for 60 minutes in an atmosphere of 0.066 slpm Cl<sub>2</sub> and 20.64 slpm He. The atmosphere was changed to 16 slpm He and the furnace temperature ramped to 1225 C over 45 minutes. The atmosphere was changed to 4 slpm CF<sub>4</sub> and 12 slpm He and the soot preform was held at 1225 C for 180 minutes. The soot preform was then translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C under the same atmosphere in order to sinter it to a fully dense glassy body. A 5mm thick sample was

WO 02/069054

PCT/US01/44547

15

cut from the glass preform and polished. The average F concentration of the sample was determined by microprobe analysis to be 1.48 wt.% (14800 ppm wt.). The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be 0.0020 wt.% (20 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 73.5%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

**Example 4**

A 1000 gram, 50 cm long porous silica preform was made by the OVD method using octamethylcyclotetrasiloxane as the feedstock. The soot preform was placed in a furnace at 1000 C in an atmosphere of 40 slpm He. The furnace temperature was ramped to 1225 C over 45 minutes. The atmosphere was then changed to 0.8 slpm CF<sub>4</sub> and 39.2 slpm He and the soot preform was held at 1225 C for 120 minutes. The soot preform was then translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C under the same atmosphere in order to sinter it to a fully dense glassy body. A 5mm thick sample was cut from the glass preform and polished. The average F concentration of the sample was determined by microprobe analysis to be 0.96 wt.% (9600 ppm wt.). The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be <0.0010 (<10 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 76.8%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

**Example 5**

A 3129 gram, 50 cm long porous silica preform was made by the OVD method using SiCl<sub>4</sub> as the feedstock. The soot preform was dehydrated in a furnace at 1100 C for 120 minutes in an atmosphere of 0.4 slpm Cl<sub>2</sub> and 40 slpm He. The atmosphere was changed to 40 slpm He and the furnace temperature ramped to 1150 C over 20 minutes. The atmosphere was changed to 2 slpm O<sub>2</sub> and 20 slpm He and the temperature increased to 1200 C over an additional 20 minutes. The atmosphere was changed to 1.2 slpm SiF<sub>4</sub>, 18.8 slpm He, and 0.2 slpm O<sub>2</sub> and the soot preform was held at 1200 C for 180 minutes. The soot preform was then translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C under the same atmosphere in

WO 02/069054

PCT/US01/44547

16

order to sinter it to a fully dense glassy body. A 5mm thick sample was cut from the glass preform and polished. The average F concentration of the sample was determined by microprobe analysis to be 1.29 wt.% (12900 ppm wt.). The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be <0.0010 wt.% (<10 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 74.9%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

**Comparative Example 1.**

10 A sample of commercial Corning HPFS<sup>®</sup> brand UV excimer grade high-purity fused silica (Corning, Incorporated, Corning, NY, 14831) was obtained. The glass contained no fluorine, no chlorine, 800 ppm OH, and an H<sub>2</sub> content >1x10<sup>17</sup> molecules/cm<sup>3</sup>. A 5mm thick sample had no transmission at 157nm.

**Comparative Example 2.**

15 A 2788 gram, 70 cm long porous silica preform was made by the OVD method using SiCl<sub>4</sub> as the feedstock. The soot preform was dehydrated in a furnace at 1000 C for 50 minutes in an atmosphere of 0.066 slpm Cl<sub>2</sub> and 40.64 slpm He. The soot preform was then translated at a rate of 0.5 cm/min into the bottom zone of the furnace which was held at 1480 C under the same atmosphere in order to sinter it to a fully dense glassy body. A 5mm thick sample was cut from the glass preform and polished. The sample contained no fluorine. The average Cl concentration was determined by microprobe analysis to be 0.176 wt.% (1760 ppm wt.). The OH content was measured by FTIR method to be below detection limit (<1 ppm). A transmission of 21.2%/5mm at 157nm was measured using a vacuum UV spectrophotometer.

20 In a further example a SiO<sub>2</sub> soot preform was dehydrated (-OH removed) using a drying treatment atmosphere containing chlorine. Preferably the drying treatment atmosphere includes Helium in addition to the chlorine source molecules. Drying treatment atmospheres containing halides can be used to dehydrate the soot and remove -OH. Drying treatment atmospheres containing fluorine and/or bromine and/or other halides can be used, preferably with helium.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

17

The SiO<sub>2</sub> soot preform was fluorine doped using a doping treatment atmosphere of CF<sub>4</sub> and helium. Silicon fluoride can also be used as a fluorine source in doping the silica with fluorine. Preferably fluorine doping is done after dehydrating the soot.

The SiO<sub>2</sub> soot preform was consolidated in a sintering treatment atmosphere of the CF<sub>4</sub> and helium. Silicon fluoride (SiF<sub>4</sub>) can also be used as a fluorine source along with helium as the consolidating atmosphere.

A photomask substrate was formed from the resulting silicon oxyfluoride glass by cutting the glass, polishing the glass and exposing to 157 nm laser radiation.

The invention includes silicon oxyfluoride modified fused silica glasses with low OH contents and low levels of fluorine with measured transmissions of 73.8%/6.4mm and internal transmittances of 87.9%/cm at 157-nm. From extrapolated refractive index measurements of samples, we calculate a theoretical limit for the measured transmission (reflection losses only) of about 88% at 157-nm. The glass has shown to have high resistance to laser-induced color center formation. The thermal expansion and Young's Modulus of the glass are lower than that of commercially available Corning HPFS<sup>®</sup> brand fused silica glass, while thermal conductivity is similar. Silicon oxyfluoride glass photomask substrates of the invention have been shown to behave similarly to standard fused silica substrates in mask-making processes such as polishing and Cr film deposition.

Low OH silica and fluorine-doped, low OH silica samples were prepared by a two-step soot consolidation process. Soot preforms were made by a flame deposition method then dried, fluorine-doped, and sintered in a high temperature furnace. High OH fused silica samples were Corning HPFS<sup>®</sup> which were prepared by a one-step flame hydrolysis process. OH levels of the glasses described here were quantified by measuring the fundamental OH stretching vibration using infrared spectroscopy. Fluorine levels were measured by microprobe analysis.

The silicon oxyfluoride glass substrates used in the mask processing studies were cut and polished. Cleaning and Cr film deposition were performed in accordance with photomask industry practice.

Transmission data were recorded on an Acton model VTMS-502 Vacuum Transmittance Measurement System. The dispersive and detector components consisted of a focused deuterium light source, a single monochromator with adjustable entrance

WO 02/069054

PCT/US01/44547

18

and exit slits, and a detector interface that utilizes a photomultiplier tube. VUV transmittance measurements were made under vacuum.

For the 157-nm exposures, a TuiLaser ExciStar S200 F<sub>2</sub> laser was used. The energy through the aperture was monitored using a Molectron thermal detector.

5 Vacuum UV and UV measurements were made after exposure.

Refractive index measurements were made on prisms. Index measurements at visible wavelengths (643.8-nm, 589.3-nm, 546.1-nm, 480.0-nm, and 435.8-nm) were made on a Bausch and Lomb low range refractometer with sodium and Hg-Cd emission lamps. A refractive index standard, certified by the National Institute of Standards and

10 Technology (NIST), was measured along with the samples and used to correct the sample readings. Refractive index measurements at near IR wavelengths (777-nm, 1300-nm, and 1541-nm) were made on a Metricon Model 2010 Prism Coupler with laser diode sources. The accuracy of the visible and near IR measurements is estimated as  $\pm 0.0001$ .

15 Figure 1 compares the VUV transmission spectra of Corning HPFS<sup>®</sup> UV excimer grade fused silica, (Glass A), dry silica containing no fluorine (Glass B), and the inventive silicon oxyfluoride glass dry silica containing 0.94 wt.% fluorine (Glass C). Glass A contained about 860 ppm wt. OH, while the OH contents of Glasses B and C were below the detection limit of the measurement ( $<1$  ppm wt.). All of the samples  
20 were 5-mm thick and did not receive any special surface cleaning before the measurement. Glass A does not transmit at 157-nm. In Glass B the UV absorption edge is shifted to shorter wavelengths and the glass shows some transmission at 157-nm. In Glass C the UV absorption edge is shifted to even shorter wavelengths and the glass exhibits significant transmission at 157-nm, 79%/5mm.

25 The internal transmittance at 157-nm of Glass C was determined by plotting the measured optical density at 157-nm vs. thickness for three different pathlengths (Figure 2). The data were measured on optically polished samples with 5 angstrom RA surfaces. The slope of the line yields the absorption coefficient, which is a measure of the internal transmittance of the material. The "zero-thickness" intercept of the line is a  
30 measure of surface losses due to reflections, surface scattering, and surface contamination. The internal transmittance of the glass, calculated from the slope of the line, was found to be 87.9%/cm. The measured 157-nm transmission of Glass C, which

WO 02/069054

PCT/US01/44547

19

includes internal and surface losses, was 73.8%/6.4mm. From the intercept, it is calculated that 20% of the 26.2% measured losses are due to surface losses, which are highly dependent on sample surface preparation and cleaning, and, therefore, only 6.2% are due to internal loss mechanisms within the glass.

5 Internal loss mechanisms are scattering and absorption within the material. To separate the two mechanisms, we have made scattering measurements on the silicon oxyfluoride glass at wavelengths down to 193-nm. Measurements of scattered intensity were made on samples of silicon oxyfluoride glass and Corning HPFS® using a 193-nm laser, vertically polarized, at a 90° scattering angle. The ratio of the measured  
10 intensities was near unity. The scattering loss at 193-nm of Corning HPFS® had previously been determined to be 0.15%/cm. Using a  $\lambda^{-4}$  extrapolation to 157-nm provides an estimate of about 0.34%/cm scattering loss. This is a very small loss compared to the internal losses of 12.1%/cm measured in Glass C. Therefore, the primary loss mechanism in Glass C is most likely absorption.

15 Figure 3 compares the absorption spectra of Glass B and an inventive silicon oxyfluoride Glass D (0.2 wt.% F) before and after exposure to F<sub>2</sub> radiation. All of the spectra have been normalized to 100% transmission at 400-nm. Glass B was given an exposure of  $0.96 \times 10^6$  pulses at 4 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse. The VUV measurement showed a significant increase in absorption over the entire wavelength range, 155-220nm, and  
20 formation of the 215-nm band (E' centers). Glass D was given a much higher exposure of  $69 \times 10^6$  pulses at 4 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse, yet the glass exhibited a much smaller increase in absorption and the 215-nm band is not substantially detectable.

Figure 4 shows refractive index measurements on a silicon oxyfluoride Glass E (0.8 wt.%F) at eight wavelengths in the visible and near IR. The relationship between  
25 refractive index and wavelength is generally described by the three-term Sellmeier equation:

$$n(\lambda)^2 - 1 = \sum_{j=1}^3 \left( \frac{S_j \lambda_j^2}{\lambda^2 - \lambda_j^2} \right)$$

(1)

where  $n(\lambda)$  is the refractive index at wavelength  $\lambda$  (in  $\mu\text{m}$ ), and  $S_j$ ,  $\lambda_j$  are the fitting  
30 parameters. Fitting the experimentally determined index values to the Sellmeier

WO 02/069054

PCT/US01/44547

20

equation using a least squares fitting sequence, the parameters for Glass E were determined to be:  $S_1=0.69761$ ,  $\lambda_1=0.06630$ ,  $S_2=0.39778$ ,  $\lambda_2=0.11832$ ,  $S_3=0.88059$ , and  $\lambda_3=9.9118$ . Extrapolating Equation 1 to 157-nm, the refractive index for Glass E was calculated as 1.6733 at 157-nm.

5 It is known that the refractive index of silica is decreased by the addition of fluorine. To see the effect at 157-nm, we performed refractive index measurements through the visible and near IR and Sellmeier analyses as described above on dry silica glasses containing from 0 to 1.5 wt.% F. Figure 5 shows a plot of refractive index measurements at 435.8-nm as a function of fluorine content. Figure 6 shows the plot of  
10 calculated 157-nm index as a function of fluorine content. From linear regressions performed on the data in Figures 5 and 6, a change in index ( $100\Delta n/n$ ) of -0.30% per 1 wt.% F at 435.8-nm and -0.32% per 1 wt.% F at 157-nm was calculated.

We have further characterized the thermal and mechanical properties of dry fused silica over the same range of fluorine contents. As an example, Figure 7 shows  
15 the coefficient of thermal expansion (CTE) as a function of fluorine level. The data were taken on samples that had been annealed by heating for 1 hour at the annealing point (viscosity =  $10^{13.2}$  Poise) and cooling at a rate of 100 °C/hour to room temperature. From the linear fit to the data in Figure 7, it is found that fluorine produces a decrease in CTE of about 0.11 ppm/°C per 1 wt.% F.

20 Table 1 summarizes the results of our optical and physical property measurements. The table compares properties of Corning HPFS® (Glass A) and silicon oxyfluoride glass (Glass E) and shows the effect of changes in fluorine content on the properties of the glass. Changes in properties with F content were taken from the linear fits to measured property data similar to Figure 7.

25

**Table 1**

Comparison of optical and physical properties of standard UV excimer grade silica (Glass A) and modified fused silica (Glass E, 0.8 wt.%F). Optical properties are for 193 nm (Glass A) and 157 nm (Glass E). (nc=no change\_

30

| Property         | Glass A  | Glass E | Change in property (per 1 wt.% F addition) |
|------------------|----------|---------|--------------------------------------------|
| <b>Optical:</b>  |          |         |                                            |
| Refractive Index | 1.560841 | 1.6733  | -0.0053                                    |

WO 02/069054

PCT/US01/44547

21

|                                                     |       |       |        |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| <b>Thermal:</b>                                     |       |       |        |
| Coefficient of Thermal Expansion, 300°C-RT (ppm/°C) | 0.57  | 0.51  | -0.11  |
| Specific Heat, 298 K (J/mol-K)                      | 46    | 46    | nc     |
| Thermal Conductivity, 298 K (W/m-K)                 | 1.3   | 1.3   | nc     |
| <b>Mechanical:</b>                                  |       |       |        |
| Young's Modulus, MPa                                | 72700 | 69300 | -4511  |
| Shear Modulus, Mpa                                  | 31400 | 29600 | -2059  |
| Poisson's Ratio                                     | 0.16  | 0.17  | +0.005 |

Photomask polishing and coating deposition experiments were performed to reveal any gross differences between the processing of silicon oxyfluoride glass and standard high purity fused silica photomask substrates.

- 5 Polished substrates, 25mm x 25mm x 1.5mm thick, were prepared from the silicon oxyfluoride glass. For comparison, 25mm x 25mm x 6.35mm thick, substrates were also cut from a standard commercial silica photomask substrate. The substrates were cleaned in a sulfuric acid/peroxide solution and mask detergent, then spin-dried and baked at 120 °C. Cr films, 100nm thick, were deposited by sputtering.

- 10 Film adhesion measurements were made by indentation and scratch testing using a Nanoindenter II. Under the same test conditions, delamination of the Cr film could not be induced on either type of substrate. These results indicate good film adhesion.

- 15 Substrates of Corning HPFS® fused silica and of the silicon oxyfluoride glass were polished to 0.2nm rms surface roughness using chemical mechanical polishing.

The theoretical transmission limit of the silicon oxyfluoride glass, defined as losses due only to reflections, can be calculated from the refractive index of the material at 157-nm (n) using the formula:

$$\%T(\text{theor.}) = \frac{2n}{n^2 + 1} \times 100 \quad (2)$$

20

This equation for %T(theor.) is based on multiple internal reflections. From the linear fit to the experimental data in Figure 6, a 157-nm refractive index for Glass C

WO 02/069054

PCT/US01/44547

22

(0.94 wt.% F) of 1.6730 was calculated. Using this index in Equation 2, a theoretical transmission limit of about 88% at 157-nm is predicted. Since this limit is based on a refractive index calculated from an extrapolation of the Sellmeier equation, it should be considered an approximation based on the best available data.

- 5       The measured transmission of Glass C was 73.8% through 6.4mm. Improvements towards the theoretical limit of 88% could come from decreases in surface losses or internal losses. Surface losses are highly dependent on sample surface preparation and cleaning. The important material property, is the internal transmittance of the glass. The internal transmittance of silicon oxyfluoride Glass C was 87.9%/cm.
- 10      157-nm is very close to the UV absorption edge of the silicon oxyfluoride where residual impurities (including OH and Cl) and other defects in the glass structure have a large effect on the transmittance.

      The silica glass structure can be described as a network of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra bonded together at all four corners and randomly oriented with respect to one another.

- 15      Water is incorporated into the structure as  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  (where  $\equiv$  indicates bonding to the  $\text{SiO}_4$  network) such that the bond to the neighboring tetrahedron is broken at the OH group. OH produces absorption in the deep UV at  $<175\text{-nm}$ . Fluorine is similarly incorporated into the structure as  $\equiv\text{Si}-\text{F}$  with the connectivity of the network being broken at the F atom. Electronic transitions associated with the Si-F bond are expected
- 20      to be at higher energies (shorter wavelengths) than those from the Si-O network bonds.

      The fluorine-doped silica structure is particularly resistant to damage by  $\text{F}_2$  excimer laser irradiation. Here, we have shown that formation of E' color centers is highly suppressed in the fluorinated structure, even in silica containing a very low concentration of fluorine. It is possible that the fluorine reduces the number of precursor sites for color center formation such as weak or strained bonds and oxygen-deficient Si-Si defects.

- 25      Chlorine content has been found to drastically effect the 157 nm transmission of the silicon oxyfluoride glass. A plot of 157 nm absorption of 5 mm thick silicon oxyfluoride glass samples versus the chlorine concentrations of the samples shows as in
- 30      FIGURE 11; that the 157 nm transmission is improved by low levels of chlorine, preferably with the glass chlorine free.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

23

Our measurements show that silicon oxyfluoride glass has similar optical, thermal and mechanical properties as standard UV excimer grade silica. The addition of fluorine to the silica structure does produce measurable changes in most of these properties. Thermal expansion, Young's modulus, and shear modulus all decrease with fluorine content, while thermal conductivity and specific heat are largely unaffected. The smaller thermal expansion of silicon oxyfluoride glass may prove to be a benefit in 157 nm applications and can be utilized in other lithography and photomask applications such as reflective lithography systems, particularly very short wavelength systems. The refractive index of the glass is also decreased by fluorine. However, because of the index dispersion, the refractive index of silicon oxyfluoride glass is considerably higher at 157 nm than standard excimer grade fused silica at 193 nm. In comparison,  $\text{CaF}_2$  has a substantially higher thermal conductivity and lower 157 nm refractive index than silica both of which are beneficial to the photomask application, but its high thermal expansion coefficient and crystalline nature make fabrication and mask processing very difficult.

Silicon oxyfluoride with internal transmittances as high as 87.9%/cm have been prepared. Scattering measurements indicate that scattering losses at 157-nm are very low so that the primary loss mechanism in the glass is absorption. From refractive index measurements, the theoretical limit for measured transmission (reflection losses only) is predicted to be around 88% at 157nm. The optical, thermal and mechanical properties of silicon oxyfluoride glass are different from those of standard UV excimer grade fused silica, due to the addition of fluorine to the glass.

In a preferred embodiment the invention includes a below 193 nm VUV transmitting glass photomask substrate for photolithography at wavelengths of about 157 nm. The VUV transmitting glass substrate comprises high purity oxyfluoride glass with an OH content below 50 ppm by weight, hydrogen content below  $1 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^3$ , and a fluorine content in the range of 0.1 to 0.4 weight percent. Preferably the glass has a Cl content below 5 ppm, more preferably below 1 ppm, and most preferably with the glass being essentially free of chlorine. Preferably the glass has a molecular hydrogen content below  $3 \times 10^{16}$  molecules/ $\text{cm}^3$ , and more preferably has no detectable molecular hydrogen content. Preferably the glass has an OH content below 10 ppm by weight, more preferably below 1 ppm by weight, and most preferably

WO 02/069054

PCT/US01/44547

24

has no detectable OH content and is essentially OH free. Preferably the glass is comprised of Si, O, and F and is essentially free of OH, Cl and H<sub>2</sub>. Preferably the silicon oxyfluoride glass photomask substrate has an internal transmittance at 157 nm of at least 89%/cm, most preferably with the substrate having a measured transmittance of at least 79% through a thickness of the photomask substrate with the substrate being about 6 mm thick, such as 6.35 mm thick.

In a preferred embodiment the invention includes a process of making a VUV transmitting glass having high resistance to optical damage to excimer laser radiation in the 157 nm wavelength region. The process includes providing a plurality of SiO<sub>2</sub> particles and dehydrating the particles. The process includes fluorine doping and consolidating the particles to form a dry, non-porous monolithic body of transparent fused silicon oxyfluoride glass with a fluorine content less than 0.5 weight percent.

Preferably the particles are reacted with a fluorine-containing gas such that the amount of fluorine incorporated into the glass resulting from consolidation is in the range of 0.1 to 0.4 weight percent. Preferably the fluorine-containing gas is selected from the group consisting of CF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> and mixtures thereof. In a preferred embodiment the particles are doped with the fluorine-containing gas at a doping temperature in the range of 750 °C to 1050 °C, more preferably in the range of 800°C to 1000°C, and most preferably at about 800°C (±25°C). The preferred fluorine-containing gas for these preferred doping temperatures is SiF<sub>4</sub>. A preferred fluorine doping furnace treatment atmosphere for these temperatures is a mixture of SiF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and helium, most preferably with O<sub>2</sub> being present during the fluorine doping exposure. A preferred fluorine doping furnace treatment atmosphere is about 5% SiF (±2%, more preferably ±1%) with about 80% O<sub>2</sub> (±10%, more preferably ±5%) with the remainder being helium. After the fluorine doping exposure the doped particles are consolidated into siliconoxyfluoride glass in a consolidation furnace sintering zone with a sintering temperature in the range of 1400°C to 1550°C. Preferably the particles are sintered and consolidated in a consolidation furnace atmosphere of pure helium, such as by down feeding the soot particle blank from a furnace doping zone in to the sintering zone after the supply of fluorine-containing SiF<sub>4</sub> gas and O<sub>2</sub> is terminated.

The invention includes a F<sub>2</sub> laser-induced absorption resistant silicon oxyfluoride glass suitable for use in the 157 nm wavelength region, the glass having a

WO 02/069054

PCT/US01/44547

25

stable and high transmission at 157.6 nm with a fluorine content less than 0.5 weight % such that the glass has a transmission loss at 157.6 nm < 1% after exposure to a F<sub>2</sub> excimer laser for 60 million pulses at 0.1 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse. The silicon oxyfluoride glass preferably is essentially free of OH groups, has less than 5 x 10<sup>16</sup> molecules/cm<sup>3</sup> of molecular hydrogen, and a fluorine content in the range of about 0.1 to 0.4 weight %.

The invention includes a F<sub>2</sub> laser-induced absorption resistant lithography glass comprising a silicon oxyfluoride glass having an OH content less than 5 ppm, by weight, a Cl content less than 5 ppm by weight, and a fluorine content of 0.1 to 0.4 weight % with a 157 nm internal transmission of at least 80%/cm, more preferably 85%/cm. Preferably the glass has a H<sub>2</sub> content less than 1 x 10<sup>17</sup> molecules/cm<sup>3</sup>. The silicon oxyfluoride glass is resistant to laser-induced absorption and has a 157 nm transmission loss < 1% after exposure to a 157 nm laser for 60 million pulses at 0.1 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse. The silicon oxyfluoride glass has a resistance to 157.6 nm induced absorption, with the fluorine content inhibiting 165 nm absorption oxygen-deficient centers. Preferably the glass has a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse of 157 nm laser, and most preferably the 165 nm absorption is less than 0.2 (absorption units/5mm). Preferably the Cl content is less than 1 ppm and the OH content is less than 1 ppm, preferably with the glass consisting essentially of Si, O and F. In an embodiment the glass is a VUV transmitting photomask. In an embodiment the glass is a VUV phase shifting photomask. Preferably the glass photomasks have a resistance to laser induced oxygen-deficient centers, preferably with the glass essentially free of metal to metal Si-Si bonds and free of a 165 nm absorbing center and has an internal transmission at 165 nm of at least 85%/cm.

The invention includes a VUV pattern printing method. The pattern printing method includes providing a below 164 nm radiation source for producing VUV photons, providing a silicon oxyfluoride glass having less than 5 ppm by weight OH, less than 5 ppm by weight Cl, a less than 0.5 weight percent fluorine content, and a 157 nm and 165 nm measured transmission of at least 75%/5mm. The method includes transmitting the VUV photons through the silicon oxyfluoride glass, forming a pattern with the VUV photons, and projecting the pattern onto a VUV radiation sensitive printing medium to form a printed pattern. Embodiments of pattern printing methods

WO 02/069054

PCT/US01/44547

26

of the invention are shown in FIG 8-9. In a preferred embodiment the VUV lithography pattern printing method which includes providing a VUV lithography photon radiation source, providing a silicon oxyfluoride lithography glass with less than 1 ppm OH, transmitting the VUV lithography photons through the silicon oxyfluoride lithography glass, forming a lithography pattern with the VUV photons, and projecting the lithography pattern onto a VUV radiation sensitive lithography printing medium to form a printed lithography pattern.

The VUV pattern printing method preferably includes lowering the VUV cut off wavelength of the silicon oxyfluoride glass by providing an SiO<sub>2</sub> glass forming precursor and doping with an F content to provide a silicon oxyfluoride glass with a 50% transmission VUV cut off wavelength below 160 nm and a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5 mm) after exposure to a 157 nm laser for 4.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.

The invention provides superior transmission in the VUV with the silicon oxyfluoride glasses having high purity and being dry (< 1 ppm OH). The inventive glasses have provided 157 nm transmissions such as 79.8%/6.35 mm (and 90%/cm internal T). The silicon oxyfluoride glass is preferably utilized as components for 157nm lithography, particularly photomask substrates, pellicles, thin lenses and windows. For these lithography applications, it is not only important that the glass exhibits a high initial transmission, but the transmission must not decrease under exposure to the F<sub>2</sub> excimer laser. The glass provides a <1% transmission loss at 157.6nm after exposure to the F<sub>2</sub> excimer laser for 60 million pulses at 0.1mJ/cm<sup>2</sup>-pulse. Our preferred silicon oxyfluoride glass compositions exhibit improved resistance to F<sub>2</sub> laser-induced absorption.

We have discovered that although the addition of fluorine to a dry silica glass improves its transmission in the vacuum ultraviolet, particularly near the UV edge (e.g., at 157nm), high concentrations of fluorine in the glass are detrimental to its laser damage resistance. Specifically, we have found that under F<sub>2</sub> excimer laser exposure, the induced absorption in the glass is proportional to the fluorine content of the glass. As the fluorine content increases, the 157.6nm induced absorption increases. Figure 12 is a plot of 157.6nm induced absorption vs. exposure time for three silicon fluoride glasses with different fluorine contents. Clearly the magnitude of the induced absorption increases with fluorine content. In order to understand

WO 02/069054

PCT/US01/44547

27

what defect centers are contributing to the induced absorption, we measured the absorption spectra of the glasses before and after exposure (see Figure 13). The plots in Figure 13 are for the glasses with the highest and lowest fluorine levels in Fig. 12 and for a dry silica glass containing no fluorine. Three defect centers were identified in the exposed glasses: non-bridging oxygen hole centers (260nm) (NBOHC), E' centers (215nm), and oxygen-deficient centers (165nm) (ODC). Notice in particular that the concentration of oxygen-deficient centers formed under the F<sub>2</sub> laser exposure is dependent on the fluorine concentration. Note that the low fluorine silicon oxyfluoride glass of Figure 13b (0.12 wt.% F) has good laser durability and is resistant to F<sub>2</sub> laser induced absorption and free of laser induced oxygen-deficient centers at 165 nm as compared to Figure 13a. We have seen a similar effect under ArF (193nm) excimer laser exposure, although the dependence on fluorine concentration does not appear to be nearly as strong as under the F<sub>2</sub> excimer laser (see Figure 14). Finally, we exposed a high fluorine silica (1.7 wt.% F) and a low fluorine silica (0.12 wt.% F) to the F<sub>2</sub> laser under a low fluence condition to simulate the use condition for a 157nm photomask substrate. Figure 15 shows a plot of 157.6nm transmission vs. exposure time at 0.2 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse. The low fluorine glass retained its high initial transmission (73.5%/6.35mm) over 41.5 million pulses whereas the high fluorine glass showed significant loss of transmission after just 10 million pulses.

The 1.7 wt. % F glass of Figures 12, 13a, 14a, and 15 was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using SiCl<sub>4</sub> as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 60 minutes at 1100°C under a Cl<sub>2</sub>/He atmosphere (.066 slpm Cl<sub>2</sub>, 20.64 slpm He). The temperature was ramped to 1225°C over 45mins, and the soot preform was exposed to a CF<sub>4</sub>/He atmosphere (4 slpm CF<sub>4</sub>, 12 slpm He) for 180 minutes. The preform was driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under the same gas flows to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 1.7 wt.% F and the chlorine concentration was 14ppm wt.

A 1.2 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using SiCl<sub>4</sub> as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 180 minutes at 1000°C under a Cl<sub>2</sub>/He atmosphere (0.066 slpm Cl<sub>2</sub>, 20.64 slpm He). The temperature was ramped to 1225°C over 45mins, and the soot preform was exposed to a CF<sub>4</sub>/He atmosphere (1.6 slpm CF<sub>4</sub>, 18.4 slpm He) for 120 minutes.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

28

The preform was driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under the same gas flows to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 1.2 wt.% F.

5 The 0.94 wt. % F glass of Figure 12 was made from a silica soot preform. The silica soot preform, 1532g, was prepared using SiCl<sub>4</sub> as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 60 minutes at 1100°C under a Cl<sub>2</sub>/He atmosphere (0.066 slpm Cl<sub>2</sub>, 40.64 slpm He). The temperature was ramped to 1225°C over 45mins, and the soot preform was exposed to a CF<sub>4</sub>/He atmosphere (0.8 slpm CF<sub>4</sub>, 39.2 slpm He) for 150 minutes. The preform was driven into the high temperature (max

10 T=1480°C) part of the furnace under the same gas flows to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.94 wt.% F.

The 12 wt. % F glass of Figure 12, 13b, 14b, and 15 was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using OMCTS as the source

15 compound. The soot blank was held in a furnace for 120 minutes at 1000°C under a CF<sub>4</sub>/He atmosphere (0.4 slpm CF<sub>4</sub>, 40 slpm He). The preform was then driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.12 wt.% F.

20 The dry No Fluorine glass of Figure 13c and 14c was made from a silica soot preform. The silica soot preform was made using OMCTS as the source compound. The soot preform was dried at 1100-1150°C and sintered to a fully dense glass under a Cl<sub>2</sub>/He atmosphere. Microprobe analysis showed the glass to contain no fluorine and 1290 ppmwt of chlorine.

25 A .53 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, 892g, was prepared using OMCTS as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 240 minutes at 1000°C under a SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He atmosphere (1 slpm SiF<sub>4</sub>, 16slpm O<sub>2</sub>, 3 slpm He). The preform was then driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a

30 fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.53 wt.% F and the chlorine concentration was 19ppm wt.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

29

- A .31 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using OMCTS as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 240 minutes at 800°C under a SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He atmosphere (1 slpm SiF<sub>4</sub>, 16slpm O<sub>2</sub>, 3 slpm He). The preform was then driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.31 wt.% F.
- A .26 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using OMCTS as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 240 minutes at 800°C under a SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He atmosphere (0.6 slpm SiF<sub>4</sub>, 16slpm O<sub>2</sub>, 3.4 slpm He). The preform was then driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.26 wt.% F and the chlorine concentration was 15ppm wt.
- A .17 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using SiCl<sub>4</sub> as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 60 minutes at 1000°C under a Cl<sub>2</sub>/He atmosphere (0.066 slpm Cl<sub>2</sub>, 40.64 slpm He). The temperature was ramped to 1100°C over 20mins, and the soot preform was exposed to a CF<sub>4</sub>/He atmosphere (0.4 slpm CF<sub>4</sub>, 40 slpm He) for 120 minutes. The preform was driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.17 wt.%.
- A .05 wt. % F glass was made from a silica soot preform. The silica soot preform, was prepared using OMCTS as the source compound. The soot blank was held in a furnace for 120 minutes at 800°C under a SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He atmosphere (1 slpm SiF<sub>4</sub>, 4 slpm O<sub>2</sub>, 15 slpm He). The SiF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> were turned off and the preform was held at 800°C under a pure He atmosphere for 120 minutes. The preform was then driven into the high temperature (max T=1480°C) part of the furnace under a pure He flow to produce a fully dense, F-SiO<sub>2</sub> glass. The fluorine concentration in the glass determined by microprobe analysis was 0.05 wt.% F.
- Preferably our silicon oxyfluoride glass has a fluoride content less than 0.5 wt. % F. Our < 0.5 wt. % F dry silicon oxyfluoride glass exhibits good laser durability and

WO 02/069054

PCT/US01/44547

30

suitability for applications involving exposure to F<sub>2</sub> excimer laser radiation. Our preferred composition range for attaining both high initial transmission and low induced absorption is 0.1-0.4 wt.% F.

5 The invention includes a VUV transmitting silicon oxyfluoride glass having an OH content less than 5 ppm by weight, a fluorine content of at least 0.1 weight %. Preferably the glass consists essentially of Si, O and F with the glass having an internal transmission in the wavelength range of 157 nm to 175 nm of at least 85%/cm. Preferably the glass has a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5 mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.

10 It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made to the present invention without departing from the spirit and scope of the invention. Thus, it is intended that the present invention cover the modifications and variations of this invention provided they come within the scope of the appended claims and their equivalents.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

31

CLAIMS:

1. A below 193 nm VUV transmitting glass photomask substrate for photolithography  
at wavelengths of about 157 nm comprising high purity silicon oxyfluoride glass  
with an OH content below 50 ppm by weight, hydrogen content below  $1 \times 10^{17}$   
molecules/cm<sup>3</sup>, and fluorine content in the range of 0.1 to 0.4 weight percent.
2. A VUV photomask substrate according to claim 1 wherein the glass has a Cl  
content below 5 ppm.
3. A VUV photomask substrate according to claim 1 wherein the molecular  
hydrogen content is below  $3 \times 10^{16}$  molecules/cm<sup>3</sup>.
4. A VUV photomask substrate according to claim 1 wherein the fused silica is  
characterized by having no detectable molecular hydrogen content.
5. A VUV photomask substrate according to claim 1 wherein the OH content is  
below 10 ppm by weight.
6. A VUV photomask substrate according to claim 1 wherein the OH content  
below 1 ppm by weight.
7. A VUV photomask substrate according to claim 1 further characterized by  
having internal transmittance of at least 89 %/cm at 157 nm wavelength region.
8. A VUV photomask substrate according to claim 7 wherein the measured  
transmittance is at least 79 % through a thickness of the photomask substrate.
9. A VUV photomask substrate according to claim 8, wherein the thickness is  
about 6 mm.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

32

10. A VUV photomask substrate according to claim 1, further characterized by being essentially free of chlorine.
11. A VUV photomask substrate according to claim 1, said silicon oxyfluoride glass  
5 comprised of Si, O and F and is essentially free of OH, Cl and H<sub>2</sub>.
12. A VUV photomask substrate according to claim 1, wherein said glass has a low H<sub>2</sub> content such that less than 10<sup>18</sup> H<sub>2</sub> molecules/m<sup>2</sup> are released when heated under a vacuum to about 1000°C.
- 10 13. A VUV photomask substrate according to claim 1, wherein said photomask substrate is free of an absorption peak at 4,100 cm<sup>-1</sup>.
14. A process of making a VUV transmitting glass having high resistance to optical  
15 damage to excimer laser radiation in the 157 nm wavelength region, said process comprising the steps of:  
    providing particles of SiO<sub>2</sub>;  
    dehydrating the particles;  
    fluorine doping and consolidating the particles to form a dry, non-porous  
20 monolithic body of transparent fused silicon oxyfluoride glass with a fluorine content less than 0.5 weight percent.
15. A process according to claim 14, wherein the particles are reacted with a  
fluorine-containing gas such that the amount of fluorine incorporated into the glass  
25 resulting from consolidation is in the range of 0.1 to 0.4 weight percent.
16. A process according to claim 15 wherein the fluorine-containing gas is selected from the group consisting of CF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, F<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> and mixtures thereof.
- 30 17. A silicon oxyfluoride glass suitable for use in the 157 nm wavelength region, said glass having essentially no OH groups, 0.1 to 0.4 weight % fluorine, and less than 5x10<sup>16</sup> molecules/cm<sup>3</sup> of molecular hydrogen.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

33

18. A lithography glass comprising a silicon oxyfluoride glass, said silicon oxyfluoride glass having an OH content less than 5 ppm by weight, a Cl content less than 5 ppm by weight, a H<sub>2</sub> content less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, and a fluorine content of 0.1 to 0.4 weight %, said glass having a 157 nm internal transmission of at least 85%/cm.
19. A lithography glass as claimed in claim 18, wherein said glass has a 157 nm transmission loss < 1% after exposure to a 157 nm laser for 60 million pulses at 0.1 mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.
20. A lithography glass as claimed in claim 18, wherein said glass has a resistance to 157.6 nm induced absorption.
21. A lithography glass as claimed in claim 18, wherein said fluorine content inhibits 165 nm absorption oxygen-deficient centers.
22. A lithography glass as claimed in claim 18, wherein said glass has a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup> pulse.
23. A lithography glass as claimed in claim 22, said 165 nm absorption less than 0.3 (absorption units/5mm) after a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup> pulse.
24. A glass as claimed in claim 23 wherein said 165 nm absorption is less than 0.2 (absorption units/5 mm).
25. A glass as claimed in claim 18 wherein said Cl content is less than 1 ppm and said OH content is less than 1 ppm.
26. A glass as claimed in claim 18 wherein said glass consists essentially of Si, O, and F.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

34

27. A VUV transmitting photomask comprised of the glass as claimed in claim 18.
28. A VUV phase shifting photomask comprised of the glass as claimed in claim 18.
- 5 29. A photomask of the glass as claimed in claim 18, said photomask having a resistance to laser induced oxygen deficient centers.
30. A glass as claimed in claim 18 wherein said glass is essentially free of metal to  
10 metal Si-Si bonds.
31. A photomask as claimed in claim 30 wherein said glass is free of a 165 nm absorbing center and has an internal transmission at 165 nm of at least 85%/cm.
- 15 32. A VUV pattern printing method, said method comprising:  
providing a below 164 nm radiation source for producing VUV photons,  
providing a silicon oxyfluoride glass having less than 5 ppm by weight OH, less than 5 ppm by weight Cl and a < 0.5 weight percent fluorine content, and 157 nm and 165 nm measured transmission of at least 75%/5mm,  
20 transmitting said VUV photons through said silicon oxyfluoride glass,  
forming a pattern with said VUV photons,  
and projecting said pattern onto a VUV radiation sensitive printing medium to form a printed lithography pattern.
- 25 33. A method as claimed in claim 32 wherein providing a silicon oxyfluoride glass comprises lowering the VUV cut off wavelength of the glass by providing an SiO<sub>2</sub> glass forming precursor, and doping with a F content to provide a silicon oxyfluoride glass with a 50% transmission VUV cut off wavelength below 160 nm and a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5mm) after exposure to a 157 nm laser for  
30 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

35

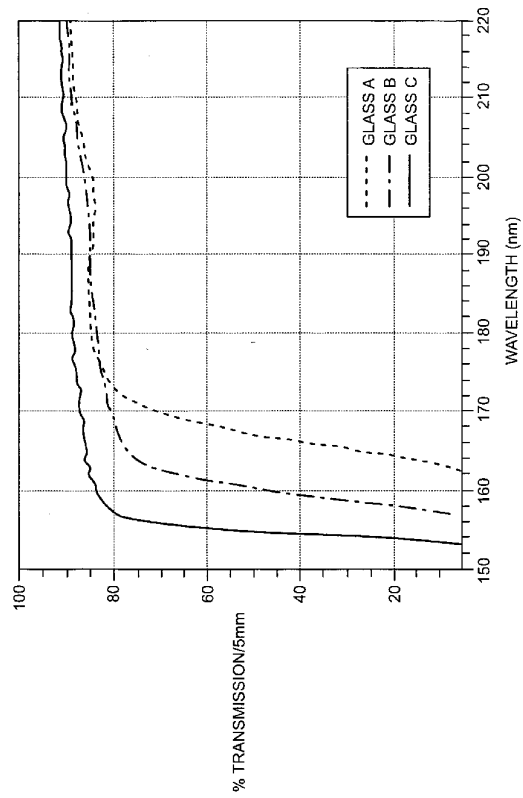
34. A method as claimed in claim 32 wherein said silicon oxyfluoride glass consists essentially of Si, O, and F and is essentially free of Si-Si bonds.
35. A VUV transmitting silicon oxyfluoride glass having an OH content less than 1 ppm by weight, a Cl content less than 1 ppm by weight, a H<sub>2</sub> content less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, a fluorine content of 0.1 to 0.4 weight %, said glass having a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.
- 10 36. A VUV transmitting silicon oxyfluoride glass having an OH content less than 5 ppm by weight, a Cl content less than 5 ppm by weight, a H<sub>2</sub> content less than  $1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>, a fluorine content of at least 0.1 weight %, said glass consisting essentially of Si, O and F and having a 165 nm absorption less than 0.4 (absorption units/5mm) after exposure to a 157 nm laser for 41.5 million pulses at 2mJ/cm<sup>2</sup>-pulse.

WO 02/069054

PCT/US01/44547

1/19

FIG. 1 VUV SPECTRA OF STANDARD UV EXCIMER GRADE SILICA (GLASS A),  
DRY FUSED SILICA (GLASS B) AND DRY FUSED SILICA CONTAINING 0.8 wt.% F (GLASS C).

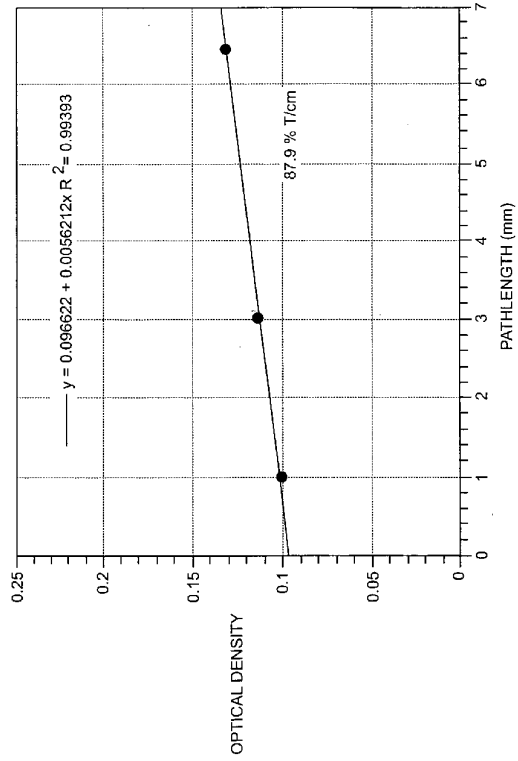


WO 02/069054

PCT/US01/44547

2/19

FIG. 2 OPTICAL DENSITY AS A FUNCTION OF SAMPLE THICKNESS FOR GLASS C.

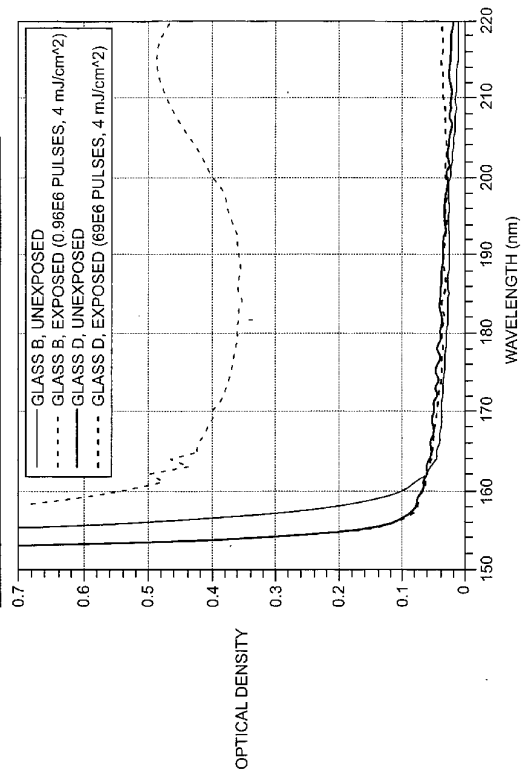


WO 02/069054

PCT/US01/44547

3/19

FIG. 3  
ABSORPTION SPECTRA TAKEN BEFORE AND AFTER EXPOSURE TO F<sub>2</sub> LASER  
RADIATION COMPARING DRY SILICA WITHOUT F (GLASS B) AND A 0.2 wt.% F-DOPED,  
DRY SILICA (GLASS D). DATA IS FOR 1.1 mm THICK SAMPLES.



WO 02/069054

PCT/US01/44547

4/19

**FIG. 4** REFRACTIVE INDEX AS A FUNCTION OF WAVELENGTH FOR GLASS E (0.8 wt % F)  
SHOWING 3-TERM SELLMIEIER FIT AND EXTRAPOLATION TO 157-nm.

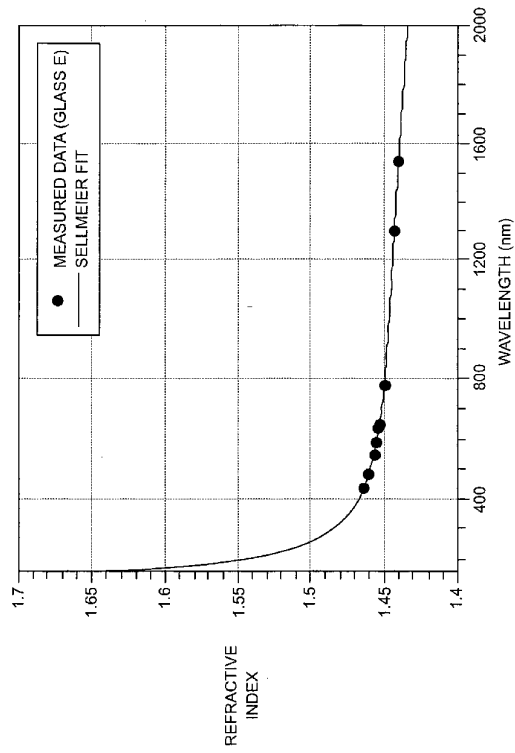


FIG. 5 435.8-nm REFRACTIVE INDEX (MEASURED) AS A FUNCTION OF FLUORINE CONTENT.

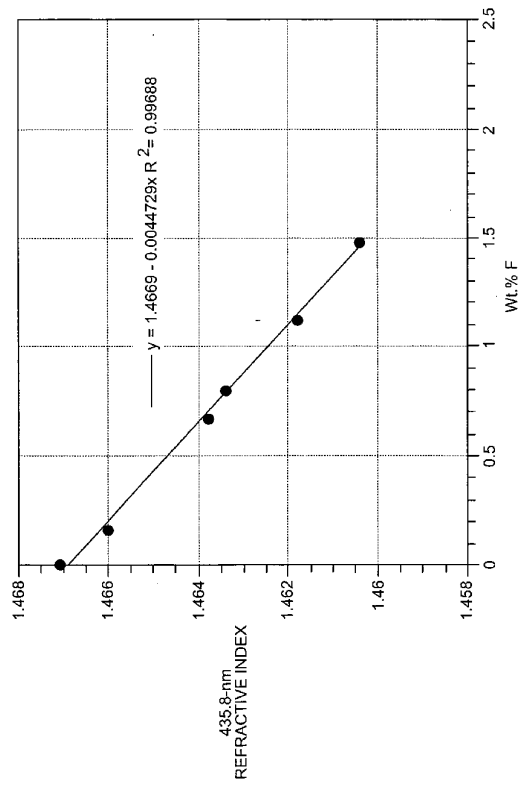
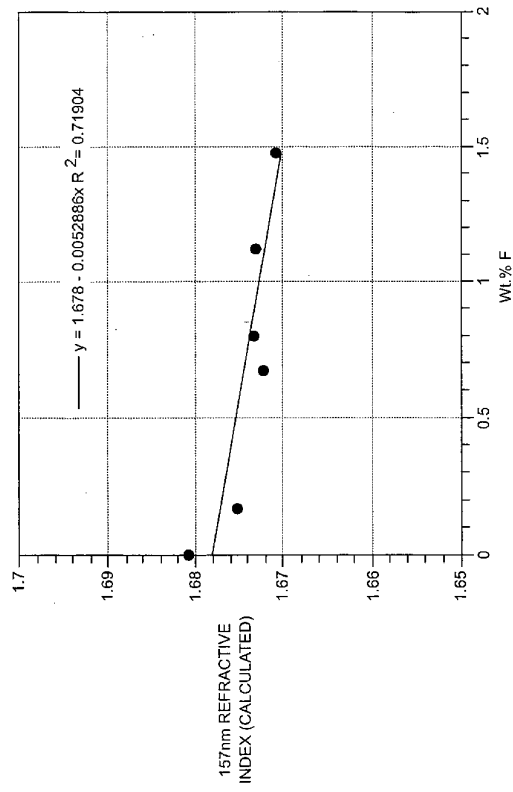


FIG. 6  
157-nm REFRACTIVE INDEX (CALCULATED FROM SELLMIEER FIT)  
AS A FUNCTION OF FLUORINE CONTENT.



WO 02/069054

PCT/US01/44547

7/19

FIG. 7 COEFFICIENT OF THERMAL EXPANSION AS A FUNCTION OF FLUORINE LEVEL.

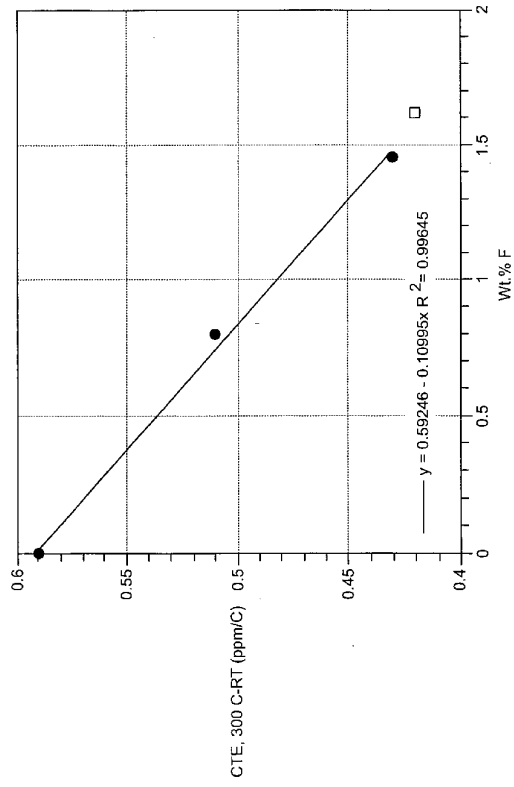


FIG. 8

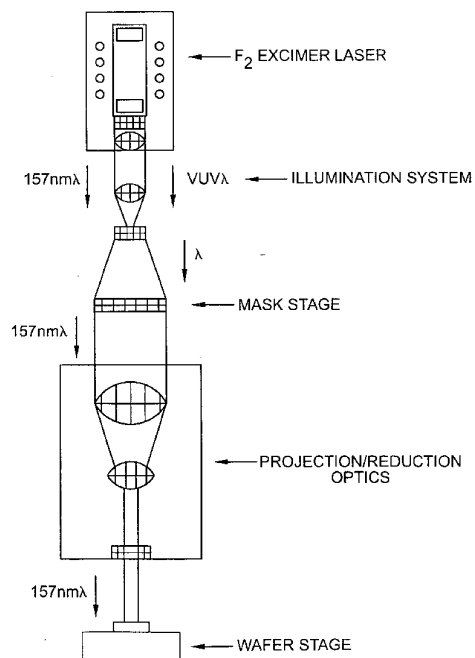
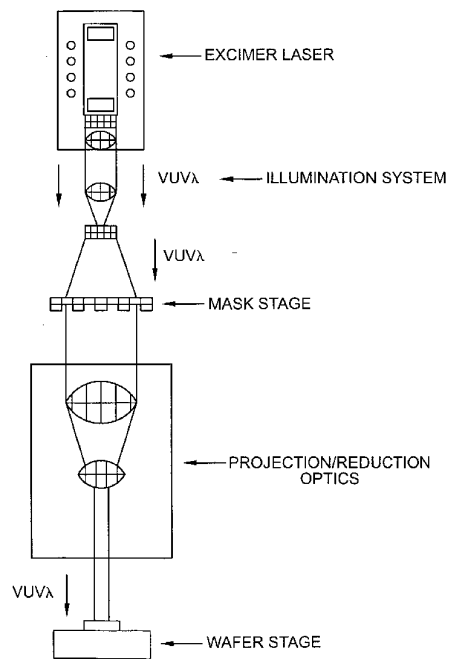


FIG. 9

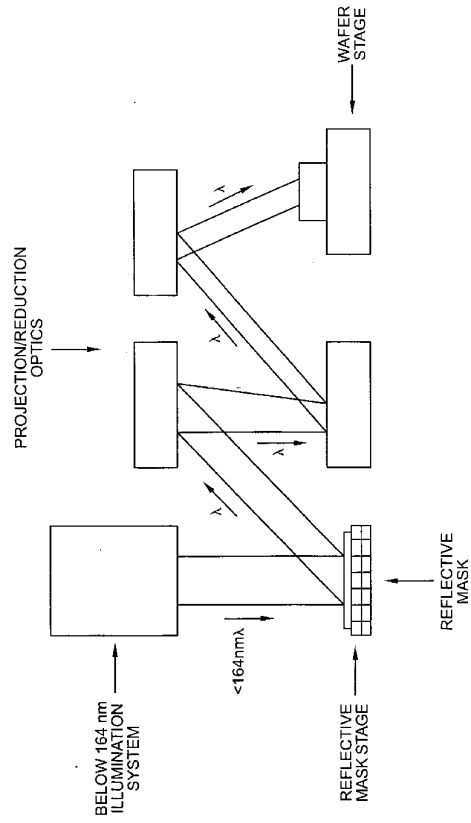


WO 02/069054

PCT/US01/44547

10/19

FIG. 10

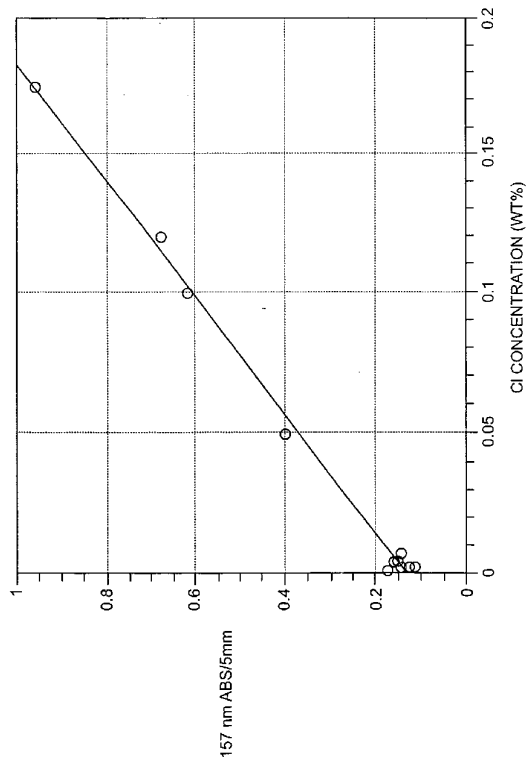


WO 02/069054

PCT/US01/44547

11/19

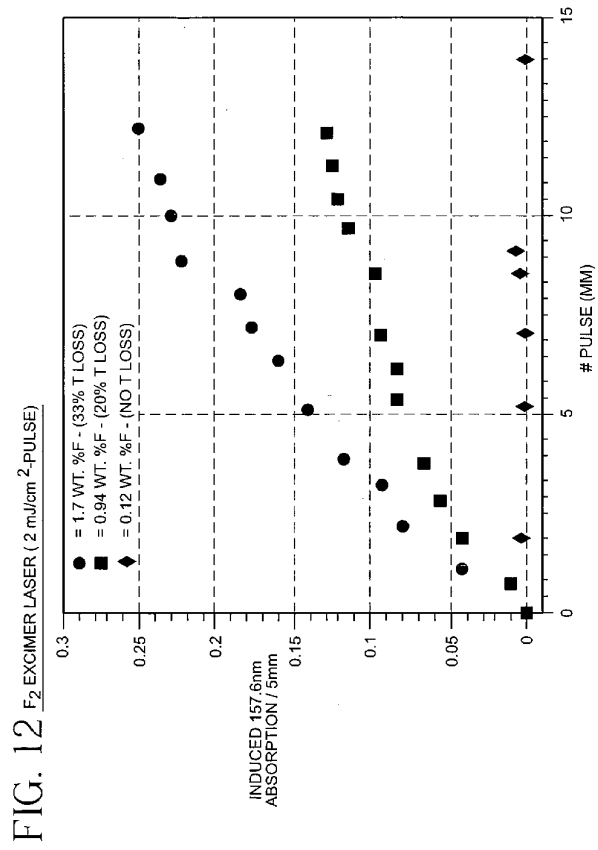
FIG. 11



WO 02/069054

PCT/US01/44547

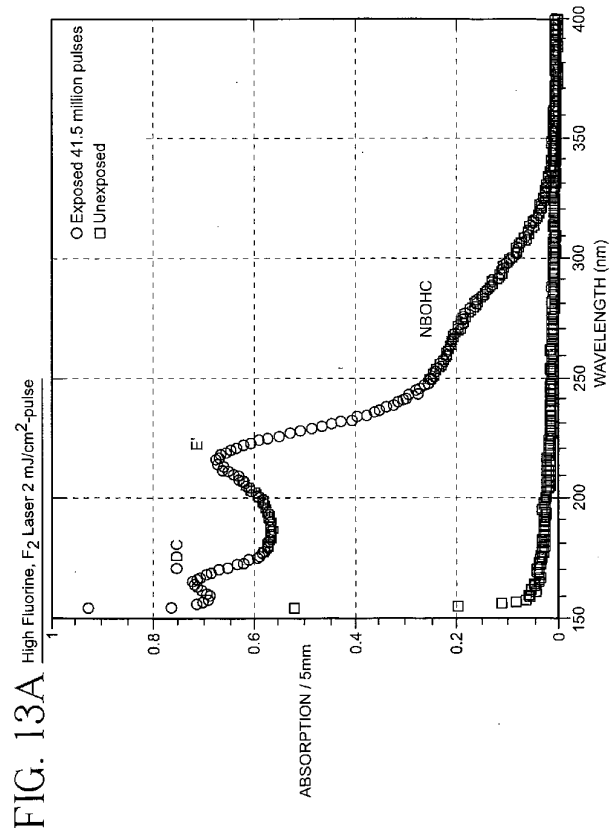
12/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

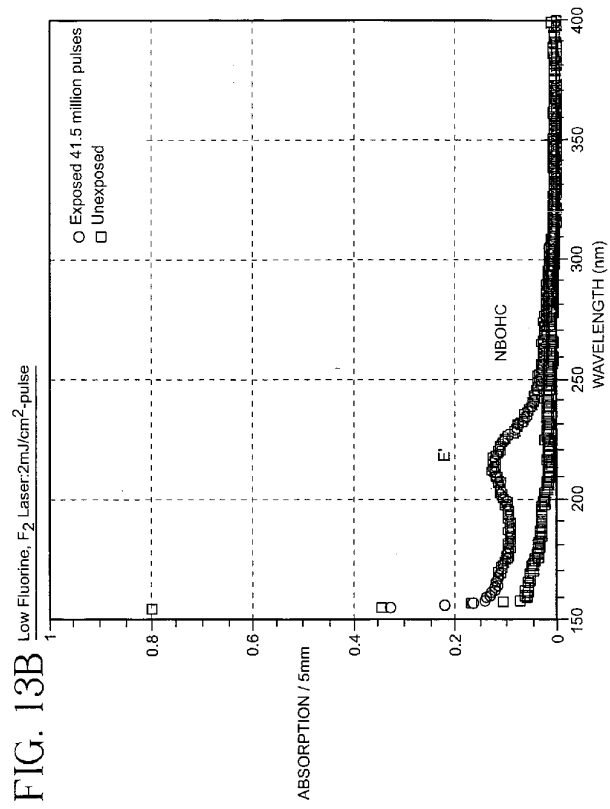
13/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

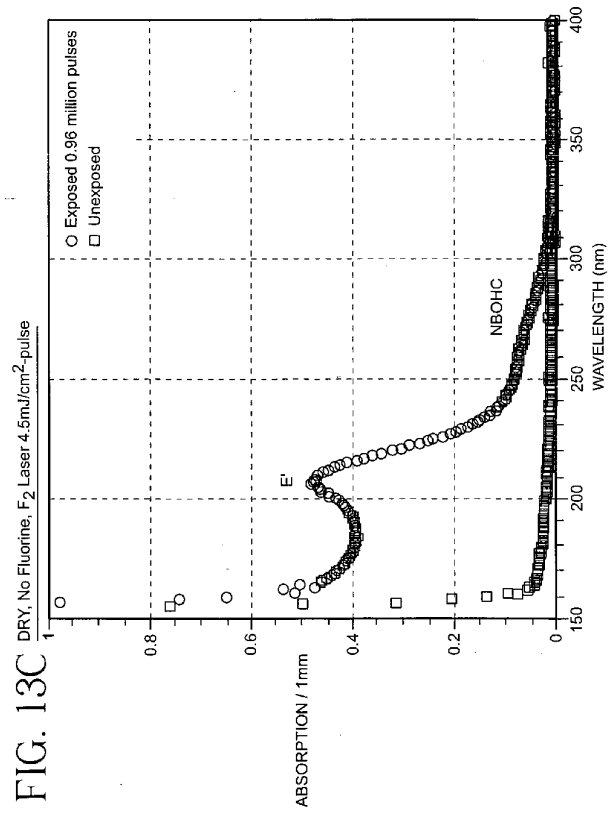
14/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

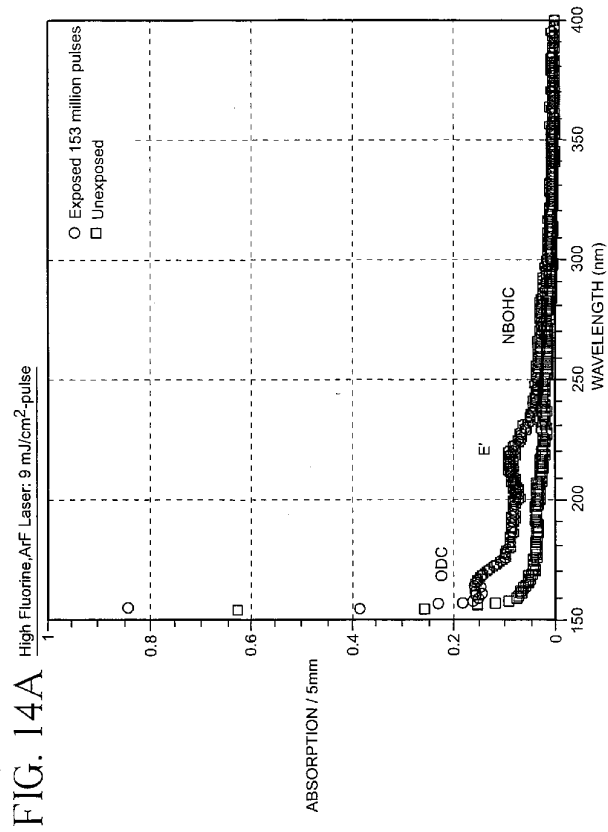
15/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

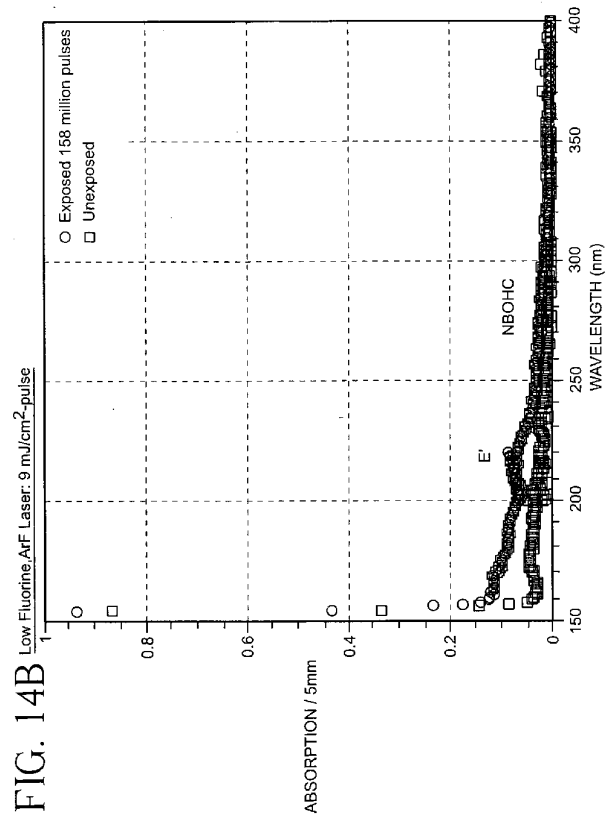
16/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

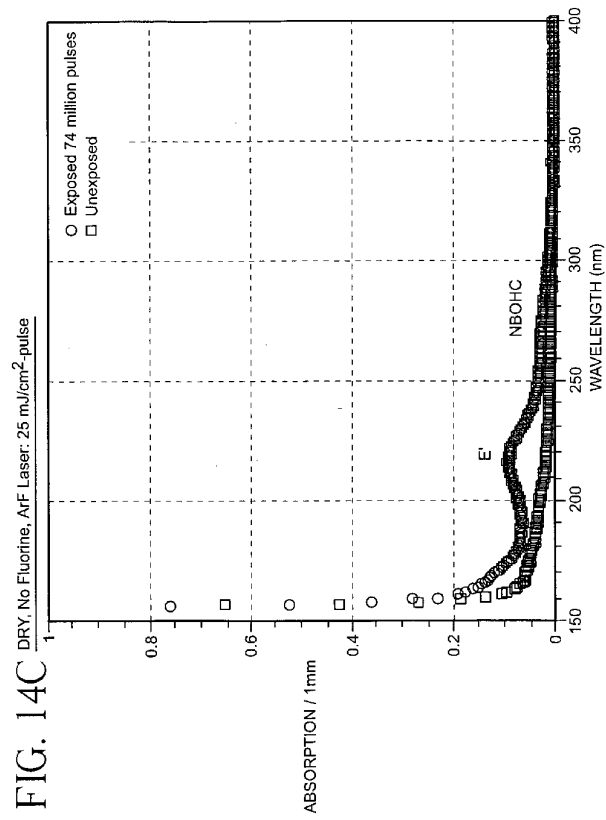
17/19



WO 02/069054

PCT/US01/44547

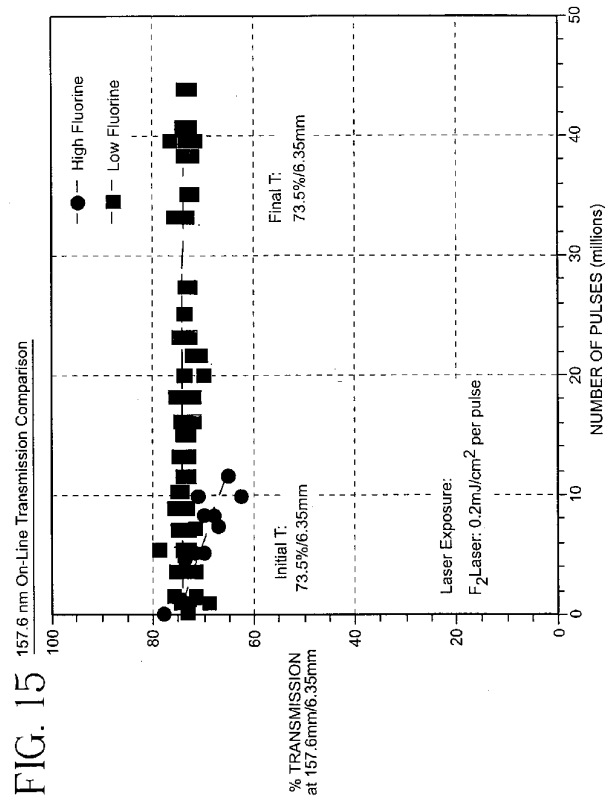
18/19



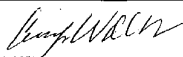
WO 02/069054

PCT/US01/44547

19/19



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                  | International application No.<br>PCT/US01/44547                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--|--|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(7) : G03F 9/00; G21K 5/00; C03C 15/00<br>US CL : 450/5; 501/57; 65/50.1<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 450/5; 522; 528; 601/58; 54; 57; 65/50.1; 559/555<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EAST                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                               | Relevant to claim No.                                                                                                                                     |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 5,935,733 A (SCOTT et al.) 10 August 1999, cols. 13-14.                                                                                                                                                                                       | 1-13                                                                                                                                                      |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 5,707,908 A (KOMINE et al.) 13 January 1998, cols. 15-18.                                                                                                                                                                                     | 14-36                                                                                                                                                     |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 5,837,024 A (FABIAN) 17 NOVEMBER 1998, COLS. 4-6.                                                                                                                                                                                             | 14-36                                                                                                                                                     |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"B" earlier document published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"A" document member of the same patent family</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           | * Special categories of cited documents: |  |  | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |  | "B" earlier document published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |  | "I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |  | "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "A" document member of the same patent family |  | "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  |  |
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | "X" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| "B" earlier document published on or after the international filing date                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| "I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | "A" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                           |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>12 MARCH 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br><b>12 APR 2002</b>                                                                                  |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20231<br>Facsimile No. (703) 305-5280                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  | Authorized officer<br>STEPHEN ROSASCO <br>Telephone No. (703) 308-0651 |                                          |  |  |                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                          |                                                                                                                                                                              |  |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                              |                                               |  |                                                                                                        |  |  |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード (参考)  
H O 1 L 21/027 H O 1 L 21/30 5 1 5 D

(72)発明者 スミス, チャーリーン エム  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ワトーガ アヴェニュー 2 2 2

F ターム(参考) 2H095 BA07 BC27

4G014 AH21

4G062 AA01 BB01 BB02 DA08 DB01 DC01 DD01 DE01 DF01 EA01

EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01

FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01

GB01 GC01 GD01 GE02 GE03 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09

HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10

KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 MM23 MM27 NN01 NN16

5F046 CB17