



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 18 736 T2** 2007.11.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 456 142 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 18 736.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/37718**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 794 007.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/057637**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 3/06** (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

34971 **21.12.2001** **US**

158688 **29.05.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

Corning Inc., Corning, N.Y., US

(74) Vertreter:

PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner GbR,
80801 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

SEMPOLINSKI, Daniel R., Painted Post, NY 14870,
US

(54) Bezeichnung: **SCHMELZQUARZGLAS ENTHALTENDES ALUMINIUM**

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

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft Kieselglas oder Quarzglas und optische Elemente, die aus Kieselglas oder Quarzglas hergestellt sind. Insbesondere betrifft die Erfindung Quarzglas und optische Elemente, die aus Quarzglas hergestellt sind, das erhöhte Niveaus an Aluminium enthält.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Wie es kommerziell praktiziert wird, werden optische Elemente aus Quarzglas, wie z. B. Linsen, Prismen, Filter, Photomasken, Reflektoren, Etalonplatten und Fenster, typischerweise aus Massenteilen aus Quarzglas hergestellt, die in großen Produktionsöfen hergestellt werden. Massenteile aus Quarzglas, die in großen Produktionsöfen hergestellt werden, sind im Stand der Technik als Boules oder Barren bekannt. Rohlinge werden aus Boules oder Barren geschnitten und die endbearbeiteten optischen Elemente werden aus Glasrohlingen hergestellt unter Verwendung von Herstellungsschritten, die Schneiden, Polieren und/oder Beschichten von Teilen aus Glas aus einem Rohling einschließen können, jedoch nicht darauf beschränkt sind. Diese optischen Elemente werden in verschiedenen Geräten verwendet, die in Umgebungen angewandt werden, in denen sie Hochenergie-Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von ungefähr 360 nm oder weniger, z. B. einem Excimerlaserstrahl oder irgendeinem anderen Hochenergie-Ultraviolettstrahl, ausgesetzt sind. Die optischen Elemente werden in einer Vielzahl von Instrumenten eingebaut, einschließlich lithographischer Laserbelichtungs-ausrüstung zum Herstellen hoch integrierter Schaltkreise, Laserherstellungsausrüstung, medizinischer Ausrüstung, Kernfusionsausrüstung oder irgendeinem anderen Gerät, das einen hochenergetischen Ultraviolettstrahl verwendet.

[0003] Im Überblick werden Boules durch Umsetzen von Silicium enthaltenden Gasmolekülen in einer Flamme, um Siliciumrußpartikel zu erzeugen, hergestellt. Die Rußpartikel werden auf einer heißen Oberfläche eines rotierenden oder oszillierenden Körpers abgeschieden, wo sie sich zu dem glasartigen festen Zustand verfestigen. Im Stand der Technik sind die Glasherstellungsverfahren dieser Art als Gasphasenhydrolyse/Oxidationsverfahren oder einfach als Flammabscheideverfahren bekannt. Der Begriff "Boule" wird hierin mit dem Verständnis verwendet, dass der Begriff "Boule" irgendeinen Siliciumoxid enthaltenden Körper einschließt, der durch ein Flammabscheideverfahren ausgebildet wurde.

[0004] Boules, die typischerweise Durchmesser in der Größenordnung von fünf Fuß (1,5 Metern) und Dicken in der Größenordnung von 5-10 Zoll (13-25

cm) und mehr besitzen, können routinemäßig in großen Produktionsöfen hergestellt werden. Mehrere Rohlinge werden aus solchen Boules geschnitten und verwendet, um die unterschiedlichen optischen Elemente, auf die oben verwiesen wurde, herzustellen. Die hauptsächliche optische Achse eines Linsenelements, das aus solch einem Rohling hergestellt wird, wird auch im Allgemeinen parallel zu der Achse der Rotation der Boule in dem Ofen liegen. Zur Vereinfachung der Bezugnahme wird diese Richtung als die "Achse 1" oder "Verwendungsachse" bezeichnet werden. Messungen, die in einer Richtung senkrecht zur Achse 1 oder Verwendungsachse vorgenommen werden, werden als "außer Achsen"-Messungen bezeichnet werden.

[0005] Während die Energie- und Pulsraten von Lasern ansteigen, werden die optischen Elemente, welche in Verbindung mit solchen Lasern verwendet werden, erhöhten Niveaus an Laserstrahlung ausgesetzt. Quarzglaselemente werden weitverbreitet als das Herstellungsmaterial der Wahl für optische Elemente in solchen Laser basierten, optischen Systemen aufgrund ihrer ausgezeichneten optischen Eigenschaften und ihrer Beständigkeit gegenüber Laserbeschädigungen bzw. -schädigung verwendet.

[0006] Die Lasertechnologie ist in den kurzwelligen, Hochenergie-Ultraviolett Spektralbereich vorgedrungen, dessen Auswirkung eine Erhöhung der Frequenz (Abnahme der Wellenlänge) des Lichts, das durch Laser erzeugt wird, ist. Von besonderem Interesse sind kurzwellige Excimerlaser, die im UV- und tiefen UV (DUV)-Wellenlängenbereichen arbeiten, wodurch Laser, die bei ungefähr 193 nm und 248 nm Wellenlängen arbeiten, eingeschlossen sind. Excimerlasersysteme sind bei Mikrolithographieanwendungen beliebt und verkürzte Wellenlängen ermöglichen die Erhöhung der Liniendichten bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen und Mikrochips, wodurch die Herstellung von Schaltkreisen mit verminderter Eigenschaftsgröße ermöglicht wird. Eine direkte physikalische Konsequenz kürzerer Wellenlängen (höherer Frequenzen) sind höhere Photonenenergien in dem Strahl aufgrund der Tatsache, dass jedes einzelne Photon eine höhere Energie besitzt. In solchen Excimerlasersystemen werden Quarzglasoptiken höheren Energiephotonenbestrahlungsniveaus über verlängerte Zeiträume ausgesetzt, was zur Herabsetzung der optischen Eigenschaften der optischen Elemente führt.

[0007] Es ist bekannt, dass die Laser induzierte Verschlechterung die Leistung von optischen Elemente aus Quarzglas durch Verringern der Lichttransmissionsniveaus, Verändern des Brechungsindex, Verändern der Dichte und Erhöhen der Absorptionsniveaus des Glases nachteilig beeinträchtigt. Über die Jahre wurden viele Verfahren zum Verbessern der Beständigkeit von Quarzglas gegen optische Beschädigung

vorgeschlagen. Es ist allgemein bekannt, dass hochreines Quarzglas, das solche Verfahren, wie z. B. Flammhydrolysen, CVD-Rußaufschmelzverfahren, Plasma-CVD-Verfahren, elektrisches Verschmelzen von Quarzglaspulver und andere Verfahren, empfänglich für Laserbeschädigung zu unterschiedlichen Graden sind.

[0008] Eines der bekannten Verfahren zum Vermindern von Absorptionsniveaus und verbesserter Transmission in dem Glas ist es, die Gesamtmetallverunreinigungs-niveaus von Metallen, wie z. B. Natrium, Aluminium und Eisen, zu vermindern. In der Vergangenheit wurde Quarzglas mit Aluminiumverunreinigung bis zu 50 Teilen pro Milliarde (ppb), Natriumniveaus bis zu 100 ppb und einer Transmission von nicht mehr als 99,4%/cm bei 193 nm hergestellt und durch die Anmelderin der vorliegenden Erfindung verkauft. Ein bekannter Weg, Metallverunreinigungen in dem Glas zu vermindern, schließt das Behandeln der feuerfesten Materialien, die in dem Produktionsofen für das Quarzglas verwendet werden, mit Halogengas ein. Details dieses Verfahrens sind in dem US-Patent Nr. 6 174 509 beschrieben. Ein anderes bekanntes Verfahren, die Transmission und Beständigkeit von optischen Elementen aus Quarzglas zu verbessern, ist in dem US-Patent Nr. 6 174 830 offenbart, welches das Annealen bzw. Entspannen von Quarzglas-elementen über 10 oder mehr Stunden bei 1000°C offenbart, so dass der Wasserstoffanteil des Elements 5×10^{18} Moleküle/cm³ oder weniger beträgt. Während das Verfahren in dem US-Patent Nr. 6 174 830 vorteilhaft darin ist, dass es optische Elemente mit ausgezeichneten Eigenschaften herstellt, benötigt das Annealingverfahren eine beträchtliche Zeitspanne und Kosten, um solche Elemente nach dem Ausbilden der Boule herzustellen.

[0009] Quarzglas-elemente können auch transiente Absorption zeigen. Wie in dem Artikel "Transient absorption in excimer-exposed silica" von Charlene Smith, Nicholas Borrelli and Roger Araujo, Applied Optics, Bd. 39, Nr. 31, 5778-5784 (1. November 2000) beschrieben, kann die transiente Absorption zwei Formen annehmen. In einer Form erholt sich die Transmission des Glases im UV-Bereich etwas, wenn die Strahlungsquelle entfernt wird und wird schnell wieder dunkler, wenn es erneut gegenüber Licht ausgesetzt wird. In der zweiten Form tritt die Absorption nach der anfänglichen Bestrahlung des Glases auf und diese Absorption nimmt mit konstanter Belichtung des optischen Elements ab. Diese Art der transienten Absorption wird hierin als "Absorptionsspitze" bezeichnet. Diese Absorptionsspitze ist dahingehend problematisch, dass ein Hersteller von optischer Ausrüstung, wie z. B. von Stepper-Linsenmaschinen, die optischen Elemente einer ausreichenden Zahl von Pulsen aussetzen muss, um die Absorptionsspitze "durchzuarbeiten" und um den Absorptionswert zu vermindern, um unerwünschte Wir-

kungen von Absorptionsänderungen in optischen Elementen zu vermeiden. Dieses Belichtungsverfahren verlangt von Herstellern optischer Ausrüstung, Zeit und Ressourcen abzugeben, um die Absorptionsspitze "durchzuarbeiten", um die Absorption auf ein annehmbares Niveau zu vermindern.

[0010] Das Vorliegen oder Fehlen der Absorptionsspitze wurde hin zu dem Niveau an molekularem Wasserstoff, der in dem Glas gelöst ist, verfolgt. Üblicherweise zeigen optische Elemente, die hohe Mengen an Wasserstoff, z. B. eine Konzentration von 10^9 Moleküle/cm³, enthalten, keine messbare Absorptionsspitze. Demgemäß ist das Herstellen von optischen Elementen mit einer hohen Menge an molekularem Wasserstoff eine Art des Verminderns dieser Absorptionsspitze.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die Erfindung betrifft Quarzglasgegenstände. Wie hierin verwendet schließt der Begriff "Quarzglasgegenstand" die Boule oder das Massstück aus Quarzglas, das in einem Ofen hergestellt wurde, Rohlinge, die aus einer Boule geschnitten wurden, und optische Elemente aus Quarzglas, die aus Rohlingen aus Quarzglas hergestellt wurden, ein. Die Herstellung von optischen Elementen aus Quarzglas kann Endbearbeitungsschritte einschließen, einschließlich, jedoch nicht darauf beschränkt, Schneiden, Schleifen, Polieren und/oder Beschichten des Stücks aus Quarzglas.

[0012] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Quarzglasgegenstände mit einer hohen Beständigkeit gegen optische Beschädigung durch ultraviolette Strahlung im ultravioletten Wellenlängenbereich, insbesondere im Bereich zwischen 190 und 300 nm, bereitgestellt. In einer Ausführungsform wird Aluminium in den Quarzglasgegenstand dotiert. Die Menge an Aluminium, die in dem optischen Element vorliegt, ist größer als ungefähr 100 ppb, und bevorzugt zwischen ungefähr 200 und 600 ppb.

[0013] Glasgegenstände werden hergestellt, die eine minimale Transmission von mehr als oder gleich 99,75%/cm bei einer Wellenlänge von 193 nm besitzen.

[0014] Die Quarzglasgegenstände der vorliegenden Erfindung zeigen auch eine verringerte Absorptionsänderung verglichen mit Quarzglasgegenständen, die Aluminium mit weniger als 50-ppb-Niveaus enthalten. Quarzglasgegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen eine Absorptionsänderung von weniger als ungefähr 0,0006/cm (Base 10), wenn sie mit einem 193-nm-Laser mit einer Fluenz von mindestens 0,97 mJ/cm²/Puls bestrahlt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die Quarzglas-

gegenstände der vorliegenden Erfindung eine Absorptionsänderung von weniger als ungefähr 0,0005/cm (Base 10), wenn sie mit einem 193-nm-Laser mit einer Fluenz von mindestens ungefähr 0,97 mJ/cm²/Puls bestrahlt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Glasgegenstände bereitgestellt, die eine Absorptionsänderung von weniger als ungefähr 0,0002/cm (Base 10) zeigen, wenn sie mit einem 193-nm-Laser mit einer Fluenz von mindestens 0,97 mJ/cm²/Puls bestrahlt werden.

[0015] Die Quarzglasgegenstände der vorliegenden Erfindung ermöglichen die Herstellung von Linsensystemen, die ein geringeres Absorptionsniveau innerhalb von Linsensystemen zeigen, die in photolithographischer Ausrüstung verwendet werden. Die Quarzglasgegenstände der vorliegenden Erfindung zeigen auch verbesserte Transmission verglichen mit Quarzglasgegenständen des Standes der Technik.

[0016] Zusätzliche Vorteile der Erfindung werden in der folgenden ausführlichen Beschreibung fortgesetzt. Es ist selbstverständlich, dass sowohl die vorangegangene allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung beispielhaft sind und gedacht sind, um eine weitere Erklärung der Erfindung, wie sie beansprucht wird, bereitzustellen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] [Fig. 1](#) ist eine schematische Zeichnung eines Ofens, der verwendet wird, um optische Gegenstände aus Quarzglas gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen;

[0018] [Fig. 2](#) ist eine Graphik, die die Transmission von Quarzglasgegenständen zeigt, die erhöhte Niveaus an Aluminium verglichen mit optischen Elementen aus Quarzglas nach dem Stand der Technik besitzen, die mit einem Laser bei 193 nm bestrahlt werden; und

[0019] [Fig. 3](#) ist eine Graphik, die die Änderung der Absorption für einen Quarzglasgegenstand des Standes der Technik und einen optischen Quarzglasgegenstand, der Aluminiumniveaus enthält, die 300 ppb übersteigen, vergleicht.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Quarzglasgegenstände mit verbesserter Transmission und/oder verminderter Absorptionsänderung bereitgestellt. Die Quarzglasgegenstände der vorliegenden Erfindung schließen Boules, Rohlinge, die aus Boules geschnitten wurden, und endbearbeitete optische Elemente, die aus Quarzglasrohlingen geschnitten und verarbeitet wurden, ein.

[0021] Die Quarzglasgegenstände können durch das Quarzglas-Bouleverfahren hergestellt werden. In einem typischen Quarzglas-Bouleverfahren wird ein Prozessgas, z. B. Stickstoff, als Trägergas verwendet und ein Bypass- bzw. Umgehungsstrom des Stickstoffs wird eingeführt, um die Sättigung des Dampfstroms zu verhindern. Der dampfförmige Reaktant wird durch einen Verteilungsmechanismus an die Reaktionsstelle gebracht, wo eine Mehrzahl von Brennern in naher Nachbarschaft zu einer Ofenkronen vorliegt. Der Reaktant wird mit einer Brennstoff/Sauerstoffmischung an den Brennern kombiniert und bei einer Glastemperatur von über 1700°C verbrannt und oxidiert. Bei einem bevorzugten Aspekt wird Aluminium in den Reaktantenstrom eingeführt, so dass die Boule, die durch den Ofen hergestellt wird, eine Menge an Aluminium enthält, die größer als das Verunreinigungsniveau ist, das normalerweise in der Boule vorliegt. Die Menge an Aluminium, die vorliegt, ist größer als ungefähr 100 ppb, in einer bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an dotiertem Aluminium in der Boule zwischen ungefähr 200 und 600 ppb. Ein bevorzugtes Verfahren und Gerät zum Einführen des Aluminiums in den Reaktantenstrom wird in der ebenfalls anhängigen US-Patentanmeldung der gleichen Anmelderin mit dem Titel "Method and Apparatus for Adding Metals to Fused Silica", die William Peters, Daniel Sempolinski, Merrill Sproul und Michael Wasilewski als Erfinder nennt, offenbart. Es ist jedoch selbstverständlich, dass die vorliegende Erfindung nicht auf bestimmte Verfahren oder Geräte zum Einführen von Aluminium in Quarzglasgegenstände beschränkt ist, und dass andere Verfahren und Geräte verwendet werden können. Des Weiteren ist die vorliegende Erfindung nicht auf das Einführen von Aluminium in Quarzglas über eine externe Quelle beschränkt und in einigen Ausführungsformen kann das Aluminium in den Quarzglasgegenstand während des Herstellungsverfahrens des Quarzglases eingebracht werden. Zum Beispiel kann Aluminium eingebracht werden in den Quarzglasgegenstand durch die Verwendung von feuerfesten Materialien, die einen hohen Anteil an Aluminiumverunreinigungen enthalten, in dem Herstellungs-ofen für Quarzglas, welches in den Quarzglasgegenstand während des Herstellungsverfahrens diffundieren kann. Nun wird mit einer Beschreibung des Bouleherstellungsverfahrens fortgefahren, wobei der hochreine Metalloxidruß, der Aluminium enthält, und die Wärme, die durch die mehreren Brenner erzeugt wird, nach unten durch die feuerfeste Ofenkronen gerichtet sind, wo er unmittelbar abgeschieden und zu einer Masse aus Glas auf einer heißen Sammeloberfläche, wie z. B. einem Fangstückmaterial, verfestigt wird.

[0022] In einer besonders nützlichen Ausführungsform der Erfindung wird ein optischer Gegenstand mit hoher Beständigkeit gegenüber Laserbeschädigung ausgebildet durch:

a) Erzeugen eines Gasstroms, der eine Silicium

enthaltende Verbindung in Dampfform enthält, die in der Lage ist, durch thermische Zersetzung mit Sauerstoff oder Flammhydrolyse zu Siliciumoxid umgewandelt werden zu können;

- b) Einführen von Aluminium in den Gasstrom;
- c) Führen des Gasstroms in die Flamme eines Verbrennungsbrenners, um amorphe Partikel aus Quarzglas auszubilden, die Aluminium enthalten;
- e) Abscheiden der amorphen Partikel auf ein Substrat; und
- d) Verfestigen der Abscheidung aus amorphen Partikeln zu einem transparenten Glaskörper.

[0023] Geeignete Silicium enthaltende Verbindungen zum Ausbilden der Glasboule schließen bevorzugt irgendeine halogenidfreie Cyclosiloxanverbindung ein, z. B. Polymethylsiloxan, wie z. B. Hexamethyldisiloxan, Polymethylcyclosiloxan und deren Mischungen. Beispiele von insbesondere geeigneten Polymethylcyclosiloxanen schließen Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Hexamethylcyclotrisiloxan und deren Mischungen ein.

[0024] In einem besonders geeigneten Verfahren der Erfindung wird eine halogenidfreie Cyclosiloxanverbindung, wie z. B. Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS), dargestellt durch die chemische Formel $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_4$, als Rohstoff für das Quarzglas-Bouleverfahren verwendet, oder in dem Dampfabscheidungsverfahren, wie es z. B. bei der Herstellung von hochreinem Quarzglas für optische Wellenleiteranwendungen verwendet wird.

[0025] Wie es kommerziell praktiziert wird, können Boules mit einem Durchmesser in der Größenordnung von fünf Fuß (1,5 Metern) und einer Dicke in der Größenordnung von 5-10 Zoll (13-25 cm) und mehr unter Verwendung von Öfen des Typs, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, hergestellt werden. In einem kurzen Überblick schließt der Ofen **100** eine Ofenkammer **26** und eine Krone **12** ein, welche eine Vielzahl von Brennern **14** trägt, welche Siliciumoxidruß erzeugen, welcher auf einer Sammeloberfläche **24** gesammelt wird, um eine Boule **19** auszubilden, welche, wie oben erwähnt, typischerweise in der Größenordnung von fünf Fuß im Durchmesser ist. Weitere Details über die Struktur und die Arbeitsweise von Öfen dieses Typs können in dem US-Patent Nr. 5 951 730 der gleichen Anmelderin gefunden werden. Spezielle Details über die Brennerkonfigurationen zum Herstellen von Quarzglasboules können in der PCT-Patentanmeldung Nr. WO 00/17115 der gleichen Anmelderin gefunden werden.

[0026] Die Anmelder haben überraschenderweise entdeckt, dass Quarzglasgegenstände, die Aluminium in einer Menge von mehr als dem normalen Aluminiumverunreinigungs-niveau enthalten, stark verbesserte Eigenschaften solcher Elemente darstellen. Typischerweise enthalten Quarzglasgegenstände

Gesamtmetallverunreinigungen von weniger als 100 ppb. Diese Metallverunreinigungen schließen üblicherweise Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Eisen, Zirconium, Titan und Kupfer ein. In einem üblichen Quarzglasgegenstand, der von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, betragen die Metallverunreinigungen, wie z. B. Natrium und Eisen, jeweils weniger als 10 ppb, und die Aluminiumverunreinigungs-niveaus betragen weniger als 20 ppb. In der Vergangenheit wurden jedoch von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung Quarzglasgegenstände mit höheren Verunreinigungs-niveaus hergestellt. Zum Beispiel wurden Aluminiumverunreinigungen von bis zu 50 ppb in Quarzglasgegenständen, die von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, beobachtet, und andere Metallverunreinigungen waren höher als die Niveaus, die derzeit hergestellt werden (z. B. Natriumniveaus bis 100 ppb), wodurch Quarzglasgegenstände mit einer Transmission von nicht mehr als 99,4%/cm bei 193 nm resultierten. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Aluminium jedoch in den Quarzglasgegenständen in einer Menge eingeschlossen, die das normale Verunreinigungs-niveau übersteigt, während die anderen Metallverunreinigungen auf den derzeit niedrigen Niveaus gehalten werden. Das Aluminium, das in dem Gegenstand vorliegt, übersteigt ungefähr 100 ppb. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an Aluminium zwischen ungefähr 200 ppb und 600 ppb.

[0027] Die Fähigkeit, Quarzglasgegenstände mit einem höheren Aluminiumgehalt bereitzustellen, führt zu Herstellungsverfahren, die weniger strenge Messungen zum Steuern der Aluminiumverunreinigungs-niveaus in Öfen, die zur Herstellung dieser Glasgegenstände verwendet werden, benötigen. Daher ist das Herstellungsverfahren flexibler und robust in Bezug auf die Qualität der feuerfesten Materialien des Ofens und der chemischen Vorläuferverbindungen, die verwendet werden, um die Quarzglasgegenstände herzustellen. Änderungen bei den feuerfesten Materialien oder den chemischen Vorläuferverbindungen können durchgeführt werden, um Kosten zu senken und/oder die Ofenleistung zu verbessern, ohne optische Eigenschaften zu verschlechtern. Es ist jedoch bevorzugt, Herstellungsöfen für Quarzglas zu verwenden, die die reinsten feuerfesten Materialien verwenden, die verfügbar sind, um andere unerwünschte Metallverunreinigungen, wie z. B. Eisen und Natrium, zu vermeiden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sollten die feuerfesten Materialien des Ofens weniger als 2 ppm Natrium und weniger als 5 ppm Eisen enthalten, um so die ArF-Transmission zu maximieren. Feuerfeste Materialien, die geringe Niveaus an Verunreinigungen enthalten, können durch Verwenden der Halogengasbehandlungsverfahren, die in dem US-Patent Nr. 6 174 509 offenbart sind, erhalten werden.

[0028] Die optischen Boules aus Quarzglas, die verwendet werden, um optische Elemente der vorliegenden Erfindung herzustellen, können unter Verwendung von entweder Chlor enthaltenden oder chlorfreien chemischen Vorläuferverbindungen hergestellt werden. Es gibt jedoch Vorteile, chlorfreie Vorläufermaterialien zu verwenden, wodurch die resultierenden Gläser mit geringem Chlorgehalt höhere Metallkonzentrationen beibehalten können, ohne UV-Transmission zu verlieren.

[0029] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung haben die Anmelder entdeckt, dass Quarzglas mit insbesondere guter ArF-Transmission und Beständigkeit gegen Beschädigung durch Einführen von Aluminium in das Quarzglas während des Bouleherstellungsverfahrens und langsames Abkühlen der Boule nach der Herstellung hergestellt werden kann. Gemäß dem herkömmlichen Herstellungsverfahren für Quarzglasboules werden Boules von einer Temperatur von ungefähr 1850°C auf 1100°C in weniger als 30 Minuten abgekühlt. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden jedoch Quarzglasboules, die erhöhtes Aluminium enthalten, das während des Bouleherstellungsverfahrens eingeführt wurde, von ungefähr 1850°C auf 1100°C in ungefähr fünf Stunden oder mehr abgekühlt.

[0030] Die Messung der Transmission von Quarzglasgegenständen wurde wie folgt durchgeführt. In unbelichtetem Quarzglas wird die Transmission unter Verwendung eines geeigneten UV-Spektrophotometers (z. B. Hitachi U4001) mit optisch polierten Proben bestimmt. Die Transmission (T_i) wird durch die gemessene Transmission durch die Probe, geteilt durch die theoretische Transmission einer solchen Probe, wie sie durch Oberflächenreflexionen bestimmt wird, berechnet, und dann auf eine 10-mm-Wegstrecke normiert. Die minimale Transmission von Quarzglas-elementen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden und mit 193-Strahlung bestrahlt wurden, übertraf 99,5%/cm, und einige Gläser überschritten 99,65%/cm und 99,75%/cm. Es wird auf [Fig. 2](#) verwiesen, die eine Graphik ist, die die Transmission eines Quarzglasgegenstandes des Standes der Technik mit Niveaus an Aluminium im Bereich von "weniger als 10 ppb" gegenüber der Transmission eines Quarzglasgegenstandes, der ungefähr 300 ppb Aluminium enthält, zeigt. Die y-Achse stellt die Transmission in %/cm und die x-Achse stellt die Menge an Wasserstoff, der in dem Gegenstand enthalten ist, dar. Wie in [Fig. 2](#) gezeigt ist, zeigte die Transmission des Quarzglasgegenstandes, der 300 ppb Aluminium und 2×10^{17} Molekülen/cm³ Wasserstoff enthält, eine Transmission, die 99,80%/cm überstieg, verglichen mit typischen Werten von ungefähr 99,75%/cm für undotierte Quarzglasgegenstände, die ähnliche Niveaus an Wasserstoff enthalten.

[0031] Die Absorptionsänderung bei Quarzglasgegenständen wurde unter Verwendung eines ArF-Lasers mit 2000 Hz gemessen, um Belichtungsbedingungen bereitzustellen, die denen sehr ähnlich sind, die in führenden ArF-Lithographiesystemen vorliegen, und ermöglicht, dass Proben mit einer großen Zahl von Pulsen in einem kurzen Zeitraum belichtet werden können. Das Belichtungs- und Messsystem wurde auf einer vertikalen optischen Bank gemäß im Stand der Technik bekannten Methoden installiert.

[0032] [Fig. 3](#) zeigt Absorptionsänderungsmessungen für zwei Quarzglasproben, die mit ungefähr einer Million Pulsen bestrahlt wurden. Die erste Probe war eine Quarzglasprobe, die $2,6 \times 10^{17}$ Moleküle/cm³ Wasserstoff und geringe, weniger als 10 ppb, Niveaus an Aluminium enthält, die mit einem ArF-Laser bei einer Fluenz von 0,99 mJ/cm²/Puls bestrahlt wurde. Diese Probe zeigt eine Absorptionsspitze nach der anfänglichen Belichtung, wobei die Probe eine Absorptionsänderung zeigt, die 0,0007/cm (Base 10) überschritt. Die Absorptionsspitze wird während der ersten 100000 Pulse beobachtet. Die zweite Probe war eine Quarzglasprobe, die ungefähr 300 ppb Aluminium und $1,73 \times 10^{17}$ Moleküle/cm³ Wasserstoff enthält. Diese Probe wurde mit einem ArF-Laser bei einer Fluenz von 0,97 mJ/cm²/Puls belichtet. Diese Probe zeigte fast keine Absorptionsspitze, verglichen mit der Probe, die geringes Aluminium enthält. Insbesondere beträgt die Absorptionsänderung weniger als ungefähr 0,0001/cm (Base 10), was eine deutliche Verminderung der Absorptionsspitze ist, die für die undotierte Probe beobachtet wurde.

[0033] Zusätzlich zeigt eine Untersuchung der [Fig. 3](#), dass die Probe, die Aluminium enthält, eine induzierte Transmission fast unmittelbar nach der Bestrahlung zeigt. Diese induzierte Transmission tritt als ein negativer Absorptionswert unterhalb des anfänglichen Absorptionswertes auf, der in dem Graph gezeigt ist. Der Wert der Absorptionsänderung, der als log Base 10 (dekadischer Logarithmus) Wert ausgedrückt wird, wie er in der Graphik in der [Fig. 3](#) gezeigt ist, kann in eine induzierte Transmissionsänderung durch Verwenden der Formel $(10^{(\text{Absorptionsänderung})} - 1) \times 100\% = \text{induzierte Absorption (\%/cm)}$ umgewandelt werden. Daher ist die Absorptionsänderung nach weniger als ungefähr 25000 Pulsen mit einem ArF-Laser bei einer Fluenz von 0,97 mJ/cm²/Puls ungefähr -0,0001/cm (Base 10), was einer induzierten Transmission von ungefähr 0,023%/cm entspricht. Nach der Bestrahlung mit ungefähr 50000 Pulsen beträgt die Absorptionsänderung ungefähr -0,0002/cm (Base 10), was einer induzierten Transmission von ungefähr 0,046%/cm entspricht. Nach der Bestrahlung mit ungefähr 400000 Pulsen beträgt die Absorptionsänderung ungefähr -0,0004/cm (Base 10), was einer induzierten Transmission von ungefähr 0,092%/cm entspricht. Nach der Bestrahlung mit ungefähr 1000000 Pulsen beträgt die Absorptionsänderung

ungefähr $-0,0005/\text{cm}$ (Base 10), was einer induzierten Transmission von ungefähr $0,12\%/\text{cm}$ entspricht.

Patentansprüche

1. Kieselglasgegenstand, der gegenüber optischer Schädigung durch ultraviolette Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 300 nm resistent ist, der Aluminium enthält, und **dadurch gekennzeichnet** ist, dass Aluminium in einer Menge von mehr als 100 ppb vorliegt, dass Wasserstoff in einer Menge von weniger als 3×10^{17} Molekülen cm^3 vorliegt und dass der Gegenstand eine minimale innere Transmission von gleich oder mehr als $99,75\%/\text{cm}$ bei einer Wellenlänge von 193 nm besitzt.

2. Kieselglasgegenstand gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand weniger als 2×10^{17} Moleküle/ cm^3 Wasserstoff enthält und eine minimale innere Transmission von gleich oder mehr als $99,80\%/\text{cm}$ bei einer Wellenlänge von 193 nm besitzt.

3. Kieselglasgegenstand gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand Aluminium in einer Menge zwischen 200 und 600 ppb enthält.

4. Kieselglasgegenstand gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand zwischen 200 und 400 ppb Aluminium und weniger als 3×10^{17} Moleküle/ cm^3 Wasserstoff enthält.

5. Kieselglasgegenstand gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er eine induzierte Transmission von weniger als $0,023\%/\text{cm}$ nach der Bestrahlung mit 25.000 Pulsen aus einem ArF-Laser bei einer Fluenz von $0,97 \text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{Puls}$ zeigt.

6. Kieselglasgegenstand gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand eine induzierte Transmission von weniger als $0,046\%/\text{cm}$ nach der Bestrahlung mit 50.000 Pulsen aus einem ArF-Laser bei einer Fluenz von $0,97 \text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{Puls}$ zeigt.

7. Kieselglasgegenstand gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand eine induzierte Transmission von weniger als $0,092\%/\text{cm}$ nach der Bestrahlung mit 400.000 Pulsen aus einem ArF-Laser bei einer Fluenz von $0,97 \text{ mJ}/\text{cm}^2/\text{Puls}$ zeigt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

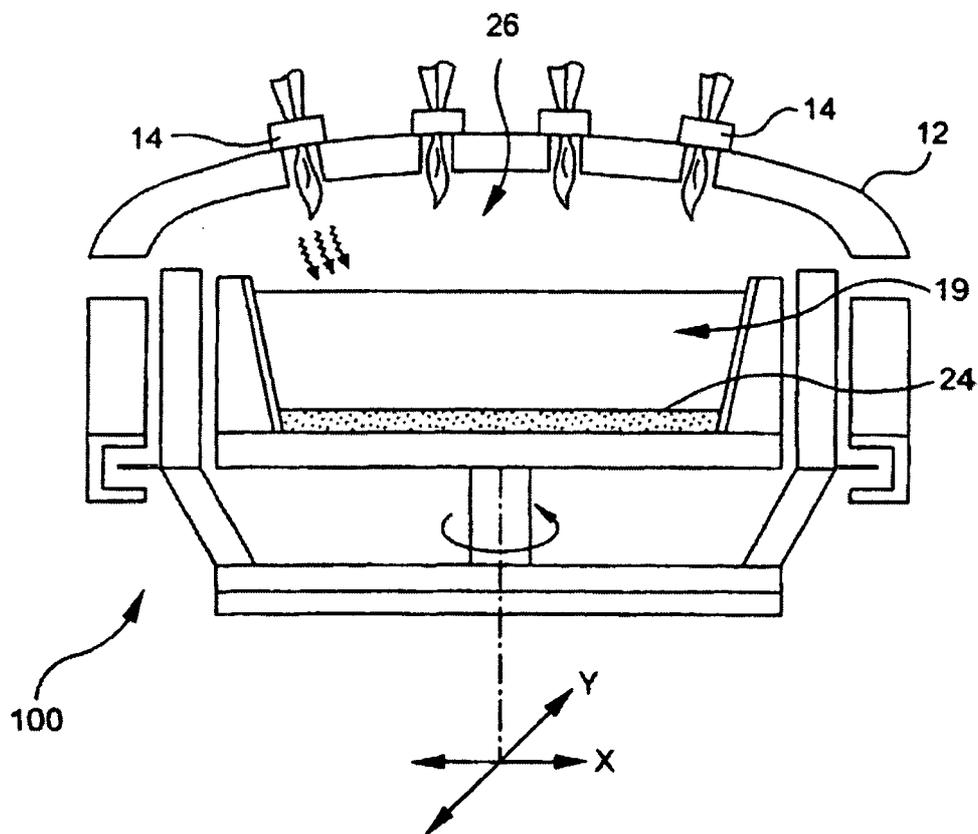


FIG. 2

- Quarzglas, das 200-300 PPB ALUMINIUM enthält
- STANDARD-Quarzglas

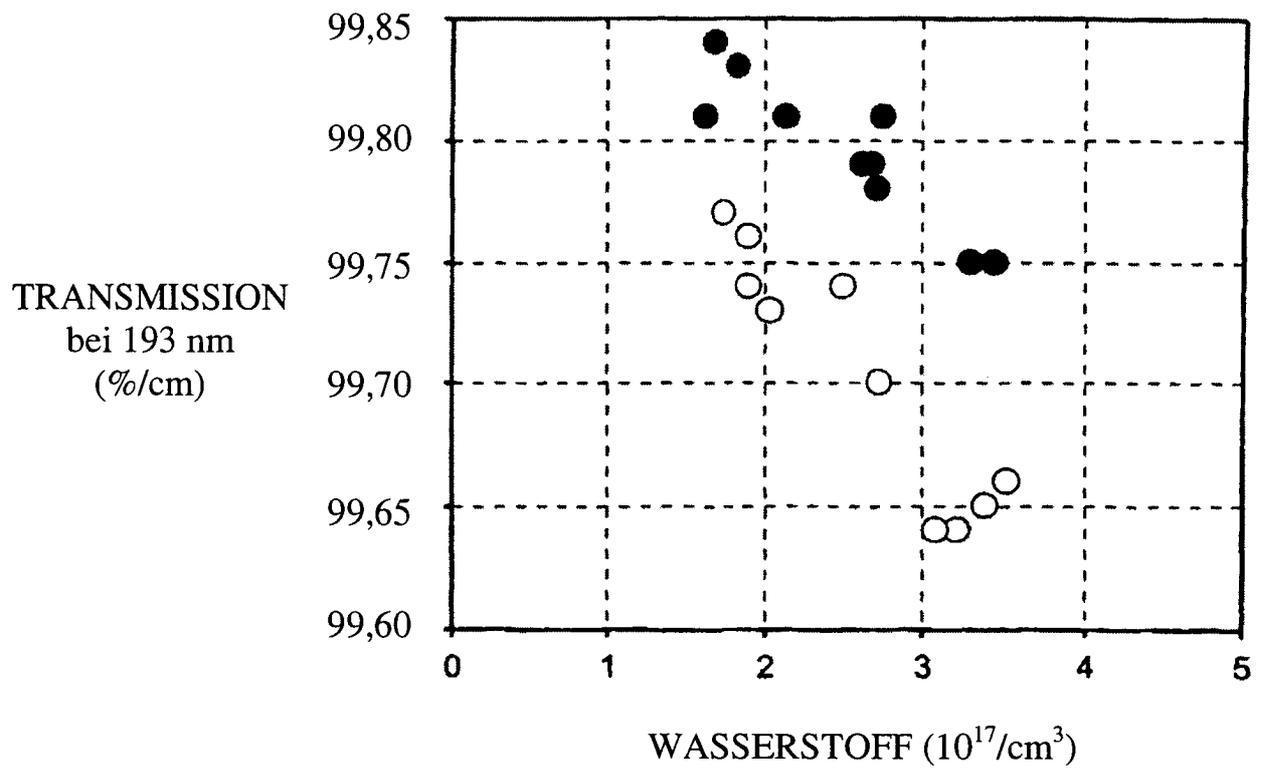


FIG. 3

