

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3944759号

(P3944759)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl.			F I		
CO3B	20/00	(2006.01)	CO3B	20/00	F
CO3B	8/04	(2006.01)	CO3B	8/04	D
CO3B	19/01	(2006.01)	CO3B	19/01	
CO3C	3/06	(2006.01)	CO3C	3/06	
CO8L	83/08	(2006.01)	CO8L	83/08	

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-36597	(73) 特許権者	000190138
(22) 出願日	平成10年2月4日(1998.2.4)		信越石英株式会社
(65) 公開番号	特開平10-338531		東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(43) 公開日	平成10年12月22日(1998.12.22)	(73) 特許権者	000002060
審査請求日	平成16年5月17日(2004.5.17)		信越化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平9-105212		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(32) 優先日	平成9年4月8日(1997.4.8)	(74) 代理人	100101960
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 服部 平八
		(72) 発明者	西村 裕幸
			福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信
			越石英株式会社 石英技術研究所内
		(72) 発明者	藤ノ木 朗
			福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信
			越石英株式会社 石英技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学用合成石英ガラス、その製造方法およびエキシマレーザー用光学部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルガノジシラザン化合物を火炎加水分解法で得たシリカ微粒子を基体上で直接ガラス化した合成石英ガラスであって、その複屈折が $5 \text{ nm} / \text{cm}$ 以下、屈折率差 (n) が 2×10^{-6} 以下、ArFエキシマレーザー (照射エネルギー密度 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数 100 Hz) の飽和吸光度が $0.05 / \text{cm}$ 以下であることを特徴とする光学用合成石英ガラス。

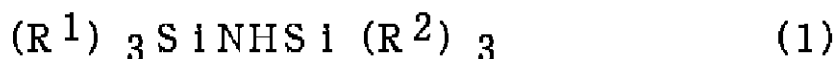
【請求項2】

水素分子含有量が 5×10^{16} 分子数 / cm^3 以上であることを特徴とする請求項1記載の光学用合成石英ガラス。

【請求項3】

一般式化1

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は同一であってもまた異なってもよい炭素数が1~3のアルキル基を表わす。)

で表わされるオルガノジシラザン化合物を、燃焼ガスおよび支燃性ガスからなる火炎中に導入して生成したシリカ微粒子を回転する耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化することを特徴とする請求項1記載の光学用合成石英ガラスの製造方法。

【請求項4】

オルガノジシラザン化合物がヘキサメチルジシラザン又はヘキサエチルジシラザンであることを特徴とする請求項3記載の光学用合成石英ガラスの製造方法。

【請求項5】

燃焼ガスが水素ガス、支燃性ガスが酸素ガスであることを特徴とする請求項3記載の光学用合成石英ガラスの製造方法。

【請求項6】

オルガノジシラザン化合物の導入量が燃焼ガスの導入量に対しモル比で0.01以下であることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項記載の光学用合成石英ガラスの製造方法。

10

【請求項7】

耐熱性基体の回転数が10～150rpmであることを特徴とする請求項3ないし6のいずれか1項記載の光学用合成石英ガラスの製造方法。

【請求項8】

請求項1又は2記載の光学用合成石英ガラスで作製したエキシマレーザー用光学部材。

【請求項9】

エキシマレーザー用光学部材がArFエキシマレーザー用光学部材であることを特徴とする請求項8記載のエキシマレーザー用光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【産業上の利用分野】

本発明は、紫外線、特に紫外線レーザー光であるエキシマレーザー光の照射に対して優れた光透過性、光学的均質性および光学的安定性を有する光学用合成石英ガラス、その製造方法およびエキシマレーザー用光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

LSIの高集積度化に伴い、シリコンウエハー上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィにおいてもサブミクロン領域の加工精度が要求されるようになってきている。そのため回路パターンを描画する露光装置にも改良が加えられ、例えば、光露光装置の光源の短波長化や光の干渉を利用した超解像度技術を用いて、より微細な線幅描画を達成している。すなわち、光源は水銀ランプのg線(波長436nm)からi線(波長365nm)に短波長化され、屈折系の露光装置としては変形照明法、位相シフトマスク法などの光の干渉を利用した超解像度技術が用いられている。このような微細描画化の要求は、近年加速的に高まり、水銀ランプの次の光源としてより短波長のエキシマレーザー光が用いられはじめている。前記エキシマレーザー光としては具体的にはKrFレーザー(波長248nm)やArFレーザー(波長193nm)などが挙げられる。このように光源がエキシマレーザー光に変わることによって、露光装置に用いられるレンズなどの光学部材も以前にもましてより品質の高いものが要求されるようになってきた。例えば、光透過性が悪いと、光吸収によるレンズの発熱によって、レンズの焦点距離やその他の特性を狂わせる要因となり、また、光学的均質性が悪いと結像特性が悪化するなどの問題が起る。

30

40

【0003】

従来、光リソグラフィにおいて回路パターンを描画する露光装置の光学部材の素材として光学用合成石英ガラスが用いられてきた。前記合成石英ガラスは、例えば高純度の四塩化珪素(SiCl₄)などのシリコン化合物の蒸気を、直接酸素・水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得たガラス微粒子を回転する耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化させ透明ガラスをえる直接法や前記ガラス微粒子を耐熱性基体上に多孔質体として堆積し、それを電気炉中で加温し溶融ガラス化するスート法などで製造されるが、いずれも高純度の原料を用いることによって、紫外線領域での光透過性を高めるとともに光学的均質性をも維持している。前記合成石英ガラスからなる光学部材は、露光装置の光源が水銀ランプのi線である間は光によるダメージを考慮する必要がないが、光源がエキシマレーザー光とな

50

ると問題になってくる。これはエキシマレーザー光がパルスレーザーであり、1ショット当たりのパルスエネルギーがi線などの連続光源（水銀ランプやCWレーザー）と比べて桁違いに大きいことに起因する。合成石英ガラスはその製造方法や製造条件によりエキシマレーザー光により受けるダメージに大きな差がある。前記ダメージとは、紫外線レーザー照射によって生じる紫外領域の吸収に基づくレーザー光の透過性の悪化および恒久的なコンパクション（ガラスの収縮）による屈折率の上昇などを意味している。このダメージの受け難さをレーザー耐性というが、ダメージを受けると前述のように紫外線領域での吸収が起るが、それは石英ガラス中の固有欠陥から光反応により生じた常磁性欠陥によるものと考えられている。前記レーザー誘起の常磁性欠陥の存在はこれまでESRスペクトルなどで確認・同定されており、例えばE'センター（Si・）やNBOHC（Si-O・）といった構造体が知られている。このような常磁性欠陥は一般的に光吸収帯を有しており、例えばE'センターは215nmに、また正確に欠陥種の構造が確認されていないが260nmにもエキシマレーザー光照射によって吸収が生じる。これらの吸収帯は比較的ブロードでかつ強い吸収を生じるときがあり、例えばKrFレーザー（波長248nm）やArFレーザー（波長193nm）などの光透過部材として使用した場合にはレーザー光透過性を低下させるため大きな問題となっている。この紫外領域の吸収に加えて、さらに恒久的なコンパクションが起こる。前記コンパクションは強いレーザーエネルギーにより石英ガラスの一部で原子の組み替えが起こり、より安定化した構造への転移が引き起こされることに起因する。そのため照射部分の密度が上昇し、石英ガラス部材の屈折率の上昇が引き起こされ、ひいては結像特性に多大な影響を与えることになる。また、レーザー光照射部分の局部的密度上昇によって非照射部分と照射部分との界面に応力が生じ、そこに歪みを発生し複屈折を上昇させ、光学特性に影響を及ぼすことにもなる。

10

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記問題を解決するため従来より多数の手段が採られてきた。その例として、石英ガラスの製造条件を特定なものにする、或はでき上がった合成石英ガラスを特定の雰囲気中で熱処理するなどが挙げられる。前者の例として合成石英ガラス製造時のガスバランスに着目し、水素過剰の条件で製造する方法が特開平6-199531号公報、特開平6-287022号公報などで提案されている。このように水素分子を溶存させると、レーザー照射によって生じる常磁性欠陥が水素分子で補償され、常磁性欠陥の生成が抑制され、紫外線領域の吸収バンドの発生がなくレーザーの透過性を確保することができる。この水素分子を溶存する方法にあっては溶存する水素分子が多い程レーザー耐性が向上するが、例えば直接法で合成石英ガラスを製造するときのように溶存する水素分子の量がバーナーに導入する燃焼ガス・支燃性ガスのガス量のみならず、堆積させる基体上の成長中の表面温度や表面積などによって著しく変化し、制御が困難である。そのため所期以上の水素分子の溶存が起こり非常に還元性の強い状態となり、酸素欠乏欠陥やシリコン原子の還元種（Si:）などが生成し、これが逆に常磁性欠陥の前駆体となり、レーザー耐性を低下させることになる。

30

【0005】

上記のように水素分子を溶存させる方法はレーザー耐性の向上には有利であるが、この水素分子が溶存した合成石英ガラスに非常に長時間レーザーを照射すると、溶存水素分子が消費され紫外線の吸収が起こるようになる。前記吸収は常磁性欠陥に起因するところからこの常磁性欠陥構造体をできるだけ少なくする石英ガラスの製造方法が検討されている。前記常磁性欠陥の原因となる構造体としては(i)ガラス構造に起因するもの、不安定なSiO₂ネットワーク部分など、(ii)Si-SiやSi-O-O-Siなどの化学量論比のずれから生じる不完全構造体、(iii)SiClやSiOHなどのシリカ以外の構造体、(iv)金属不純物に起因する不完全構造体などが考えられるが、前記構造体を少なくした合成石英ガラスの製造方法が特開平7-61823号公報で提案されている。該方法では石英ガラスインゴットの成長速度を2mm/時以下とするものであるが、ガラス成長速度が遅すぎ生産性が悪く製造コストを高いものにしている。

40

50

【0006】

さらに、従来の合成石英ガラスにはSiClに基づく常磁性欠陥の発生がある。従来の合成石英ガラスの製造法では基本的に原料とし四塩化珪素を使用しそれを酸・水素炎中で加水分解反応してシリカ微粒子を生成し熔融ガラス化するため、未反応のSiClが残留する。前記SiClの残留量は、酸・水素炎の条件、成長面での温度、すなわち堆積・熔融条件によって差がみられるが、一般的には10～150ppm程度残留してしまい、検出限界以下の濃度にするには困難である。前記SiClの残留に加えて従来の合成石英ガラスの製造法では製造時に塩化水素ガスが発生する。前記塩化水素ガスは有毒であるのでその除去が必要であるばかりでなく、装置を腐食するので腐食防止手段を設ける必要があり、合成石英ガラスの生産コストを高いものにしてきた。

10

【0007】

一方、光リソグラフィー技術における露光装置に用いられるレンズ、プリズムなどの光学部材はレーザー耐性を有することが必要であるが、さらに光透過性に優れるとともに、光学的均質性にも優れ、かつ蛍光、泡、歪みの発生や異物の混入のないことも重要である。光学的均質性についていえば例えばサイズ200mmを超える部材であっても脈理がなく、屈折率差(n)が 2×10^{-6} 以下であることが必要であるといわれている。一般的に単数のバーナーによる合成石英ガラスの製造方法においては、回転するターゲット上に、ある1方向から原料を導入し酸素・水素炎を吹き付け、シリカ微粒子を堆積・熔融することから、成長面に温度分布が生じる。すなわち、炎が直接当たっている部分では温度が相対的に高くなり、一方その反対側に位置する部分は相対的に低くなる。ターゲットは所定の回転数で回転しているので、ある特定部分の時間的な温度変化をみると、ターゲットの回転数に応じて周期的に温度の高いときと低いときが順次繰り返された状態でガラスが回転軸上に堆積・成長して行く。温度が低い部分に高温のシリカ微粒子が吹き付けられ再熔融されると、その界面はもはや均一でなく、微視的にみれば密度や物性がかなり界面で異なることになり、これらの界面が回転軸の方向にそって層状に脈理となって観察されることになる。この脈理の発生を抑制するには製造条件を改善する必要があるがそれには、(イ)成長面の温度分布を均一にする、(ロ)成長面の温度をできるだけ高くする、(ハ)ターゲット1回転当たりにつき付着するシリカ微粒子を極力少なくするなどが考えられる。1本のバーナーを用いる直接法にあっては成長面の温度分布を均一にすることは困難である。そのため成長面から熱を外部に逃さないように成長面を耐熱性容器で取り囲んだりする方法も提案されているが、炎が乱れ安定な連続成長ができない欠点がある。また成長面の温度をできるだけ高くする方法においてもあまり温度が高くなると石英ガラスの粘度が低くなり過ぎ成長面の形状が保持できなくなり、バーナーからターゲットまでの距離に変化が生じ品質のパラッキが生じ、最悪の場合、連続的な成長が不可能になる。さらに、従来の合成石英ガラスの製造方法では原料として四塩化珪素などの不燃性の珪素化合物を使用しているところから、バーナーの炎温度が低下し易くシリカ微粒子の成長面の温度を高温に維持することが困難で、燃焼用ガスをバーナーに多く導入する必要があり、バーナーから噴射するガス流速が速くなってバーナーの直接あたる部分が徐々に凹んで成長面の形状に変化が生じ、結果的に脈理の発生を多くすることになる。

20

30

【0008】

上述した従来の合成石英ガラスの有する欠点を改善すべく、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、オルガノジシラン化合物を原料とし特定の製造条件で合成石英ガラスを製造すると、光透過性、光学的均質性に優れ、かつレーザー耐性も高い合成石英ガラスが得られる上に生産性も高いことを見出して、本発明を完成したものである。すなわち

40

【0009】

本発明は、光透過性、光学的均質性に優れる上に光学的安定性が高く、レーザー耐性にも優れた光学用合成石英ガラスを提供することを目的とする。

【0010】

本発明は、光透過性、光学的均質性に優れ、かつArFエキシマレーザー耐性にも優れた光学用合成石英ガラスを提供することを目的とする。

50

【0011】

本発明は、上記光学用合成石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

本発明は、上記合成石英ガラスを用いたエキシマレーザー用光学部材を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、オルガノジシラザン化合物を火炎加水分解法で得たガラス微粒子を基体上で直接ガラス化した合成石英ガラスであって、その複屈折が 5 nm/cm 以下、屈折率差(n)が 2×10^{-6} 以下である光学用合成石英ガラス、その製造方法およびエキシマレーザー用光学部材に係る。

10

【0014】

本発明の合成石英ガラスは、上述のように複屈折が 5 nm/cm 以下と歪みがない上に屈折率差が 2×10^{-6} 以下と均質で脈理がないところから、エキシマレーザーの結像特性がよく、焦点距離に狂いが生じることが少ない。さらにArFエキシマレーザー(照射エネルギー密度 $100\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、周波数 100 Hz)の飽和吸光度が $0.05/\text{cm}$ 以下と合成石英ガラス中の不完全構造体が少なく、KrF、ArF等のエキシマレーザー耐性が高く、それで作製した光学部材はKrF、ArFエキシマレーザーを光源とする、例えばステッパー用露光装置等のレンズ、プリズム、ビームスリッターとして有用である。中でも水素分子含有量を 5×10^{16} 分子数/ cm^3 以上に設定した合成石英ガラスは、ArFエキシマレーザーに対して優れたレーザー耐性を示す。

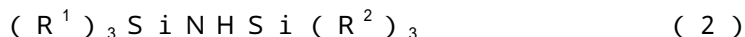
20

【0015】

上記光学用合成石英ガラスは、一般式化(2)

【0016】

【化2】



(式中、 R^1 および R^2 は同一であってもまた異なってもよい炭素数が1~3のアルキル基を表わす。)

で表わされるオルガノジシラザン化合物を、燃焼ガスおよび支燃性ガスからなる火炎中に導入して生成したシリカ微粒子を回転する耐熱性基体上に堆積・溶融ガラス化することで製造される。特にキャリアガスに混合した原料を燃焼ガスと支燃性ガスからなる火炎中に導入して生成するシリカ微粒子を回転する耐熱性基体上に吹き付け堆積・溶融ガラス化するいわゆる従来の合成石英ガラスの製造方法の1つである直接法による製造方法が特に好ましい。

30

【0017】

上記一般式化(2)で表わされるオルガノジシラザン化合物としては、具体的にヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザンなどを挙げることができる。特にヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザンが好適である。このように製造原料であるオルガノジシラザン化合物は分子中にシリコン原子を2個有するところから、1モル原料で2倍のモル数のシリカを生成でき、従来の四塩化珪素を原料とする製造方法に比べて同射出量で2倍の成長速度が達成できる。そのため、石英ガラスの成長スピードを落とすことなく、射出する原料ガス流速を低くし成長面に吹き付けるガス流速を小さくでき、成長面を变形させることなく高温維持ができる。その結果、石英ガラス中の不完全構造を十分低いレベルに維持でき、レーザー耐性が向上するとともに、脈理のない均質性の高い石英ガラスが製造できる。このように不完全構造を十分低いレベルに維持した石英ガラスにさらに水素分子を 5×10^{16} (分子数/ cm^3)以上の範囲で溶存させることで耐エキシマレーザー性、特に耐ArFエキシマレーザー性が向上するが、前記範囲の水素分子を含有させる方法としては、例えば特開平2-64645号公報、特開平6-287022号公報に記載するようにバーナーに供給する酸素ガスに対する水素ガスの量を化学量論比より大きく設定する、或は製造した合成石英ガラスを水素雰囲気中で加熱

40

50

処理する方法などが挙げられる。特に常磁性欠陥の原因となる構造体の少ない高品質の合成石英ガラスを製造する場合には、石英ガラスの成長層を薄くすることが効果的である。そのため原料を燃料ガス量に対してモル比で0.01以下、好ましくは0.001~0.01の割合で供給する、または回転耐熱性基体の回転速度を10~150rpmとする、或は両者を組合せるのがよい。前記モル比で0.01を超えると、不完全構造体が十分低減できず、また基体の回転速度が10rpm未満では不完全構造体の除去が充分でなく、150rpmを超えると石英ガラスインゴットの形状が不安定になり好ましくない。前記製造方法で使用する火炎を形成するバーナーとしては多重管バーナーを用いるのがよい。特に少なくとも3重管の多重バーナーが好適である。この多重管バーナーを使用するに当たっては、最も内側のバーナーからキャリアガスとともにオルガノジシラゼン化合物を導 10
入し、その外層にそれぞれ支燃性ガス及び燃焼ガスを導入する。原料のオルガノジシラゼン化合物の供給速度が遅い場合にはバーナーのノズルの先端にガラスが堆積することがあるので、原料供給ポートと支燃性ガスポートとの間に不活性ガスからなるシールガス供給用のポートを設け、そこからシールガスを供給しながら原料ガスをバーナーに供給するのがよい。前記キャリアガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどが用いられる。また燃焼ガスとしては水素、メタン、エタン、プロパンなどが挙げられ、支燃性ガスとしては、酸素ガス、酸素ガスと窒素ガスとの混合ガスなどが挙げられる。

【0018】

次に、本発明の製造方法を図面に基づいて説明する。図1において1は耐熱性基体、2は火炎、3は多重管バーナー、4は原料バブリング装置、5はキャリアーガス導入口、6は 20
シールガス導入口、7は支燃ガス導入口、8は燃焼ガス導入口を夫々表わす。バブリング装置で気化しキャリアガスに同伴された原料は多重管バーナーの中心ポートに導入される。一方、燃焼ガスと支燃性ガスはそれぞれのガス導入口からバーナーに供給され燃焼される。前記燃焼ガスと支燃性ガスとの火炎中に導入された原料ガスは酸化されてシリカ微粒子となり、それが回転する耐熱性基体上に堆積される、と同時に熔融ガラス化されて棒状の石英ガラスに製造される。前記バーナーは耐熱性基体に対して下部斜め方向に火炎が生じるように配しても、またターゲットの先端下方に配してもよいが、ターゲットとバーナーとの間隔を一定に保つため石英ガラスの成長速度と同期してターゲットの回転軸方向が移動できる構造とするのがよい。前記キャリアガスの流量はニードルバルブと通常の浮遊式流量計で調節するが、より好ましくはマスフローコントローラーを用いた正確な制御が 30
よい。

【0019】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0020】

以下の実施例及び比較例で用いる測定値は以下の測定法による。

i) レーザー透過率；パルスエネルギー密度 $100\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{pulse}$ 、繰り返し周波数 100Hz のArFエキシマレーザー光(193nm)をサンプルに照射する。サンプルの反射光強度を検出器(12)、(14)で測定する。サンプルへの入射側の反射 40
光強度(I_{in})、出射側の反射光強度(I_{out})とすると、レーザー透過率(T)は次式(1)で算出される。

【0021】

【式1】

$$T = \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (1)$$

(但し、 I_{in} は補正係数であり、サンプルなしでの I_{in}/I_{out} の値である。)

レーザー透過率の測定には図2の装置を用いる。図2において、9はエキシマレーザー、10はサンプル、11は入射側ビームスリッター、12は入射側エネルギーメーター、13は出射側ビームスリッター、14は出射側エネルギーメーター、15はデータ処理コンピュータ、16はエキシマレーザー光である。 50

【0022】

i i) 吸光度；単位光路長あたりの吸光度は次式(2)により算出する。

【0023】

【式2】

$$\text{吸光度} = [-\log(T) / \text{サンプル中を通過するレーザー光路長 (cm)}] \quad (2)$$

式中Tは(1)式で算出した透過率を示す。なお、本測定ではサンプルの光路長を1cmで評価している。一般にシリカガラスの本質的なレーザー耐性を評価するためには、含有している水素ガスをすべて脱ガスして行う。というのは、溶存した水素分子はレーザー耐性を高める効果があるため、本来のシリカガラス本体のレーザー耐性を評価するためには完全に脱ガスをしてレーザーを照射する必要がある。一般的に水素を含有しない石英ガラスにArFエキシマレーザーを照射すると、レーザー照射によって励起される吸収でレーザー透過性が悪化する。図3はレーザー照射にともなって上記式(2)で算出される吸光度の変化量をプロットしたものである。本測定装置はレーザー照射光を直接測定するため、原理的に照射数0パルスでの吸光度を式(2)によって求めることはできないが、照射1から数十パルスぐらいまでの吸光度を照射数0パルス時の値として代用する。エネルギー密度 $100\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 程度での照射条件では、照射開始時から数パルス程度のレーザー光で算出した吸光度を照射数0での吸光度に代用してもほとんど実質的には差が認められない。また、初期値として他の測定装置、例えば通常の紫外分光光度計などによって測定した 193.4 nm における透過率から算出した値を用いることもできる。レーザー照射数が増加するにしたがって誘起される吸収量は大きくなるため、式(2)での吸光度の値は大きくなる。図3での縦軸は照射数0での吸光度の値(前記代用値)からの各パルス数での吸光度の値を差し引いた値、すなわち照射初期からの吸光度の変化量を示している。吸光度の変化量、すなわちレーザー照射によって誘起された吸収量はある時点で飽和する。本評価では1パルス当たりの照射エネルギー密度が $100\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、周波数 100 Hz で照射したときの吸光度の変化量を図3に示した。吸光度の変化が飽和したときの变化量を飽和吸光度とし、この量によって石英ガラスの耐レーザー性を評価する。

【0024】

i i i) 脈理；直交ニコルの偏光板にて目視観察。

【0025】

i v) 均質性；He-Neレーザー波長(632.8 nm)での屈折率差の測定による評価。

【0026】

v) 水素分子の測定；レーザーラマン散乱分光ロスコピーによる測定{V. S. Khotomchenko et al., J. Appl. Spectrosc., 46, 632~635(1987)}。

【0027】

【実施例】

実施例1

図1のバブリング装置のヘキサメチルジシラザン液(比重 0.774)の温度を 70 に設定し、そこに $0.18\text{ Nm}^3/\text{hr}$ のアルゴンキャリアガスを導入し、原料投入量 500 g/hr でヘキサメチルジシラザンガスをバーナーに供給した。別に酸素ガス及び水素ガスを流量比 0.44 でそれぞれでバーナーに供給し、ターゲット上に石英ガラスを約 170 g/hr の成長速度で成長させて約 60 時間で直径 120 mm 、長さ 400 mm の棒状石英ガラスインゴットを製造した。前記石英ガラスの成長中、形状の変動や成長面の凹みがみれなかった。得られたインゴットの中心部分の水素分子濃度は 4.55×10^{18} (分子数/ cm^3)であった。該インゴットを大気中で 1000 、 20 時間の熱処理を行い熱歪み除去を行ったのちサンプルを切り出し、複屈折測定装置で測定したところ 2 nm

10

20

30

40

50

/ cm以下と歪みがなく、また目視観察による脈理もみられなかった。さらにサンプルについて632.8 nmの光による屈折率の測定を行い、その最大値と最小値との差を求めたところ 2.0×10^{-6} / cm以下であった。それらの結果を表1に示す。

【0028】

また、大気中で完全に溶存する水素分子を脱ガス処理したインゴットからサンプルを切り出し、表面を鏡面仕上げし厚さ10 mm、直径60 mmのガラス体を作製した。前記ガラス体にArFエキシマレーザー（照射エネルギー密度 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数100 Hz）を照射し、レーザー光の飽和吸光度を測定した。その結果を図3に示す。

【0029】

実施例2

実施例1において石英ガラスインゴットの成長時に導入する水素ガス流量を $15 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 、酸素ガス流量を6.75、酸素/水素流量比を0.45とした以外は実施例1と同様な方法で直径120 mm、長さ400 mmの棒状石英ガラスインゴットを製造した。前記インゴット表面には凹みによる形状の変動がみられず安定していた。得られたインゴットの中心部分の水素分子濃度は 4.0×10^{18} 分子数/cm³であった。該インゴットを大気中で1000、20時間の熱処理を行い熱歪み除去して、複屈折測定装置で測定したところ $2 \text{ nm} / \text{cm}$ 以下と歪みがなく、また目視観察による脈理もみれなかった。前記サンプルについてさらに632.8 nmの光による屈折率の測定を行い、その最大値と最小値との差を求めたところ 2.0×10^{-6} / cm以下と均質であった。それらの結果を表1に示す。

【0030】

また、大気中で完全に溶存する水素分子を脱ガス処理したインゴットからサンプルを切り出し、表面を鏡面仕上げし厚さ10 mm、直径60 mmのガラス体を作製した。前記ガラス体にArFエキシマレーザー（照射エネルギー密度 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数100 Hz）を照射し、レーザー光の飽和吸光度を測定した。その結果を図3に示す。

【0031】

比較例1

原料を四塩化珪素（ SiCl_4 ）とし実施例1と同様にして直径120 mm、長さ400 mmの棒状石英ガラスインゴットを製造した。前記製造における燃焼ガス流量、酸素ガス/水素ガス流量比などは表1に示す条件で行った。得られた棒状石英ガラスインゴット表面には凹みによる形状の変動がみられ、それを調節するため酸素・水素火炎の当たる位置を移動したり、原料の供給を止めて形状維持を図ったのち再度供給する必要があった。そのため強い脈理が生じ、屈折率差を測定したところ大きな差がみられた。また、得られ棒状石英ガラスインゴットからサンプルを切り出し完全に脱ガスして実施例1と同様にしてArFエキシマレーザー（照射エネルギー密度 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数100 Hz）を照射し、レーザー光の飽和吸光度を測定したところ図3に示すとおり高いものであった。

【0032】

比較例2

比較例1において燃料ガスの供給割合を表1に示した以外は比較例1と同様にして直径120 mm、長さ400 mmの棒状石英ガラスインゴットを製造した。得られたインゴットからサンプルを切り出し比較例1と同様にして完全に脱ガスしてArFエキシマレーザー（照射エネルギー密度 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 / \text{pulse}$ 、周波数100 Hz）を照射し、レーザー光の飽和吸光度を測定したところ図3に示すとおり高いものであった。

【0033】

比較例3

実施例1においてバブラーの温度を75 に設定し、原料の導入量を $850 \text{ g} / \text{hr}$ とし耐熱性基体の回転数を8 rpmとした以外実施例1と同様にして石英ガラスインゴットを

10

20

30

40

50

製造した。前記原料の水素ガスに対するモル比は0.0118であった。得られたインゴット表面の形状維持は比較的容易であり、連続的にシリカ微粒子の成長ができたが、薄い層状の脈理がインゴットの成長方向にみられた。インゴットの中心部分の水素分子濃度は 4.0×10^{18} 分子数/cm³であった。得られたインゴットからサンプルを切り出し比較例1と同様にして完全に脱ガスしてArFエキシマレーザー（照射エネルギー密度100mJ/cm²/pulse、周波数100Hz）を照射し、令座一光の飽和吸光度を測定したところ実施例1と同様な曲線を示した。

【0034】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原料の種類	HMDS*	HMDS	SiCl ₄	SiCl ₄	HMDS
石英ガラス直径 (mm)	120	120	120	120	120
石英ガラス長さ (mm)	400	400	400	400	400
H ₂ ガス流量 (Nm ³ /hr)	10	15	25	20	10
O ₂ ガス流量 (Nm ³ /hr)	4.4	6.75	12	9.8	4.4
O ₂ ガス/H ₂ ガス 流量比	0.44	0.45	0.48	0.49	0.44
キャリアガス流量 (Nm ³ /hr)	0.18	0.18	0.4	0.4	0.30
原料投入量 (g/hr)	500	500	1200	1200	850
投入モル量	3.10	3.10	7.06	7.06	5.27
シリカ生成量 (mol/hr)	6.20	6.20	7.06	7.06	10.53
原料の燃焼ガスに 対するモル比	0.00694	0.00462	—	—	0.0118
ターゲット回転数	30	30	30	30	8
水素分子濃度 (分子数/cm ³)	4.5×10^{18}	4.0×10^{18}	3.2×10^{18}	3.3×10^{18}	3.8×10^{18}
ガラス成長速度 (g/hr)	167	148	169	177	275
脈理・目視観察	脈理なし	脈理なし	脈理あり	脈理なし	脈理あり
石英ガラスインゴ ットの形状	形状良好	形状良好	形状悪化	形状やや悪 化	形状やや悪 化
均質性	良好	良好	やや悪い	やや悪い	やや悪い
ArF レーザー耐性	良好	良好	悪い	悪い	良好

注) HMDS* はヘキサメチルジシラザンの略

【0035】

評価

図3から明らかなように実施例1の合成石英ガラスは約 1×10^6 パルス程度で飽和し、
実施例2の合成石英ガラスは実施例1の合成石英ガラスに比べて少し飽和吸光度が低くな

10

20

30

40

50

っている。一方、比較例 1、2 の合成石英ガラスは飽和吸光度が実施例 1 のその約 2 倍以上となっている。すなわち、実施例の合成石英ガラスは不完全構造体が少ないが、比較例 1、2 の合成石英ガラスは不完全構造体が多くレーザー耐性が 1 / 2 となっていることが窺える。

【 0 0 3 6 】

【 発明の効果 】

本発明の合成石英ガラスは、光透過性、光学的安定性に優れ、かつ光学的均質性が高く、レーザー耐性、特に ArF レーザー耐性に優れた合成石英ガラスであり、光源がエキシマレーザーのステッパー用露光装置のレンズ、プリズム、ビームスリッターなどの光学部材として有用である。前記合成石英ガラスは原料をオルガノジシラザン化合物とすることで生産性よく製造できる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の製造方法の概略図を示す。

【 図 2 】 レーザー透過率 (T) の測定法の概略図を示す。

【 図 3 】 ArF エキシマレーザー照射によるレーザー透過性の変化を示すグラフである。

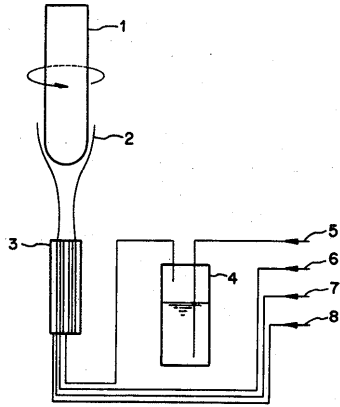
【 符号の説明 】

- 1 : 耐熱性基体
- 2 : 火炎
- 3 : 多重管バーナー
- 4 : バブリング装置
- 5 : キャリアガス導入口
- 6 : シールガス導入口
- 7 : 支燃性ガス導入口
- 8 : 燃焼ガス導入口
- 9 : エキシマレーザー
- 10 : サンプル
- 11 : 入射側ビームスリッター
- 12 : 入射側エネルギーメーター
- 13 : 出射側ビームスリッター
- 14 : 出射側エネルギーメーター
- 15 : データ処理コンピューター
- 16 : エキシマレーザー光

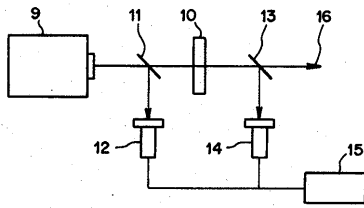
20

30

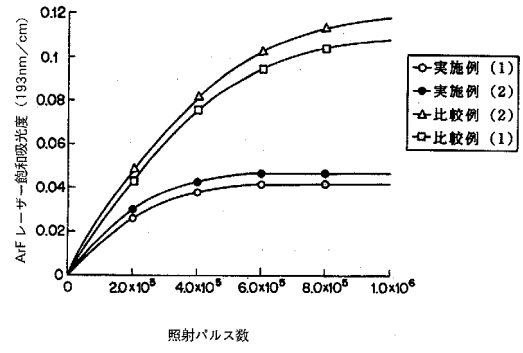
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 2 B 1/02 (2006.01) G 0 2 B 1/02
H 0 1 S 3/225 (2006.01) H 0 1 S 3/223 E

(72) 発明者 大塚 久利
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官 山崎 直也

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C03B 8/00-8/04
C03B 20/00
C03B 37/00-37/16
C03C 3/06