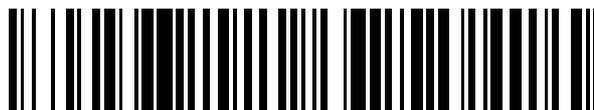


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 654**

51 Int. Cl.:

C03B 19/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2010 E 10250087 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2208715**

54 Título: **Método de producción de vidrio de cuarzo sintético para láser de excímeros**

30 Prioridad:

19.01.2009 JP 2009008648

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.12.2013

73 Titular/es:

**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
6-1, OHTEMACHI 2-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 100-0004, JP**

72 Inventor/es:

**MAIDA, SHIGERU y
OTSUKA, HISATOSHI**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 432 654 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de producción de vidrio de cuarzo sintético para láser de excímeros

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a un método de producción de un vidrio de cuarzo sintético para un láser de excímeros, particularmente para un láser excímeros de ArF.

10 **Antecedentes**

[0002] Como se sabe bien, el grado de integración de los circuitos integrados semiconductores ha aumentado extraordinariamente en los últimos años. Según esa tendencia, en los procedimientos litográficos para la producción de dispositivos semiconductores, se ha desarrollado el cambio hacia longitudes de onda más cortas de fuentes luminosas de exposición. En la actualidad, la corriente principal es la fotolitografía en la cual se usan láseres de excímeros que varían del láser del excímeros de KrF (248,3 nm) al láser de excímeros de ArF (193,4 nm). A partir de este momento, se considera el desarrollo de la introducción de una técnica de inmersión para conseguir un mayor valor de NA, que consiga un perfeccionamiento o miniaturización adicional de los dispositivos semiconductores. Además, se considera el desarrollo del aumento del rendimiento del láser de excímeros de ArF que se usa como fuente luminosa, con el fin de aumentar el rendimiento durante la producción de dispositivos semiconductores.

[0003] Según la tendencia hacia fuentes luminosas con longitudes de onda más cortas y lentes con valores de NA mayores, se necesita un mayor aumento de la precisión en tales elementos ópticos que se usan en aparatos de exposición tales como lentes, ventanas, prismas, y vidrios de cuarzo sintético para fotomáscaras. En especial, con respecto al láser de excímeros de ArF, existe una multiplicidad de requisitos importantes tales como alta transmitancia en el ultravioleta (UV), alta uniformidad de las propiedades de transmisión, y estabilidad y uniformidad de la transmitancia en el momento de la irradiación con un láser de excímeros. Además, dependiendo de la adopción de iluminación polarizada, se necesita también la reducción de la birrefringencia en el plano.

[0004] Con respecto a la transmitancia de rayos UV, en el láser de excímeros de ArF, por ejemplo, la transmitancia de rayos de una longitud de onda de 193,4 nm es la más importante. En el caso del vidrio de cuarzo sintético, la transmitancia de rayos en el intervalo de longitud de onda de aproximadamente 193,4 nm disminuye según el contenido de impurezas. Ejemplos habituales de impurezas son metales alcalinos tales como Na, y elementos metálicos tales como Cu y Fe. En la producción de vidrio de cuarzo sintético se puede usar como material de partida un silano o silicona que tenga una pureza extremadamente alta, conforme a lo cual la concentración de impurezas metálicas en el vidrio de cuarzo sintético resultante se puede disminuir a un nivel tal (< 1 ppb) que no sea detectable incluso aunque se mida usando un detector de alta sensibilidad. En el caso de Na y Cu, sin embargo, sus coeficientes de difusión en vidrio de cuarzo sintético son comparativamente elevados, de modo que en numerosos casos el Na y el Cu se pueden difundir y mezclar externamente en el producto durante un tratamiento térmico. Por lo tanto, estos tratamientos se tienen que llevar a cabo con un cuidado especial para reducir la posibilidad de tal contaminación.

[0005] Además de las impurezas, también se conoce que los defectos estructurales en el vidrio de cuarzo sintético tienen influencia sobre la transmitancia. Ejemplos habituales de defectos son la vacancia de oxígeno y el exceso de oxígeno en la estructura Si-O-Si que constituye el vidrio de cuarzo sintético, tales como defectos del tipo vacancia de oxígeno (Si-Si; con absorción a 245 nm) y defectos del tipo exceso de oxígeno (Si-O-O-Si; con absorción a 177 nm). En el caso de productos de vidrio de cuarzo sintético para rayos UV, los productos de vidrio en los cuales están presentes estos defectos a un nivel tal que se pueda medir mediante espectrometría general, se tienen que excluir al menos desde el principio.

[0006] Los defectos estructurales en vidrio de cuarzo, tales como los defectos del tipo vacancia de oxígeno y los defectos del tipo exceso de oxígeno, no sólo disminuirán la transmitancia a longitudes de onda de 300 nm o inferiores sino que también producirán una disminución en la estabilidad del vidrio de cuarzo en el momento de la irradiación con un láser de excímeros. Particularmente, se dice que el daño producido por un láser de excímeros de ArF en el vidrio de cuarzo es cinco veces mayor que el producido por un láser de excímeros de KrF; por lo tanto, esto es un factor muy importante cuando se busca vidrio de cuarzo para lentes de aparatos de exposición o similares.

[0007] En el caso en el que se irradia vidrio de cuarzo sintético con un láser de excímeros de ArF, este produce un fenómeno en el que los defectos de tipo vacancia de oxígeno se escinden debido a la energía muy intensa de la luz del láser para generar defectos paramagnéticos denominados centros E' (centro E prima), que producen absorción a 215 nm. Esto conduce a una disminución en la transmitancia del vidrio de cuarzo sintético a una longitud de onda de 193,4 nm. Además, se conoce que la generación de centros E' produce la reorganización de la estructura reticular

del vidrio de cuarzo, dando como resultado un fenómeno denominado "compactación por láser" en el que aumentan la densidad y el índice de refracción.

5 **[0008]** Se conoce que para aumentar la estabilidad del vidrio de cuarzo sintético frente a la irradiación con un láser, es extremadamente efectivo reducir los defectos intrínsecos del vidrio de cuarzo sintético mencionados anteriormente y, simultáneamente, ajustar la concentración de moléculas de hidrógeno en el vidrio de cuarzo sintético hasta un cierto nivel o superior. Además, se conoce bien el hecho de que las moléculas de hidrógeno en el vidrio de cuarzo sintético dificultan el daño en el vidrio de cuarzo sintético debido a la irradiación con un láser de excímeros y es objeto de intensas investigaciones, desde que se mostró en el documento JP-A H01-212247.

10

[0009] Por otra parte, en los últimos años, se ha convertido en un problema el fenómeno denominado "rarefacción por láser", en el que disminuyen la densidad y el índice de refracción del vidrio de cuarzo, al contrario que en la compactación por láser. Se considera que la rarefacción por láser surge de los grupos OH presentes en el vidrio de cuarzo. Por lo tanto, se dice que es preferente usar vidrio de cuarzo sintético que tenga una baja concentración de grupos OH, como en el caso del vidrio de cuarzo que se emplea en litografía con láser de excímeros de ArF, particularmente, en litografía de inmersión en la que se usa una fuente de luz polarizada.

15 **[0010]** El vidrio de cuarzo sintético con una baja concentración de grupos OH se produce generalmente mediante un procedimiento denominado procedimiento de hollín o procedimiento indirecto, en el cual las partículas de sílice obtenidas por hidrólisis de llama de un material de partida de sílice se depositan y crecen, seguido de calentamiento a presión reducida (vacío) para vitrificar el material depositado y crecido en un vidrio transparente.

20 **[0011]** También se han desvelado vidrios de cuarzo sintético para láser de excímeros de ArF que se producen mediante el procedimiento de hollín, por ejemplo, en los documentos JP-A 2003-221245 (EP-A-1340722) y JP-A 25 2005-179088 (EP-A-1695375), en los que el vidrio de cuarzo sintético tiene una baja concentración de grupos OH, y no presentan defectos estructurales tales como los defectos de tipo vacancia de oxígeno, y en los cuales se restringe la generación de compactación y rarefacción.

30 **[0012]** El documento JP-A H09-059034 muestra que el vidrio de cuarzo que tiene una baja concentración de grupos OH y que tiene pocos defectos de tipo vacancia de oxígeno se obtiene mediante un procedimiento en el cual se sintetiza un cuerpo de vidrio de cuarzo poroso a partir de un compuesto de silicio de alta pureza mediante reacciones químicas en fase de vapor, se trata térmicamente el cuerpo de vidrio de cuarzo poroso en una atmósfera que contiene oxígeno, y después de esto el cuerpo de vidrio se vitrifica al vacío en un vidrio transparente.

35 **[0013]** El documento JP-A 2005-067913 muestra que, para restringir la generación de efectos de tipo vacancia de oxígeno y defectos de tipo exceso de oxígeno cuando se sintetizan partículas de sílice mediante el procedimiento de hollín, es necesario ajustar la proporción molar de H₂ con respecto a O₂ (H₂/O₂) en un intervalo de 2,0 a 3,0. Se ha encontrado, sin embargo, que en la producción de vidrio de cuarzo sintético que tiene una baja concentración de grupos OH mediante el procedimiento de hollín (procedimiento VAD), no se puede obtener necesariamente vidrio de 40 cuarzo sintético que tenga pocos defectos estructurales incluso aunque se use el procedimiento del documento de patente mencionado anteriormente.

[0014] El documento US2009/004088A describe un tratamiento de recocido de múltiples etapas para blancos de vidrio de cuarzo para componentes ópticos. El procedimiento de recocido incluye una primera fase en un intervalo de 45 temperatura superior entre 1130 °C y 1240 °C, enfriar a una primera velocidad de enfriamiento mayor hasta una temperatura de inactivación inferior a 1100 °C, alcanzándose una temperatura ficticia de al menos 1100 °C, y una segunda fase del tratamiento que comprende enfriar a una velocidad de enfriamiento media y a continuación tratar en un intervalo de temperatura inferior entre 950 °C y 1100 °C para reducir la temperatura ficticia.

50 **[0015]** La presente invención se ha preparado tomando en consideración las circunstancias mencionadas anteriormente. Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de producción de un vidrio de cuarzo sintético para un láser de excímeros que tiene una alta estabilidad de transmitancia en el momento de la irradiación con un láser de excímeros y que tiene pocos defectos estructurales.

55 **[0016]** Los presentes inventores han realizado investigaciones profundas y amplias para conseguir el objetivo anterior. Como consecuencia de las investigaciones, han descubierto que es importante el control del grado de vacío (o presión de vacío) durante la vitrificación al vacío de un material de partida de sílice porosa para restringir la generación de defectos estructurales, particularmente los defectos de tipo vacancia de oxígeno, en el vidrio de cuarzo sintético durante la producción de vidrio de cuarzo sintético para un láser de excímeros mediante el 60 procedimiento de hollín (procedimiento VAD). Basándose en los descubrimientos, se ha completado la presente invención.

[0017] Según la presente invención, se proporciona

un método de producción de un vidrio de cuarzo sintético, adecuado para láser de excímeros, como se define en la reivindicación 1. El método comprende depositar sobre un objetivo partículas de sílice sometiendo un material de partida de sílice a hidrólisis en fase de vapor o descomposición oxidativa en una llama de oxihidrógeno en un horno de sinterización al vacío para formar un material base de sílice porosa, vitrificar el material base de sílice porosa, y someter el material vitrificado a formación en caliente, un tratamiento de recocido y un tratamiento de dopado con hidrógeno, en el cual la vitrificación del material base de sílice porosa comprende las etapas de:

- (a) mantener una presión de vacío de 20,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 400 °C, inclusive, a 900 °C, exclusive;
- (b) mantener una presión de vacío de 10,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 900 °C, inclusive, a 1100 °C, exclusive; y
- (c) mantener una presión de vacío de 3,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 1100 °C a la temperatura de vitrificación transparente.

[0018] En el método anterior, preferentemente, la humedad en el exterior del horno de sinterización al vacío se mantiene a un 60% de HR o inferior durante la vitrificación del material base de sílice porosa.

[0019] Además, en el método anterior, preferentemente, el láser de excímeros es un láser de excímeros de ArF.

[0020] Además, en el método mencionado anteriormente, preferentemente, la frecuencia del láser de excímeros de ArF es no inferior a 4 kHz.

Efectos ventajosos

[0021] Según la presente invención, es posible proporcionar un método de producción de un vidrio de cuarzo sintético para un láser de excímeros que tiene una alta estabilidad de transmitancia en el momento de la irradiación con un láser de excímeros y que tiene pocos defectos estructurales.

Breve descripción de las figuras

[0022]

- La Figura 1 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en un horno en el Ejemplo 1;
- La Figura 2 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno en el Ejemplo 2;
- La Figura 3 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno en el Ejemplo Comparativo 1;
- La Figura 4 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno en el Ejemplo Comparativo 2;
- La Figura 5 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno en el Ejemplo Comparativo 3; y
- La Figura 6 es un gráfico que muestra un programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno en el Ejemplo Comparativo 4.

Explicaciones adicionales; opciones y preferencias

[0023] El método de producción según la presente invención es un método de producción de un vidrio de cuarzo sintético por deposición sobre un objetivo de partículas de sílice obtenidas mediante hidrólisis en fase de vapor o descomposición oxidativa de un compuesto de material de partida de sílice en una llamada de oxihidrógeno en un horno de sinterización al vacío para formar un material base de sílice porosa, vitrificar el material base de sílice porosa, y después de esto someter el material vitrificado a formación en caliente, un tratamiento de recocido y un tratamiento de dopado con hidrógeno, en el cual la vitrificación del material base de sílice porosa comprende las etapas de:

- (a) mantener una presión de vacío de 20,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 400 °C, inclusive, a 900 °C, exclusive;
- (b) mantener una presión de vacío de 10,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 900 °C, inclusive, a 1100 °C, exclusive; y
- (c) mantener una presión de vacío de 3,0 Pa o inferior en un intervalo de temperatura de 1100 °C a la temperatura de vitrificación transparente.

[0024] El horno de sinterización al vacío es preferentemente uno que tiene un volumen interior de aproximadamente 0,01 a 15 m³.

[0025] Se describirá en primer lugar la vitrificación del material base de sílice porosa. En general, la vitrificación de un material base de sílice porosa se lleva a cabo en un horno de sinterización al vacío a una presión reducida (vacío) producida por una bomba de vacío tal como una bomba rotatoria de aceite o una bomba auxiliar mecánica. Una de las razones por la que la vitrificación se lleva a cabo a presión reducida (al vacío) es asegurar que no quede ninguna burbuja en el vidrio de cuarzo después de la vitrificación. Otra de las razones es facilitar la retirada de OH mediante la presión reducida (vacío) antes de la vitrificación del material base de sílice porosa, que se pretende que disminuya el contenido de grupos OH del vidrio de cuarzo sintético.

[0026] Sin embargo, el grado de vacío en un horno de sinterización al vacío difiere dependiendo del horno individual. En numerosos casos, la diferencia no depende del rendimiento de la bomba rotatoria de aceite o de la bomba auxiliar mecánica usada sino que depende de la estanqueidad (hermeticidad al aire) del horno. En los últimos años, para que se pueda producir un aumento en el tamaño de los miembros de vidrio de cuarzo sintético o para el aumento de la productividad, ha habido casos en los que se vitrifican materiales base de sílice porosa de gran tamaño (100 mmΦ x 200 mm l a 400 mmΦ x 2000 mm l) o en los que se vitrifican uno o varios (dos a cinco) materiales base de sílice porosa al mismo tiempo. En respuesta a esto, existe una tendencia hacia el aumento en el tamaño del horno de sinterización al vacío. Por lo tanto, existe la tendencia de que la puerta o puertas del horno de sinterización al vacío aumenten de tamaño y que aumente el número de termopares usados. Los elementos de un horno de sinterización al vacío tales como las puertas y los termopares son propensos a servir como elementos que produzcan una disminución en el grado de vacío, sobre una base estructural. Por lo tanto, la diferencia de estanqueidad (hermeticidad al aire) conduce a la diferencia en el grado de vacío entre los hornos de sinterización al vacío individuales.

[0027] Por lo tanto, en un horno de sinterización al vacío con un bajo grado de vacío se considera que el aire atmosférico, aunque sea en una cantidad extremadamente pequeña, penetra en el horno durante la vitrificación de un material base de sílice porosa.

[0028] La penetración de aire en el horno de sinterización al vacío produce la penetración de la humedad (vapor de agua) contenida en el aire, de forma simultánea a la penetración de nitrógeno y oxígeno. Se considera, por lo tanto, que el agua experimenta la siguiente reacción con el calentador de carbono y los elementos del horno hechos de carbono, produciendo gas H₂.

$$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \quad \text{Fórmula (1)}$$

[0029] En este caso, se espera que la cantidad producida de gas H₂ sea extremadamente pequeña, y parte del gas H₂ se descarga al exterior del horno mediante la bomba de vacío. Sin embargo, dado que el material base de sílice porosa tiene una gran área superficial específica así como una elevada actividad superficial y la elevada temperatura a la que está el horno, se considera que una parte del gas H₂ reacciona fácilmente con el material base de sílice porosa como se representa mediante la siguiente fórmula, produciendo así enlaces Si-H.

$$\text{H}_2 + \text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-H} \quad \text{Formula (2)}$$

[0030] Se considera que los enlaces Si-H así generados en el material base de sílice porosa generan defectos de tipo vacancia de oxígeno (enlaces Si-Si) a través de la siguiente reacción cuando el material base de sílice porosa se expone a temperaturas aún más elevadas y se vitrifica en un vidrio transparente.

$$2 \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2 \quad \text{Formula (3)}$$

[0031] En este caso, el gas H₂ producido como se representa mediante la fórmula (1) reacciona fácilmente con el material base de sílice porosa según la fórmula (2), de modo que la reacción de la fórmula (2) es propensa a tener lugar sobre la superficie del material base de sílice porosa. Por lo tanto, existe la tendencia de que el número de defectos de tipo vacancia de oxígeno sea mayor en la parte periférica del lingote del vidrio de cuarzo sintético y disminuya hacia la parte central del lingote. Por otra parte, la presencia o ausencia de los defectos de tipo vacancia de oxígeno en el vidrio de cuarzo sintético se puede examinar en términos de la presencia o ausencia de fluorescencia en la proximidad de 390 nm tras irradiación con rayos UV que tienen longitudes de onda no superiores a 300 nm.

[0032] La reacción de la fórmula (3) anterior se produce incluso cuando la temperatura del horno es comparativamente baja. Las investigaciones de los presentes inventores han confirmado que esta reacción se produce a 400 °C o inferior. Teniendo esto en cuenta, en la etapa de vitrificación del material base de sílice porosa de la presente invención, la presión de vacío es de 20,0 Pa o inferior en el intervalo completo de temperatura de no

menos de 400 °C a menos de 900 °C. La presión de vacío en esta etapa se mantiene preferentemente a 15,0 Pa o inferior, más preferentemente a 10,0 Pa o inferior, y lo más preferentemente a 5,0 Pa o inferior.

Tal ajuste es necesario para restringir la generación de defectos de tipo vacancia de oxígeno debido a la reacción de la fórmula (3) anterior. No existe ningún límite inferior particular para la presión de vacío. Normalmente, la presión de vacío no es inferior a 0,0001 Pa, particularmente no inferior a 0,001 Pa.

[0033] Por otra parte, se adsorbe una cantidad importante de agua sobre el material base de sílice porosa antes de que se eleve la temperatura para la vitrificación. Como el agua penetra desde el exterior del horno, el agua así absorbida producirá la generación de defectos de tipo vacancia de oxígeno. Por lo tanto, en la vitrificación del material base de sílice porosa, es efectivo mantener el material base de sílice porosa en un intervalo de temperatura inferior a 400 °C, por ejemplo de 150 a 350 °C, por ejemplo durante al menos 30 minutos, preferentemente hasta 6 horas, de modo que se produzca la desorción del agua absorbida. Además, esto también es efectivo debido a que el grado de vacío del horno se puede aumentar manteniendo el material base de sílice porosa a una temperatura fija.

[0034] Además, durante la vitrificación del material base de sílice porosa, la presión de vacío se mantiene a 10,0 Pa o inferior en el intervalo completo de temperatura de 900 °C hasta 1100 °C, exclusive. La presión de vacío en esta etapa se mantiene preferentemente a 5,0 Pa o inferior, aún más preferentemente a 2,5 Pa o inferior. Por otra parte, en este caso, tampoco existe ningún límite inferior para la presión de vacío. Normalmente, la presión de vacío no es inferior a 0,0001 Pa, particularmente no inferior a 0,001 Pa.

[0035] Además, durante la vitrificación del material base de sílice porosa, la presión de vacío se mantiene a 3,0 Pa o inferior en el intervalo completo de temperatura de 1100 °C a la temperatura de vitrificación transparente (la temperatura a la que la vitrificación del material base de sílice porosa produce un vidrio transparente). La presión de vacío en esa etapa se mantiene preferentemente a 1,0 Pa o inferior, y aún más preferentemente a 0,5 Pa o inferior, produciéndose así la vitrificación. La temperatura de vitrificación transparente significa una temperatura máxima en el procedimiento de vitrificación del material base de sílice porosa y, normalmente, es de 1350 a 1450 °C. No existe ningún límite inferior particular para la presión de vacío. Normalmente, la presión de vacío no es inferior a 0,0001 Pa, particularmente no inferior a 0,001 Pa.

[0036] La reacción de la fórmula (3) anterior se produce con mayor facilidad a medida que la temperatura del horno es mayor y, en este caso, es más probable que tenga lugar la generación de defectos de tipo vacancia de oxígeno en el vidrio de cuarzo. Por lo tanto, a medida que la temperatura del horno es mayor, se necesita restringir en mayor grado la penetración de una pequeña cantidad de agua al interior del horno, y se desea mantener el vidrio de cuarzo a un mayor grado de vacío (a una menor presión de vacío).

[0037] Además, desde este punto de vista, en el método de producción de un vidrio de cuarzo sintético para láser de excímeros según la presente invención, es preferente mantener la humedad en el exterior del horno a un 60% de HR o inferior. Más preferentemente, la humedad se reduce, o se mantiene, en valores de un 50% o inferior. En este caso, es generalmente más deseable una menor humedad. Sin embargo, normalmente, la humedad exterior del horno no es inferior a un 10% de HR, particularmente no inferior a un 20% de HR.

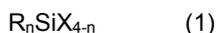
[0038] Es difícil evitar completamente que el aire atmosférico penetre en el horno de sinterización al vacío. Incluso si fuera posible evitar completamente la penetración, se necesitaría un equipo a gran escala para este fin, que es desventajoso en base al coste. A medida que la humedad del aire atmosférico que penetra en el horno es mayor, es más probable que tenga lugar la generación de defectos de tipo vacancia de oxígeno en el vidrio de cuarzo. Por lo tanto, es posible, manteniendo la humedad en el exterior del horno a un bajo nivel, restringir la generación de los defectos de tipo vacancia de oxígeno en el vidrio de cuarzo. Además, esto es muy efectivo en base al coste.

[0039] En un método de producción según las presentes propuestas en el que se produce un vidrio de cuarzo sintético mientras que se mantiene un alto grado de vacío y se mantiene la humedad en el exterior del horno a un bajo nivel como se ha mencionado anteriormente, se puede hacer que la concentración de CO en el gas de salida de la bomba de vacío del horno de sinterización al vacío no sea mayor de 10 ppm. Mantener la concentración de CO a un bajo nivel también es importante desde el punto de vista de la garantía de seguridad durante la producción del vidrio de cuarzo sintético.

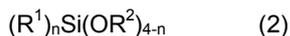
[0040] A continuación, se describirán con más detalle los métodos de producción de un vidrio de cuarzo sintético para láser de excímeros que contiene la presente invención. El método de producción según la presente invención es un método en el que las partículas de sílice que se obtienen por hidrólisis en fase de vapor o descomposición oxidativa de un material de partida de sílice mediante una llama de oxihidrógeno se depositan sobre un objetivo para formar un material base de sílice porosa, y el material base de sílice porosa se vitrifica por fusión en un horno de alta temperatura para producir un lingote de vidrio de cuarzo sintético (denominado procedimiento de hollín, particularmente, procedimiento VAD). Además, el lingote resultante se somete a una formación en caliente y a un tratamiento de recocido, y después de esto se somete a un tratamiento de dopado con hidrógeno, mediante el cual

se puede obtener un vidrio de cuarzo sintético.

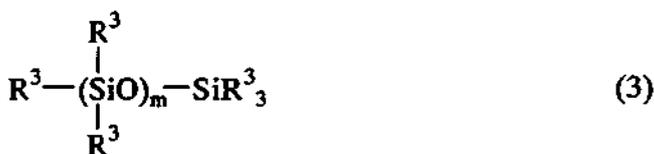
[0041] En este caso, el compuesto de sílice que se usa como material de partida es un compuesto orgánico de sílice de alta pureza, preferentemente un compuesto de silano representado por la siguiente fórmula general (1) o (2) o un compuesto de siloxano representado por la siguiente fórmula general (3) o (4).



en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático monovalente, X es un átomo de halógeno tal como cloro y bromo o un grupo alcoxi, y n es un número entero de 0 a 4.



en la cual R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno un grupo hidrocarburo alifático monovalente, y n es un número entero de 0 a 3.



en las cuales R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático monovalente, m es un número entero de al menos uno, particularmente 1 o 2, y p es un número entero de 3 a 5.

20

[0042] Ejemplos del grupo hidrocarburo alifático monovalente en cada uno de R, R¹, R², y R³ incluyen grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono tales como metilo, etilo, propilo, n-butilo y terc-butilo, grupos cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono tales como ciclohexilo, y grupos alquenilo de 2 a 4 átomos de carbono tales como vinilo y alilo.

25 **[0043]** Ejemplos específicos del compuesto de silano representado por la fórmula general (1) o (2) anterior incluyen SiCl₄, CH₃SiCl₃, Si(OCH₃)₄, Si(OCH₂CH₃)₄, CH₃Si(OCH₃)₃, etc., y ejemplos específicos del compuesto de siloxano representado por la fórmula general (3) o (4) anterior incluyen hexametildisiloxano, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, etc.

30 **[0044]** Un quemador hecho de cuarzo para la formación de la llama de oxihidrógeno se suministra con el compuesto de silano o de siloxano como material de partida, un combustible gaseoso tal como hidrógeno, monóxido de carbono, metano y propano, y un gas que mantiene la combustión tal como oxígeno.

35 **[0045]** Por otra parte, el quemador que se suministra con el compuesto de silano o de siloxano junto con el gas combustible tal como hidrógeno y el gas que mantiene la combustión tal como oxígeno puede ser un quemador de tubo de paredes múltiples, particularmente un quemador de tubo de pared cuádruple o un quemador de tubo de pared séxtuple, de la misma forma que es habitual. De hecho, para aumentar la uniformidad de la densidad del material base de sílice porosa que se va a producir, es preferente formar el quemador con un mayor grado de multiplicidad de las paredes del tubo, de modo que se amplíe la llama de oxihidrógeno formada por el quemador, y
40 caliente de ese modo la parte completa de la superficie en la cual se deposita el material base de sílice porosa.

[0046] Para disminuir la cantidad de grupos OH en el vidrio de una manera uniforme, la densidad aparente que sirve como indicador del grado de sinterización del material base de sílice porosa se ajusta preferentemente en el intervalo de 0,3 a 0,7 g/cm³, más preferentemente de 0,4 a 0,6 g/cm³.

45

[0047] El aparato para la producción del material base de sílice porosa puede ser de tipo vertical o de tipo horizontal.

[0048] El material base de sílice porosa así producido se vitrifica en un vidrio transparente en el horno de

sinterización al vacío mientras se mantiene la presión de vacío (o grado de vacío) mencionado anteriormente, obteniéndose de ese modo un lingote de vidrio de cuarzo sintético. En este caso, para restringir el fenómeno de rarefacción del vidrio de cuarzo, es preferente disminuir la concentración de los grupos OH del vidrio. La concentración de grupos OH se puede disminuir, por ejemplo, mediante el uso del método que se describe en el documento JP-A 2008-063181 (EP-A-1900694).

[0049] En este caso, la concentración de grupos OH del vidrio de cuarzo sintético de la presente invención está preferentemente en el intervalo de 5 a 40 ppm. Un intervalo más preferente es de 5 a 30 ppm. Si la concentración de grupos OH es inferior a 5 ppm, puede ser imposible mantener una buena resistencia del láser de excímeros. Si la concentración de grupos OH excede de 40 ppm, por otra parte, se puede inducir de ese modo el fenómeno de rarefacción.

[0050] Para obtener una forma deseada y unas condiciones superficiales deseadas, el lingote de vidrio de cuarzo sintético obtenido como se ha mencionado anteriormente se procesa de forma deseable a través de las etapas de:

- (i) formar en caliente del lingote en una forma deseada en un intervalo de temperatura de 1700 a 1900 °C;
- (ii) recocer el bloque de vidrio de cuarzo sintético formado en caliente en un intervalo de temperatura de 1000 a 1300 °C;
- (iii) cortar el bloque de vidrio de cuarzo sintético recocido con un espesor deseado, según se necesite; y
- (iv) pulir el sustrato de vidrio de cuarzo sintético cortado, según se necesite; y a continuación
- (v) se trata térmicamente el vidrio de cuarzo sintético durante un período de tiempo predeterminado en una atmósfera de hidrógeno, en un intervalo de temperatura de 200 a 500 °C, y a una presión no inferior a la presión atmosférica,

mediante lo cual se puede aumentar la resistencia del vidrio de cuarzo sintético del láser de excímeros.

[0051] El método para la formación en caliente se describirá con más detalle. Se eliminan las impurezas adheridas a la superficie del lingote de vidrio de cuarzo sintético producido como se ha descrito anteriormente y las espumas presentes en la proximidad de la superficie mediante un triturador cilíndrico o similar. Después de esto, se elimina la suciedad o similar adherida a la superficie mediante grabado con ácido fluorhídrico, seguido de lavado en agua pura y secado en un puesto limpio o similar. A continuación, se lleva a cabo la formación en caliente para obtener la forma deseada. Posteriormente, en un horno de sinterización al vacío, un molde formado por un material de carbono de alta pureza o similar se carga con el lingote de vidrio de cuarzo sintético, y se mantiene a ambos con una atmósfera de horno de gas inerte tal como argón, a una presión ligeramente inferior de la presión atmosférica y en un intervalo de temperatura de 1700 a 1900 °C durante 30 a 120 minutos, después de lo cual el lingote cilíndrico se convierte en un bloque de vidrio de cuarzo sintético que tiene la forma deseada. El procedimiento de limpieza de la superficie del lingote de vidrio de cuarzo sintético y a continuación la formación en caliente del lingote es importante para asegurar que la transmitancia interna (con un espesor de vidrio de 10 mm) al láser de excímeros de ArF (193,4 nm) se mantenga a un 99% o superior.

[0052] Además, el tratamiento de recocido se lleva a cabo manteniendo el bloque de vidrio de cuarzo sintético en aire atmosférico o en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno en un horno a presión atmosférica en un intervalo de temperatura de 1000 a 1300 °C durante al menos 5 horas, seguido del enfriamiento lento hasta la proximidad de la temperatura de distorsión durante varias horas (normalmente, de 10 a 200 horas). Mediante esto es posible reducir la birrefringencia (a 25 °C, en este caso y en lo sucesivo) en el bloque de vidrio de cuarzo sintético a 20 nm/cm o inferior. La birrefringencia se puede reducir, por ejemplo, hasta 2 nm/cm o inferior, controlando la temperatura máxima, la velocidad de enfriamiento hasta la proximidad de la temperatura de distorsión, y la temperatura a la que se desconecta el suministro de energía.

[0053] El tratamiento del bloque de vidrio de cuarzo sintético con hidrógeno se lleva a cabo como sigue. El bloque de vidrio se coloca en un horno, la temperatura del horno se ajustan al intervalo de 200 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, la concentración de hidrógeno puesta en una atmósfera de nitrógeno en el horno se ajusta a un valor de un 20 a un 100%, la presión del horno se ajusta a un valor no inferior a la presión atmosférica, particularmente de 0,2 a 0,9 MPa, y el bloque de vidrio se mantiene en estas condiciones durante 10 a 200 horas, mediante lo cual el hidrógeno se introduce en el bloque de vidrio en forma de moléculas de hidrógeno. Estas condiciones se pueden seleccionar dependiendo del punto de ajuste de la concentración de moléculas de hidrógeno que se va a introducir en el bloque de vidrio.

[0054] Por otra parte, si la temperatura del tratamiento es inferior a 200 °C, el tiempo de tratamiento necesario para obtener la concentración de moléculas de hidrógeno deseada puede hacerse más prolongado debido a la disminución de la velocidad de difusión de las moléculas de hidrógeno en el vidrio de cuarzo, lo que es desventajoso en la productividad. Si la temperatura del tratamiento es superior a 500 °C, por otra parte, puede aumentar la absorción inicial después de la irradiación el láser de excímeros de ArF, y puede aumentar la birrefringencia del

vidrio de cuarzo sintético. Cuando la temperatura en el horno es aún superior, surge la posibilidad de difusión de impurezas de los materiales del horno en el vidrio.

5 **[0055]** El vidrio de cuarzo sintético de la invención producido mediante el método mencionado anteriormente tiene una elevada transmitancia interna, y apenas muestra variaciones en sus propiedades físicas, tales como compactación y rarefacción, que podrían surgir después de la irradiación con el láser de excímeros debido a defectos estructurales tales como defectos de tipo vacancia de oxígeno. Por lo tanto, el vidrio de cuarzo sintético según la presente invención es preferente para su uso como elemento óptico para un láser de excímeros, particularmente un láser de excímeros de ArF, por ejemplo, partes ópticas que se usan en aparatos de exposición, 10 tales como lentes, ventanas, prismas, y vidrio de cuarzo sintético para la fotomáscaras.

[0056] El vidrio de cuarzo sintético según la presente invención es particularmente preferente como elemento óptico para su uso en condiciones extremas en las cuales, por ejemplo, la frecuencia del láser de excímeros de ArF es no inferior a 4 kHz o, aún más, no inferior a 6 kHz.

15

Ejemplos

[0057] A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mostrando Ejemplos y Ejemplos Comparativos, aunque la presente invención no está limitada a los siguientes Ejemplos. Por otra parte, los métodos de medición de la transmitancia interna, birrefringencia, concentración de moléculas de hidrógeno, y la presencia/ausencia de defectos de tipo vacancia de oxígeno que se usan en los siguientes ejemplos son los que siguen.

Transmitancia interna:

25

[0058] Medida mediante espectrofotometría UV, específicamente mediante el uso de un aparato de medida de la transmitancia Cary 400, fabricado por VARIAN, Inc.

Birrefringencia:

30

[0059] Medida mediante un aparato de medida de la birrefringencia, específicamente mediante un aparato de medida de la birrefringencia ABR-10A, fabricado por UNIOPT Corporation, Ltd.

Concentración de moléculas de hidrógeno:

35

[0060] Medida mediante espectrofotometría Raman con láser, específicamente mediante el método que se muestra en Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii Vol. 46, No. 6, Pág. 987 a 991, 1987. La medición se lleva a cabo mediante un método de cuenta de fotones, usando un aparato NRS-2100, fabricado por JASCO Corporation. En la medición de la concentración de moléculas de hidrógeno mediante espectrofotometría Raman con láser de argón, los valores medidos pueden variar dependiendo de la curva de sensibilidad del detector. A la vista de esto, las mediciones se calibraron mediante el uso de una muestra patrón.

40

Presencia/ausencia de defectos de tipo vacancia de oxígeno:

45 **[0061]** Medida mediante el uso de un espectrofluorofotómetro, específicamente un espectrofluorofotómetro F-4500, fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation, y usando una fuente luminosa de excitación a 248 nm.

Ejemplo 1

50 Producción de material base de sílice porosa

[0062] Se usó un quemador como se describe en el documento JP-A 2001-316122. Específicamente, se hizo uso de un quemador de tubo de pared cuádruple que tiene un inyector de tubo principal (primer inyector), un segundo tubo anular (segundo inyector) dispuesto de forma concéntrica de modo que rodea al inyector de tubo principal, un tercer tubo anular (tercer inyector) que rodea al segundo tubo anular, y un cuarto tubo anular (cuarto inyector) que rodea al tercer tubo anular.

55

[0063] Se suministraron 4000 g/h de triclorometilsilano al inyector de tubo principal (primer inyector) como material de partida y 1,6 Nm³/h de nitrógeno. Se suministraron al segundo inyector 2 Nm³/h de oxígeno y 0,3 Nm³/h de nitrógeno. Se suministraron al tercer inyector 10 Nm³/h de hidrógeno. Se suministraron al cuarto inyector 6 Nm³/h de oxígeno. Mediante la llama de oxihidrógeno del quemador colocado en un horno de tipo vertical, se sometió al material gaseoso de partida a una descomposición por oxidación o combustión para formar partículas de sílice, que se depositaron sobre un objetivo en rotación hecho de cuarzo, para producir un material base de sílice porosa. El

60

artículo de material base de sílice porosa tuvo un tamaño de 250 mmΦ x 1000 mml y una densidad aparente de 0,45 g/cm³.

Vitrificación del material base de sílice porosa en vidrio transparente

5
[0064] El material base de sílice porosa producido como se ha mostrado anteriormente se colocó en un horno de sinterización al vacío, que tenía una bomba rotatoria de aceite y una bomba auxiliar mecánica como bombas de vacío, un calentador de carbono como fuente de calor y un tamaño de 1100 mm Φ x 2300 mml, y a continuación se vitrificó en vidrio transparente, para obtener un lingote de vidrio de cuarzo sintético transparente de un tamaño de
 10 150 mm Φ x 600 mml. El programa de elevación de la temperatura (perfil de calentamiento) y la variación de la presión de vacío del horno usados en este caso se muestran la Figura 1. Se ha de observar que en el perfil de temperatura de la Figura 1, la temperatura entre 15 horas y 35 horas se mantuvo a 1095 °C y la temperatura entre 45 y 65 horas se mantuvo a 1235 °C. Durante la vitrificación en vidrio transparente, la humedad en el exterior del horno se mantuvo a un 40% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío no fue
 15 mayor de 1 ppm.

Presencia/ausencia de defectos de tipo vacancia de oxígeno

[0065] Las muestras con forma de varilla con una sección de 12 mm cuadrados se blanquearon desde una parte del
 20 lado del extremo y una parte del lado del objetivo del lingote de vidrio de cuarzo sintético obtenido como se ha indicado anteriormente. Las seis caras de cada una de las muestras se pulieron y se lavaron. Después de esto, una parte central y una parte periférica de cada una de las muestras se sometieron a la medida de fluorescencia (longitud de onda de excitación/irradiación de 235 nm, longitud de onda de medida: 390 nm) mediante el espectrofluorofotómetro, para comprobar la presencia o ausencia de defectos de tipo vacancia de oxígeno. Los
 25 resultados se muestran en la Tabla 1.

Formación en caliente y tratamiento de recocido del lingote de vidrio de cuarzo sintético

[0066] Se blanqueó la superficie del lingote de vidrio de cuarzo sintético después de la medición de fluorescencia de
 30 las muestras las cuales se molieron con un triturador cilíndrico. Después de esto, el lingote de vidrio se sumergió en una solución al 50% en peso de ácido fluorhídrico para limpiar la superficie del mismo, seguido de lavado en un tanque de agua pura y secado en un puesto limpio.

[0067] El lingote así secado se colocó en un troquel hecho de carbono de alta pureza purificado previamente por calentamiento a 1800 °C al vacío. En estas condiciones, el lingote se formó en caliente por calentamiento a 1780 °C
 35 en una atmósfera de gas argón durante 40 minutos. Después de esto, el lingote se sometió a un tratamiento de recocido. Específicamente, el lingote se mantuvo a 1200 °C durante dos horas, seguido de enfriamiento a 1000 °C con una velocidad de enfriamiento de 2 °C/h, para producir un bloque de vidrio de cuarzo sintético que midió 160 mm x 160 mm x 200 mml.

Tratamiento de dopado con hidrógeno

[0068] El bloque de vidrio de cuarzo sintético se cortó con un espesor de aproximadamente 7 mm, y el sustrato
 45 cortado se colocó en un tubo de vidrio de cuarzo sometido previamente a un tratamiento de purificación. Se llevó a cabo un tratamiento de dopado con hidrógeno a una temperatura de 380 °C, una concentración de hidrógeno de un 20% en volumen, y una presión de 0,2 MPa durante 100 horas. La concentración de moléculas de hidrógeno en el sustrato de vidrio de cuarzo sintético se muestra en la Tabla 1.

[0069] El sustrato de vidrio de cuarzo sintético sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a
 50 una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, y del valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato a 25 °C). Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

55 **[0070]** Un material base de sílice porosa producido de la misma forma que en el Ejemplo 1 se vitrificó en un vidrio transparente mediante del uso el mismo horno de sinterización al vacío que en el Ejemplo 1 y siguiendo el mismo programa de elevación de la temperatura que en el Ejemplo 1. En este caso, el rendimiento de la bomba auxiliar mecánica se disminuyó intencionadamente, disminuyendo de ese modo el grado de vacío en el horno. El programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno se muestran en la Figura 2. En este caso, la
 60 humedad en el exterior del horno se mantuvo a un 40% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío no fue mayor de 1 ppm.

[0071] Además, un sustrato de vidrio de cuarzo sintético sometido a la misma fluorometría, formación en caliente,

tratamiento de recocido y tratamiento de dopado con hidrógeno que en el Ejemplo 1 sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, el valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato), y la concentración de moléculas de hidrógeno. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

5

Ejemplo Comparativo 1

[0072] Un material base de sílice porosa producido de la misma forma que en el Ejemplo 1 se vitrificó en un vidrio transparente mediante el uso de un horno de sinterización al vacío en el cual es difícil aumentar el grado de vacío, a diferencia del horno de sinterización al vacío usado en el Ejemplo 1. El programa de elevación de la temperatura fue el mismo que se usó en el Ejemplo 1. En este caso, se usaron bombas de vacío que tienen la misma potencia que en el Ejemplo 1 para el horno de sinterización al vacío. El programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno se muestran en la Figura 3. La humedad en el exterior del horno se mantuvo a un 40% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío estuvo en el intervalo de 1 a 15 ppm.

15

[0073] Además, un sustrato de vidrio de cuarzo sintético sometido a la misma fluorometría, formación en caliente, tratamiento de recocido y tratamiento de dopado con hidrógeno que en el Ejemplo 1 sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, el valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato), y la concentración de moléculas de hidrógeno. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

20

Ejemplo Comparativo 2

[0074] Un material base de sílice porosa producido de la misma forma que en el Ejemplo 1 se vitrificó en un vidrio transparente mediante el uso del mismo horno de sinterización al vacío y bombas de vacío que se usaron en el Ejemplo 1 y siguiendo el mismo programa de elevación de la temperatura que en el Ejemplo 1. En este caso, en el intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente a 1000 °C, se introdujo ligeramente en el horno, de forma intencionada, aire atmosférico del exterior del horno. El programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno se muestran en la Figura 4. La humedad en el exterior del horno se mantuvo a un 40% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío estuvo en el intervalo de 1 a 15 ppm.

30

[0075] Además, un sustrato de vidrio de cuarzo sintético sometido a la misma fluorometría, formación en caliente, tratamiento de recocido y tratamiento de dopado con hidrógeno que en el Ejemplo 1 sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, el valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato), y la concentración de moléculas de hidrógeno. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

35

Ejemplo Comparativo 3

[0076] Un material base de sílice porosa producido de la misma forma que en el Ejemplo 1 se vitrificó en un vidrio transparente mediante el uso del mismo horno de sinterización al vacío y bombas de vacío que se usaron en el Ejemplo 1 y siguiendo el mismo programa de elevación de la temperatura que en el Ejemplo 1. En este caso, en el intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente a 600 °C, se introdujo ligeramente en el horno, de forma intencionada, aire atmosférico del exterior del horno. El programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío en el horno se muestran en la Figura 5. La humedad en el exterior del horno se mantuvo a un 40% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío estuvo en el intervalo de 1 a 15 ppm.

45

[0077] Además, un sustrato de vidrio de cuarzo sintético sometido a la misma fluorometría, formación en caliente, tratamiento de recocido y tratamiento de dopado con hidrógeno que en el Ejemplo 1 sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, el valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato), y la concentración de moléculas de hidrógeno. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

50

Ejemplo Comparativo 4

55

[0078] Un material base de sílice porosa producido de la misma forma que en el Ejemplo 1 se vitrificó en un vidrio transparente mediante el uso del mismo horno de sinterización al vacío y bombas de vacío que se usaron en el Ejemplo 1 y siguiendo el mismo programa de elevación de la temperatura que en el Ejemplo 1. En este caso, en el intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente a 600 °C, se introdujo ligeramente en el horno, de forma intencionada, aire atmosférico del exterior del horno. El programa de elevación de la temperatura y la presión de vacío se muestran en la Figura 6. Dado que no se controló la humedad en el exterior del horno, la humedad estuvo en el intervalo de un 65 a un 75% de HR. La concentración de CO en el gas de salida de las bombas de vacío estuvo en el intervalo de 1 a 15 ppm.

60

[0079] Además, un sustrato de vidrio de cuarzo sintético sometido a la misma fluorometría, formación en caliente, tratamiento de recocido y tratamiento de dopado con hidrógeno que en el Ejemplo 1 sirvió para la medición de la distribución de transmitancia interna a una longitud de onda de 193,4 nm, la distribución de la concentración de grupos OH, el valor de birrefringencia (valor máximo en el sustrato), y la concentración de moléculas de hidrógeno. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

		Presencia/ausencia de fluorescencia en las cercanías de 390 nm				Distribución de transmitancia interna 193,4 nm (%)		Distribución de la concentración de grupos OH (ppm)		Máximo de birrefringencia (nm/cm)	Concentración de hidrógeno (x 10 ¹⁷ moléculas /cm ³)
		Lado del extremo		Lado del objetivo		Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo		
		Parte central	Parte periférica	Parte central	Parte periférica						
Ejemplo	1	ausente	ausente	ausente	ausente	99,8	99,7	26	20	0,76	2,2
	2	ausente	ausente	ausente	ausente	99,7	99,7	38	28	0,82	1,8
Ejemplo Comparativo	1	presente	presente	presente	presente	99,7	99,7	S2	40	1,52	1,9
	2	presente	presente	ausente	ausente	99,8	99,7	40	35	1,21	1,8
	3	ausente	presente	ausente	ausente	99,7	99,7	34	27	1,83	2,0
	4	presente	presente	ausente	presente	99,8	99,7	36	28	1,44	2,1

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un vidrio de cuarzo sintético, adecuado para uso con un láser de excímeros, que comprende las etapas de:
 - 5 depositar partículas de sílice sobre un objetivo en un horno de sinterización al vacío para formar un material base de sílice porosa, obteniéndose las partículas de sílice sometiendo un material de partida que contiene silicio a hidrólisis en fase de vapor o descomposición oxidativa en una llama de oxihidrógeno;
 - 10 vitrificar el material base de sílice porosa, y someter el material vitrificado a formación en caliente, un tratamiento de recocido y un tratamiento de dopado con hidrógeno
 - caracterizado por que** un procedimiento de calentamiento para dicha vitrificación del material base de sílice porosa comprende las etapas de:
 - 15 (a) controlar el vacío a una presión de 20,0 Pa o inferior en el intervalo de temperatura de 400 °C inclusive a 900 °C exclusive;
 - (b) controlar el vacío a una presión de 10,0 Pa o inferior en el intervalo de temperatura de 900 °C inclusive a 1100 °C exclusive, y
 - 20 (c) controlar el vacío a una presión de 3,0 Pa o inferior en el intervalo de temperatura de 1100 °C a la temperatura de vitrificación transparente para el vidrio.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 donde la humedad en el exterior del horno de sinterización al vacío se mantiene a un 60% de HR o inferior durante la vitrificación del material base de sílice porosa.
- 25 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 donde al vidrio de cuarzo sintético se le da forma de un elemento óptico tal como una lente, ventana, prisma o sustrato de fotomáscara.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3 donde el elemento óptico se incorpora a un aparato de láser de excímeros.
- 30 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde antes de dicha etapa (a) del procedimiento de vitrificación, el material base de sílice porosa se calienta para la desorción de agua a una temperatura no superior a 400 °C durante al menos 30 minutos.
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5 donde dicha temperatura de calentamiento para la desorción de agua está en el intervalo de 150 °C a 350 °C.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la etapa de formación en caliente comprende la formación del lingote de material vitrificado en una forma deseada en un intervalo de temperatura de 1700 a 1900 °C.
- 40 8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la forma de vidrio formada en caliente se recuece en un intervalo de temperatura de 1000 a 1300 °C.
- 45 9. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el vidrio formado en caliente y recocido se corta o mecaniza y a continuación se pule antes del tratamiento de dopado con hidrógeno.
10. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el tratamiento de dopado con hidrógeno es en un intervalo de temperatura de 200 a 500 °C y al menos a presión atmosférica en una atmósfera que contiene hidrógeno.
- 50 11. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el vidrio de cuarzo sintético tiene una concentración de grupos OH de 5 a 40 ppm.
- 55 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el láser de excímeros es un láser de excímeros de ArF.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 10 donde la frecuencia del láser de excímeros de ArF es no inferior a 4
- 60 kHz.

FIG.1

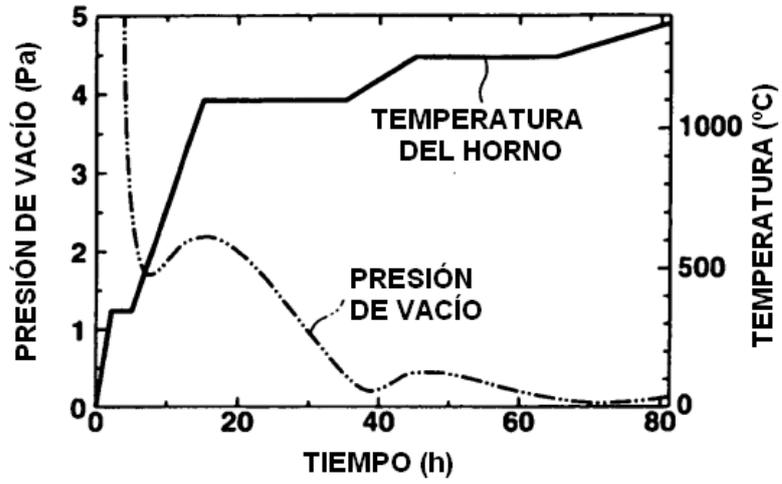


FIG.2

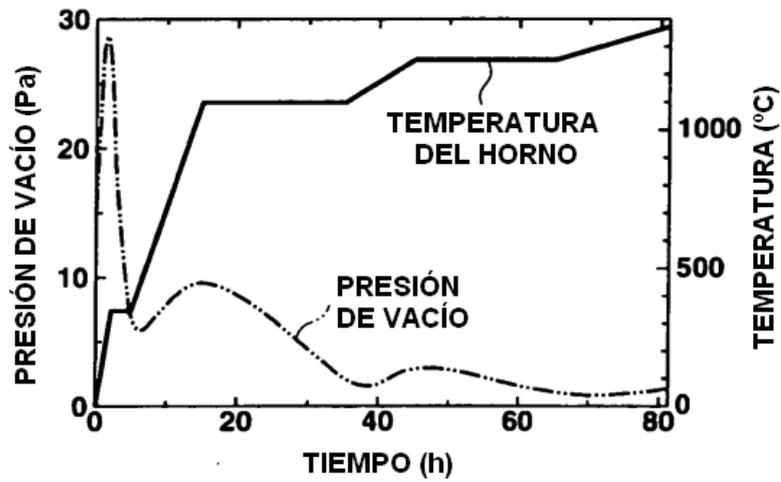


FIG.3

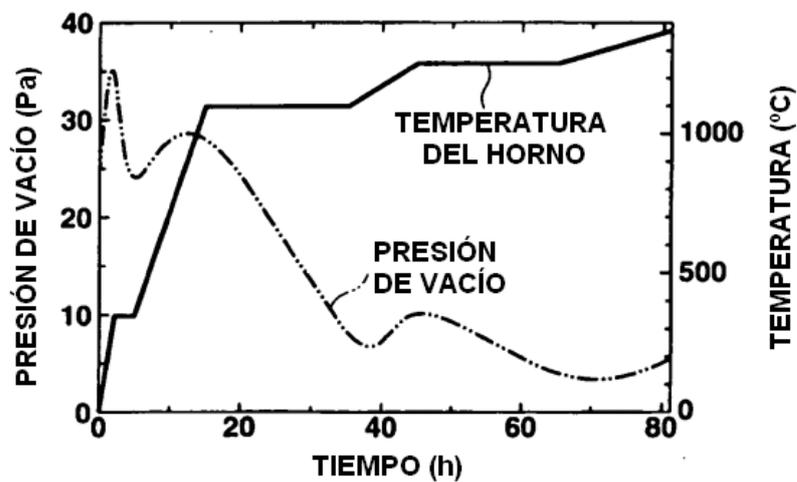


FIG.4

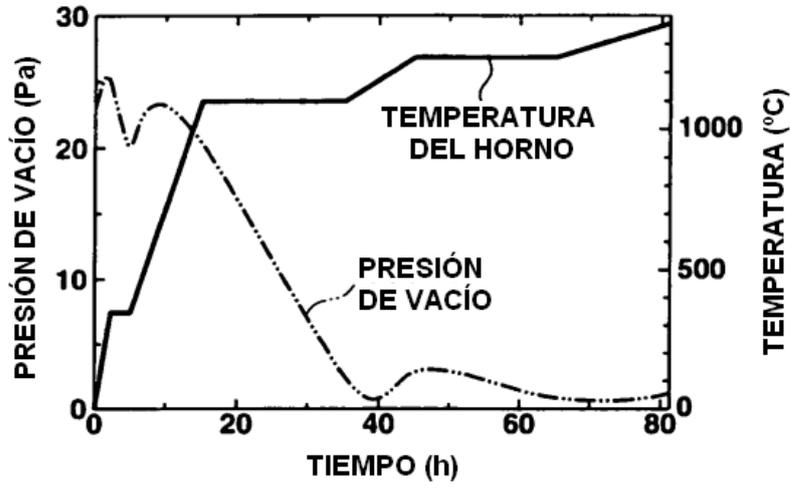


FIG.5

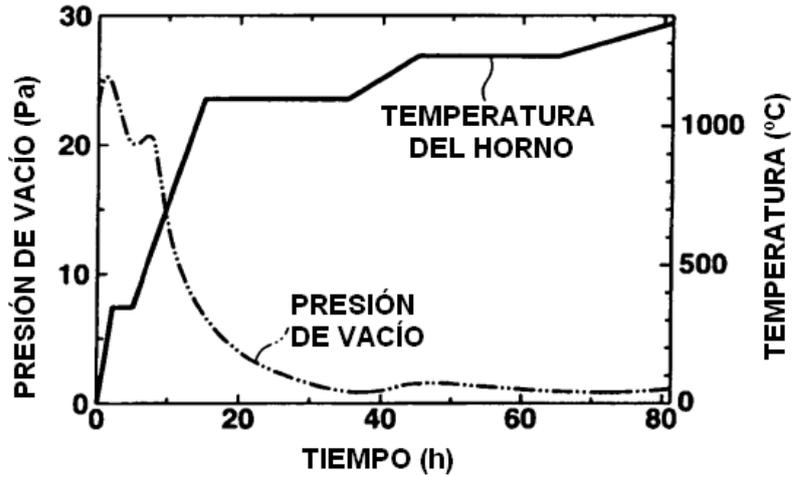
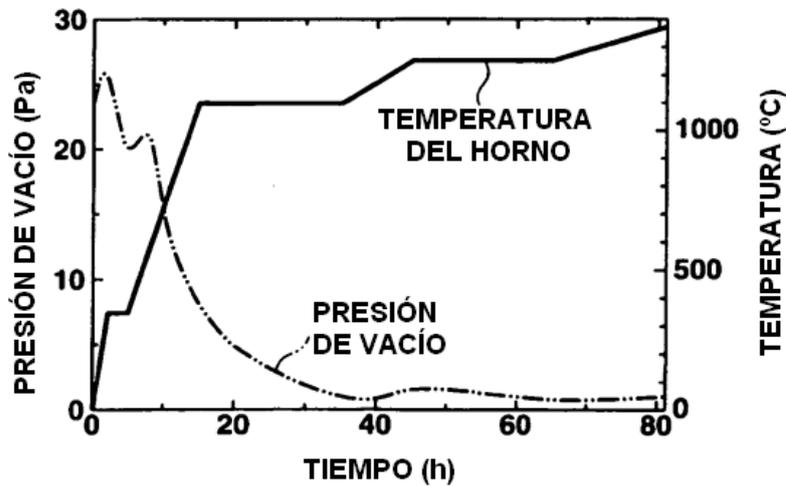


FIG.6



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP H01212247 A [0008]
- JP 2003221245 A [0011]
- EP 1340722 A [0011]
- JP 2005179088 A [0011]
- EP 1695375 A [0011]
- JP H09059034 A [0012]
- JP 2005067913 A [0013]
- US 2009004088 A [0014]
- JP 2008063181 A [0048]
- EP 1900694 A [0048]
- JP 2001316122 A [0062]

10

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- Measured by a birefringence measuring apparatus, specifically by a birefringence measuring apparatus, ABR-10. UNIOPT Corporation, Ltd [0059]
- *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 1987, vol. 46 (6), 987-991 [0060]