



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 103 08 466 A1** 2004.09.02

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 08 466.5**

(22) Anmeldetag: **21.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **02.09.2004**

(51) Int Cl.7: **C03B 20/00**

**C03B 19/01, C03C 10/00, C03C 3/06**

(71) Anmelder:

**Carl Zeiss SMT AG, 73447 Oberkochen, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner, 70174 Stuttgart**

(72) Erfinder:

**Lindner, Ralf, Dr., 73447 Oberkochen, DE; Stietz, Frank, Dr., 73466 Lauchheim, DE; Nothelfer, Udo, Dr., 89278 Nersingen, DE; Eva, Eric, Dr., 73432 Aalen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

**DE 199 42 443 A1**

**DE 100 05 051 A1**

**=US 65 50 277 B1**

**=EP 11 01 741 A2**

**=JP 2001-1 99 735 A**

**DE 690 15 453 T2**

**US 53 25 230 A**

**US 50 86 352 A**

**US 62 95 841 B1**

**US 62 05 818 B1**

**EP 10 84 995 A1**

**JP 63-1 29 034 A**

**JP 08-0 02 937 A**

**JP 04-0 97 922 A**

**JP 03-0 88 743 A**

**JP 03-0 88 742 A**

**JP 03-0 23 236 A**

**JP 01-1 97 343 A**

**JP 01-1 97 335 A**

**JP 2001-0 89 170 A**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von strahlungsresistentem Quarzglasmaterial und Quarzglasmaterial**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasmaterials mit hoher Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Dichteänderungen bei der Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung bei ca. 193 nm und Energiedichten in der Größenordnung von Gebrauchsenergiedichten von optischen Systemen für die Mikrolithographie ist gekennzeichnet durch eine Minimierung des Anteils von Peroxydefekten in dem Quarzglasmaterial. Hierdurch kann die Entstehung eng benachbarter Hydroxylgruppen gehemmt werden, welche als eine wesentliche Ursache für eine strahlungsinduzierte Dichteabnahme des Quarzglasmaterials identifiziert wurden.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasmaterials mit hoher Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Dichteänderungen bei der Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung bei ca. 193nm und Energiedichten in der Größenordnung von Gebrauchsenergiedichten von optischen Systemen für die Mikrolithographie, auf ein Quarzglasmaterial, welches durch ein solches Verfahren herstellbar ist sowie auf ein optisches System, das mindestens eine optische Komponente mit diesem Quarzglasmaterial enthält. Bevorzugtes Anwendungsgebiet sind optische Systeme für die Mikrolithographie.

## Stand der Technik

[0002] Synthetisches Quarzglasmaterial (fused silica) wird in großem Umfang zur Herstellung von Linsen, Prismen und anderen optischen Komponenten benötigt. Besonders groß ist der Bedarf bei optischen Systemen für die Mikrolithographie. Hier wird zur Erzielung höchster Auflösungen mit zunehmend kürzeren Wellenlängen aus dem Ultraviolettbereich gearbeitet. Synthetisches Quarzglas ist dabei das bevorzugte Material bis hinunter zu Wellenlängen im Bereich von 248nm. Bei kürzeren Wellenlängen, beispielsweise bei 193nm oder 157nm, wird synthetisches Quarzglas häufig in Kombination mit Fluoridkristall-Materialien wie Kalziumfluorid verwendet. Optische Systeme, die weitgehend oder ausschließlich aus Quarzglasmaterial-Komponenten aufgebaut sind, sind aufgrund erhöhter Absorption bei 157nm voraussichtlich nicht möglich, werden jedoch bei 193nm angestrebt.

[0003] Es sind zahlreiche Versuche bekannt geworden, synthetische Quarzglasmaterialien für diesen Wellenlängenbereich bereitzustellen, die sich durch hohe Transmission bzw. Durchlässigkeit für die Ultraviolettstrahlung und/oder durch, hohe Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Eigenschaftsänderungen auszeichnen.

[0004] Die DE 199 42 443 A1 (entsprechend US 6,376,401) beschreibt ein Herstellverfahren für synthetisches Siliziumdioxidglas mit hoher Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlung bis zu Wellenlängen von 157nm. Eine spezielle Verfahrensführung, die als Ruß-Verfahren bzw. Soot-Prozess bezeichnet wird, soll es ermöglichen, den Gehalt an Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) in den Bereich unterhalb von ca. 70ppm zu reduzieren bei gleichzeitiger Minimierung des Gehaltes an Chlor und metallischen Verunreinigungen. Die Minimierung des Gehaltes an OH-Gruppen wird dabei im Hinblick auf verbesserte Transmission angestrebt, da davon ausgegangen wird, dass diese Hydroxylgruppen Absorption in einer bestimmten Bande des Vakuumultraviolettbereiches verursachen, die zu einer Transmissionserniedrigung führt. Dagegen ist beispielsweise aus der JP 4-97922 bekannt, dass ein hoher Gehalt an OH-Gruppen zu einer hohen Beständigkeit des Glases gegenüber UV-Laserstrahlung führen soll.

[0005] Beim Soot-Prozess wird eine gasförmige Siliziumverbindung, beispielsweise Siliziumtetrachlorid, flammenhydrolysiert und der entstehende Ruß unter Bildung eines porösen Siliziumdioxid-Vorformkörpers abgeschieden. Die Rußpartikel selbst sind noch nicht transparent. Die Verglasung erfolgt in einem nachfolgenden Sinterschritt, bei dem der Ruß eingeschmolzen und ein transparentes Quarzglas gebildet wird. Der Prozess ist im Vergleich zur bekannten Direktabscheidung aufwändig. Bei der Direktabscheidung wird ebenfalls ein siliziumhaltiges Gas, beispielsweise Siliziumtetrachlorid, in einer Art Stichflamme verbrannt. Hierbei scheidet sich auf einem Quarzglaskeim weiteres Siliziumdioxid ab, welches bereits eine Glasstruktur hat und durch nachfolgendes Polieren transparent wird.

[0006] Eine ausreichende Transmission des Quarzglasmaterials ist jedoch nur eine Voraussetzung für die Eignung beim Einsatz in hoch komplexen optischen Systemen, wie beispielsweise Beleuchtungssystemen oder Projektionsobjektiven für die Mikrolithographie. Hier ist es bekannt, dass Laserbestrahlung beispielsweise mit Wellenlängen von 193nm zu strahlungsinduzierten Dichteänderungen des Quarzglasmaterials führen kann, welche mit Änderungen des Brechungsindex verbunden sind. Diese Änderungen der optischen Eigenschaften können in Lithographie-Systemen unter anderem zu nicht-rotationssymmetrischen Abbildungsfehlern führen, die die Lebensdauer der Systeme begrenzen und gegebenenfalls eine Auswechslung und Nachjustage erforderlich machen.

[0007] Ein seit längerem bekannter Effekt ist eine strahlungsinduzierte Verdichte des Quarzglasmaterials, die mit einer Brechzahlerhöhung im bestrahlten Bereich verbunden ist. Dieser Effekt wird als „Compaction“ bezeichnet. Die Compaction ist ein häufig untersuchtes Phänomen, welches besonders klar bei Bestrahlung mit relativ großen Energiedichten von beispielsweise mehr als 0,5 mJ/cm<sup>2</sup> nachweisbar ist. Um zu vermeiden, dass Compaction im kritischen Umfang bei den typischen Gebrauchsenergiedichten und Gebrauchswellenlängen in Lithographiesystemen auftritt, wurde vorgeschlagen, das Quarzglasmaterial bei hohen Energiedichten vorzubestrahlen, damit die Compaction weitgehend vorweggenommen wird, um auf diese Weise ein bei den Gebrauchsstrahlungsdichten relativ stabiles Material zu erhalten (vgl. z.B. US 6,205,818 B1 und US 6,295,841 B1).

[0008] Besonders bei niedrigeren Energiedichten im Bereich der Gebrauchsenergiedichten von Lithographie-

systemen wird noch ein gegenläufiger Effekt wirksam, der mit einer strahlungsinduzierten Ausdehnung des Materials verbunden ist und eine Brechzahlerniedrigung bewirkt. Dieser Effekt einer strahlungsinduzierten Dichteabnahme wird als „Rarefaction“ bezeichnet. Hinweise auf diesen Effekt sind den Artikeln "Radiation effects in hydrogen-impregnated vitreous silica" von J.E. Shelby in J. Appl. Phys. Vol. 50, Seiten 3702ff (1979) oder „Behavior of Fused Silica Irradiated by Low Level 193nm Excimer Laser for Tens of Billions of Pulses" von C.K. Van Peski, Z. Bor, T. Embree und R. Morton, Proc. SPIE, Vol. 4347, Seiten 177 bis 186 (2001) entnehmbar. Weitere Erkenntnisse zu Ursachen von Rarefaction oder Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung von Rarefaction sind bisher nicht bekannt geworden.

[0009] Es wird angenommen, dass optische Eigenschaften von Quarzglasmaterialien, beispielsweise das Absorptionsverhalten, eng mit der sehr komplexen Glasnetzwerkstruktur des Siliziumdioxidglases zusammenhängen, in der normalerweise viele unterschiedliche Defekte und Defektvorläufer vorhanden sind. Eine umfassende Darstellung, insbesondere zu möglichen Defekten und Defektvorläufern in Quarzglasmaterialien, ist in dem Artikel „Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass" von D. L. Griscom, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition, Vol. 99–899 (1991) zu finden. Danach wird allgemein zwischen paramagnetischen und diamagnetischen intrinsischen Defekten sowie extrinsischen Defekten unterschieden. Zu den paramagnetischen intrinsischen Defekten gehören die E'-Zentren ( $\equiv \text{Si} \bullet$ ), die nicht-bindungsfähigen Sauerstofflochzentren (non-bridging oxygen hole centers, NBOHC) ( $\equiv \text{Si-O} \bullet$ ), die Peroxy-Radikale ( $\equiv \text{SiO-O} \bullet$ ), und die selbstgefangenen Löcher (self trapped holes, STH). Beispiele für vermutete diamagnetische intrinsische Defekte umfassen die neutralen Sauerstoffleerstellen ( $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ ), die doppelt koordinierten Siliziumatome ( $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) und die Peroxy-Bindungen ( $\equiv \text{Si-O-O-OSi} \equiv$ ), die hier auch als Peroxydefekte bezeichnet werden. Die häufigsten extrinsischen Defekte treten in Verbindung mit Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) und Chloridverunreinigungen auf. In dem Artikel „Generation mechanism of photoinduced paramagnetic centers from preexisting precursors in highpurity silicas" von N. Nishikawa, R. Nakamura, R. Tohmon, Y. Ohki, Y. Sakurai, K. Nagasawa und Y. Hama in Physical Review B, Vol. 41, No. 11, Seiten 7828 bis 7834 werden vermutete Entstehungsmechanismen photoinduzierter paramagnetischer Zentren aus vorhandenen Vorläufern (precursors) im hochreinen Siliziumdioxid erläutert.

### Aufgabenstellung

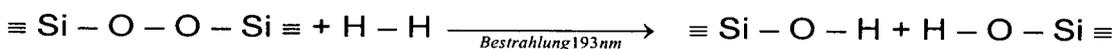
[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für Quarzglas bereitzustellen, welches es ermöglicht, Quarzglasmaterialien bereitzustellen, deren optische Eigenschaften sich während des Gebrauchs über lange Zeiträume nicht oder nur geringfügig ändern. Die Quarzglasmaterialien sollen besonders für den Einsatz in Lithographie-Geräten geeignet sein. Insbesondere soll die Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Dichteabnahme während des Einsatzes erhöht werden.

[0011] Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 vor. Vorteilhaft sind Weiterbildungen in den abhängigen Ansprüchen angegeben. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird durch Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren der eingangs erwähnten Art ist gekennzeichnet durch eine Minimierung des Anteils von Peroxydefekten in dem Quarzglasmaterial.

[0013] Die Erfinder haben durch intensive Studien herausgefunden, dass unter einer Vielzahl von in üblichen Quarzglasmaterialien vorhandenen Defekten und Defektvorläufern mit hoher Wahrscheinlichkeit die Peroxydefekte maßgeblich für das Auftreten von Rarefaction verantwortlich sind. Dementsprechend wird vorgeschlagen, die Entstehung solcher Peroxydefekte von Anfang an bei der Quarzglasherstellung zu vermeiden oder, alternativ oder zusätzlich, hergestellte Quarzglasmaterialien einer Nachbehandlung zu unterziehen, die zu einer signifikanten Reduzierung von Peroxydefekten in der Glasnetzwerkstruktur des Siliziumdioxidglases führen.

[0014] Die Erfindung geht von der Überlegung aus, dass Hydroxylgruppen in der Quarzglasmatrix in Folge ihrer Polarität zu einer Auflockerung der Glasstruktur führen, woraus eine Dichteerniedrigung resultiert. Dabei wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen umso stärker ist, je näher die Hydroxylgruppen beieinander liegen. Nach den Überlegungen der Erfinder können somit Hydroxylgruppen, die nahe beieinander liegen, eine wichtige Ursache für Rarefaction sein. Hydroxylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft können durch Laserbestrahlung bei 193nm (entsprechend 6,4eV-Photonenenergie) entstehen, wenn Peroxy-Bindungen gebrochen und mit Wasserstoff abgesättigt werden. Denn der energetische Abstand zwischen dem bindenden  $\pi$ -Orbital und dem anti-bindenden  $\sigma^*$ -Orbital beträgt ungefähr 6,5eV. Der hier als wichtig angesehene Erzeugungsprozess für eng benachbarte Hydroxylgruppen kann wie folgt dargestellt werden:



[0015] Diese Reaktionsdarstellung zeigt, auf welche Weise aus Peroxy-Defekten in Verbindung mit Wasserstoff (linke Seite der Reaktionsgleichung) eng benachbarte Hydroxylgruppen (rechte Seite der Reaktionsgleichung) entstehen.

chung) entstehen können, wenn das Material mit 6,4eV-Photonen der 193nm-Laserstrahlung bestrahlt wird.

[0016] Das Ziel einer Vermeidung oder Verminderung von Rarefaction soll dabei besonders für Herstellungsverfahren für Quarzglasmaterial erreicht werden, bei denen das Material durch Direktabscheidung hergestellt wird. Wie erwähnt, wird bei der Direktabscheidung ein siliziumhaltiges Gas, z.B.  $\text{SiCl}_4$  in einer Art Stichflamme verbrannt. Hierbei scheidet sich auf einem Quarzglaskeim weiteres Quarz ab, welches bereits eine Glasstruktur hat und somit nach dem Polieren transparent ist. An den Abscheidungsprozess können sich weitere Prozessschritte anschließen, beispielsweise um das Glas zu homogenisieren.

[0017] Bei vorteilhaften Verfahrensvarianten wird versucht, eine Entstehung von Peroxydefekten bereits bei der Herstellung des Quarzglases soweit als möglich zu vermeiden. Gemäß einer Weiterbildung werden Temperatur, Gaszusammensetzung und Umgebung der Flamme so gewählt, dass die Ozonkonzentration in der Flamme minimal wird, insbesondere unterhalb 2 mol% bleibt. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt zwischen 1700°C und 2500°C. Bei der Gaszusammensetzung geht man vorzugsweise für das Brennergas von einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  aus, mischt aber zwischen 50 und 75 mol% kalte Luft bei. Hinzu kommt noch ein siliziumhaltiges Gas, das z.B. eine organische siliziumhaltige Verbindung oder  $\text{SiCl}_4$  sein kann. Die Verbrennung kann zusätzlich in der Anwesenheit von  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{PbO}_2$  als Katalysator erfolgen, um den Zerfall von Ozon ( $2 \cdot \text{O}_3 \rightarrow 3 \cdot \text{O}_2$ ) in der Brenneratmosphäre zu fördern. Wird die Konzentration von  $\text{O}_3$  in der Verbrennungsatmosphäre derart niedrig gehalten, so kann die originäre Entstehung von Peroxydefekten weitgehend unterdrückt werden, denn dann bilden sich bei der chemischen Reaktion zwischen dem siliziumhaltigen Gas und dem Sauerstoff fast keine Si-O-O Bestandteile, sondern im wesentlichen lediglich Si-O Bestandteile.

[0018] Alternativ oder zusätzlich kann vorgesehen sein, dass die Herstellungsatmosphäre bei der Direktabscheidung so eingestellt wird, dass eine Wasserstoffkonzentration ( $\text{H}_2$  und H) von jeweils weniger als ca. 10 mol% resultiert. Auch dies kann durch Beigabe von kalter Luft (ca. 5–40mol%) zum stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  erreicht werden. Es hat sich gezeigt, dass dadurch niedrige Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von unterhalb ca.  $10^{16}/\text{cm}^3$  im Quarzglasmaterial erreicht werden können. Wenn auf diese Weise der Reaktionspartner für die Peroxy-Verbindungen (linke Seite der Reaktionsgleichung) stark verarmt wird, wird die Reaktion zu nah benachbarten Hydroxylgruppen erschwert und kann nur im vernachlässigbaren Ausmaß stattfinden.

[0019] Eine weitere Variante sieht eine Wärmebehandlung des Quarzglasmaterials bei Temperaturen zwischen ca. 100°C und ca. 2000°C vor, um Wasserstoff, der im Quarzglasmaterial vorhanden ist, auszutreiben. Auch diese Methode greift am Reaktionspartner für die Peroxydefekte an, um die Reaktion zu benachbarten Hydroxylgruppen zu unterdrücken.

[0020] Diese Variante bietet die Möglichkeit der Einstellung eines Konzentrationsverlaufes von Wasserstoff in dem Quarzglasmaterial, wobei der Konzentrationsverlauf z.B. an eine rotationssymmetrische räumliche Verteilung der Energiedichte bei Gebrauch des Quarzglasmaterials angepasst sein kann. Aus den Randbereichen eines Quarzglasrohlings wird mehr Wasserstoff ausdiffundieren als aus dem mittleren Bereich, wodurch sich ein abnehmender Wasserstoffgehalt von der Mitte des Rohlings zum Rand hin ergibt. Rarefaction beruht auf einem Ein-Photonen-Prozeß und nimmt daher mit der Energiedichte zu. Die Bereiche mit hohem Wasserstoffgehalt sind also niedrigeren Energiedichten zuzuordnen, wohingegen die Bereiche mit niedrigem Wasserstoffgehalt für größere Energiedichten geeignet sind.

[0021] Während aus den oben genannten Gründen niedrige Wasserstoffkonzentrationen im Quarzglasmaterial günstig zur Hemmung der Hydroxylgruppenerzeugung sein können, können niedrige Wasserstoffkonzentrationen von beispielsweise weniger als ca.  $10^{16}/\text{cm}^3$  im Quarzglas für Lithographieanwendungen problematisch sein. Das ist bei fortgesetzter Bestrahlung z.B. dann der Fall, wenn die Absättigung von anderen Defekten, wie beispielsweise E-Zentren, durch Verbrauch des Wasserstoffgehalts unzureichend wird. Um dies zu vermeiden, ist gemäß einer Verfahrensvariante die Einführung von mindestens einem Halogen in das Quarzglasmaterial vorgesehen, wobei es sich bei dem Halogen beispielsweise um Fluor und/oder Chlor handelt. Die Beigabe von mindestens einem Halogen kann sowohl während des Abscheidvorgangs als auch nachträglich bei einer Wärmebehandlung (Temperatur zwischen 100°C und 2000°C) unter einer Überdruckatmosphäre (Druck zwischen 1 mbar und 100 bar) des entsprechenden Halogens stattfinden. Beim Abscheidvorgang hat man die Möglichkeit, das Halogen in Gasform direkt beizugeben oder durch Verbrennung von z.B.  $\text{SiCl}_4$  indirekt einzufügen.

[0022] Die Erfindung umfasst auch Möglichkeiten, um nach der Glasherstellung, insbesondere nach der Direktabscheidung, den Anteil an reaktionsfähigen Peroxydefekten zu vermindern. Insbesondere wird eine Vorbehandlung des Quarzglasmaterials vor dem Gebrauch vorgeschlagen, die eine Wärmebehandlung des Quarzglasmaterials bei Temperaturen zwischen ca. 100°C und ca. 2000°C in einer Wasserstoffatmosphäre bei Überdrücken zwischen ca. 1 mbar und 100bar umfasst. Es hat sich gezeigt, dass diese Vorbehandlung zu einem thermischen Aufbrechen von Peroxydefekten und einer nachfolgenden Absättigung mit Hilfe von Wasserstoff führen kann. Die Umwandlung von Peroxydefekten in Hydroxylgruppen, die hier als wesentliche Ursache für Dichteabnahme identifiziert wurde, kann damit bereits vor dem Gebrauch des Quarzglasmaterials, bei-

spielsweise in einem Mikrolithographie-Objektiv, weitgehend abgeschlossen sein, so dass sich im Gebrauch selbst keine signifikanten Dichteänderungen mehr ergeben können.

[0023] Gemäß einer anderen Weiterbildung ist eine Dotierung des Quarzglasmaterials mit mindestens einer die optischen Eigenschaften des Quarzglasmaterials nicht oder nur geringfügig beeinflussenden Substanz vorgesehen, die geeignet ist, einen Ladungsausgleich zwischen benachbarten Hydroxylgruppen herbeizuführen. In diesem Fall greift die Erfindung im Endstadium der eingangs erläuterten Wirkungskette ein. Danach ist es zwar möglich, dass in gewissem Umfang eng benachbarte Hydroxylgruppen entstehen können. Diese per se zu seiner Dichterniedrigung führende Konfiguration wird jedoch dadurch entschärft, dass zwischen den benachbarten Hydroxylgruppen ein Ladungsausgleich herbeigeführt wird. Beispielsweise kann die für einen Ladungsausgleich sorgende Substanz mindestens ein Metalloxid beinhalten, beispielsweise MgO, CaO, SrO oder BaO.

[0024] Die vorstehenden und weiteren Merkmale gehen außer aus den Ansprüchen auch aus der Beschreibung hervor, wobei die einzelnen Merkmale jeweils für sich alleine oder zu mehreren in Form von Unterkombinationen bei einer Ausführungsform der Erfindung und auf anderen Gebieten verwirklicht sein und vorteilhafte, so wie für sich schutzfähige Ausführungen darstellen können. Ein Ausführungsbeispiel wird im Folgenden detailliert erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

##### Ausführungsbeispiel 1

[0025] Die Erfindung wird beispielhaft anhand der Herstellung von strahlungsresistentem Quarzglasmaterial in einem Direktabscheidungs-Verfahren erläutert. Bei der Direktabscheidung wird ein siliziumhaltiges Gas, welches Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) enthält, in einer Art Sticht Flamme verbrannt. Auf einem bereitgestellten Quarzglaskeim scheidet sich hierbei weiteres Quarzglas ab. Das abgeschiedene Quarz hat bereits Glasstruktur und ist nach dem Polieren transparent.

[0026] Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Herstellungsbedingungen so eingestellt, dass die Konzentration von Ozonmolekülen ( $\text{O}_3$ ) in der Flamme minimal wird. Anzustreben sind Ozonkonzentrationen von weniger als ca. 2 mol%. Die Flammentemperatur wird hierzu auf Temperaturen zwischen 2000 und 2500°C eingestellt. Bei der Gaszusammensetzung geht man für das Brennergas von einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  aus und mischt diesem Verhältnis zwischen ca. 50 und ca. 75 mol% kalte Luft bei. Weiterhin wird eine siliziumhaltiges Gas beigemischt, z.B. eine organische siliziumhaltige Verbindung oder Siliziumtetrachlorid. Um entstehende Ozonmoleküle weitgehend zum Zerfall zu bringen und in Sauerstoffmoleküle umzuwandeln, wird die Verbrennung in Anwesenheit mindestens eines Katalysators durchgeführt. Besonders geeignet sind beispielsweise Manganoxid ( $\text{MnO}_2$ ) und/oder Bleioxid ( $\text{PbO}_2$ ). Auf diese Weise wurden Verbrennungsatmosphären mit extrem niedrigen Ozongehalten erzeugt. Es wird angenommen, dass sich bei der ozonarmen Verbrennung bei der chemischen Reaktion zwischen dem siliziumhaltigen Gas und dem Sauerstoff überwiegend Si-O-Bestandteile bilden und die Bildung von schädlichen Si-O-O-Bestandteilen (Peroxydefekten) weitgehend unterdrückt wird. Günstig ist es, wenn gleichzeitig die Herstellungsatmosphäre bei der Direktabscheidung so eingestellt wird, dass Konzentrationen von  $\text{H}_2$  und H von jeweils weniger als 10 mol% resultieren. Es hat sich gezeigt, dass die Beigabe von kalter Luft zum Brenngas, beispielsweise im Umfang von ca. 5–40 mol%) hierfür förderlich ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasmaterials mit hoher Widerstandsfähigkeit gegen strahlungsinduzierte Dichteänderungen bei der Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung bei ca. 193nm und Energiedichten in der Größenordnung von Gebrauchenergiedichten von optischen Systemen für die Mikrolithographie, gekennzeichnet durch eine Minimierung des Anteils von Peroxydefekten in dem Quarzglasmaterial.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Quarzglasmaterial durch Direktabscheidung hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Quarzglasmaterial durch einen Soot-Prozess hergestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur, Gaszusammensetzung und Umgebung in der Flamme so gewählt werden, dass eine Ozonkonzentration in der Flamme minimal wird, insbesondere unterhalb 2 mol% bleibt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem zur Einstellung der Gaszusammensetzung einem im wesentlichen stöchiometrischen Gemisch von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  kalte Luft beigemischt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, bei dem die Verbrennung in Anwesenheit mindestens eines Katalysators durchgeführt wird, der einen Zerfall von Ozonmolekülen in Sauerstoffmoleküle fördert.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei der Herstellung eine Wasserstoffkonzentration eingestellt wird, die derart niedrig ist, dass in dem Quarzglasmaterial niedrige Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von unterhalb von ca.  $10^{16}/\text{cm}^3$  erreichbar sind.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Wärmebehandlung des Quarzglasmaterials bei Temperaturen zwischen ca.  $100^\circ\text{C}$  und ca.  $2000^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Einstellung eines räumlichen Konzentrationsverlaufes von Wasserstoff in dem Quarzglasmaterial, wobei vorzugsweise der Konzentrationsverlauf an eine räumliche Verteilung der Energiedichte bei Gebrauch des Quarzglasmaterials angepasst ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Einführung von mindestens einem Halogen in das Quarzglasmaterial, wobei das Halogen vorzugsweise Fluor und/oder Chlor ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Vorbehandlung des Quarzglasmaterials vor dem Gebrauch, wobei die Vorbehandlung eine Wärmebehandlung des Quarzglasmaterials bei Temperaturen zwischen ca.  $100^\circ\text{C}$  und ca.  $2000^\circ\text{C}$  in einer Wasserstoffatmosphäre bei Überdrücken zwischen ca. 1 mbar und 100bar umfasst.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Dotierung des Quarzglasmaterials mit mindestens einer die optischen Eigenschaften des Quarzglasmaterials nicht oder nur geringfügig beeinflussenden Substanz, die geeignet ist, einen Ladungsausgleich zwischen benachbarten Hydroxylgruppen herbeizuführen.
13. Quarzglasmaterial, insbesondere für den Einsatz in Lithographie-Geräten, gekennzeichnet durch niedrige Konzentrationen an Peroxydefekten.
14. Quarzglasmaterial nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch eine niedrige Wasserstoffkonzentration im Bereich von weniger als ca.  $10^{16}/\text{cm}^3$ .
15. Quarzglasmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 14, welches durch Direktabscheidung hergestellt ist.
16. Quarzglasmaterial, insbesondere für den Einsatz in Lithographie-Geräten, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
17. Optisches System, insbesondere für die Verwendung in einer Mikrolithographie-Projektionsbelichtungsanlage, das mindestens eine optische Komponente mit Quarzglasmaterial gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16 enthält.
18. Optisches System nach Anspruch 17, das als ein Beleuchtungssystem oder ein Projektionsobjektiv für eine Mikrolithographie-Projektionsbelichtungsanlage ausgebildet ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen