

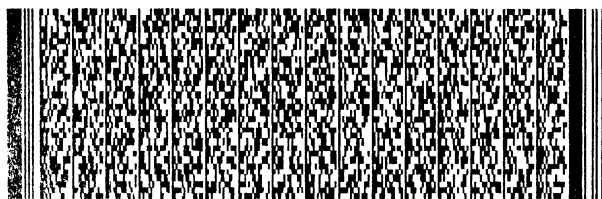
申請日期:	89年4月29日	案號:	91109108
類別:	C03B 19/00		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

568889

一、發明名稱	中 文	製造摻雜鈦熔融矽石玻璃之方法
	英 文	Method For Producing Titania-Doped Fused Silica Glass
二、發明人	姓 名 (中文)	1. 貝福特吉耳亞克曼 2. 肯尼埃德哈迪納 3. 里薩安莫 4. 尼基喬魯色
	姓 名 (英文)	1. Bradford Giles Ackerman 2. Kenneth Edward Hrdina 3. Lisa Anne Moore 4. Nikki Jo Russo
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國德州史卡力市鄉村路5464號 2. 美國紐約州馬頭市天巴利道8號 3. 美國紐約州西四街7號 4. 美國紐約州埃美市西克靈頓街421號
三、申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 康寧公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. Corning Incorporated
	國 籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐約州康寧區豪頓園區
	代表人 姓 名 (中文)	1. 阿佛雷米查森
	代表人 姓 名 (英文)	1. Alfred L. Michaelson



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 余振希
	姓 名 (英文)	5. Chunzhe Chares Yu
	國 籍	5. 美國
	住、居所	5. 美國紐約州潘提迫市潭頂道12號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

案號

主張優先權

2001/04/27 09/844, 947

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景：

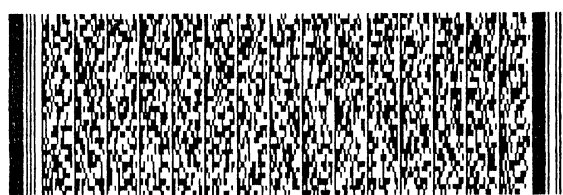
1. 發明領域：

此項發明大致上是關於形成極高紫外線(EUV)光石版印刷玻璃基質的方法。更明確地說，此項發明是關於製造極高紫外線(EUV)光石版印刷玻璃摻雜鈦熔融矽石基質，和低含水量的極高紫外線(EUV)光石版印刷玻璃摻雜鈦熔融矽石基質的方法。

2. 技術背景：

極高紫外線(EUV)光石版印刷是下一代光石版印刷之技術，可讓有次-100-奈米零件的積體電路大量生產。目前最令人期待的EUV光石版印刷關係到產生約13奈米的電磁輻射。例如EUV輻射是利用可產生氫氣等離子體或來自同步加速器光源的1064-奈米鈹-YAG雷射而產生。聚光器收集EUV輻射，並投射至包含圖樣的遮罩，以在矽晶片上複製。此遮罩反射EUV輻射到影像系統，然後投射影像到抗塗層的矽晶片。這種圖樣再以蝕刻方式轉到矽晶片上。

遮罩結構包含基質(遮罩毛胚)，形成於遮罩毛胚上反射性多層堆疊，以及形成於多層堆疊上之吸收器。通常多層堆疊包括交替性Mo和Si或Mo和Be層。吸收器界定出將被複製在矽晶片的圖樣。遮罩毛胚可由矽或玻璃或其他合適的材質所製成。非常重要的是遮罩毛胚有較低的熱膨脹，使其在暴露至EUV輻射時不會扭曲變形。摻雜鈦熔融矽石($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)為優先採用之玻璃，其能夠製造出具有非常低的熱膨脹性，亦即比熱膨脹係數可能近於零的純熔融矽石



五、發明說明 (2)

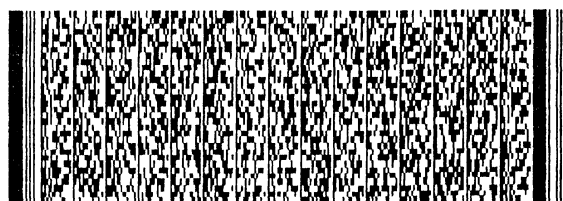
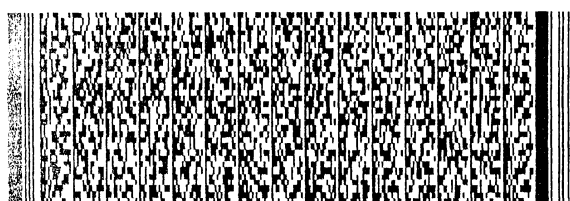
還低。 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃的熱膨脹係數可以藉由調整玻璃中 TiO_2 含量的重量百分比來控制。

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的商業製造過程是先將矽石前身產物和二氧化鈦前身產物之混合物放到反應爐，熱分解前身產物混合物(通常經由火焰水解過程)成 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 顆粒(粉塵)，然後沉積粉塵至支撐架上。在傳統的固體化過程，粉塵被放置在耐火高溫爐的杯狀物內，在固結溫度(通常約 1200°C 到 1900°C)下使粉塵迅速固結為固體物體(人造石)。這麼高的固結溫度可能導致玻璃內的組成份變化，而使得玻璃有不均勻的熱膨脹性質。因此，我們需要在 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃內具有均勻性之製造方法。

為了環境因素，生產 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃的商業過程是利用諸如八甲基四矽氧烷(OMCTS)，一種矽氧烷的無氯材料作為矽石前身產物。使用有機前身產物以及含氫燃料作為有機前身產物之熱分解本質上含有較多 OH (通常稱為水)之 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃，該 OH 含量多於 157 奈米處極高紫外線應用或紅外線傳輸應用所能承受之 OH 含量。特別是，在這些波長下 OH 具有一些吸收作用。因此，需要將 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃脫水的製造方法。

發明大要：

本發明一項係關於製造極高紫外線(EUV)光石版印刷玻璃基質的方法。這個方法包括藉著傳輸矽石前身產物和二氧化鈦前身產物的混合物至燃燒器以合成矽石和二氧化鈦之顆粒，藉著沉積顆粒至沉積表面並旋轉和平移相對於



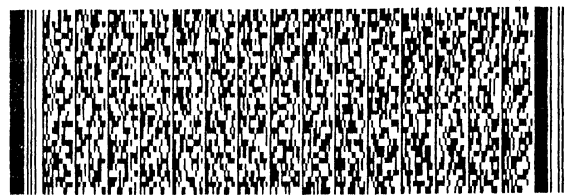
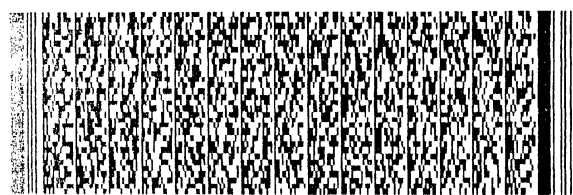
五、發明說明 (3)

燃燒器的沉積表面以產生多孔的預製件，固結多孔的預製件成密實的玻璃。

本發明的其它特色和優點將從以下的敘述和附加申請專利範圍明很容易了解。

詳細說明：

本發明包含製造熱穩定EUV光石版印刷玻璃基質例如光學鏡子元件以及遮罩基質。本公司Davis等人之PCT專利W00108163 A1專利名稱為EUV Soft X-Ray Projection Projection Lithographic Method System And Lithography Elements(2000年7月10日申請之美國第0018798號專利以及於2001年2月1日公告)以及本公司Davis等人之PCT專利W00107967 A1專利名稱為EUV Soft X-Ray Projection Projection Lithographic Method And Mask Devices (2000年7月13日申請之美國第0019060號專利以及於2001年2月1日公告)，這些專利在此加入作為參考之用，其顯示EUV光石版印刷反射鏡元件以及遮罩基質。本發明實施例提供一種方法以製造在基質內熱膨脹係數非常低變化之EUV光石版印刷 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃基質，優先地EUV光石版印刷基質在基質內有非常低的熱膨脹係數變化，更優先地為 $\pm 0.5\text{ppb}/^\circ\text{C}$ 變化之均勻熱膨脹係數。該方法包含傳輸蒸氣形式之矽石以及二氧化鈦前身產物至燃燒器。前身產物離開沉積燃燒器後在該處反應形成細微的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃顆粒(粉塵)。粉塵收集在沉積表面以形成多孔的預製件。該方法進一步包括固結多孔的預製件以在另一步驟產

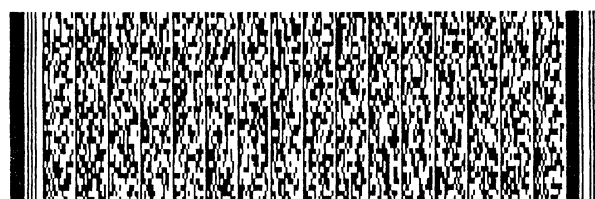
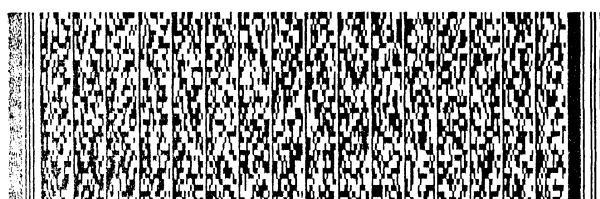


五、發明說明 (4)

生密實的EUV光石版印刷 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃。在另一步驟中固結玻璃可以不必在固結溫度捕獲粉塵。這也允許粉塵可在比傳統固結過程還低的溫度(通常低至 200°C 到 500°C)沉積。藉著在固結前暴露預製件到諸如氯或氟的脫乾劑,可以產生較低OH含量的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃。氯和/或氟的處理也會由玻璃去除雜質,該雜質會成為晶種。

在本發明的一個實施例中,製造EUV光石版印刷 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃是利用軸向汽相沉積法使用兩套傳送系統以提供輸送的二氧化鈦前身產物和矽石前身產物之蒸氣。這兩套個別的蒸氣輸送供應至歧管,在那裡加以混合在一起。此混合物然後從蒸氣管輸送至沉積燃燒器,在那裡反應形成粉塵。粉塵沉積在外殼內轉動以及軸向移動之引取構件上。粉塵形成的多孔預製件在稍後的另一步驟中,熱固結成密實的玻璃。中間的氯和/或氟處理步驟可以用來由玻璃移除雜質或水分。使用這個過程可製造相當大而均勻的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ EUV光石版印刷玻璃基質,例如 $6'' \times 6'' \times 0.25''$ 和更大的基質。

圖2是系統的示意圖,在本發明中通常表示為編號2。系統2包括矽石前身產物6的供應源4。矽石前身產物有很多的选择,例如像是OMCTS($\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$)的矽氧烷,像是四氯化矽(SiCl_4)的鹵素為主前身產物,矽烷(SiH_4),和其它含矽化合物。通常不含鹵素的前身產物為較佳,因其對於環境的影響較好。矽烷在室溫以蒸氣形式存在,在和二氧化鈦前身產物混合之前不需要汽化步驟。矽石先質6以預

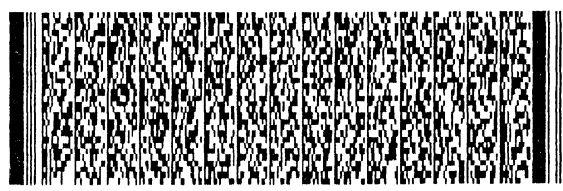
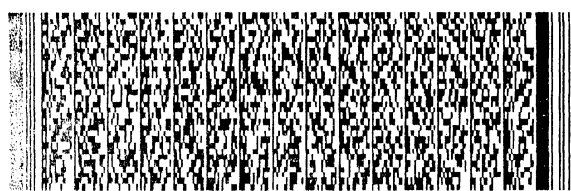


五、發明說明 (5)

定的速度泵運至供應源4。供應源4可以是蒸發器或蒸發槽或類似設備，如果矽石前身產物6還不是蒸氣形式的話，供應源4就會把矽石前身產物6轉變為蒸氣形式。譬如氮的惰性運載氣體8會經由分配系統12運送矽石前身產物6蒸氣至歧管14。惰性氣體10例如氮氣與矽石前身產物6蒸氣接觸以避免飽和。

系統2進一步包括二氧化鈦前身產物18的供應源16，例如鈦異丙氧化物($\text{Ti}(\text{OPri})_4$)的鈦羥氧化物。二氧化鈦前身產物18以預定的速率泵運至供應源16。如果二氧化鈦前身產物18還不是蒸氣形式的話，供應源16就會把二氧化鈦前身產物18轉變為蒸氣形式。惰性氣體22例如氮氣氣流和汽化二氧化鈦前身產物接觸以避免蒸氣飽和。譬如氮氣之惰性運載氣體20會經由分配系統24運送二氧化鈦前身產物18蒸氣至歧管14，在該處和矽石前身產物6蒸氣混合。蒸氣前身產物的混合物通過加熱的蒸氣管26到達位於多槽室遮板32下方之沉積燃燒器28。在到達沉積燃燒器28之前，最好控制蒸氣管26溫度以避免反應。

在注入混合物至沉積燃燒器28之前，於多槽室遮板32的中央槽室33放置引取構件34。通常引取構件34是由熔融石英製成。然而，引取構件34也可由其它像是鋁或石墨的引取材料製成。更進一步，引取構件34的形狀可像是圖中所示的桿狀，也可以是其它想要的形狀。例如，引取構件34可以像是球狀或盤狀。引取構件34的上端以像是針銷35的構件連結至心軸36。然後心軸36連結至驅動馬達38。當

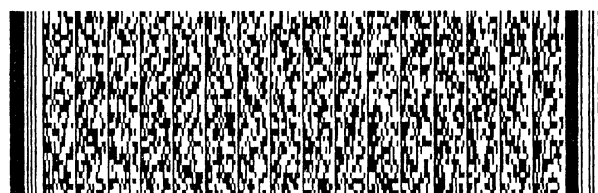
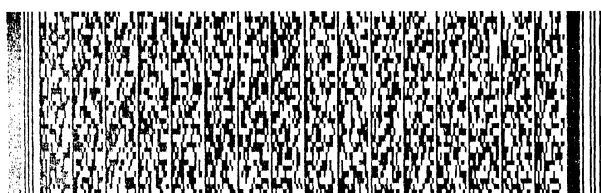


五、發明說明 (6)

啟動驅動馬達38時，心軸36和引取構件34以預定的速度在槽室33內一致性地旋轉和上升。引取構件34上升的速度對溫度分布圖和在引取構件34形成的多孔預製件40來說是很重要的。典型的引取構件速度是每分鐘0.3到0.5毫米。

在沉積期間固定燃燒器的位置，並調整引取構件速度維持固定的燃燒器到粉塵預製件距離。雖然顯示了兩個沉積燃燒器28，但應該很清楚可以使用一個或二個以上的沉積燃燒器。通常沉積燃燒器的數目是根據所要製造的多孔預製件來決定。沉積燃燒器28通常根據引取構件34的旋轉軸以一個角度傾斜。輔助加熱燃燒器29也可用來提昇形成 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 顆粒所需的環境溫度。沉積燃燒器28和輔助加熱燃燒器29不適當的位置可能會造成預製件上過熱和過冷的區域。這種情形將在密度，形狀，沉積效率和預製件其它相關的缺陷上產生不良的影響。

如前所述，蒸氣前身產物的混合物注入沉積燃燒器28，在該處形成 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 粉塵，然後蒸氣前身產物離開沉積燃燒器28。粉塵式以甲烷氧火焰藉由前身產物水解或熱氧化反應而形成。或是也可利用氫氧火焰來形成粉塵。粉塵沉積在引取構件34的下端以形成圓柱的多孔預製件。形成多孔預製件的引取構件34下端通常是球形的，但也可以是平面或其它形狀。當越多粉塵沉積和引取構件34越上升，預製件40也漸漸變大。在沉積期間產生多餘的粉塵可經由廢氣槽室42除去。心軸36和引取構件34經過槽室33提供清淨的空氣氣流44導引朝向出現的預製件40。空氣氣流44也導

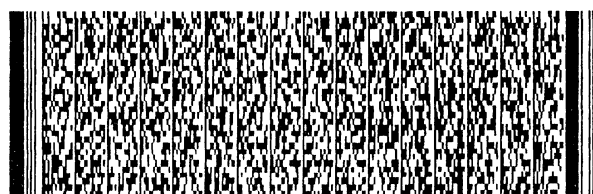
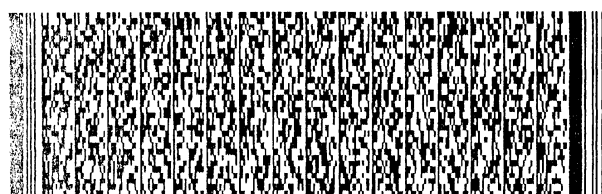


五、發明說明 (7)

引多餘的粉塵向外離開預製件40廢氣槽室42而加以清除。這是在減少預製件40物理缺陷的一個很關鍵的步驟。

在預製件40形成之後，過程結束並將預製件40移到控制環境的儲存區(未顯示出)，在該處等候固結過程，如需要的話還有中間的氯處理步驟。多孔預製件40固結成密實的EUV光石版印刷玻璃是指加熱預製件到固結溫度，通常在真空或大氣壓力下1200到1900℃，優先地是在1300到1700℃範圍內。氯處理則是在氯氣中加熱多孔預製件40，通常是存在例如氬氣之惰性氣體。氯處理通常最佳地是在固結預製件40之前的溫度，通常是在900到1100℃。高溫可使金屬雜質反應以形成可去除的金屬氯化物。除此之外，氯也可移除玻璃結構之OH。也可藉由暴露多孔的預製件至例如為CF₄或SiF₄的氯化氣體，通常是存在例如氬氣之惰性氣體，在固結之前脫乾多孔的預製件。

由上述過程形成的熱膨脹EUV光石版印刷SiO₂-TiO₂玻璃，TiO₂含量優先地在2到12%重量比範圍內。玻璃內TiO₂重量百分比可藉著改變傳送到沉積燃燒器28的二氧化鈦前身產物18的數量來調整。由上述過程製造出固結預製件形成為最終遮罩毛胚以作為EUV光石版印刷用途。形成最終EUV光石版印刷遮罩毛胚包括切割固結密實玻璃的預製件為所需要的形狀，磨光預製件之表面，以及清理預製件之步驟。圖2和3顯示了具有平面上表面48和平面下表面50的EUV光石版印刷遮罩毛胚46。由上述過程產生的固結預製件可依需要切割以形成遮罩毛胚46。EUV光石版印刷的遮

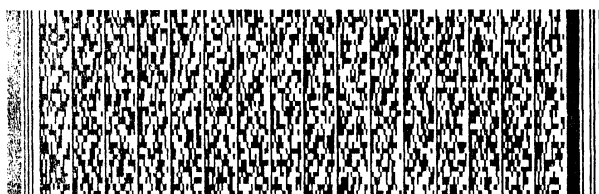


五、發明說明 (8)

罩也可藉由沉積交替性反射塗層，亦即在玻璃基質上的Mo/Si或Mo/Be，和沉積在多層反射塗層上譬如Al或Si的吸收層而形成。

可使用乾燥的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃以製造光學元件作為700到1600奈米波長範圍的紅外線傳輸，更確定的是1200到1600奈米波長範圍。乾燥的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃也可用來製造例如為在157奈米波長深度紫外線應用之光學元件。

雖然本項發明已描述了相關的幾個實施範例，然而熟悉此項技術的人能由這些說明中設計出其他的實施例，而不背離本發明在這裡所說明的範圍。因而，本發明的範圍應該只受限於下列申請專利範圍。



圖式簡單說明

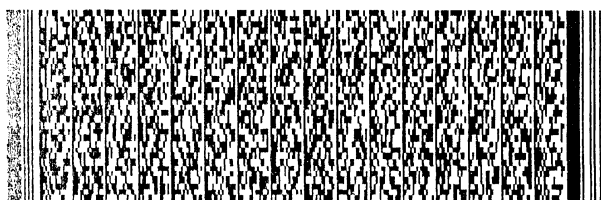
第一圖(圖1)是根據本發明的實施範例之製造 SiO_2 - TiO_2 的EUV光石版印刷玻璃系統的示意圖。

第二圖(圖2)是EUV光石版印刷遮罩毛胚的上方透視示意圖。

第三圖(圖3)是顯示於圖2的EUV光石版印刷遮罩毛胚之側邊透視示意圖。

附圖元件數字符號說明：

系統 2；供應源 4；矽石前身產物 6；惰性運載氣體 8；惰性氣體氣流 10；分配系統 12；歧管 14；供應源 16；二氧化鈦前身產物 18；惰性運載氣體 20；惰性氣體氣流 22；蒸氣管 26；沉積燃燒器 28；輔助加熱燃燒器 29；多槽室遮板 32；槽室 33；引取構件 34；針銷 35；心軸 36；驅動馬達 38；多孔預製件 40；廢氣槽室 42；空氣氣流 44；遮罩毛胚 46；上表面 48；下表面 50。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造摻雜鈦熔融矽石玻璃之方法)

一種製造極高紫外線光石版印刷玻璃基質之方法，該方法包括藉由傳輸矽石前身產物以及二氧化鈦前身產物之混合物至燃燒器以合成矽石和二氧化鈦之顆粒；藉由連續性地沉積顆粒至沉積表面同時旋轉以及平移相對於燃燒器的沉積表面以成長多孔性預製件；以及固結多孔性預製件成為密實極高紫外線光石版印刷的玻璃以及將固結密實極高紫外線光石版印刷玻璃形成為均勻的極高紫外線光石版印刷玻璃基質。

英文發明摘要 (發明之名稱：Method For Producing Titania-Doped Fused Silica Glass)

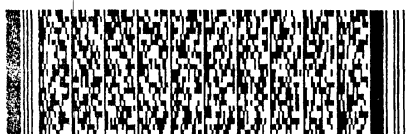
A method for producing an extreme ultraviolet lithography glass substrate containing titania includes synthesizing particles of silica and titania by delivering a mixture of a silica precursor and a titania precursor to a burner, growing a porous preform by successively depositing the particles on a deposition surface while rotating and translating the deposition surface relative to the burner, and consolidating the porous preform into a dense EUV lithography



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造摻雜鈦熔融矽石玻璃之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：Method For Producing Titania-Doped Fused Silica Glass)

glass and forming the consolidated dense EUV lithography glass into a homogenous EUV lithography glass substrate.



公告本

六、申請專利範圍

1. 一種製造極高紫外線光石版印刷玻璃基質之方法，該方法包括：

藉由傳輸矽石前身產物以及二氧化鈦前身產物之混合物至燃燒器以合成矽石和二氧化鈦之顆粒；

藉由連續性地沉積顆粒至沉積表面同時旋轉以及平移相對於燃燒器的沉積表面以成長多孔性預製件；

固結多孔性預製件成為密實極高紫外線光石版印刷之玻璃以及將固結密實極高紫外線光石版印刷玻璃形成為均勻的極高紫外線光石版印刷玻璃基質。

2. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中調整沉積表面之平移速度以在沉積過程中保持多孔性預製件與燃燒器間固定的距離。

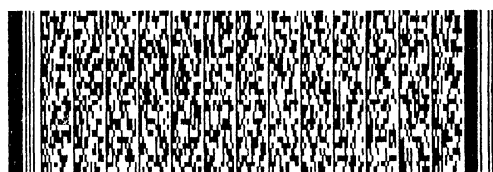
3. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中沉積矽石以及二氧化鈦顆粒之溫度低於將多孔性預製件固結為密實玻璃所需要之溫度。

4. 依據申請專利範圍第3項之方法，其中固結多孔性預製件為密實玻璃包含將多孔性預製件加熱至1200至1900℃範圍內。

5. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中更進一步包含在固結之前藉由將多孔性預製件暴露於加熱含有鹵化物大氣中將多孔性預製件脫水。

6. 依據申請專利範圍第5項之方法，其中加熱含有鹵化物大氣包含氯氣。

7. 依據申請專利範圍第5項之方法，其中加熱含有鹵化物大



六、申請專利範圍

氣包含氟氣。

8. 依據申請專利範圍第5項之方法，其中加熱含有鹵化物大氣之溫度在900至1100℃範圍內。

9. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中包含2至12%重量比二氧化鈦。

10. 一種製造具有低OH含量極高紫外線光石版印刷玻璃基質之方法，該方法包括：

藉由傳輸矽石前身產物以及二氧化鈦前身產物之混合物至燃燒器以合成矽石和二氧化鈦之顆粒；

藉由連續性地沉積顆粒至沉積表面上同時旋轉以及平移相對於燃燒器之沉積表面以成長多孔性預製件；

藉由將多孔性預製件暴露於加熱含有鹵化物大氣中將多孔性預製件脫水；

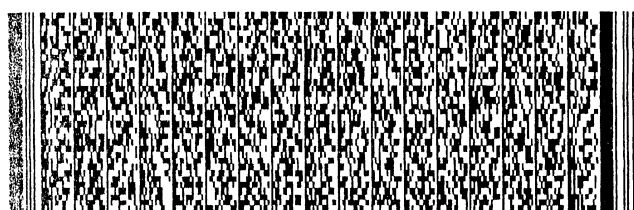
固結多孔性預製件成為密實極高紫外線光石版印刷玻璃以及將固結密實極高紫外線光石版印刷玻璃形成為均勻的極高紫外線光石版印刷玻璃基質。

11. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中加熱含有鹵化物大氣包含氟氣。

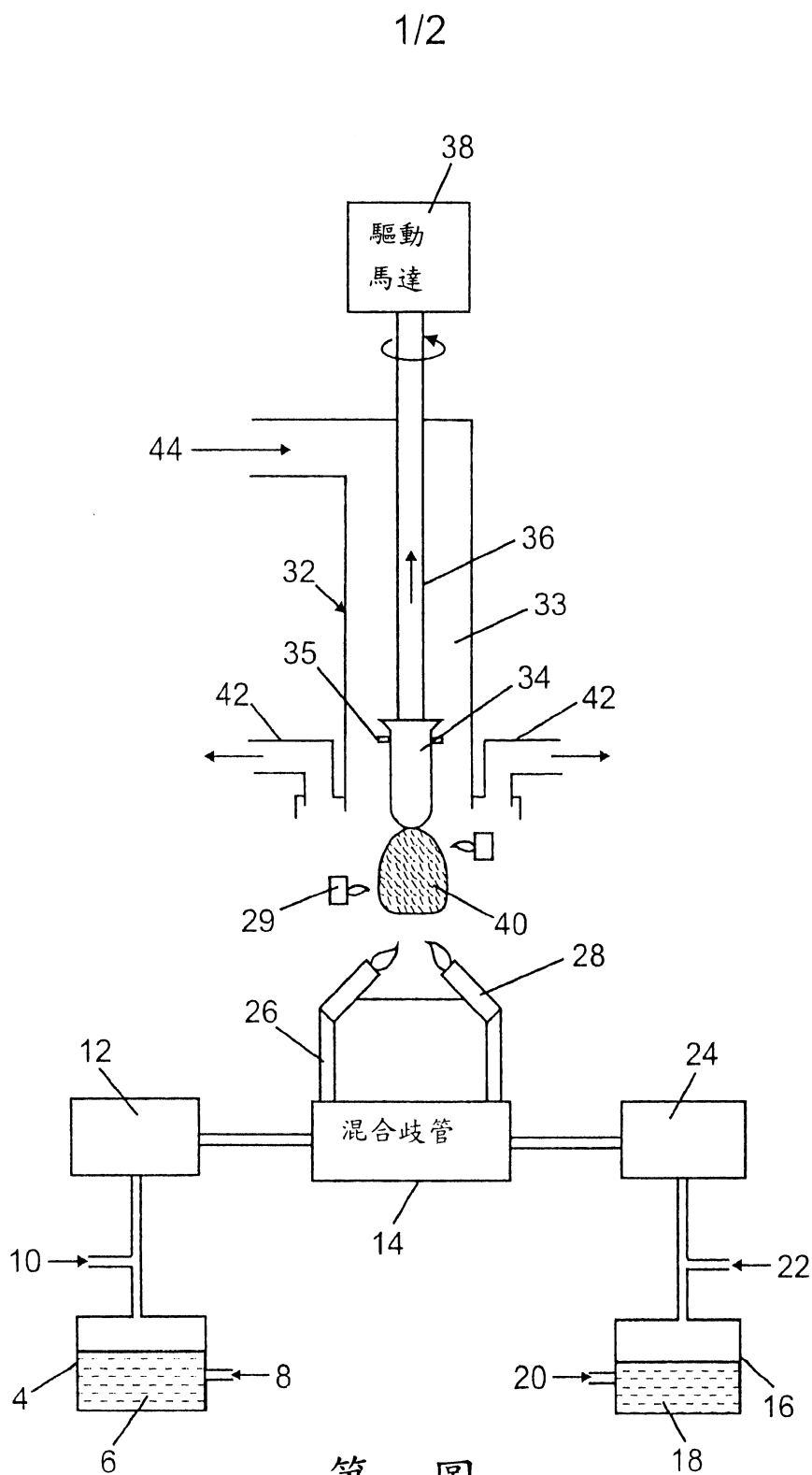
12. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中加熱含有鹵化物大氣包含氟氣。

13. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中調整沉積表面之平移速度以在沉積過程中保持多孔性預製件與燃燒器間固定的距離。

14. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中沉積矽石以及二



圖式



第一圖

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

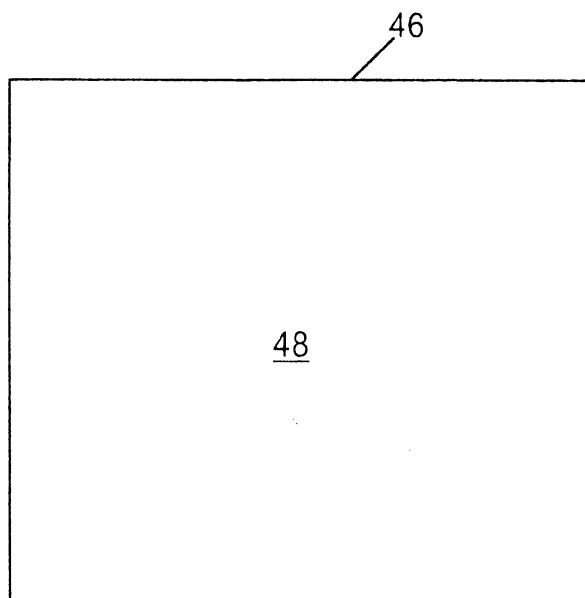
裝

訂

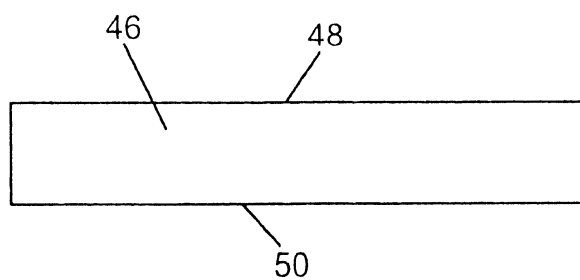
線

圖式

2/2



第二圖



第三圖

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

磨光密實玻璃為極高紫外線光石版印刷遮罩毛胚。

19. 依據申請專利範圍第18項之遮罩毛胚，其中玻璃含有2至12%重量比二氧化鈦。

