

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製造用於 EUV 微影術之高矽酸含量的氟與鈦摻雜玻璃底板的方法及由該方法製造之底板

Method for producing a blank of fluorine- and titanium-doped glass with a high silicic-acid content for use in EUV lithography and blank produced according to said method

【技術領域】

本發明係關於一種製造用於 EUV 微影術之鈦摻雜玻璃底板之方法，該玻璃底板具有高矽酸含量且在樣本厚度為 10 mm 下，於 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射為至少 60%，且具有給定之氟含量。

此外，本發明係關於一種用於 EUV 微影術的鈦摻雜矽石玻璃之底板。

【先前技術】

在 EUV 微影術中，利用顯微微影投影裝置 (microlithographic projection device) 製造線寬小於 50 nm 之高度集成結構。此處使用波長為常 13 nm 之來自 EUV 範圍的輻射(極遠紫外線，亦稱為弱 X 射線輻射)。該等投影裝置配備有由具有高矽酸含量之鈦摻雜玻璃(下文亦稱於「TiO₂-SiO₂ 玻璃」或「Ti 摻雜之矽石玻璃」)所構成且

配備有反射層系統之鏡元件。該等材料係以極低線性熱膨脹係數(簡稱為「CTE」；熱膨脹係數)著稱，熱膨脹係數可經由鈦的濃度而調整。標準氧化鈦濃度係介於 6 重量%與 9 重量%之間。

在由具有高矽酸含量之合成鈦摻雜玻璃所製成的底板之預定用途中，其上側配備有反射塗層。此種 EUV 鏡元件之最大(理論)反射率為約 70%，因此至少 30%之輻射能量被吸入該塗層中或該鏡基材的近表面層中，並轉換成熱。在鏡基材之體積中，此導致具有溫差之不均勻溫度分布，根據該文獻中給定的資訊，溫差可達 50°C。

因此，若在使用期間在整個工作溫度的溫度範圍內鏡基材底板的玻璃之 CTE 為零，會希望變形儘可能小。然而，在摻雜 Ti 之矽石玻璃中，CTE 為約零的溫度範圍實質上會非常窄。

該玻璃之熱膨脹係數等於零的溫度在下文中亦將稱為跨零(zero crossing)溫度或 T_{zc} (跨零之溫度)。鈦濃度通常設定以使在介於 20°C 與 45°C 之間的溫度範圍獲得為零之 CTE。具有比預定 T_{zc} 較高或較低之溫度的鏡基材之體積區膨脹或收縮，因此，儘管 TiO_2-SiO_2 玻璃之整體低 CTE，仍會發生對該鏡之成像品質有害的變形。

此外，玻璃之虛擬溫度至關重要。虛擬溫度為代表「凍結」玻璃網狀結構之次序的狀態的玻璃性質。較高之 TiO_2-SiO_2 玻璃的虛擬溫度伴隨較低之玻璃結構次序的狀態以及與能量最有利結構排列的較大偏差。

虛擬溫度受到玻璃的熱經歷影響，尤其是受到最後冷卻程序影響。在最後冷卻程序中，不同條件下玻璃塊之近表面區必然比中央區優先，因此鏡基材底板之不同體積區已因其不同熱經歷而具有不同虛擬溫度，該虛擬溫度繼而與關於 CTE 曲線之對應不均勻區相關。此外，然而，因氟對於結構弛豫有影響，該虛擬溫度亦受氟的量影響。氟摻雜容許低虛擬溫度之調整，因此亦容許 CTE 曲線關於溫度具有較小斜率。

Ti 摻雜矽石玻璃係藉由從含有矽及鈦之前驅物質開始的火焰水解製造。首先，製造鈦摻雜之 SiO_2 多孔煙灰體，將其玻璃化成緻密玻璃體。隨意地，煙灰體在玻璃化之前進行乾燥程序，例如藉由在含鹵素氣氛中處理，以減少羥基含量(OH 基含量)。然而，以氧化鈦摻雜會因玻璃基質中之 Ti^{3+} 離子大致高濃度而導致該玻璃呈棕色外觀或染色。用於該應用之成形體(下文亦稱為底板)為尺寸至高達約 $70 \times 60 \times 20 \text{ cm}^3$ 之大型深棕色板，必須針對該等板的光學性質及針對因製造程序所致的瑕疵或不均勻進行檢查。因預先假定在可見光譜範圍中之透明度的一般光學測量方法僅能有限度使用或完全無法應用，該玻璃之呈棕色外觀反而成為問題。

該文獻已提出藉由氧化處理用於限制 Ti^{3+} 離子之量而有利於 Ti^{4+} 離子的各種解決方案。當在相當高羥基含量的情況下使用 Ti 摻雜矽石玻璃時，該等 OH 基能使所希望的將 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。此係，例如由 Carson 及 Mauer 在

"Optical Attenuation in Titania-Silica Glasses"(J. Non-Crystalline Solids, 第 11(1973)卷, 第 368-380 頁)中關於 Ti 摻雜矽石玻璃的描述, 其指出根據式 $2\text{Ti}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2$ 之反應。

該製程於 EP 2 428 488 A1 中採用, 特別是關於氧化程序及在退火期間氫向外擴散之最佳條件。EP 2 428 488 A1 中所述之 Ti 摻雜矽石玻璃未經氟摻雜, 其具有超過 600 wt. ppm 之高 OH 含量以及相對低氫含量(低於 2×10^{17} 個分子/cm³)。為了確保高 OH 含量, 建議在沉積程序期間添加水蒸氣, 於是描述兩階段沉積程序, 其中 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰粒子先形成, 彼等於隨後固結並玻璃化, 以及描述一階段程序, 其中煙灰粒子係立即玻璃化(所謂「直接石英」或「DQ 法」)。Ti 摻雜矽石玻璃中之 Ti^{3+} 離子的量據稱低於 3 ppm, 在 340 nm 至 840 nm 之波長範圍的內透射大於 90%, 但未提供關於樣本厚度的資訊。

WO 2004/089836 A1 揭示在相對廣溫度範圍顯示非常平坦之熱膨脹係數斜率的具有氟摻雜之 Ti 摻雜矽石玻璃。首先, 在空氣中於 1200°C 製備多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體, 其牽涉 OH 含量先降低以及 Ti^{3+} 離子之氧化。隨後, 為了氟摻雜, 該 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體係曝於在氧中或在氬中具有 10 體積%之 SiF_4 氣氛數小時。除了氟摻雜之外, 該處理牽涉 OH 含量之進一步降低。為了防止煙灰體於玻璃化期間變深色或染色, 於 WO 2004/089836 A1 中建議在氬下進行隨後玻璃化之前, 該煙灰體應在玻璃化之前於氧氣

氛中在介於 300°C 與 1300°C 之溫度範圍下處理數小時。然後將氟與鈦摻雜矽石玻璃之玻璃體成形為底板且進行退火處理以設定虛擬溫度。在 WO 2004/089836 A1 無法發現有關 Ti^{3+} 離子之量或有關深色染色或有關內透射的資訊。

WO2006/004169 A1 再繼續 WO2004/089836 A1 之關於 Ti^{3+} 的量之實例以及關於內透射的資訊。根據 WO2006/004169 A1 之方法亦提供在玻璃化(在氬下)之前以氟摻雜進行 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體的氧處理。氟摻雜係在含有氧及氟的氣氛中進行。以此方式製造之 Ti 摻雜矽石玻璃含有 10 wt. ppm 之 OH 基及 12 wt. ppm 之 Ti^{3+} 離子。氟含量分別為 120 wt. ppm 以及 6,300 wt. ppm。在此相對高含量之 Ti^{3+} 的情況下，在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍中的內透射指定為超過 80%，然而此係針對僅一毫米的玻璃厚度而言。轉換成具有 10 mm 厚度之樣本，此對應於僅 10% 之內透射的值。

根據 WO 2004/089836 A1 及 WO2006/004169 A1 之方法技術上非常複雜，且就 10 mm 範圍之現實樣本厚度而言，無法產生可接受之充分高的內透射。

從 US 2006/0179879 A1 已知，在用於 EUV 微影術之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中，在操作過程中所獲得之隨溫度的 CTE 曲線除了鈦濃度的均勻分布以外，亦會受其他參數影響，尤其是受氟摻雜影響及受 OH 含量影響。氟亦可用作可用以將 OH 含量設為低於 100 ppm 之乾燥試劑。反之，經由玻璃化期間之水蒸氣的作用獲致高達 1500 ppm 之 OH 含

量。在根據 US 2006/0179879 A1 的特殊實施態樣中，氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體係利用含有矽、鈦及氟之前驅物質的火焰水解而獲得。在隨後程序步驟中，煙灰體係在含有水蒸氣之惰性氣氛中玻璃化或固結。此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之氟含量係在 500 wt. ppm 至 2000 wt. ppm 之範圍。未提供關於 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中之 Ti^{3+} 離子的量、關於 OH 含量及該氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃在可見光波長範圍中的內透射之資訊。

除了上述特殊實例之外，US 2006/0179879 A1 亦在標題「煙灰形成後固結 (Soot Formation Followed by Consolidation)」下大致討論根據所謂煙灰法製造石英玻璃。如此，在需要氟摻雜之情況下，該 SiO_2 煙灰體可在較高溫度下進行隨後的玻璃化步驟之前，於約 1000°C 下進行以氮、氫、水蒸氣或摻雜氣體(諸如 CF_4)之處理。未提供關於以氮、氫或水蒸氣處理對於 SiO_2 煙灰體或對於燒結之石英玻璃的影響。然而，必須假定，由於在玻璃化前之煙灰體的乾燥明顯地並非刻意的，高 OH 含量存在於煙灰體中，其會因含水蒸氣氣氛而更提高，且將導致玻璃化期間不想要的氣泡。

將提及 WO 2009/084171 A1、US 2010/0179047 A1、US 2014/0155246 A1 及 EP 2 377 826 A1 作為關於具有氟共摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的另外先前技術公開案。

【發明內容】

技術目的

總之，應注意到，根據先前技術，Ti 摻雜矽石玻璃中 Ti^{3+} 離子減少而有利於 Ti^{4+} 離子係藉由充分大量之 OH 基從而發生以氫擴散的內部氧化來確保，或在低 OH 基含量下，需要在玻璃化之前進行氧化處理，該處理需要高處理溫度以及特殊抗腐蝕爐，因此相當昂貴。

在經 F 共摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中，關於因高 Ti^{3+} 離子所造成的棕色著色或染色問題尤其顯著，此係因為因氟之故實質上無 OH 基能再引發 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。

此外，已發現雖然在玻璃化之前的已知氧處理可靠地增加氧之量，藉此發生一次有利於 Ti^{4+} 離子之氧化，該手段在例如當經玻璃化係在還原氣氛(例如藉由施加以還原方式調整之氫氧焰)下成形時並非永久性的。此意指因氧化處理之故，氧僅能供將 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 一次，因此在還原條件下，再次漸增形成 Ti^{3+} 離子，此已知導致玻璃的深色外觀或染色。

因此，本發明目的係表示經鈦及氟摻雜且具有高矽酸含量以及 OH 含量低於 100 wt. ppm 之玻璃的便宜製造方法顯示於 400 nm 至 700 nm 之波長範圍下在 10 mm 之樣本厚度的內透射為至少 60%，其中亦在還原氣氛在該玻璃上作用之後，OH 基顯示在用作 Ti^{3+} 內部氧化 Ti^{4+} 離子之貯藏所方面的延長作用期間。

此外，本發明目的係提供經鈦與氟共摻雜之矽石玻璃底板。

發明之一般說明

至於該方法，從上述類型之方法開始的該目的係根據具有下列方法步驟的本發明獲致：

(a)利用含矽及含鈦之前驅物質的火焰水解製造 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，

(b)將該煙灰體氟化以形成氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，

(c)在含水蒸氣之氣氛中處理該氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體以形成經調理之煙灰體，

(d)將該經調理之煙灰體玻璃化以形成高矽酸含量，平均羥基含量在 10 至 100 wt. ppm 之範圍且平均氟含量在 2,500 wt. ppm 至 10,000 wt. ppm 之範圍的鈦摻雜玻璃之底板。

在根據藉由火焰水解之所謂「煙灰法」製造合成 Ti 摻雜矽石玻璃中，在形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體時，在該火焰中藉由水解或氧化所製造的 SiO_2 及 TiO_2 粒子先沉積在沉積表面上(方法步驟(a))。作為根據本發明之「煙灰法」的取代方案，Ti 摻雜矽石玻璃亦可根據其中沉積之 SiO_2 及 TiO_2 粒子係直接玻璃化，通常獲得在約 450 至 1200 wt. ppm 之範圍的提高之 OH 含量的一階段「直接法」製造。然而，根據該直接法製造之 Ti 摻雜矽石玻璃並非本發明主旨。

在另一方法步驟(b)中，煙灰體係經氟摻雜，因此該經玻璃化底板中設定在 2500 wt. ppm 至 10,000 wt. ppm 範

圍中的氟含量。羥基係藉由氟化實質上移除。該狀態具有不再有羥基以供將 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 以及預期從摻雜氟之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃所製成的底板有強烈棕色著色或染色之缺點。

為了持續性防止或至少減少棕色染色，以方法步驟(c)進行 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體之氟化以接著在含水蒸氣的氣氛中調理處理，藉此獲得具有足以將 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 之羥基的量之經調理煙灰體。

該經調理之煙灰體隨後在形成具有高矽酸含量且 OH 含量在 10 wt. ppm 至 100 wt. ppm 之範圍的鈦摻雜玻璃底板時係經玻璃化(方法步驟(d))。

根據本發明之方法的中心想法在於在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體玻璃化之前藉由使用水蒸氣之氧化調理處理降低 Ti^{3+} 離子的濃度而有利於 Ti^{4+} 。該使用水蒸氣之調理處理係在玻璃化步驟之前進行，原因係羥基可容易併入之開放孔式煙灰體於此階段仍存在。羥基之併入係於此處進行，如此關於 Ti^{3+} 內部氧化成 Ti^{4+} ，彼等具有供在還原條件下進行之隨後方法步驟的貯藏所效果。在煙灰體內之羥基的特別均勻分布亦在該調理處理中獲得。該玻璃粒子中結合的氟配位基於此處實質上係維持著，因此根據本發明之方法產生摻雜氟且同時具有充分高 OH 含量之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 底板以確保 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。

因調理處理之故，OH 基係併入煙灰體中作為貯藏所，因此彼等可供內部氧化不只一次，而且在隨後方法步

驟中施加還原條件之後亦有效，在持續數天的相對短之溫度處理期間之重新內部氧化方面，視該底板之體積而定，係在介於 600°C 與 1000°C 之間的範圍，通常在空氣或在真空下進行，其繼而導致 Ti^{3+} 離子之量最小化。

待根據本發明方法製造之 Ti 摻雜矽石玻璃含有在 6 重量%至 12 重量%之範圍的二氧化鈦，其對應於 3.6 重量%至 7.2 重量%之鈦含量。在 TiO_2 - SiO_2 煙灰體中，鈦係至少部分以氧化形式 Ti^{3+} 存在。若可能，希望將所有 Ti^{3+} 離子均轉化成 Ti^{4+} 離子的狀態，因此因 Ti^{3+} 離子之故，在 400 nm 至 1000 nm 波長範圍中沒有不適宜的吸收，而該 Ti 摻雜矽石玻璃從而顯示此波長範圍中的最大透明度。由於因氟化摻雜之故，該煙灰體不具 OH 基或僅有少量(< 10 wt. ppm)之 OH 基，此等幾乎對於 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 無任何助益。作為氧化處理試劑，使用含水蒸氣之氣氛的調理處理根據本發明係在玻璃化步驟之前進行。該開放孔式煙灰體亦在相對低溫下與水蒸氣反應，以使 Ti^{3+} 離子轉化成 Ti^{4+} 離子。OH 基係作為 Si-OH 併入玻璃網狀結構。OH 基在隨後之方法步驟中於還原氣氛中處理(諸如於石墨爐中成形)之後仍可供 Ti^{3+} 內部氧化成 Ti^{4+} 。

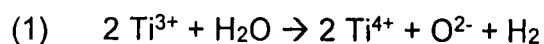
當水蒸氣係如先前技術之情況僅在玻璃化期間使用時，其效果相當小，且對於 OH 基與 Ti^{3+} 離子的反應不規則，使其內表面及外表面逐漸收縮，因而使來自水蒸氣之 OH 基穿透及反應受阻。相當可預期的是，水蒸氣導致玻璃中形成氣泡，此對於從具有高矽酸含量之鈦摻雜玻璃製

造底板的方法而言不可接受的。

相較於在氧氣氛中之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體處理，從先前技術習知，使用水蒸氣的調理處理在技術方面不是非常複雜，且在根據本發明之方法相當有用。利用本發明之方法，可在亦用於乾燥及玻璃化煙灰體的玻璃或陶瓷爐中於真空及/或於惰性氣體中進行該調理處理。根據本發明之方法因而特別有經濟效益。此外，有利的是將 OH 含量設在介於 10 wt. ppm 與 100 wt. ppm 之間，原因係此導致特別高均勻度之 CTE 及虛擬溫度。在 OH 含量超過 100 ppm 時，OH 基之分布因而不規則且在特別高 OH 含量下甚至可預期於玻璃中之氣泡形成。

而且相較於如 DE 10 2013 108 885 B2 中所揭示亦產生所希望之 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 的使用氮氧化物之調理處理，使用水蒸氣之本發明方法應較佳，原因係大部分氮氧化物有毒性且對環境相當有害，此外就有效率使用而言，需要比水蒸氣更高之溫度。水蒸氣具有可以大量工業規模以高純度取得而且無害的特別優點。

當水蒸氣分解時，形成已在相對低溫下與 Ti^{3+} 離子反應的反應性 OH 基。 Ti^{3+} 離子與水蒸氣之反應係根據以下反應式(1)進行且釋放水蒸氣(H_2)：



以使用水蒸氣調理處理而導入經氟及鈦摻雜之矽石玻璃的 OH 基促使 Ti^{3+} 離子內部氧化 Ti^{4+} 離子不只一次，而是若在高溫下還原氣氛作用於經玻璃化之底板上且使該底

板之內透射惡化的 Ti^{3+} 離子於此步驟再次形成時亦可供重新內部氧化(貯藏所效果)。

因此，結果此狀態可用於當該底板係在根據方法步驟(d)之玻璃化之後在還原氣氛中進行處理時，且 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比係隨著在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍中的內透射降低而提高，隨後在介於 600°C 與 1000°C 之範圍的溫度下對該底板進行退火處理以逆轉內透射之降低。還原氣氛之影響係例如在底板於石墨模中之成形期間觀察到，且因 Ti^{4+} 離子還原成 Ti^{3+} 離子而導致該底板的棕色染色。棕色染色可藉由退火處理，例如在空氣中或在真空中，在介於 600°C 與 1000°C 之範圍的溫度下之退火處理而再次大部分消除，原因係併入該玻璃中之 OH 基可供 Ti^{3+} 之重新內部氧化，從而使 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比設為 $\leq 2 \times 10^{-4}$ 。此退火處理不涉及氣體在底板上之作用，而是涉及根據式(1)作為重新內部氧化之反應產物的氫之外向擴散。

此外，其繼而可用於當使用水蒸氣之調理處理係在 100°C 至 1100°C 之範圍，較佳係在 500°C 至 1000°C 之範圍的處理溫度下進行且持續一(1)小時至 40 小時期間時。

由於該調理處理已在 100°C 之溫度下進行， Ti^{3+} 離子之氧化可能消耗相對少量的能量。因此，此僅需要使用相當簡單設計的爐，且此處理階段可容易地重複進行。在低於約 1100°C 之溫度，煙灰體的多孔結構保持，因此確保氣態處理試劑可藉由擴散穿透該煙灰體且與分布在該玻璃網狀結構中的 Ti^{3+} 離子均勻反應。在介於 100°C 與 500°C

之範圍的相對低溫下，水蒸氣對煙灰體的滲入需要相應較長的處理期間，直到發生所希望的與 Ti^{3+} 離子之氧化反應，且來自水蒸氣的羥基累積在個別煙灰粒子表面上。視處理溫度而定，處理期間亦取決於煙灰體之體積。結果已發現至少一小時的最小處理期間適於確保水蒸氣有效率滲入煙灰體。從而獲致處理氣體實質上均勻分布在該多孔煙灰體內。水蒸氣可利用惰性載體氣流引入該煙灰體。

有利地，在調理處理期間於惰性氣體中之水蒸氣的量為 0.05 至 50 體積%，較佳為 1 至 20 體積%。

若水蒸氣分率低於 0.05 體積%，氧化效果低，且若水蒸氣分率高於 50 體積%，會在煙灰體上形成表面水，此原則上是無害的，但必須在玻璃化之前再次予以移除。

結果發現在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體的製造之後以及在根據方法步驟(b)氟化之前進行乾燥是有用的，產生低於 10 wt. ppm 之平均 OH 含量。藉由該脫水處理，累積在煙灰體中之水被移除，此容許在隨後氟化步驟中之氟的特別均勻分布。乾燥可在惰性氣體、乾燥空氣中或在真空下，在介於 700°C 至 1100°C 之溫度範圍下以純萃熱方式進行；或者，使用乾燥試劑(諸如氯)亦為標準做法。該乾燥步驟有利於將 OH 含量減少至低於 10 wt. ppm。在該乾燥步驟之後，該 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體係經氟摻雜，造成進一步乾燥效果。因此，該煙灰體之 OH 含量低於 1 wt. ppm，其係在涉及 20 ppm 至 30 ppm 之高 Ti^{3+} 離子含量的狀態下。若此種煙灰體在未進一步處理的情況下玻璃化，底板顯示強烈的深

色染色。

氟對於矽石玻璃之結構弛豫有影響，因此 Ti 摻雜矽石玻璃之作為「凍結」玻璃網狀結構的次序之狀態的度量之虛擬溫度可降低，且溫度範圍可藉由為零之熱膨脹係數而擴大。此係例如從 Journal of Applied Physics(第 91(8)卷，2002 年 4 月號，第 4886-4890 頁)習知。視處理期間及溫度而定，在底板中設定介於 2,500 wt. ppm 與 10,000 wt. ppm 之間，較佳係介於 5,000 wt. ppm 與 10,000 wt. ppm 之間的氟濃度。

本發明另一有利構造在於在含氟氣氛中根據方法步驟 (b)進行 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體之氟處理，該含氟氣氛較佳含有 2 體積%至 100 體積%的 SiF_4 。原則上，可使用純氟氣體 (F_2)或 SiHF_3 或 SiH_2F_2 代替 SiF_4 。

因含碳之氟化氣體(諸如 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 或 C_3F_8)的還原作用(此會支持不想要的 Ti^{3+} 離子形成)之故，使用該等氟化氣體相當不利。

此外，當根據方法步驟 (b)之氟化係在 700°C 至不超過 1000°C 的溫度範圍中進行時是有利的。藉由在該溫度範圍中之氟化，該多孔煙灰體對含氟處理氣體而言容易滲透，藉此確保有將氟有效率併入玻璃網狀結構。

就在 20°C 至 50°C 之溫度範圍的特別平坦之為零的熱膨脹係數曲線而言，氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 底板有利地具有在 2,500 至 10,000 wt. ppm 範圍的平均氟含量。

至於由具有高矽酸含量之 Ti 摻雜玻璃所構成的底

板，獲致從上述類型之底板開始的上述目的，其中該底板係根據下列方法步驟製造：(a)利用含矽及含鈦之前驅物質的火焰水解製造 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，(b)將該煙灰體氟化以形成氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，(c)在含水蒸氣之氣氛中處理該氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體以形成經調理之煙灰體，及(d)將該經調理之煙灰體玻璃化以形成高矽酸含量之鈦摻雜玻璃的底板，且其係以下列著稱：平均氟含量在 2,500 wt. ppm 至 10,000 wt. ppm 之範圍，平均 OH 含量在 10 至 100 wt. ppm 之範圍，且平均 TiO_2 含量在 6 重量%至 12 重量%之範圍，其中鈦係以 Ti^{3+} 及 Ti^{4+} 之氧化形式存在，且 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比係調整至 $\leq 2 \times 10^{-4}$ 之值。

因 Ti^{3+} 離子少量之故，根據本發明之底板就厚度為 10 mm 之樣本而言在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍顯示超過 60% 的高透明度。因而可能無困難地使用標準光學測量方法檢查該底板。

Ti^{3+} 之濃度可利用電子自旋共振測量(如在 Carson and Mauer 於 "Optical Attenuation In Titania-Silica Glasses" (J. Non-Crystalline Solids, 第 11 卷(1973), 第 368-380 頁之發表)測定。

此外，Ti 摻雜矽石玻璃之底板係經氟摻雜。就在 20 °C 至 50 °C 之溫度範圍的特別平坦之為零的熱膨脹係數曲線而言，氟含量係在 5,000 wt. ppm 至 10,000 wt. ppm 之範圍。

平均氟濃度通常係在濕式化學方法中測定。將根據本

發明之底板的測量樣本先溶解於含水 NaOH 溶液。利用對氟敏感之電極，藉由測量所溶解之測量樣本的電動勢獲得 F 濃度。

平均羟基含量(OH 含量)依照根據 D. M. Dodd 等人 ("Optical Determinations of OH in Fused Silica", (1966), 第 3911 頁)之方法的 IR 吸收測量。

此外，根據本發明方法所製造之底板顯示在 20°C 至 40°C 之溫度範圍中具有小斜率的熱膨脹係數 CTE 之非常有利進展。以微商 $dCTE/dt$ 表示之 CTE 斜率係低於 1.0 ppb/K²。此外，此種根據本發明方法從經氟及鈦摻雜之矽石玻璃製造的底板係以特別高之摻雜劑分布均勻度著稱。此使在光學使用區(亦稱為「CA 區」(通光孔徑))之 CTE 局部曲線最佳化。

在根據本發明所製造之底板中，額外偵測由氟摻雜所促成的相對低虛擬溫度。

根據本發明所製造之底板最適用於 EUV 微影術用途。亦因其在可見光譜範圍中之透明度緣故，在進一步處理步驟之前可能進行最佳檢查，以例如獲得鏡基材。因藉由水蒸氣處理併入之 OH 基的貯藏所效果，於在還原氣氛中之處理步驟重複之後亦實質上維持在可見光譜範圍中之透明度，或相較於初始值，藉由在空氣或在真空下在介於 600°C 與 1000°C 之間的範圍中退火處理之後特別加強還原之後可重建或甚至超越。

實施態樣

茲參考實施態樣及圖式更詳細解釋本發明。在圖式中，每次均係與未經本發明使用水蒸氣之調理處理的材料比較。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明方法所製造之底板在還原氣氛下進行成形步驟之前及之後的內透射之圖；及

圖 2 顯示相對於溫度(10℃至 70℃)之 CTE 曲線圖。

【實施方式】

實施例 1

煙灰體係借助於已知之「外部氣相沉積法(OVD 法)」藉由八甲基環四矽氧烷(OMCTS)及異丙氧化鈦 $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ 之火焰水解所製造。煙灰體係由摻雜 8 重量%之 TiO_2 的合成矽石玻璃所構成。

現在在含有 50 體積%之 SiF_4 的氣氛中對此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體進行組合乾燥及摻雜處理。

該處理係在 900℃ 之溫度下進行 10 小時期間。此導致氟牢固地併入待玻璃化之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體。3 小時之處理期間係應用於隨後在 800℃ 溫度的於具有 2 體積%之 H_2O 之含水蒸氣氣氛的調理處理。

該經水蒸氣處理的經氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體隨後在燒結爐中於約 1400℃ 之溫度下在氮中或在真空(約 10^{-2}

mbar)下玻璃化 5 小時期間而成為呈棒形式之透明 Ti 摻雜矽石玻璃底板。此底板顯示僅約 6 wt. ppm 之非常少量 Ti^{3+} 離子，且以 6,000 wt. ppm 之平均氟含量及 60 wt. ppm 之 OH 含量著稱。對於 10 mm 樣本厚度之樣本第一次測量在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射(見圖 1，曲線 1.0)，該等值係在 60%至 70%範圍內。

該玻璃化之底板隨後係藉由在還原氫氧焰之作用下捻轉而藉由熱機械均質作用而均質化。棒形底板呈現桶形狀且顯示稍微提高之棕色染色，此伴隨約 50%之在可見光譜範圍中之透射值(樣本厚度 10 mm)。

此接著進行進一步成形成圓筒形體的程序。將該底板置入具有圓形或多邊形橫斷面之底且外徑為約 300 mm 的石墨之熔化模。為了進行該成形程序，將該底板定位於其中的整個熔化模首先加熱至 1250°C ，然後以 $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 1600°C ，然後以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率加熱至 1680°C 之溫度。該矽石玻璃塊體保持在此溫度直到經軟化之 Ti 摻雜矽石玻璃在其本身的重量作用下流出該熔化模底部，從而填充該模。從該底板形成厚度約 60 mm 的圓形或多邊形板，從三個觀察方向來看，該板均無分層或皮紋。在還原氣氛中之成形步驟之後，在該底板中偵測到 9 wt. ppm 之量的 Ti^{3+} 或 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比為約 2.5×10^{-4} 。在具有 10 mm 之厚度的該底板樣本上的可見光譜範圍中之內透射係在介於約 40%與 50%之範圍。

為了減少機械應變及避免雙折射，對 Ti 摻雜矽石玻

璃底板進行退火處理，其中該圓筒形底板係在空氣中且在大氣壓力下加熱至 950°C 而且保持期間為 8 小時，隨後以 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 之冷卻速率冷卻至 700°C 之溫度，且於該溫度下保持 4 小時。隨後進行以 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 之提高的冷卻速率冷卻至 300°C ，此時關掉該爐並使該底板於該爐中自由冷卻。在該退火溫度之後，獲得 800°C 之平均虛擬溫度(T_f)。

借助於拉曼(Raman)散射強度在約 606 cm^{-1} 之波數下測定虛擬溫度的標準測量方法係描述於 Ch. Pfleiderer 等人之 "The UV-induced 210 nm absorption band in fused silica with different thermal history and stoichiometry"(Journal of Non-Cryst. Solids 159 (1993)，第 143-145 頁)。

因於空氣中退火處理之故，藉由使用水蒸氣調理處理而併入之 OH 基的貯藏所效果被活化，因此該底板甚至顯得比初始玻璃化後更明亮。根據圖 1，曲線 1.1，根據本發明方法所製造之底板的內透射平均為 80%。

內透射代表校正表面損失之量的整個樣本厚度之透射。

此外，就根據本發明方法所製造之底板而言，平均熱膨脹係數係借助於 R. Schödel 之 "Ultra-high accuracy thermal expansion measurements with PTB's precision interferometer"(Meas. Sci. Technol. 19 (2008) 084003 (11 pp))中所描述的方法利用干涉法測定。

在根據本發明所製造之底板中，測得為 28°C 之跨零溫度(T_{zc})及 $0.8\text{ ppb}/\text{K}^2$ 之 CTE 斜率。

由於該底板在其邊緣部分中顯示相對強之應力雙折射，從前面移除尺寸比該組件輪廓大的部分，換言之，3 mm 之厚度。該底板因 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比為 0.7×10^{-4} 而以可見光譜範圍中之高透明度著稱，且現在可以標準光學測量方法檢查並根據所獲得之測量結果進行進一步處理步驟。

圖 2 之圖式顯示熱膨脹係數 CTE 為溫度之函數。根據本發明方法製造的氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 底板的 CTE 之特別平坦分布可從曲線 1 明顯看出。於 28°C 之跨零溫度下的 CTE 之梯度為 0.8 ppb/K^2 。

比較實例 1

在如實施例 1 中更詳細解釋的條件下，製造 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體且在含有 20 體積%之 SiF_4 的氣氛中進行組合乾燥及摻雜處理。

此處理係在 900°C 之溫度下進行 10 小時期間，且導致氟牢固地併入待玻璃化的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體。現在接著進行於 1000°C 在常壓下以 100%氧之氣氛於煙灰體上作用 4 小時的氧處理。然後在氮氣氛中於 1550°C 下進行玻璃化。獲得之底板因而具有低於 1 wt. ppm 的 OH 含量(低於偵測下限)，但因 2×10^{-4} 之相當有利的 Ti^{3+} 對 Ti^{4+} 之比的緣故，在可見光譜範圍中尚未顯示介於約 60%與 75%之間的良好透射，如圖 1 中曲線 2.0.所示。該底板現在必須均質化及成形。該等後續方法步驟係在還原氣氛下進行。在已均質作用之後，可偵測該底板的強烈棕色染色，其在隨

後成形程序中更為加劇。在空氣中於 1000℃ 之退火處理不會改變此棕色染色。因在均質作用及成形期間的主要還原氣氛之故， $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比偏移至有利於 Ti^{3+} 離子，且為約 2.5×10^{-4} 。因此，具有 10 mm 厚度之底板的樣本塊顯示內透射不可逆地降低至約 45% 的值，如圖 1 中曲線 2.1。由於在現實可行之時間期間內，現在實質上沒有氧能穿透至該經玻璃化底板中以供 Ti^{3+} 重新氧化成 Ti^{4+} 所用，故此性質無法藉由在空氣中退火處理而改善。根據該比較實例所製造之比較材料 V1 因而不適用於 EUV 微影術中的用途。因此，與使用水蒸氣調理處理之本發明方法相反的，在玻璃化前氧處理不會導致併入氧提供貯藏所效果。

至於為溫度函數之熱膨脹係數 CTE 的曲線，圖 2 中未顯示出實施例 1 之曲線 1 因改為比較材料 V1 而改變，原因係 CTE 曲線實質上係由鈦及氟含量界定，而在比較實例 1 及本發明之實施例 1 中的鈦及氟含量相同。

比較實例 2

在於實施例 1 中更詳細解釋的條件下，製造 TiO_2 - SiO_2 煙灰體，然而其僅包含 7.4 重量%之 TiO_2 含量。該 TiO_2 - SiO_2 煙灰體係在無乾燥步驟且無氟處理的情況下經玻璃化。亦省略使用水蒸氣或使用氧之調理處理。在玻璃化之後，該底板含有 250 wt. ppm 之 OH 含量。此相當高 OH 含量導致在成形之前為 65%，以及在成形且退火後具有對應小 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比時甚至為 85% 的相對高透射值。然

而僅有該等內透射值對於在 EUV 微影術中之合格性並不明確；而是亦必須考慮 CTE 曲線及虛擬溫度。

CTE 曲線係在均質作用、成形及退火之後測定，如實施例 1 所述。在圖 2 中，曲線 2 顯示比較材料 V2 在該溫度中的 CTE 分布非常陡。在此情況下於 28°C 之跨零溫度下的 CTE 之梯度為 1.6 ppb/K^2 。因不存在氟之故，虛擬溫度 (T_f) 為 930°C。

根據本發明方法根據實施例 1 製造之底板與比較實施例 1 及 2 之比較材料 V1 及 V2 的實質性質係彙總於下表。

表1

性質	得自本發明方法 之底板	比較 材料 V1	比較 材料 V2
二氧化鈦 含量 [重量%]	8.0	8.0	7.4
氟含量 [wt. ppm]	6,000	6,000	0
調理 處理	水蒸氣	氧	--
OH含量 [wt. ppm]	60	< 1	250
虛擬 溫度 [°C]	800	800	930
於成形前之 內透射[%]	~ 60	~ 60	~ 65
於成形前之 Ti^{3+}/Ti^{4+} [10^{-4}]	1.7	1.7	1.4
於成形且 退火後之 內透射[%]	~ 80	~ 45	~ 85
於成形且 退火後之 Ti^{3+}/Ti^{4+} [10^{-4}]	< 0.7	2.5	0.5
$\Delta CTE/\Delta T$ [ppb/K ²]	0.8	0.8	1.6
用於EUV微影術 之適用性	非常良好	中等至不良	不良

I651277

發明摘要

※申請案號：104129797

※申請日：104 年 09 月 09 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

製造用於 EUV 微影術之高矽酸含量的氟與鈦摻雜玻璃底板的方法及由該方法製造之底板

Method for producing a blank of fluorine- and titanium-doped glass with a high silicic-acid content for use in EUV lithography and blank produced according to said method

【中文】

本發明係關於一種製造用於 EUV 微影術之經鈦與氟共摻雜的矽石玻璃底板之方法，該玻璃底板在樣本厚度為 10 mm 下，於 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射為至少 60%，鈦係以 Ti^{3+} 及 Ti^{4+} 之氧化形式存在，該方法包括下列步驟：

(a) 利用含矽及含鈦之前驅物質的火焰水解 (flame hydrolysis) 製造 TiO_2-SiO_2 煙灰體，

(b) 將該煙灰體氟化以形成氟摻雜之 TiO_2-SiO_2 煙灰體，

(c) 在含水蒸氣之氣氛中處理該氟摻雜之 TiO_2-SiO_2 煙灰體以形成經調理之煙灰體，及

(d) 將該經調理之煙灰體玻璃化以形成平均 OH 含量在

10 至 100 wt. ppm 之範圍，且平均氟含量在 2,500 至 10,000 wt. ppm 之範圍的鈦摻雜矽石玻璃之底板。

而且在還原氣氛於該底板上作用之後，藉由水蒸氣處理所引入之 OH 基團顯示在用作 Ti^{3+} 離子內氧化成 Ti^{4+} 離子之貯藏所方面的延長作用期間，因此 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比可調整至 $\leq 2 \times 10^{-4}$ 之值。

【英文】

The present invention refers to a method for producing a silica glass blank co-doped with titanium and fluorine for use in EUV lithography, with an internal transmission of at least 60% in the wavelength range of 400 nm to 700 nm at a sample thickness of 10 mm, the titanium being present in the oxidation forms Ti^{3+} and Ti^{4+} , the method comprising the following steps:

- (a) producing a $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ soot body by means of flame hydrolysis of silicon- and titanium-containing precursor substances,
- (b) fluorinating the soot body so as to form a fluorine-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ soot body,
- (c) treating the fluorine-doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ soot body in a water vapor-containing atmosphere so as to form a conditioned soot body, and
- (d) vitrifying the conditioned soot body so as to form the blank of titanium-doped silica glass with a mean OH content in the range of 10 to 100 wt. ppm and with a mean fluorine content in the range of 2,500 to 10,000 wt. ppm.

Also after the action of reducing atmosphere on the blank the OH groups introduced by the water vapor treatment show a prolonged action period in the sense of a depot for the internal oxidation of Ti^{3+} ions into Ti^{4+} ions, so that the ratio of $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ can be adjusted to a value $\leq 2 \times 10^{-4}$.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

圖式

圖 1

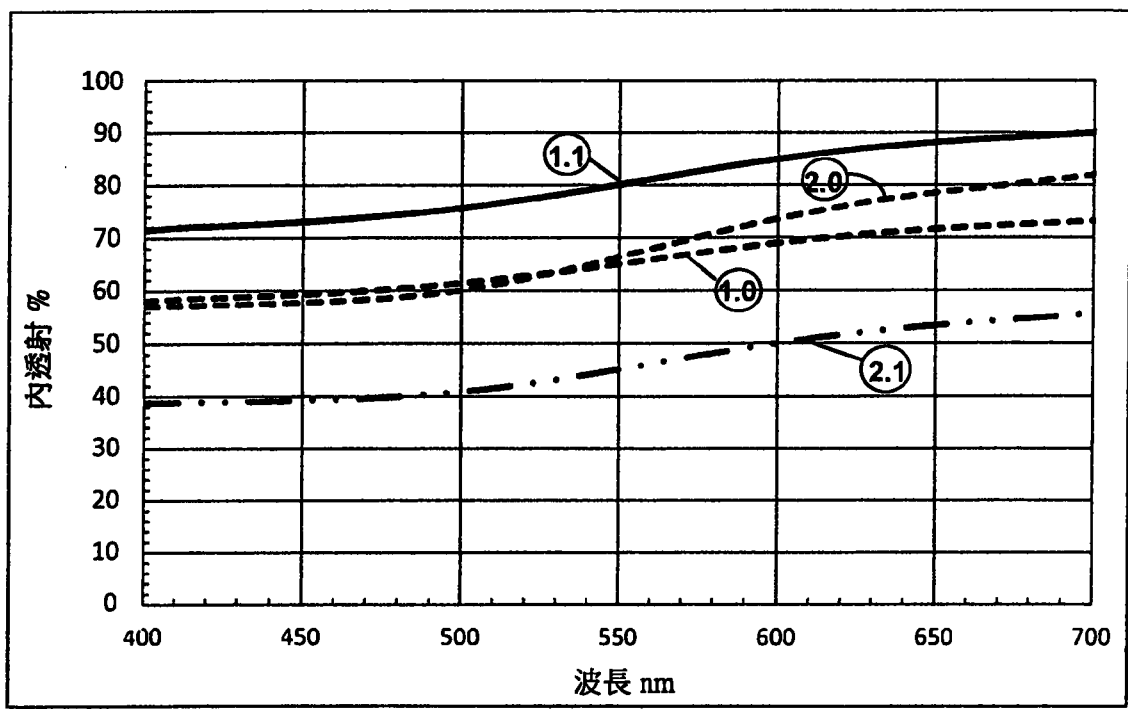
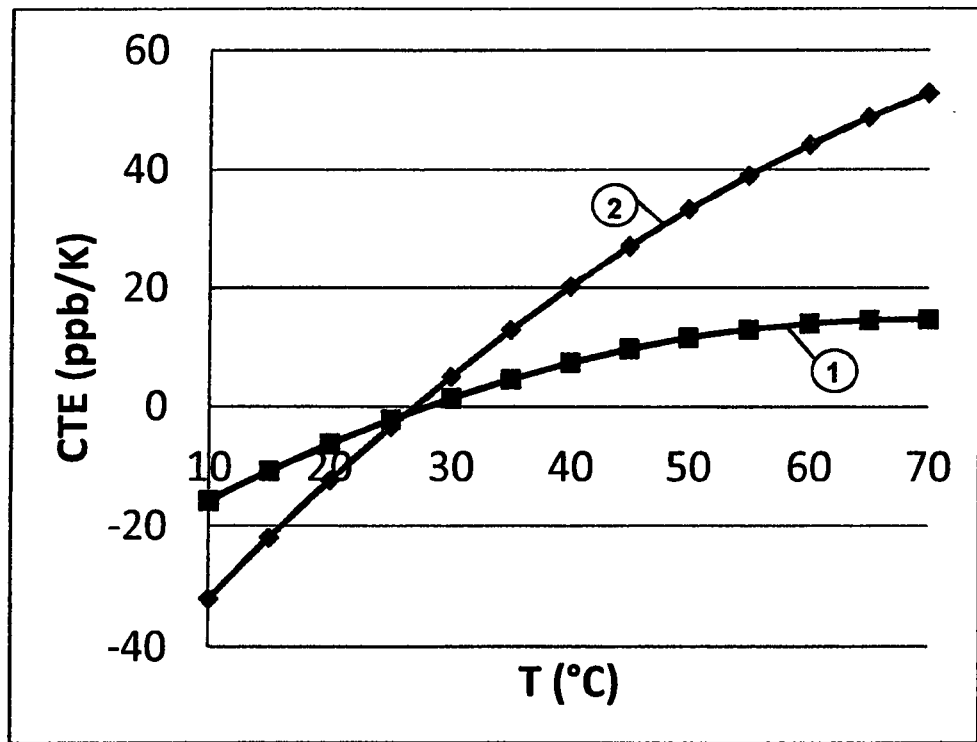


圖 2



第 104129797 號

民國 107 年 10 月 3 日修正

申請專利範圍

1. 一種製造用於 EUV 微影術之鈦摻雜玻璃底板之方法，該玻璃底板具有高矽酸含量且在樣本厚度為 10 mm 下，於 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射為至少 60%，鈦係以 Ti^{3+} 及 Ti^{4+} 之氧化形式存在，且具有給定之氟含量，該方法包括下列步驟：

(a) 利用含矽及含鈦之前驅物質的火焰水解製造 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，

(b) 將該煙灰體氟化以形成氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體，

(c) 在含水蒸氣之氣氛中處理該氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體以形成經調理之煙灰體，

(d) 將該經調理之煙灰體玻璃化以形成具有高矽酸含量，平均 OH 含量在 10 至 100 wt. ppm 之範圍且具有平均氟含量在 2,500 至 10,000 wt. ppm 之範圍的鈦摻雜玻璃之底板，

(e) 將該底板在還原氣氛中進行處理，於該處理中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比提高同時在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射降低，以及

(f) 隨後該底板係在介於 600°C 與 1000°C 之間的範圍之溫度下進行退火處理以復原該內透射的降低。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該根據方法步驟(c)之使用水蒸氣的調理處理係在 100°C 至 1000°C 之範圍的處理溫度下進行 1 至 10 小時之持續期間。

第 104129797 號

民國 107 年 10 月 3 日修正

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該處理溫度下係在 500°C 至 1000°C 之範圍。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該根據方法步驟(c)之使用水蒸氣的調理處理中，惰性氣體中之水蒸氣的量係介於 0.05 體積%與 50 體積%之間。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中在惰性氣體中之水蒸氣的量係介於 1 體積%與 20 體積%之間。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在根據方法步驟(b)之氟化之前進行乾燥，因此設定平均 OH 含量低於 10 wt. ppm。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據方法步驟(b)之氟化係在含有 2 體積%至 100 體積%之 SiF_4 的含氟氣氛中進行。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中根據方法步驟(b)之氟化係在 700°C 至不超過 1000°C 之溫度範圍下進行。

9. 一種用於 EUV 微影術之由高矽酸含量的鈦摻雜玻璃所構成之底板，其具有在樣本厚度為 10 mm 下，於 400 nm 至 700 nm 之波長範圍為至少 60%之內透射；其係根據下列方法步驟製造：

(a)利用含矽及含鈦之前驅物質的火焰水解製造 TiO_2 - SiO_2 煙灰體，

(b)將該煙灰體氟化以形成氟摻雜之 TiO_2 - SiO_2 煙灰體，

第 104129797 號

民國 107 年 10 月 3 日修正

(c)在含水蒸氣之氣氛中處理該氟摻雜之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 煙灰體以形成經調理之煙灰體，及

(d)將該經調理之煙灰體玻璃化以形成高矽酸含量之鈦摻雜玻璃的底板；

其平均氟含量在 2,500 至 10,000 wt. ppm 之範圍；其平均 OH 含量在 10 至 100 wt. ppm 之範圍；且其平均 TiO_2 含量在 6 重量%至 12 重量%之範圍，其中鈦係以 Ti^{3+} 及 Ti^{4+} 之氧化形式存在，且 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 之比係調整至 $\leq 2 \times 10^{-4}$ 之值；

其中該底板在玻璃化之後係在還原氣氛中進行處理，於該處理中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比提高同時在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍的內透射降低，且其中隨後該底板係在介於 600°C 與 1000°C 之間的範圍之溫度下進行退火處理以復原該內透射的降低。