



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683102 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480061478. 3

(22) 申请日 2014. 11. 06

(30) 优先权数据

102013112396. 1 2013. 11. 12 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 05. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/073921 2014. 11. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/071167 DE 2015. 05. 21

(71) 申请人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 S. 奥克斯 K. 贝克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 石克虎

(51) Int. Cl.

C03B 19/06(2006. 01)

C03B 19/10(2006. 01)

C03B 20/00(2006. 01)

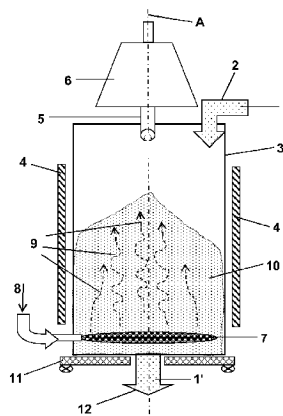
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

由具有高硅酸含量的钛和氟掺杂玻璃制造坯料的方法

(57) 摘要

本发明涉及由具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃制造用于 EUV 光刻法的坯料的方法,其中热膨胀系数在使用温度下尽可能稳定地保持为零。Ti- 掺杂石英玻璃的热膨胀系数分布取决于多个影响因素。除绝对钛含量外,钛的分布以及其它掺杂元素,如氟的含量和分布非常重要。根据本发明提出一种方法,其包括产生氟掺杂 TiO₂-SiO₂烟灰粒子并通过固结和玻璃化进一步加工成坯料的合成过程,其特征在于所述合成过程包括借助含硅和钛的起始物质的火焰水解形成 TiO₂-SiO₂烟灰粒子的方法步骤和使所述 TiO₂-SiO₂烟灰粒子在移动粉末床中暴露在含氟试剂中并转化成氟掺杂 TiO₂-SiO₂烟灰粒子的后续方法步骤。



1. 由具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃制造用于EUV光刻法的坯料的方法, 其包括制造卤素掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')并通过固结和玻璃化进一步加工成坯料的合成过程, 其特征在于所述合成过程包括借助含硅和钛的起始物质的火焰水解形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1)的方法步骤和使所述 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1)在移动粉末床(10)中暴露在含氟试剂中并转化成氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')的后续方法步骤。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于使用八甲基环四硅氧烷(OMCTS)作为含硅起始物质并使用异丙醇钛 $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ 作为含钛起始物质。

3. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1)具有20纳米至500纳米的平均粒度和50平方米/克至300平方米/克的BET比表面积。

4. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于将氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')的 TiO_2 含量设定为6重量%至12重量%。

5. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于将氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')的氟含量设定为1000重量ppm至10000重量ppm。

6. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于使用 SiF_4 、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 F_2 或 SF_6 作为含氟试剂。

7. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于将移动粉末床(10)以 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1)的松散装料的形式形成, 含氟试剂流经所述松散装料并由此使其移动。

8. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于所述含氟试剂对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1)作用至少5分钟持续时间。

9. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于将粉末床(10)加热到室温至 1100°C 的温度。

10. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于粉末床(10)的移动包括机械作用。

11. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于通过造粒和/或压制进行氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')的固结。

12. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于在玻璃化前对氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子(1')施以调理处理, 这包括用氧化氮、用氧气或臭氧的氧化处理。

13. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于在玻璃化过程中, 获得具有6重量%至12重量%的平均 TiO_2 浓度和与所述平均值最大0.06重量%的偏差、1000重量ppm至10000重量ppm的平均氟浓度和与所述平均值最大10%的偏差、以0.4至1.2 ppb/ K^2 的微商 $d\text{CTE}/dT$ 表示的在 20°C 至 40°C 温度范围内热膨胀系数CTE的斜率并具有以与所述平均值小于5 ppb/K的偏差为特征的CTE局部分布的坯料。

由具有高硅酸含量的钛和氟掺杂玻璃制造坯料的方法

[0001] 说明书。

技术背景

[0002] 本发明涉及由具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃制造用于EUV光刻法的坯料的方法,其包括产生氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰(Soot)粒子并通过固结和玻璃化进一步加工成坯料的合成过程。

现有技术

[0003] 在EUV光刻法中,借助显微光刻投影装置产生具有小于50纳米的线宽的高度集成结构。在此,使用具有大约13纳米波长的来自EUV范围的辐射(极紫外光,也称作软X-射线辐射)。该投影装置配有由具有高硅酸含量的二氧化钛掺杂玻璃(下文也称作“ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃”或“Ti-掺杂石英玻璃”)构成并带有反射层系统的镜元件。这些材料以极低的线性热膨胀系数(简称为“CET”;热膨胀系数)为特征,其可通过钛的浓度调节。常规二氧化钛浓度为6重量%至9重量%。

[0004] 在由具有高硅酸含量的合成钛掺杂玻璃制成的此类坯料作为镜基材的预期用途中,其上侧面为镜面性(verspiegelt)。这种EUV镜元件的最大(理论)反射率为大约70%,以在该涂层中或在镜基材的近表面层中吸收至少30%的辐射能量并转化成熟。在镜基材的体积内,这导致不均匀温度分布,其温差据文献可高达50°C。

[0005] 为了尽可能小的变形,因此希望镜基材坯料的玻璃具有在使用过程中出现的工作温度的整个温度范围内为零的CTE。但是,实际上,在Ti-掺杂石英玻璃中,CTE为约零的温度范围非常窄。

[0006] 使玻璃的热膨胀系数等于零的温度在下文中也被称作过零温度或 T_{zc} (Temperature of Zero Crossing)。通常设定钛浓度以在20°C至45°C的温度范围内获得零CTE。具有比预设 T_{zc} 更高或更低温度的镜基材的体积区域膨胀或收缩,以致尽管该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的CET总体上低,仍造成对该镜的成像品质有害的变形。

[0007] 此外,玻璃的假想温度起到一定作用。假想温度是代表“冻结”玻璃网络的有序度的玻璃性质。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的较高假想温度伴随着玻璃结构的较低有序度和与能量上最有利结构布置的较大偏离。

[0008] 假想温度受玻璃的热历史,特别受最后冷却过程影响。在最后冷却过程中,玻璃块的近表面区必定有不同于中心区的其它状况,以使该镜基材坯料的不同体积区域由于它们的不同热历史已具有不同假想温度,这又与CTE分布中相应的不均匀区相关联。此外,假想温度也受氟量影响,因为氟对结构弛豫具有影响。氟掺杂能够设定较低假想温度和因此CTE-温度-曲线的较小斜率。

[0009] 原则上已提出对抗由镜基材坯料中的不均匀温度分布所造成的光学成像变差。

[0010] 例如,从WO 2011/078414 A2中获知,在镜基材的坯料或 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃掩模板的坯料中,使坯料厚度上的氧化钛浓度逐级或连续地与运行过程中出现的温度分布匹配,以在

每个点满足过零温度 T_{zc} 的条件,即在局部出现的温度下的热膨胀系数基本等于零。如果运行过程中的剩余纵向膨胀在每个点为 $0 \pm 50\text{ppb}/^\circ\text{C}$,CTE在此被定义为基本等于零。这应如下实现:在通过火焰水解制造玻璃的过程中,改变含钛或硅的起始物质的浓度以在坯料中设定预定浓度分布。

[0011] 从US 2006/0179879 A1中进一步获知,在用于EUV光刻法的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中,在运行过程中出现的温度下的CTE分布 - 除钛浓度的均匀分布外 - 还会受其它参数,尤其受氟掺杂影响。根据这一现有技术,在第一实施方案中将氟试剂进料到借助含硅和钛起始物质的火焰水解而沉积的多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰体中,使其随后玻璃化。在对应于上述类型的方法的另一变体中,在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的沉积过程中就将氟以含氟起始物质的形式添加到火焰水解中,以获得具有氟-钛共掺杂的 SiO_2 烟灰粉末,其随后玻璃化和任选经受进一步的方法步骤。

[0012] 此外,DE103 59 951 A1(~ US 2004/0118155 A1)公开了未掺杂 SiO_2 烟灰粒子的氟化。为此,该 SiO_2 烟灰粒子在粉末床中被惰性气体流流经并被该气体流送往燃烧器,其将烟灰粒子在燃烧气体火焰中玻璃化并同时通过供应氟试剂而用氟掺杂。将该燃烧器布置在经加热的沉积室中,在此使被氟掺杂并玻璃化的 SiO_2 粒子沉积并在此形成大块(massiv)石英玻璃坯料。

[0013] 技术目的

Ti-掺杂石英玻璃坯料中的空间CTE分布取决于多个影响因素。除绝对钛含量外,钛的分布以及其它掺杂元素,如氟的含量和分布非常重要。

[0014] 尽管可通过现有技术中公开的措施采取大量匹配工作来影响使用温度下的CTE分布并可由此降低热诱发的镜变形,但并非总能避免图像误差。正是根据现有技术的钛掺杂石英玻璃坯料中的不均匀氟分布始终造成问题。

[0015] 因此本发明的基本目的是提供由氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃制造坯料的方法,其中实现钛和氟在该玻璃中的特别均匀分布。

[0016] 本发明的一般描述

从上述类型的方法出发,根据本发明如下实现这一目的:合成过程包括借助含硅和钛的起始物质的火焰水解形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的方法步骤和使该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子在移动粉末床中暴露在含氟试剂中并转化成氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的后续方法步骤。

[0017] 在借助含硅和钛的起始物质的火焰水解进行合成的过程中,产生 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子,其在沉积室中的相应高温下在基材表面上聚集成低密度多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰体。由于流动情况,单个烟灰粒子无法到达基材表面或从此处被带走并形成所谓的粉末状“烟灰废料”,将其收集在相应的过滤设备中。由于在去往过滤设备的途中和在过滤设备本身中许多污染物可与该烟灰粒子接触,该烟灰废料不足的纯度是成问题的。

[0018] 但是,如果在该合成过程中基材表面在用于沉积烟灰粒子的工艺室中布置在距燃烧器更远的距离或如果有针对性地冷却基材表面,该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子基本保持彼此分开并以粉末形式在基材表面上或在收集容器中获得。

[0019] 烟灰粒子是根据DIN 53206第1页(08/72)的初级粒子的较小聚集体的开放结构化附聚物,并具有大的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积,以使它们能与彼此以及与外来物质发生良好的相互作用。

[0020] 根据本发明提出,应将 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子收集在移动粉末床中并应在此用含氟试剂处理。通过外部作用或通过鼓入氟试剂或另一气体流,该粉末床的移动导致细分的烟灰粒子的轻微旋流,以使氟试剂可以最佳地与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子反应。与聚集的烟灰粒子形成的烟灰体(其中需要一定时间才使氟试剂也到达该烟灰体内部的烟灰粒子)相比,氟可在极短时间内与移动粉末床中的单个烟灰粒子反应。该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子由此被氟掺杂。与根据现有技术通过气体或液体氟试剂的作用掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰体相比,根据本发明方法的氟分布明显更均匀。由于附聚的烟灰粒子的开放结构,获得含氟试剂与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的最大表面接触,由此使氟特别均匀嵌入 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 结构中。即使直接在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的沉积过程中进行氟掺杂,也无法实现这样均匀的氟分布,因为此处的反应持续时间极短且在沉积过程中最小的温度变化就会影响氟以及钛在烟灰粒子中的分布。

[0021] 借助本发明的方法,还可以通过氟试剂在移动粉末床中的作用,为已含氟的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子提供更高和特别均匀分布的氟掺杂。任选被氟掺杂的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的漩流导致之前引入的掺杂元素的分布均匀化,因为由此均衡烟灰粒子的部分量中可能的浓度差。

[0022] 氟和钛在氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子中的均匀分布是用于EUV光刻法所需的具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃坯料也具有这两种掺杂元素的特别均匀分布以实现在工作温度范围中具有小斜率的优化CTE曲线的基本前提条件。

[0023] 以下更详细解释本发明方法的合适变体。

[0024] 当使用八甲基环四硅氧烷(OMCTS)作为含硅起始物质并使用异丙醇钛 $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ 作为含钛起始物质时,已证实有利。OMCTS和异丙醇钛已证实可用于作用于形成 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 粒子的无氯原料。

[0025] 但是,可选地,也可以使用与四氯化钛(TiCl_4)组合的四氯化硅(SiCl_4)。 SiCl_4 和其它含氯原料的转化产生盐酸,其在废气洗涤和清理中造成高成本。因此,优选使用OMCTS和异丙醇钛作为无氯原料;但 SiCl_4 与 TiCl_4 的组合在本发明的意义内被视为等同。

[0026] 关于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子与氟试剂的有利反应行为,当 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子具有20纳米至500纳米的平均粒度和50平方米/克至300平方米/克的BET比表面积时,已证实有利。根据热-热解(pyrogen)条件,该烟灰粒子含有纳米粒子作为初级粒子,其粒度为若干纳米至100纳米。通常,此类纳米粒子具有40-800平方米/克的BET比表面积。通过在沉积形成烟灰粒子的过程中的初级粒子聚集,获得20纳米至500纳米的平均粒度和50平方米/克至300平方米/克的BET比表面积。除显著反应性外,该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的这一特征也对氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子通过造粒或/和压制的固结过程中的进一步可加工性具有有利影响。

[0027] 还已证实适宜的是,将该氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的 TiO_2 含量设定为6重量%至12重量%并将该氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的氟含量设定为1000重量ppm至10000重量ppm。在这些范围内的掺杂剂含量对CTE及其在工作温度下曲线的小分散宽度(Streubreite)是重要的。

[0028] 使用 SiF_4 、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 F_2 或 SF_6 作为含氟试剂。上述试剂之一的选择主要取决于工艺进行中的经济性方面。当使用 SF_6 时,实现硫和氟的同时掺杂,其中硫在本发明的意义内对石英玻璃的零膨胀和对CTE分布具有有利影响。

[0029] 本发明的方法的另一有利的实施方案在于,将移动粉末床以 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的

松散装料的形式形成,含氟试剂流经该松散装料并由此使其移动。由于该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的松散装料,对气态含氟试剂的流动阻力特别低。由此使该含氟试剂非常快速获得与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的最大表面接触,从而使氟特别均匀嵌入 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 结构中。

[0030] 可以将含氟试剂对移动粉末床中 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的作用时间保持为短。优选地,使含氟试剂对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子作用至少5分钟持续时间。

[0031] 通过将粉末床加热到室温(20°C 至大约 25°C)至最高 1100°C 的温度,实现氟试剂的反应的进一步加速。根据粉末床的体积大小,为该粉末床选择经济有效的加热温度。在相对少量烟灰粒子的情况下,可能不需要将粉末床加热到室温以上,因为氟掺杂过程就算如此都在可接受的时间内发生。此外,使用哪种含氟试剂在粉末床的温度设定时起到一定作用。 1100°C 以上的温度是不利的,因为随后开始 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的烧结,这减少烟灰粒子的反应性表面并因此破坏松散烟灰粒子的特别有效和均匀的氟掺杂的优点。

[0032] 此外,当粉末床的移动包括机械作用时,已证实有利。尽管仅仅通过含氟试剂的流经,已使粉末床移动,但附加的机械作用增强粉末床的这种状态。该机械作用可例如包括粉末床的振动或循环,其中通过使粉末床所含的旋转管旋转或通过粉末床中引入搅拌工具实现该循环。

[0033] 在含氟试剂作用于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子后,进行固结。当通过造粒和/或压制固结氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子时,已证实有利。该造粒改进进一步加工性质。常规的干式或湿式造粒法是可行的;也包括喷雾造粒。优选通过压制成型体进行粒料的进一步加工,由该成型体通过玻璃化形成用于EUV光刻法的所需坯料。或者,该粒料也可用在浆料中,该浆料最后也在相应的成型过程和玻璃化后产生用于EUV光刻法的具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃坯料。基本上,也可通过直接压制(单轴或等压形式)进行氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的固结,而不将烟灰粒子预先造粒。

[0034] 由于玻璃基质中或多或少高的 Ti^{3+} 离子浓度,具有高硅酸含量的钛掺杂玻璃表现出浅褐色着色,这证实是成问题的,因为由此只能对此类坯料在有限程度上使用或完全不能使用需要在可见光谱范围内透明性的常规光学测量方法。为避免这种着色,在玻璃化之前必须朝倾向于 Ti^{4+} 的方向降低 Ti^{3+} 浓度。

[0035] 就此而言,有利地在玻璃化前对氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子施以调理处理,这包括用氧化氮、用氧气或用臭氧的氧化处理。要根据本发明方法制成的Ti-掺杂石英玻璃含有6重量%至12重量%的二氧化钛,这相当于3.6重量%至7.2重量%的钛含量。如果使用在少于120重量ppm下具有小含量OH基团的烟灰粒子,这些无法明显有助于将 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。使用氧化氮、氧气或臭氧作为氧化处理试剂。如果用氧化氮,如一氧化二氮(N_2O)或二氧化氮(NO_2)进行调理处理,可以在也用于干燥和玻璃化 SiO_2 烟灰体的石墨炉中在低于 600°C 的温度下进行该调理处理。在将该石墨炉进一步加热到烧结温度的过程中,停止该气体供应,由此使氧化氮保持吸附在烟灰粒子上并在此导致 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。本发明的方法因此在用氧化氮进行调理处理时特别经济。

[0036] 根据本发明,在玻璃化的过程中产生具有6重量%至12重量%的平均 TiO_2 浓度和与该平均值最大0.06重量%的偏差、1000重量ppm至10000重量ppm的平均氟浓度和与该平均值最大10%的偏差、以0.4至1.2 ppb/ K^2 的微商 $d\text{CTE}/dT$ 表示的在 20°C 至 40°C 温度范围内热膨胀系数CTE的斜率并具有以与该平均值小于5 ppb/K的偏差为特征的CTE局部分布的坯料。

根据本发明的方法制成的这种氟和钛掺杂石英玻璃坯料以特别高的掺杂剂分布均匀性为特征。这优化在光学使用区,也称作“CA区(clear aperture)”上的CTE局部分布。该坯料在CA区上的CTE局部分布以与平均值小于5ppb/K的偏差仅小程度变化。此外,该坯料表现出在EUV光刻法的使用温度范围内的极小CTE斜率。

[0037] 实施例

以下借助专利附图和实施例更详细解释本发明。详细而言:

图1a是用于分批实施本发明方法的装置的示意图;

图1b是用于连续实施本发明方法的装置的示意图;

图2是关于CTE-温度(0°C至70°C)-曲线的图;

图3是坯料的氟含量局部分布在CA区上的图示;

图4是坯料的CTE平均值偏差局部分布在CA区上的图示。

[0038] 通过八甲基环四硅氧烷(OMCTS)和异丙醇钛 $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ 作为原料的火焰水解制造 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子并在工艺室中以松散烟灰粒子的形式沉积在收集容器中。该松散烟灰粒子由被大约8重量% TiO_2 掺杂的合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃构成。根据图1a, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1经由合适的粉末供给系统2转移到反应容器3中,在此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1被氟掺杂。反应容器3具有圆柱形状,具有垂直取向的中轴A并可通过布置在该容器外的加热元件4加热。反应容器3在上端密封,除了具有用于排气管路5的开口。将排气管路5连向除尘器6。在反应容器3的底部, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1形成散装料形式的粉末床10。在反应容器的底部在与中轴A同轴的方向上存在有环形喷淋器7,该环形喷淋器具有许多喷嘴孔,含氟试剂从其中排出并以如方向箭头9所示的基本层状气体流的形式作用于 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1的粉末床10。环形喷淋器7连向气体循环泵(未显示),经其供应含氟试剂。气体入口由标号8的箭头描绘。为了分批取出氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1',在反应容器的底部安置可关闭的卸出管套。将反应容器3安装在振摇装置11上,以任选地借助振动使位于容器3中的粉末床10移动。

[0039] 将一批80千克 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1装入反应容器3。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1具有120纳米的平均粒度(D_{50} 值)和大约100平方米/克的BET比表面积。 SiF_4 作为含氟试剂经环形喷淋器7导入 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1的粉末床10。含氟试剂的流速为6-8升/分钟,由此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1被氟试剂剧烈冲刷且粉末床10由此轻微涡旋。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1与氟试剂反应,从而在反应参与物在500°C下大约5小时的处理期后,可以从反应容器3中取出被4600重量ppm氟掺杂的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1'。当通过将反应容器3加热到大约1000°C的温度来加热 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1的粉末床10时,处理期缩短至大约30分钟。

[0040] 图1b示意性显示在旋转管13中进行本发明方法的装置的构造。旋转管13围绕其纵轴B旋转。将要氟化的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1在上部入口区14供入轻微倾斜的旋转管13。在图1b中,用标号22的框形箭头示意性标记要用氟处理的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1的填充装置。根据图1b,在旋转管13的下端供应氟气体(SiF_4 或 CF_4),即根据对流原理操作。气体入口由标号18的箭头描绘。材料入口区14具有用于含氟试剂的抽吸口或气体出口;在图1b中,这由标号15的方向箭头显示。旋转管13内的气体流为基本层状(方向箭头9),以实现用 SiF_4 或 CF_4 连续和特别强力处理供入的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1。材料流出区17位于该装置的相反端,且工艺室16位于它们之间。材料流出区17具有用于氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1'的卸料装置,其在图1b中用标号32的框形箭头示意性描绘。通过加热元件4'将旋转管13加热至所需工艺温度。可

以另外预热流入的含氟气体。在旋转管13的内部,存在铲状混合元件19,其首先在旋转管13的旋转运动过程中接收烟灰粒子1,然后在进一步过程中让它们再次滴流(abrieseln)。这增强位于旋转管13中的粉末床10的移动。

[0041] 将 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1连续供入入口区14并在此预热至大约 950°C 。旋转管13的总长度为大约250厘米;直径通常为20厘米。在旋转管13内布置混合元件19,其充分混合由要氟化的烟灰粒子1的粉末床10并在此将其均匀加热。材料入口区14通入工艺室16,但通过横截面的缩窄与其部分分离,以使供给的烟灰粒子1在进入工艺室16之前稍微积聚。这防止过快通过材料入口区14。在工艺室16中,烟灰粒子1被气态氟试剂以层状方式冲刷,其中将温度设定为大约 1000°C 。在此温度下,可以借助含氟处理气体并另外通过位于工艺室16中的混合元件19实现极好的氟化作用。包含大约40千克的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1在工艺室16中的停留时间为大约2小时。引导 SiF_4 或 CF_4 的气体供应(方向箭头18)经过材料流出区17。该处理气体由此在进入工艺室16之前被材料流出区17中的已氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1'的余热预热至大约 500°C 。在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1经过工艺室16后,将其传送到材料流出区17,其中可将它们任选还通过进一步供给含卤素气体进行后处理。

[0042] 与分批法相比,在使用旋转管13的连续法中将待氟化的烟灰粒子1的通过量改进大约20%。

[0043] 在取出氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子后,将其固结成粒料。为了造粒,在搅拌容器中通过剧烈搅拌将氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子搅入含水分散体中并均化的方法是可考虑的。该含水分散体可含有改进该氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子的可润湿性的添加剂。随后,在相对低的旋转速度下,将加热至大约 100°C 的氮气流作用于该分散体。由此进行除湿,并在搅拌容器中产生氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子附聚物形式的基本无孔隙的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 粒料。作为这种造粒方法的替代,也可以将该含水分散体喷在热空气流中以形成喷雾粒料。该粒料非常适用于在干压法中进一步加工。但是,也可以首先将该粒料玻璃化成颗粒,并在此后才进行成型过程以形成坯料。

[0044] 为了制造具有大约36厘米的直径和大约6厘米的厚度的板形式的坯料,将该粒料装入模具并在100 MPa的压力下等压加工成压制体。模具的尺寸考虑了该压制体在后续玻璃化中的收缩(“近净形法”),以致不用进一步变形步骤就可成型。由此制成的压制体在干燥箱中热干燥,然后在烧结炉中转化,其中首先进行在一氧化二氮(N_2O)气氛中在 600°C 下的调理处理。在这种调理处理过程中,将尽可能大部分 Ti^{3+} 离子转化成 Ti^{4+} 离子,这提高由该氟化 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 烟灰粒子1'产生的坯料在可见光谱范围内的透明度。随后,该压制体首先在He气氛中在 1600°C 下预烧结,然后在大约 1800°C 下玻璃化。这产生具有高硅酸含量及预定氟含量的钛掺杂玻璃的浅褐色着色的板形坯料。由于采用本发明的方法,钛和氟在该坯料中的分布特别均匀。在此可省略否则常见的可能的后续均化措施。

[0045] 对根据本发明由氟掺杂 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃制成的具有30厘米的直径和5.7厘米的厚度的坯料施以退火处理以消除机械应力并设置预定假想温度。该坯料在此在空气中和在大气压下加热到 950°C 8小时停留时间,随后以 $4^\circ\text{C}/\text{h}$ 的冷却速率冷却到 800°C 的温度并在此温度下保持4小时。此后该 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 坯料以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 的更高冷却速率冷却到 300°C 的温度,此后关闭该炉并使坯料在炉中自由冷却。

[0046] 为了进一步加工和确定坯料的性质,从该坯料上除去少的表面层,该层已被之前

的工艺步骤损坏。抛光平面侧,以使该坯料的直径为29.5厘米且厚度d为5厘米。

[0047] 由此获得的坯料由含有7.7重量%二氧化钛和4600重量ppm氟的特别均匀化的氟掺杂TiO₂-SiO₂玻璃构成。在总厚度上测得的平均假想温度为820°C。

[0048] 名称为V1并由TiO₂-SiO₂玻璃制成但没有氟掺杂的对比材料的假想温度为960°C,其高于根据本发明制成的坯料。

[0049] 在“Ch. Pfleiderer等人;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页”中描述了基于在大约606 cm⁻¹波数下的拉曼散射强度的测量测定假想温度的常用测量方法。

[0050] 此外,对于根据本发明的方法制成的坯料和对于对比材料,基于如“R. Schödel, Ultra-high accuracy thermal expansion measurements with PTB's precision interferometer“ Meas. Sci. Technol. 19 (2008) 084003 (11pp)”中所述的方法通过干涉测量测定平均热膨胀系数。

[0051] 在根据本发明制成的坯料中,检测到28°C的过零温度(T_{zc})和2ppb/k的CTE变化。

[0052] 对于对比材料V1,T_{zc}为25°C且热膨胀系数CTE变化大约6 ppb/K。由于这些性质,对比材料V1不再适合于EUV光刻法中对图像品质的高要求,但仍堪称足以用于其它所选用途,例如作为用于制造测量标样的材料或作为用于大型天文镜的基材材料。

[0053] 图2的图显示热膨胀系数CTE随温度的曲线。曲线1显示根据本发明的方法制成的氟掺杂TiO₂-SiO₂坯料的特别平坦的CTE曲线。在20°C至40°C温度范围内的CTE斜率为0.75 ppb/K²。与此相比,图2曲线2显示二氧化钛含量为7.4重量%但没有氟掺杂的TiO₂-SiO₂玻璃的对比材料V1的非常陡峭的CTE-温度-曲线。该对比材料V1在20°C至40°C温度范围内的CTE斜率为1.6 ppb/K²。

[0054] 根据图3的图显示根据本发明的方法制成的坯料(曲线3)和相比较的对比材料V2(曲线4)的局部氟分布。该曲线所基于的测量值在光学使用区,所谓的“CA区”中在彼此相距50-100纳米的位置处测定。

[0055] 对比材料V2由通过氩气中20% SiF₄的气体流在800°C下对烟灰体作用3小时而用氟掺杂的TiO₂-SiO₂烟灰体(非烟灰粒子)开始。此后进行在大约1400°C下的玻璃化步骤以形成预成型坯。在玻璃化的预成型坯的机械均化和成型成为TiO₂-SiO₂坯料后,进行与根据本发明制成的坯料类似的退火处理。因此,假想温度也为大约820°C。对比材料V2的平均氧化钛含量和氟含量为7.7重量%和4600重量ppm,这也类似于根据本发明制成的坯料。因此,对于CTE-温度的斜率,也获得与根据本发明制成的坯料大致同量级的值。但是,与此相反,就氟分布和CTE局部变化而言的均匀性(见图4)在对比材料V2中相对差。

[0056] 氟对TiO₂-SiO₂烟灰体的作用不均匀,因为该烟灰体的温度在子区域中可能不同且该烟灰体的结构对氟试剂的扩散带来一定的阻力。例如,该烟灰体的子区域可能或多或少与氟试剂接触。此外存在这样的风险,即在氟处理后的工艺步骤再次造成该(任选进一步增密的)烟灰体的外体积区域中的氟含量降低。这导致如曲线4所示的该坯料中的氟的钟形分布。

[0057] 在包含TiO₂-SiO₂烟灰粒子氟化的本发明方法中不存在这一风险。相反,可以看出(曲线3),包含烟灰粒子的氟掺杂的本发明方法导致该坯料中非常均匀的氟分布。

[0058] 图4显示在根据本发明的方法制成的氟掺杂TiO₂-SiO₂坯料(曲线5)和相比较的来自对比材料V2的坯料(曲线6)的CA区中的CTE平均值偏差(Δ CTE)的局部分布。图3中所示的非常均匀的氟分布在图4中与根据本发明制成的坯料的CTE平均值偏差的同样均匀的局部分布相关联。

[0059] 与此相反,对比材料V2的 Δ CTE的局部分布表现出最多12ppb/K的明显CTE偏差,特别是在光学使用区的边缘区域中。材料V2因此不适用于EUV光刻法,因为这样的材料会造成图像误差并因此不可接受。

[0060] 根据本发明的方法制成的坯料与对比材料V1和V2相比的基本性质概括在下表中。

性质	本发明方法的坯料	对比材料 V1	对比材料 V2
氧化钛含量 [重量%]	7.7	7.4	7.7
氟含量 [重量 ppm]	4600	0	4600
假想温度 [°C]	820	960	820
Δ CTE/ Δ T [ppb/K ²]	0.75	1.6	大约 0.75
CTE 变化 [ppb/K]	2	6	12
均匀度	极好	可能足够	差

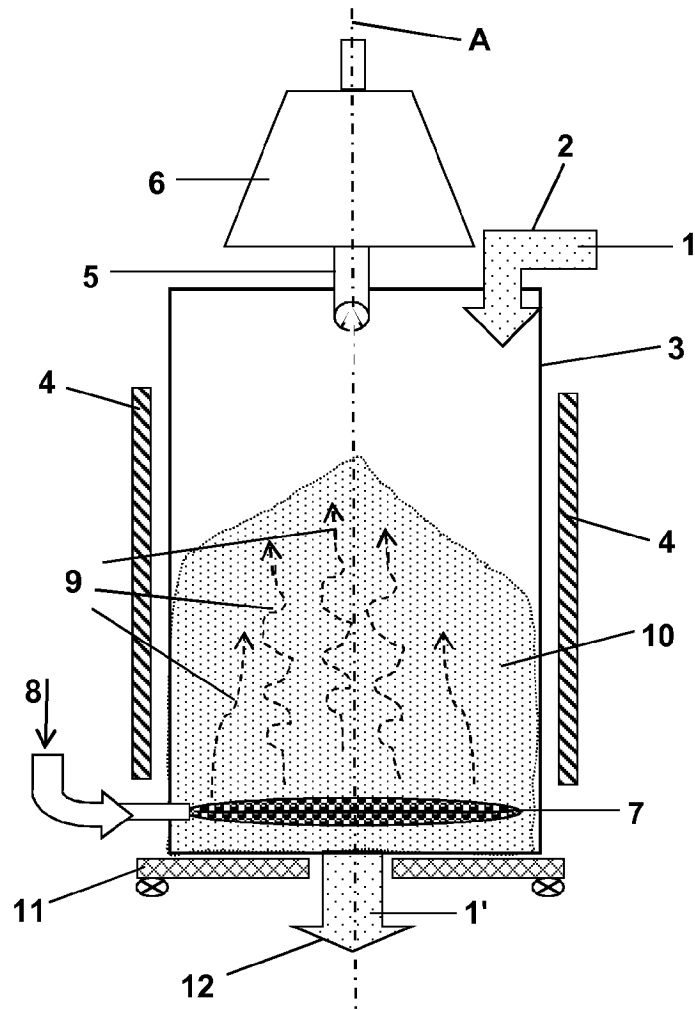


图 1a

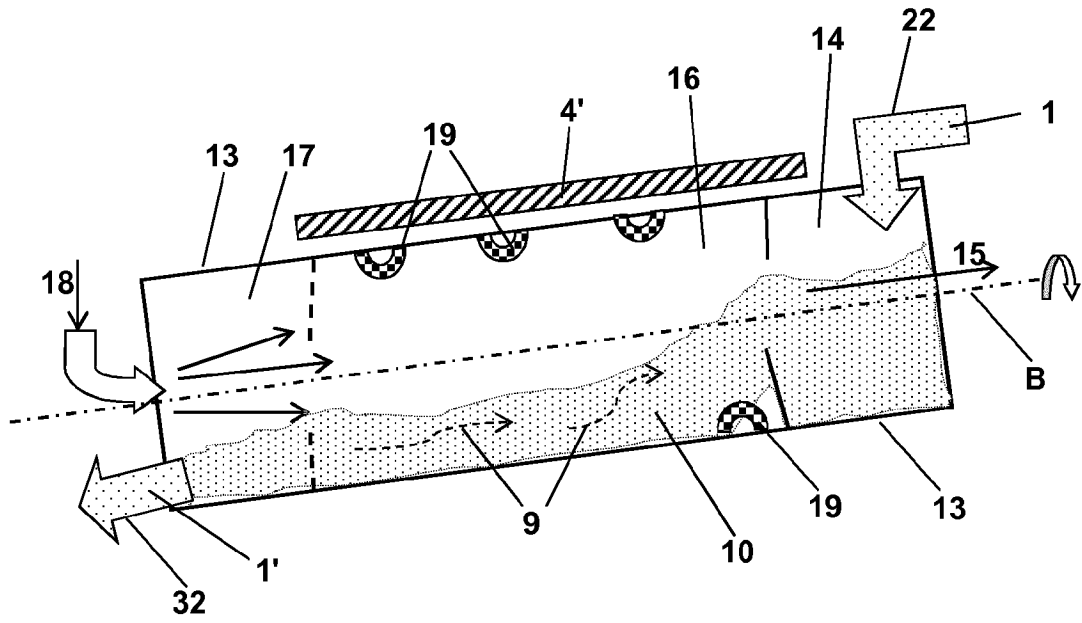


图 1b

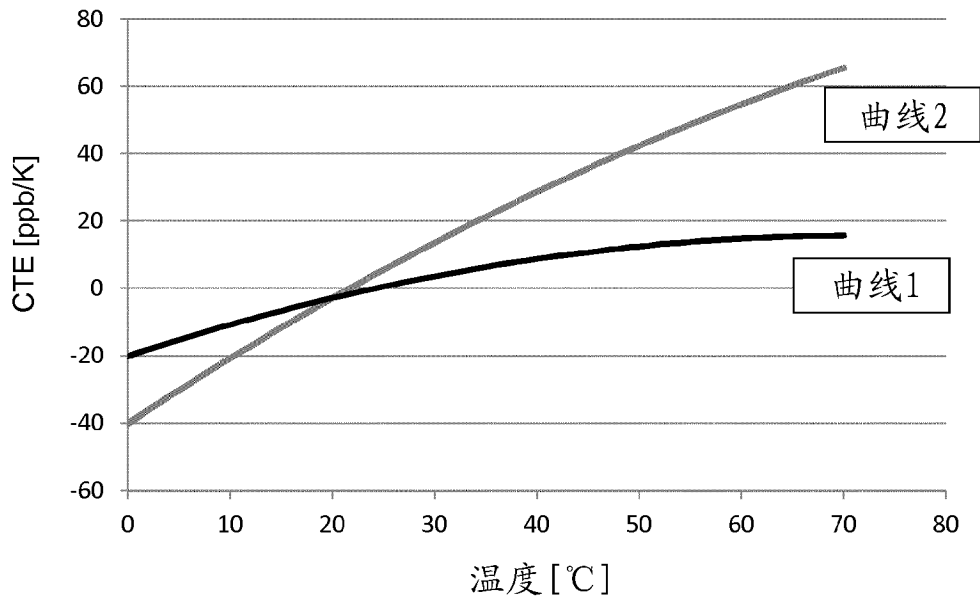


图 2

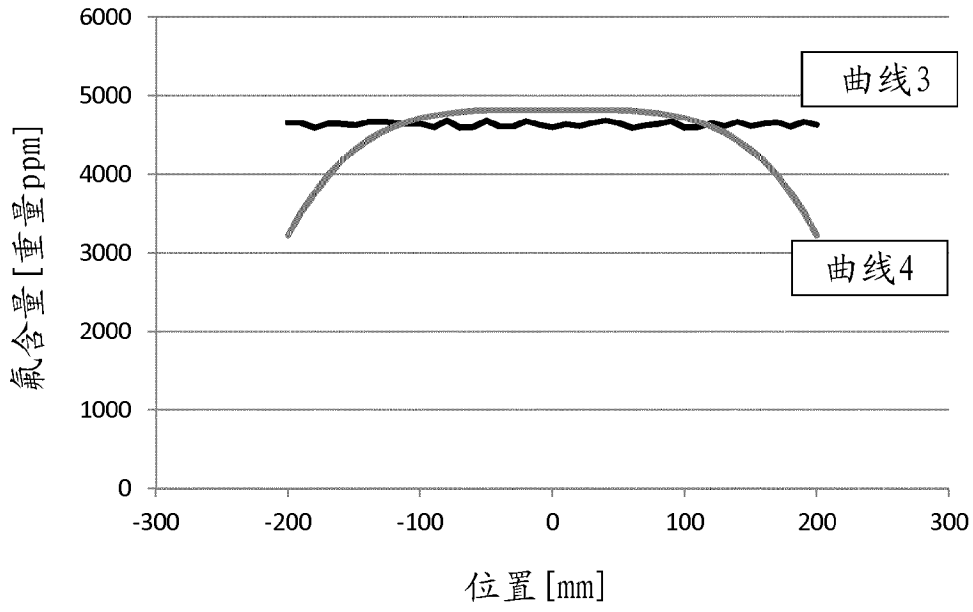


图 3

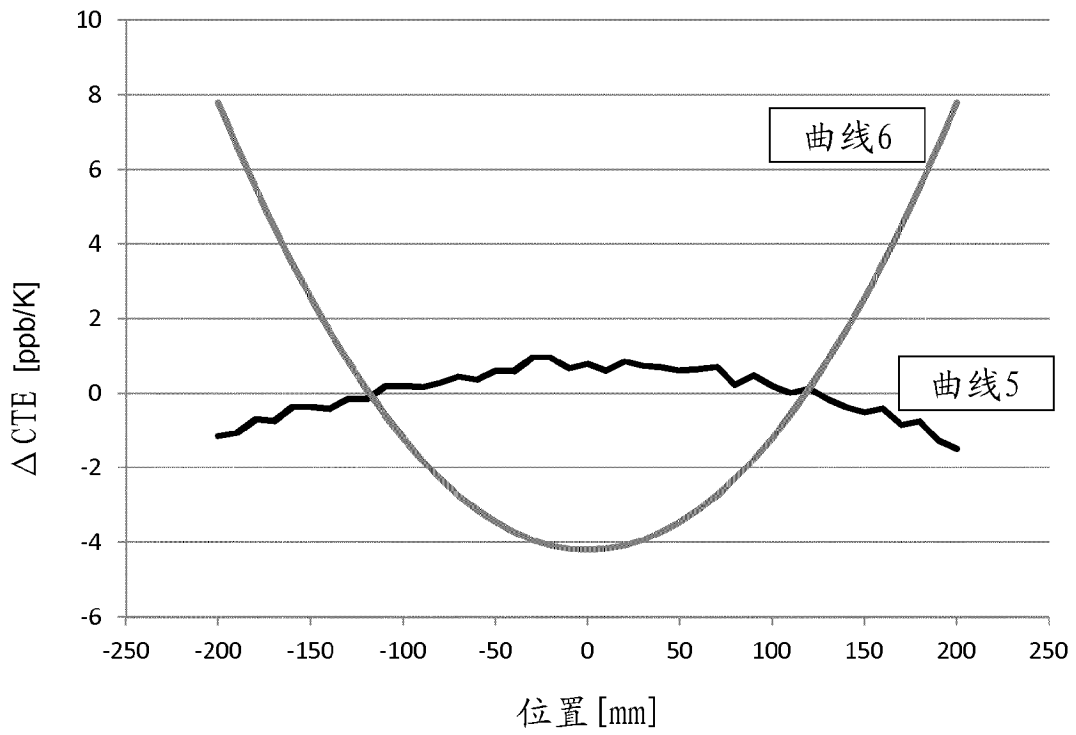


图 4