

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(10) 国際公開番号

W O 2013/084978 A 1

(43) 国際公開日
2013 年 6 月 13 日 (13.06.2013)

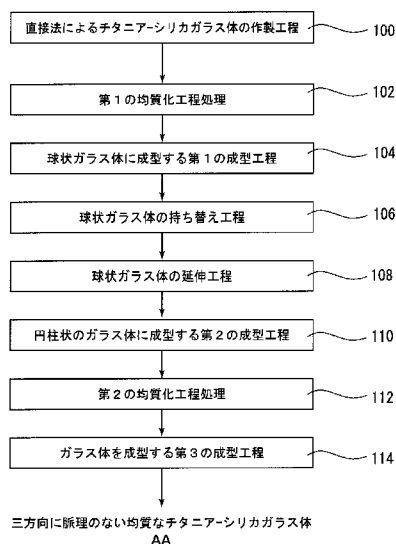
W O P C T

- (51) 国際特許分類 :
H01L 21/027 (2006.01) C03C 3/06 (2006.01)
C03B 8/04 (2006.01) G03F 1/22 (2012.01)
C03B 20/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/08161 1
- (22) 国際出願日 : 2012 年 12 月 6 日 (06.12.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2011-270203 2011 年 12 月 9 日 (09.12.2011) JP
- (71) 出願人 : 信越石英株式会社 (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 番 2 号 Tokyo (JP). 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 江崎 正信 (EZAKI, Masanobu) ; 〒9630725 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 番地 信越石英株式会社 石英技術研究所内 Fukushima (JP). 上田 哲司 (UEDA, Tetsuji); 〒8593 153 長崎県佐世保市三川内新町 1 番地 1 信越石英株式会社 佐世保工場内 Nagasaki (JP). 毎田 繁 (MAIDA, Shigeru); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島 2 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP). 大塚 久利 (OTSUKA, Hisatoshi); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島 2 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人 : 石原 進介 , 外 (SHIHARA, Shinsuke et al); 〒1710022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 1 番 10 号 瀬川池袋ビル 2 階 特許業務法人石原国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続 葉 有]

(54) Title: PHOTOMASK SUBSTRATE FOR TITANIA-SILICA GLASS EUV LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称 : チタニア-シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板



(57) Abstract: Provided is a photomask substrate for titania-silica glass EUV lithography having the high degree of flatness required for an EUV lithography photomask substrate and being capable of reducing the cost, treatment time, and the like required for surface treatment such as plasma etching and ion beam etching. The photomask substrate measures $152.4 \times 152.4 \times 6.35$ mm; the refractive index homogeneity Δn within a range of 142.4×142.4 mm in a middle section of the substrate is no more than 3×10^{-4} ; only one maximum or minimum value for the refractive index is present within a range of 20×20 mm in a center section within the 152.4×152.4 mm plane; and the difference between the highest position and the lowest position within a range of 142.4×142.4 mm in the middle section within the 152.4×152.4 mm plane is no more than 50 nm.

(57) 要約 : EUV リソグラフィ用フォトマスク基板に要求される高平坦度を有し、プラズマエッチング、イオンビームエッチング等の表面処理に要するコスト、処理時間等を軽減することができる、チタニア-シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板を提供する。 $152.4 \times 152.4 \times 6.35$ mm のフォトマスク基板形状で、該基板の中央部 142.4×142.4 mm 内の屈折率均質性 Δn が、 3×10^{-4} 以下であり、 152.4×152.4 mm 面内の中心部 20×20 mm 内の範囲に屈折率の極大値もしくは極小値を 1 点のみ持ち、 152.4×152.4 mm 面内の中央部 142.4×142.4 mm 内の範囲で、最も高い位置と最も低い位置との差が 50 nm 以下であるようにした。

- 100 STEP FOR PRODUCING TITANIA-SILICA GLASS ELEMENTS BY DIRECT METHOD
102 FIRST HOMOGENIZATION STEP
104 FIRST FORMATION STEP FOR FORMING SPHERICAL GLASS ELEMENTS
106 STEP FOR TRANSFERRING SPHERICAL GLASS ELEMENTS
108 STEP FOR STRETCHING SPHERICAL GLASS ELEMENTS
110 SECOND FORMATION STEP FOR FORMING CYLINDRICAL GLASS ELEMENTS
112 SECOND HOMOGENIZATION STEP
114 THIRD FORMATION STEP FOR FORMING GLASS ELEMENTS
AA HOMOGENEOUS TITANIA-SILICA GLASS ELEMENTS HAVING NO STRIAE IN THREE DIRECTIONS

WO 2013/084978 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可[^]): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

チタニアシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板

技術分野

[0001] 本発明は、表面精度の高いEUVリソグラフィ用フォトマスク基板に関する。

背景技術

[0002] 周知のように、近年の半導体集積回路の高集積化はめざましい。この傾向に伴い、半導体素子製造時のリソグラフィプロセスでの露光光源の短波長化が進み、現在ではArFエキシマレーザ（193nm）を使用するリソグラフィが主流となっている。今後、更なる高集積化を実現するために液浸化技術、ダブルパターニング等のArFエキシマレーザを使用したリソグラフィの延命が図られた後、極端紫外光（EUV：Extreme Ultraviolet）を使用したリソグラフィへの移行が有望視されている。

[0003] EUVリソグラフィは波長70nm以下の軟X線、特に13nm付近の波長を光源に使用すると予想されている。かかる波長においては、高い透過性を有する物質がないため、反射型光学系がEUVリソグラフィにおいては採用されることになる。このとき、反射は基板上に堆積させたシリコン、モリブデン等の反射多層膜によってなされるが、入射したEUV光のうち数十％は反射されずに基板にまで到達して熱へと転化する。これまでのリソグラフィ技術に比べて光源波長が極端に短いEUVリソグラフィにおいては、基板等のリソグラフィ光学系で用いられる各部材に到達した熱による僅かな熱膨張によってもリソグラフィ精度に悪影響を及ぼす。従って、フォトマスクには低膨張材料の使用が必須となる。低膨張材料としては、チタニアをドープしたシリカガラスが公知である。チタニアを一定量添加することでシリカガラスを低熱膨張化することができる。

[0004] また、光源波長の短いEUVリソグラフィにおいては、フォトマスク基材表

面凹凸によって、基板上に成膜されたシリコン、モリブデン多層反射膜の反射特性に影響を及ぼす。EUVリソグラフィ用フォトリソマスク基板の凹凸を表す指標には大きく分けて三種類あり、 $1\mu\text{m}$ ピッチ以下の高空間周波数粗さHSFR (High-Spatial Frequency Roughness)、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ピッチの中空間周波数粗さMSFR (Mid-Spatial Frequency Roughness)、平坦度 (Flatness) である。HSFRはEUV光源のパワーロス、MSFRはEUV光源の散乱、平坦度は転写位置精度にそれぞれ影響を及ぼす。

- [0005] HSFR、MSFRを改善する手法として特許文献1には $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス塊から割り貫く方法によって、脈理方向が反射面に対して平行になり各空間周波数の表面粗さが改善されたと開示されている。
- [0006] また、特許文献2中にはVAD (Vapor-phased Axial Deposition) 法の堆積回転速度を最適化し、 TiO_2 偏析起因の屈折率変動幅 Δn が小さくなり、結果としてMSFRも改善されたと開示されている。
- [0007] しかし、これら前記の方法はHSFR、MSFRに影響を及ぼす局所的な TiO_2 起因の脈理の改善に限られており、EUVリソグラフィ用フォトリソマスクの中央部露光範囲 $132.4\times 132.4\text{mm}$ 内での粗さの分布や平坦度には言及されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1 :特開2008-201665号公報
特許文献2 :特開2010-275189号公報
特許文献3 :特開2006-240978号公報
特許文献4 :特開2010-13335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、EUVリソグラフィ用フォトリソマスク基板に要求される高平坦度を有し、プラズマエ

ツチング、イオンビームエツチング等の表面処理に要するコスト、処理時間等を軽減することができる、チタニアーシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [001 0] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、EUVリソグラフィ用フォトマスク基板に求められる高い平坦度を得るためには、チタニアーシリカガラスの屈折率均質性及び屈折率分布形状を考慮する必要があることを見出し、本発明をなすに至った。
- [001 1] 本発明のチタニアーシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板は、 $152.4 \times 152.4 \times 6.35$ mmのフォトマスク基板形状で、該基板の中央部 142.4×142.4 mm内の屈折率均質性 Δn [屈折率の最大値と最小値の差 (Δn)] が、 3×10^{-4} 以下であり、 152.4×152.4 mm面内の中心部 20×20 mm内の範囲に屈折率の極大値もしくは極小値を1点のみ持ち、 152.4×152.4 mm面内の中央部 142.4×142.4 mm内の範囲で、最も高い位置と最も低い位置との差 (P-V平坦度) が50 nm以下であること特徴とする。
- [001 2] EUVリソグラフィは32 nm、22 nmノードの半導体微細加工技術への適用が期待されている。従前のチタニアーシリカガラスインゴットから角柱成型のみでは、EUVリソグラフィ用フォトマスク基板に求められている、露光範囲 132.4×132.4 mm内での高精度表面平坦度を達成することは非常に困難であった。
- [001 3] 即ち、本発明のチタニアーシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板は、波長70 nm以下のEUV光を反射させる露光範囲 132.4×132.4 mm面より広い、 142.4×142.4 mm面において屈折率均質性 Δn が 3×10^{-4} 以下であることを特徴とし、かつ屈折率の極大値もしくは極小値が基板中心部 20×20 mmに1箇所のみ存在する。本屈折率均質性の特性により、高精度研磨後の 142.4×142.4 mm面内での最も高い位置と最も低い位置の差が50 nm以下の、転写位置精度が非常に

優れたEUVリソグラフィ用フォトマスク基板を従前の研磨方法にて容易に得ることが可能となる。この理由は、両面研磨機による研磨では研磨対象の部材が両面研磨機の回転中心に対して公転すると同時に、部材の中心に対して自転しながら研磨されるためと思われる。

[0014] 本発明において、チタニアシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板は波長70nm以下のEUV光を反射させる面内の屈折率分布が、屈折率の極点に対して中心対称性を有していることが望ましい。本発明における中心対称性とは、波長10～70nmのEUV光を反射させる面内の屈折率分布において、極点の屈折率値と極点の屈折率値から最も異なる屈折率値との差の極点の屈折率値から1/10異なる屈折率値の等屈折率曲線に対して、極点から等屈折率曲線までの最長距離と最短距離との比が2以下であることと定義する。つまり、本発明における等屈折率曲線の屈折率値は以下のように求めることができる。

[0015] 波長10～70nmのEUV光を反射させる面内の屈折率分布の極点が極大点の場合、

$$\frac{(\text{極大点における屈折率値}) - (\text{同面内の最小屈折率値})}{10} \cdots (1)$$

波長10～70nmのEUV光を反射させる面内の屈折率分布の極点が極小点の場合、

$$\frac{(\text{極小点における屈折率値}) + (\text{同面内の最大屈折率値}) - (\text{極小点における屈折率値})}{10} \cdots (2)$$

[0016] 本発明において、チタニアシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板は、波長10～70nmのEUV光を反射させる面内の屈折率変動が $1 \times 10^{-4} / \text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。前記のように、波長10～70nmのEUV光を反射させる面内の屈折率分布を考慮することにより表面精度が高いチタニアシリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板を得られる。しかし、当該の反射面において屈折率が急激に変化している場合には両面研磨方式で高い表面精度を達成することは困難である。急峻な屈折率変動領域は歪み等が蓄積しやすく、その他の領域と研磨速度が異なる

ことが多く、表面精度を低下させる原因となる。そこで本発明において、より好ましくは波長 $10 \sim 70 \text{ nm}$ の EUV 光を反射させる面内の屈折率変動が $5 \times 10^{-5} / \text{mm}^2$ 以下である。

[001 7] なお、本発明における屈折率測定はすべて波長 632.8 nm の He-Ne レーザを光源としたフィゾー干渉計 (ZYGO MARK IV) を用い、オイルオンプレート法にて測定することができる。具体的には、低屈折率分布を有するシリカガラス製平行平板2枚の間にシリカガラスと同等の屈折率のオイルを充填し、あらかじめ平行平板の屈折率分布を測定する。当該2枚の平行平板の間に両面を研磨したチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板を挟み、平行平板と当該部材の間に上記オイルを充填し、チタニア—シリカガラス製フォトマスク基板を含む屈折率分布を測定する。チタニア—シリカガラス製フォトマスク基板を含む屈折率分布から平行平板のみの屈折率分布を除くことでチタニアドーパ石英ガラス部材の屈折率分布を測定する。

[001 8] また、本発明のチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板は、 $152.4 \times 152.4 \text{ mm}$ 面内の中央部 $142.4 \times 142.4 \text{ mm}$ 内の範囲で、 TiO_2 濃度の最大値と最小値の差が 0.3% 以下であるのが好ましい。該範囲とすることにより、高いPV平坦度を達成することができる。

本発明における TiO_2 濃度は電子プローブマイクロアナライザ (日本電子株式会社) を用いて測定した。

[001 9] 本発明のチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板の室温レベル ($10 \sim 30^\circ\text{C}$) での平均線熱膨張係数は $-30 \sim +30 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。この場合、室温レベルとは EUV リソグラフィでの動作温度となる温度域である。平均線熱膨張係数が上記範囲以内ないと、EUV リソグラフィ用フォトマスク基板等の EUV リソグラフィ用部材としての使用に適さないものとなる場合がある。なお、平均線熱膨張係数の測定は NETZSCH 社製精密熱膨張計を使用することができ、直

径 3 . 5 m m X 2 5 m m の円柱状サンプルで測定することができる。このようなチタニア—シリカガラスから形成された E U V リソグラフィ用フォトマスク基板は同様の平均線熱膨張係数を有する。

[0020] 本発明のチタニア—シリカガラス製 E U V リソグラフィ用フォトマスク基板は、1 5 2 . 4 X 1 5 2 . 4 m m 面内の中央部 1 4 2 . 4 X 1 4 2 . 4 m m 内の範囲で、O H 基濃度が 5 0 0 ~ 7 0 0 p p m で最大値と最小値の差が 1 0 p p m 以下であるのが好ましい。該範囲とすることにより、高い P V 平坦度を達成することができる。

本発明における O H 基濃度は赤外分光光度計 (N i c o L e t 社) を用いて測定した。定量方法は、D. M. DODD and D. B. FRASER, Optical determination of OH in fused silica, Journal of Applied Physics, Vol. 37(1966) p.391 記載の方法に基づいている。

[0021] 特に、本発明に用いられるチタニア—シリカガラスからは、研磨後の表面粗さ (R m s) が 0 . 3 0 n m 以下、好ましくは 0 . 2 0 n m 以下、更に好ましくは 0 . 1 5 n m 以下であるフォトマスク基板を形成することができる。なお、表面粗さ (R m s) は、原子間力顕微鏡で測定することができ、例えば、フォトマスク基板が 1 5 2 . 4 m m X 1 5 2 . 4 m m 角形基板である場合、基板面中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の表面粗さ (R m s) が上記範囲であることが好ましい。

[0022] また、E U V リソグラフィ用フォトマスク基板には、例えば、1 5 2 . 4 m m X 1 5 2 . 4 m m 角形の E U V リソグラフィ用フォトマスクの露光時に実際に利用されるフォトマスク基板の領域 (フォトマスク基板面中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域) の平坦度及び上記 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の 1 m m ² の領域毎の平坦度にも高い精度が求められる。本発明により、要求される高い精度を満足する E U V リソグラフィ用フォトマスク基板を形成することができる。

[0023] 本発明に用いられるチタニア—シリカガラスからは、研磨後の基板面中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の最も高い位置と最も低い位置

との差 (P V 平坦度) が 5 0 n m 以下、好ましくは 4 0 n m 以下、更に好ましくは 3 0 n m 以下である E U V リソグラフィ用フォトマスク基板を形成することができる。なお、これらの P V 平坦度は、フォトマスク基板中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内、又は 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の 1 m m²の領域毎に、最も高い位置と最も低い位置との差をレーザ干渉計で測定することにより評価することができる。これら P V 平坦度が上記範囲にないと、E U V リソグラフィ用フォトマスク基板に要求される表面形状が満足できない場合がある。

[0024] なお、上記の基板面中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の最も高い位置と最も低い位置との差 (P V 平坦度) 及び基板面中央部 1 4 2 . 4 m m X 1 4 2 . 4 m m 角の領域内の 1 m m²の領域毎の最も高い位置と最も低い位置との差 (P V 平坦度) は波長 7 0 n m 以下の E U V 光を反射させる面内の屈折率変動に相関が強く見られる。そのため、チタニア—シリカガラスインゴットの外周部、該ガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力が作用するように帯域熔融法を適用して脈理を除去する均質化処理を施すことが望ましい。前記除去処理後のチタニア—シリカガラスインゴットを、該ガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力が作用するように帯域熔融法を適用して脈理を除去し O H 基濃度とチタニア濃度を平坦化する均質化処理を施すことが好ましい。

[0025] また、前記均質化処理後、更に前記チタニア—シリカガラス体に対し均質化処理軸の方向を変えて帯域熔融法による第 2 の均質化処理を施すことが好ましい。前記第 2 の均質化処理後、前記第 2 の均質化処理軸方向に重力が加わるように加熱変形させ成型することが好適である。

[0026] 前記均質化処理において、前記チタニア—シリカガラス体の両端部を 0 ~ 9 0 0 ℃における線膨張係数が $0 . 0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $6 . 0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下のガラス支持棒を介して一對の回転可能な保持手段で保持し、均質化処理を施すことが好ましい。

[0027] また、前記均質化処理において、前記チタニア—シリカガラス体の両端部を

一対の回転可能な保持手段で保持し、該チタニア—シリカガラス体の一部をバーナーで強熱しつつ、該一対の回転可能な保持手段に大きな回転差を与えながらバーナーを移動させることにより該チタニア—シリカガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力を作用させて、脈理を除去しOH基濃度とチタニア濃度の均質化を図る均質化処理を施すことが好ましい。前記均質化処理工程において、前記一対の回転可能な保持手段に大きな回転差を与える方法は、前記一対の回転可能な保持手段を逆回転することであることが好適である。チタニア—シリカガラスを両面研磨機によって鏡面研磨することによって得ることができる。

[0028] チタニア—シリカガラスインゴットは、シリカガラス製造炉内に設けたバーナーに、水素ガスを含む可燃性ガス及び酸素ガスを含む支燃性ガスを供給して燃焼させることによりバーナー先端に形成される酸水素炎中に、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを供給して、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを加水分解することにより生成した酸化ケイ素、酸化チタン及びそれらの複合体微粒子を、バーナー先端前方に配設したターゲット上に付着させて成長させることによりインゴットを作製し、得られたインゴットを熱間成型して所定の形状に成型後、成型後のインゴットをアニール処理し、更に徐冷処理することによって製造することができるが、本発明のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板は、上記可燃性ガス、支燃性ガス、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスの各々の供給流量の変動を $\pm 1\%/hr$ 以内に制御すると共に、上記シリカガラス製造炉内を流通させるガスとして導入する空気、シリカガラス製造炉からの排気及びシリカガラス製造炉周囲の外気の各々の温度の変動を $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 以内に制御して、上記ターゲットを5rpm以上の回転数で回転させ、上記微粒子をターゲット上に付着させて製造することにより得ることができる。

[0029] チタニア—シリカガラスインゴットの製造炉は、縦型及び横型のいずれも使用することができるが、種材等のターゲットの回転数は5rpm以上、好ましくは15rpm以上、更に好ましくは30rpm以上である。これはチタ

ニア—シリカガラス中の脈理、歪み等の構造的、組成的に不均一な領域は回転するターゲットのチタニア—シリカガラスが成長する部分の温度の不均一性に大きく依存して発生するからである。そこで、ターゲットの回転数を上げ、チタニア—シリカガラス成長する部分の温度を均一化することで、チタニア—シリカの構造的、組成的に不均一な領域の発生を抑えることができる。なお、ターゲットの回転数の上限は適宜選定されるが、通常200rpm以下である。

[0030] チタニア—シリカガラスの構造的、組成的に不均一な領域の発生は、チタニア—シリカガラスを製造時に使用するケイ素源原料ガス、チタン源原料ガス、可燃性ガス及び支燃性ガスの各々を安定供給することによって抑えることができる。そのために、本発明の製造方法においては、ケイ素源原料ガス、チタン源原料ガス、可燃性ガス及び支燃性ガスの各々の供給流量の変動を $\pm 1\%/hr$ 以内、好ましくは $\pm 0.5\%/hr$ 以内、更に好ましくは $\pm 0.25\%/hr$ 以内に制御する。

[0031] ケイ素源原料ガスは公知の有機ケイ素化合物を使用することができ、具体的には、四塩化ケイ素、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等の塩素系シラン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン等が使用できる。

[0032] また、チタン源原料ガスも公知の化合物を使用することができ、具体的には、四塩化チタン、四臭化チタン等のチタンハロゲン化物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ_*n*—プロポキシチタン、テトラ_*n*—ブトキシチタン、テトラ_*sec*—ブトキシチタン、テトラ_*t*—ブトキシチタン等のチタンアルコキシド等を使用できる。

[0033] 一方、可燃性ガスとしては水素を含有するものが用いられ、更に必要に応じて一酸化炭素、メタン、プロパン等のガスを併用したものが用いられる。一方、支燃性ガスとしては酸素ガスを含むものが用いられる。

[0034] 上記本発明のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板を得るためには、特許文献4に示される直接法にて作製されたチタニア

—シリカガラスインゴットの成長軸を均質化処理軸として、これと垂直な方向にせん断応力が働くように特許文献3に示される帯域熔融法を施すことによって、完全に一方向に脈理を除去し、同時にチタニア濃度及びOH基濃度の均質化を図ることが出来る。

[0035] また、特許文献4に示される直接法にて作製されたチタニア—シリカガラスインゴットの成長軸を均質化処理軸として均質化処理を施したチタニア—シリカガラスに対し、均質化処理軸の方向を変えて第2の帯域熔融法による均質化処理を施すことによつて三方向に脈理を有さず、且つより均質なチタニア濃度分布及びOH基濃度分布を有するチタニア—シリカガラス体が得られる。

[0036] 前記均質化処理において、前記チタニア—シリカガラス体の両端部を0～900℃における線熱膨張係数が $0.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $6.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下のガラス支持棒を介して一对の回転可能な保持手段で保持し、均質化処理を施すことが好ましい。

[0037] また、前記均質化処理において、前記チタニア—シリカガラス体の両端部を一对の回転可能な保持手段で保持し、該シリカ・チタニアガラス体の一部をバーナーで強熱しつつ、該一对の回転可能な保持手段に大きな回転差を与えながらバーナーを移動させることにより該シリカ・チタニアガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力を作用させて、脈理を除去しチタニア濃度の均質化を図る均質化処理を施すことが好ましい。前記均質化処理工程において、前記一对の回転可能な保持手段に大きな回転差を与える方法は、前記一对の回転可能な保持手段を逆回転することであることが好適である。チタニア—シリカガラスは、加熱によってOH基濃度が増減しやすい。そのため、均質化工程における加熱時間が長いとOH基濃度分布の改善効果が不十分で、場合によってはかえつて悪化することもある。このことを鑑みて、OH基濃度をより均一にするためには、一回の処理にかかる加熱時間を短くすると良く、具体的にはバーナーの移動速度を速くするとよい。また、回転差を大きくして攪拌効率を上げることで、処理時間が短くても十分な均質化効

果を達成できる。

[0038] 前記一对の回転可能な保持手段は旋盤に設けられた左右のチャックであることが好ましい。また、必要に応じて前記均質化処理を複数回繰り返すこともできる。

[0039] さらに、700～1,300℃において大気中で1～200時間保持してアニールした後、1～20℃/hrの速度で500℃まで徐冷し、均質化処理を施されたチタニア—シリカガラス体を、1,700℃における炉内の温度分布が1.5℃/cm以上の温度勾配を有する炉内で回転する成型るつぼに設置し、熱間角柱成型することが好適である。

[0040] 角柱成型されたチタニア—シリカガラス体から更に152.4×152.4mmの角柱体へ外周面加工後、6.7mm厚さにスライス後、酸化セリウムを用いて6時間両面研磨後、研磨剤をコロイダルシリカに変更して更に1時間研磨して、152.4×152.4×6.35mmのフォトマスク基板形状に加工することが好適である。

発明の効果

[0041] 本発明によれば、EUVリソグラフィ用フォトマスク基板に要求される高平坦度を有し、プラズマエッチング、イオンビームエッチング等の表面処理に要するコスト、処理時間等を軽減することができる、チタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板を提供することができるという著大な効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0042] [図1] 本発明の均質化処理概要を示すフローである。

[図2] 本発明方法の均質化処理におけるステップ106を原理的に示す概略説明図である。

[図3] 本発明方法の均質化処理におけるステップ108を原理的に示す概略説明図である。

[図4] 本発明方法の均質化処理におけるステップ110を原理的に示す概略説明図である。

[図5] 実施例及び比較例で用いたバーナーの構成を示すもので、(a) はチタニア—シリカガラスインゴット製造装置を示す概略図、(b) はこれに用いる酸水素火炎バーナーの横断面図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明するが、図示例は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

[0044] 次に、本発明のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板を得るための均質化処理の例について説明する。本発明方法において、厳密な均質性が要求される場合、均質化処理軸を変えて複数回均質化処理を施すことが好ましい。図1は、ガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力が作用するように帯域熔融法を適用して脈理を除去する均質化処理を二つの均質化処理軸に対してそれぞれ行う場合の好ましい一例を示すフローチャートである。

[0045] 図1に示した如く、直接法によりチタニア—シリカガラス体を作製し(ステップ100)、該ガラス体の成長軸に対して垂直な方向にせん断応力が作用するように帯域熔融法を適用して均質化処理を行う(ステップ102:第1の均質化処理工程)。その後、均質化処理後のガラス体を球状ガラス体に成型し(ステップ104:第1の成型工程)、軸を変えるように該球状ガラス体を持ち替えた後(ステップ106:持ち替え工程)、該球状ガラス体を加熱しながら延伸し(ステップ108:延伸工程)、均質化に適した円柱状等の形状のガラス体に成型した後(ステップ110:第2の成型工程)、再度、帯域熔融法による均質化処理を実施し(ステップ112:第2の均質化処理工程)、ガラス体を成型処理することにより(ステップ114:第3の成型工程)、完全に三方向に脈理が存在せず、極めて均質なチタニア—シリカガラスが得られる。なお、図示例では、ステップ100において、直接法によりチタニア—シリカガラス体を作製した例を示したが、直接法以外の公知の方法でもチタニア—シリカガラス体を作製するようにすることもできる。

- [0046] 図2はステップ106を原理的に示す概略説明図である。図2に示した如く、前記成型された球状ガラス体25を前記ガラス支持棒30から切り離し、軸が変わるように再度ガラス支持棒30を取り付けることにより、該球状ガラス体25が持ち替えられる。図2において、符号42aは第1の均質化処理における均質化処理軸であり、符号42bは第2の均質化処理における均質化処理軸である。また、符号31aは、成長軸である。持ち替え方法は特に限定はないが、図2に示した如く、ガラス支持棒30から切り離した球状ガラス体25を、略90度回転させ、第1の均質化処理軸42aと第2の均質化処理軸42bが略直交するように設置することが好ましい。
- [0047] 図3はステップ108を原理的に示す概略説明図である。図3に示した如く、前記持ち替えた球状ガラス体25をバーナー34で加熱しつつ前記左右のチャック32a, 32b間隔を広げることによりガラス体21が延伸される。
- [0048] 図4はステップ110を原理的に示す概略説明図である。図4に示した如く、前記延伸したガラス体21に対して、前記左右のチャック32a, 32bの回転数に差分を与え捻りながら、バーナー24を移動することにより、該ガラス体全体が円柱状に成型され、断面が略円形な棒状ガラス体23が得られる。
- [0049] 前記成型された棒状ガラス体23に対し均質化処理を施すことにより機械的に脈理が除去された三方向に脈理のない均質なチタニア—シリカガラスが製造される。前記均質化されたガラス体を成型処理することにより（ステップ114）、円柱状等、所望の形状に成型された均質なチタニア—シリカガラスが得られる。なお、前記ステップ114において、成型炉内で成型する際は、ガラス体を第2の均質化処理軸42b方向に重力が加わるように設置し、自重により加熱変形させることが好ましい。
- [0050] 前記方法により得られる、複数軸による均質化処理を施したチタニア—シリカガラスは三方向に完全に脈理が除去されている上、均質性も極めて向上しているので、EUVリソグラフィ用反射光学系用のフォトマスク基板材料と

して要求される高い線膨張係数の均質性を満たすものである。

[0051] 本発明に用いられるチタニア—シリカガラスはフォトマスク基板の形状にすべく、 $1,500 \sim 1,800^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 10$ 時間熱間成型を行う。熱間成型に際しては、 $1,700^{\circ}\text{C}$ における炉内の温度分布が $1.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上、 $10.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以下の温度勾配を有する炉を使用する。本発明における炉内の温度分布の温度勾配とは炉内の最高温度域を $1,700^{\circ}\text{C}$ とした時の最高温度域から炉内上方 500mm 位置との温度差から求めた平均の温度勾配と定義する。また無荷重での熱間成型を行うことが望ましい。更に、チタニア—シリカガラスを成型するつば底面の中心又は成型するつばの底面が四角形の場合には対角線の交点又は重心位置に設置する。

[0052] 熱間成型したチタニア—シリカガラスはアニール処理し、更に徐冷処理する。これらアニール処理及び徐冷処理は、熱間成型により生じたチタニア—シリカガラス中の歪みを低下させる効果がある。アニール処理条件は公知の条件を用いることができ、温度 $700 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 、大気中で $1 \sim 200$ 時間保持すればよい。また、徐冷処理条件も公知の条件を用いることができ、例えば、上記アニール処理温度から 500°C の温度までの冷却を $1 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で実施すればよい。

[0053] アニール処理及び徐冷処理を施したチタニア—シリカガラスを、適宜研削加エヤスライス加工により所定のサイズに加工した後、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化モリブデン、炭化ケイ素、ダイヤモンド、酸化セリウム、コロイダルシリカ等の研磨剤を使用して両面研磨機により研磨することによりEUVリソグラフィ用フォトマスク基板を形成することが可能である。

実施例

[0054] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0055] [実施例 1]

図5に示す特許文献4に記載のバーナーを使用した。ここで、図5において、図5(a)中、1は四塩化珪素供給管、2は四塩化チタン供給管、3は流

量計、4, 5, 6 は水素ガス供給管、7, 8, 9, 10 は酸素ガス供給管、11 は酸水素火炎バーナー、12 は酸水素炎、13 はチタニアドーパシリカ微粒子、14 は支持体、15 はインゴットを示す。また、図5(b)は、上記バーナー11の横断面図であり、このバーナー11はノズル17~21からなる5重管16の外側に外殻管22を有し、この外殻管22内にノズル23を有する構造とされ、中心ノズル(第1ノズル)17には、供給管1, 2から四塩化珪素、四塩化チタンが供給されると共に、酸素供給管10から酸素ガスが供給される。なお、必要によりアルゴンガス等の不活性ガスを供給させることもできる。また、第2ノズル18、第4ノズル20には酸素ガスが酸素ガス供給管7, 8から供給され、第3ノズル19、第5ノズル21には水素ガスが水素ガス供給管4, 5から供給される。更に、外殻管22には水素ガスが水素ガス供給管6から、ノズル23には酸素ガスが酸素ガス供給管9から供給される。

[0056] 表1に記載のガスをメインバーナーのそれぞれのノズルに供給して、酸水素炎中で四塩化珪素、四塩化チタンの加水分解反応により生成した SiO_2 及び TiO_2 を石英ガラス製バーナーの先方に設置した50rpmで回転しながら10mm/hrで後退するターゲット材に付着させることでチタニア—シリカガラスのインゴットを製造した。また、メインバーナーと同時にインゴット側面に酸水素炎をあてるサブバーナーを使用した。このとき、各種ガスの流量変動は $\pm 0.2\%$ /hrであった。また、チタニア—シリカガラス製造炉へ供給される空気、排気されるガス、製造炉の外気温の温度変動は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

[0057] 得られたチタニア—シリカガラス製インゴットの成長軸方向の両端部にこのチタニア—シリカガラス体の成長軸方向の両端部に $0^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の線膨張係数が $5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ のシリカガラス支持棒を溶接し、支持棒の両端を旋盤のチャックで固定した。

[0058] 旋盤の左右のチャックを50rpmで同期回転しつつチタニア—シリカガラス体の左端を酸水素バーナーで強熱して熔融帯域を形成した。熔融帯域が形

成されたことを確認した後、右側の旋盤のチャックの回転を左側のチャックの回転方向と逆回転、150 rpmで回転させ、強いせん断応力を与えて熔融帯域内を攪拌した。同時にバーナーを右方向に20 mm/分の速度で移動させる事により熔融帯域を移動させ、チタニア—シリカガラス体全体の均質化を行った（一方向目の均質化処理工程）。同様の操作で同方向に再度均質化処理を施し、合計2回の均質化処理を行った。

[0059] 均質化処理後、両チャックの回転方向を揃え、かつ50 rpmで同期させて回転させ、バーナーを棒状のチタニア—シリカガラス体の左端に戻し強熱して熔融した。チタニア—シリカガラス体が熔融したことを確認した後、右側の旋盤のチャックを押し狭めてシリカ・チタニアガラス体を押し潰し、直径約190 mmの球状に成型した（第1の成型工程）。

[0060] 前記成型工程を経た球状のガラス体（直径約190 mm）の両端を支持棒から切り離し、一方の切断面を下にして台上に置き、ボールの両側面に再度支持棒を溶接した。切り離したボールの両端を結ぶ軸が第1の均質化処理の軸であるから、新たに溶接した両支持棒を繋ぐ軸は第1の均質化の軸と直交していることになる（持ち替え工程）。両支持棒によりボール全体を同期させて20 rpmで回転させながらバーナー火炎でガラス体全体を強加熱し、ガラス体全体を熔融した。ガラス体全体が熔融したことを確認した後、旋盤の両チャックを引き離し、ガラス体を延伸した（延伸工程）。

[0061] 延伸した形の不揃いなチタニア—シリカガラス体に対し、旋盤の右側のチャックの回転数を40 rpmに上げ、両チャック間の回転数に差動を与え、該チタニア—シリカガラス体をゆっくりと捻ることにより円柱状に成型しつつ、かつ両チャック間隔を詰めてガラス体の径を太めながら、バーナーを20 mm/分の速度で右側に移動させ、ガラス体全体を直径約 ϕ 70 mmの円柱状に成型した（第2の成型工程）。尚、この場合、両チャックの回転方向は同じである。

[0062] このチタニア—シリカガラス体に対し第1の均質化処理と同様の操作で均質化処理を施した（第2の均質化処理工程）。この場合の均質化処理における

軸は第1の均質化処理における軸とは直交している。第2の均質化処理を終えたチタニア—シリカガラス体を前記第1の成型工程と同様の操作で球状に成型した。

[0063] 得られたチタニア—シリカガラス球体を1,700℃における温度勾配が2.5℃/cmの電気炉にて155mm×155mm角柱状の底面、対角線上の交点に設置して1,700℃で6時間加熱することにより熱間成型した。その後、大気中で1,150℃、150時間保持してアニール後、500℃まで5℃/hrの速度で徐冷した。アニール後の成型体を152.4mm×152.4mm角柱状に研削し、当該角柱状成型体をフォトリソ用基板に研削するため、厚さ6.7mmにスライスした後、152.4mm×152.4mm角面内の屈折率分布を測定した結果、142.4mm×142.4mm範囲内の屈折率最大値と最小値の差は 2.0×10^{-4} であった。また屈折率分布形状は152.4mm×152.4mm角面内の20×20mm中央部以内に極小点を有する形状であった。また、それ以外に極点は存在せず、変曲線も見られなかった。

[0064] 屈折率を測定した厚さ6.7mmのチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用基板をスエードタイプの研磨布、酸化セリウム研磨材を使用し、12B型両面研磨機（不二越機械工業（株）製）により6時間研磨した後、研磨材をコロイダルシリカに変更して0.5時間研磨した。作製した基板面中央部142.4mm×142.4mm角の領域内での最も高い位置と最も低い位置との差（露光利用領域のPV平坦度）を、レーザ干渉計を用いて測定した。その結果を表2に示す。PV平坦度は25nmで、非常に小さかった。

作製した基板の152.4mm×152.4mm角面内の対角線上に平均線熱膨張係数を10～30℃の範囲で10点測定した結果の最大値と最小値を表2に示す。

[0065] 平坦度を測定した152.4mm×152.4mm角、厚さ6.7mmのチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部142.4mm×14

2. 4 mm角部に掛けて、電子プローブマイクロアナライザ (日本電子 (株) 製) TiO_2 濃度を測定した。 TiO_2 濃度の最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 0.2 % で非常に低かった。

[0066] TiO_2 濃度を測定した 152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角部に掛けて、赤外分光光度計 (NicoLet 社製) で OH 基濃度を測定した。OH 基濃度の最大値と最小値及び最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 3 ppm で非常に低かった。

[0067] 得られたチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板は、波長 70 nm 以下の EUV 光を反射させる面内の中央部に屈折率の極小点を 1 点のみ有し、屈折率分布は極小点に対して中心対称性を有し、かつ屈折率変動は小さく良好であった。研磨後のフォトマスク基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角の領域内での PV 平坦度も小さく、EUV リソグラフィ用フォトマスク基板として最も好適なものが得られた。

[0068] [実施例 2]

図 5 に記載のバーナーを使用し、表 1 に記載のガスをメインバーナーのそれぞれのノズルに供給して、酸水素炎中で四塩化珪素、四塩化チタンの加水分解反応により生成した SiO_2 及び TiO_2 を石英ガラス製バーナーの先方に設置した 50 rpm で回転しながら 10 mm/ hr で後退するターゲット材に付着させることでチタニアドープ石英ガラスのインゴットを製造した。このとき、各種ガスの流量変動は $\pm 0.2\% / \text{hr}$ であった。また、チタニアドープ石英ガラス製造炉へ供給される空気、排気されるガス、製造炉の外気温の温度変動は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

[0069] 得られたチタニア—シリカガラス製インゴットを実施例 1 記載と同様の方法で均質化処理、成型処理を行い、実施例 1 記載と同様の方法で研磨を行い、152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板を得た。

[0070] 作製した基板の 152.4 mm X 152.4 mm 角面内の対角線上に平均線

熱膨張係数を $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で 10 点測定した結果の最大値と最小値を表 2 に示す。

[0071] 作製した基板面中央部 $142.4\text{ mm} \times 142.4\text{ mm}$ 角の領域内での最も高い位置と最も低い位置との差（露光利用領域の PV 平坦度）を実施例 1 記載の方法で測定した。ソ平坦度は 45 nm で、非常に小さかった。

[0072] 平坦度を測定した $152.4\text{ mm} \times 152.4\text{ mm}$ 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板中央部から基板面中央部 $142.4\text{ mm} \times 142.4\text{ mm}$ 角部に掛けて、実施例 1 記載の方法で測定した。TiO₂ 濃度の最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 0.3% で非常に低かった。

[0073] TiO₂ 濃度を測定した $152.4\text{ mm} \times 152.4\text{ mm}$ 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 $142.4\text{ mm} \times 142.4\text{ mm}$ 角部に掛けて、赤外分光光度計 (NicoLet 社製) で OH 基濃度を測定した。OH 基濃度の最大値と最小値及び最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 5 ppm で低かった。

[0074] 実施例 2 にて得られた基板は、EUV リソグラフィ用フォトマスク基板として好適なものが得られた。

[0075] [比較例 1]

実施例 1 記載と同様の方法でチタニア—シリカガラス製インゴットを得た。

[0076] 得られたチタニア—シリカガラス製インゴットを、均質化処理を施さず、成型処理を行い、実施例 1 記載と同様の方法で研磨を行い、 $152.4\text{ mm} \times 152.4\text{ mm}$ 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板を得た。

[0077] 作製した基板の $152.4\text{ mm} \times 152.4\text{ mm}$ 角面内の対角線上に平均線熱膨張係数を $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で 10 点測定した結果の最大値と最小値を表 2 に示す。

[0078] 作製した基板面中央部 $142.4\text{ mm} \times 142.4\text{ mm}$ 角の領域内での最も高い位置と最も低い位置との差（露光利用領域の PV 平坦度）を実施例 1 記載の方法で測定した。ソ平坦度は 55 nm で、やや大きかった。

- [0079] 平坦度を測定した 152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角部に掛けて、実施例 1 記載の方法で測定した。TiO₂濃度の最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 0.5 % でやや高かった。
- [0080] TiO₂濃度を測定した 152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角部に掛けて、赤外分光光度計 (NicoLet 社製) で OH 基濃度を測定した。OH 基濃度の最大値と最小値及び最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 15 ppm で高かった。
- [0081] 比較例 1 にて得られた基板は、EUV リソグラフィ用フォトマスク基板として好適ではなかった。
- [0082] [比較例 2]
- 実施例 2 記載と同様の方法でチタニア—シリカガラス製インゴットを得た。
- [0083] 得られたチタニア—シリカガラス製インゴットを、均質化処理を施さず、成型処理を行い、実施例 1 記載と同様の方法で研磨を行い、152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製 EUV リソグラフィ用フォトマスク基板を得た。
- [0084] 作製した基板の 152.4 mm X 152.4 mm 角面内の対角線上に平均線熱膨張係数を 10 ~ 30 °C の範囲で 10 点測定した結果の最大値と最小値を表 2 に示す。
- [0085] 作製した基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角の領域内での最も高い位置と最も低い位置との差 (露光利用領域の PV 平坦度) を実施例 1 記載の方法で測定した。口ソ平坦度は 65 μ m で、大きかった。
- [0086] 平坦度を測定した 152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 142.4 mm X 142.4 mm 角部に掛けて、実施例 1 記載の方法で測定した。TiO₂濃度の最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 0.7 % で高かった。
- [0087] TiO₂濃度を測定した 152.4 mm X 152.4 mm 角、厚さ 6.7 mm

のチタニア—シリカガラス製基板中央部から基板面中央部 14.2 × 4 mm × 14.2 × 4 mm 角部に掛けて、赤外分光光度計 (NicoLet 社製) で OH 基濃度を測定した。OH 基濃度の最大値と最小値及び最大値と最小値の差を表 2 に示す。濃度差は 20 ppm でやや高かった。

[0088] 比較例 2 にて得られた基板は、EUV リソグラフィ用フォトマスク基板として好適ではなかった。

[0089] [表 1]

メインバーナー	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ガス流量 (Nm ³ /hr)				
1. 四塩化珪素	1,250g/hr	1,250g/hr	1,250g/hr	1,250g/hr
四塩化チタン	150g/hr	150g/hr	150g/hr	150g/hr
O ₂	2.5	2.2	2	2
2. O ₂	0.7	0.8	1	1
3. H ₂	13.5	14	15	10
4. O ₂	7.5	7.6	8	7
5. H ₂	9.5	10	10	10
6. O ₂	11	11.5	10	10
7. H ₂	18	20	20	20

サブバーナー	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ガス流量 (Nm ³ /hr)				
1. O ₂	8.5		10	
2. H ₂	4.2		4	

均質化処理	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
	有り	有り	無し	無し

[0090]

[表2]

	屈折率 分布	TiO ₂ 濃度差 (%)	OH 基 濃度(ppm)		OH 基 濃度差 (ppm)	□142.4mm 内 PV 平坦度 (nm)	平均線熱膨張係数 (ppb/°C)	
			最大値	最小値			最大値	最小値
実施例 1	2.0×10^{-4}	0.2	614	611	3	25	5	-7
実施例 2	2.5×10^{-4}	0.3	603	598	5	45	10	-4
比較例 1	4.5×10^{-4}	0.5	607	592	15	55	5	-7
比較例 2	5.5×10^{-4}	0.7	599	579	20	65	10	-4

[0091] 表2に示した如く、屈折率分布を 3×10^{-4} 以下とすることによりPV平坦度を50nm以下とすることができる。また、TiO₂濃度差を0.3%以下とし、OH基濃度差を10ppm以下とすることにより高いPV平坦度を達成することができる。

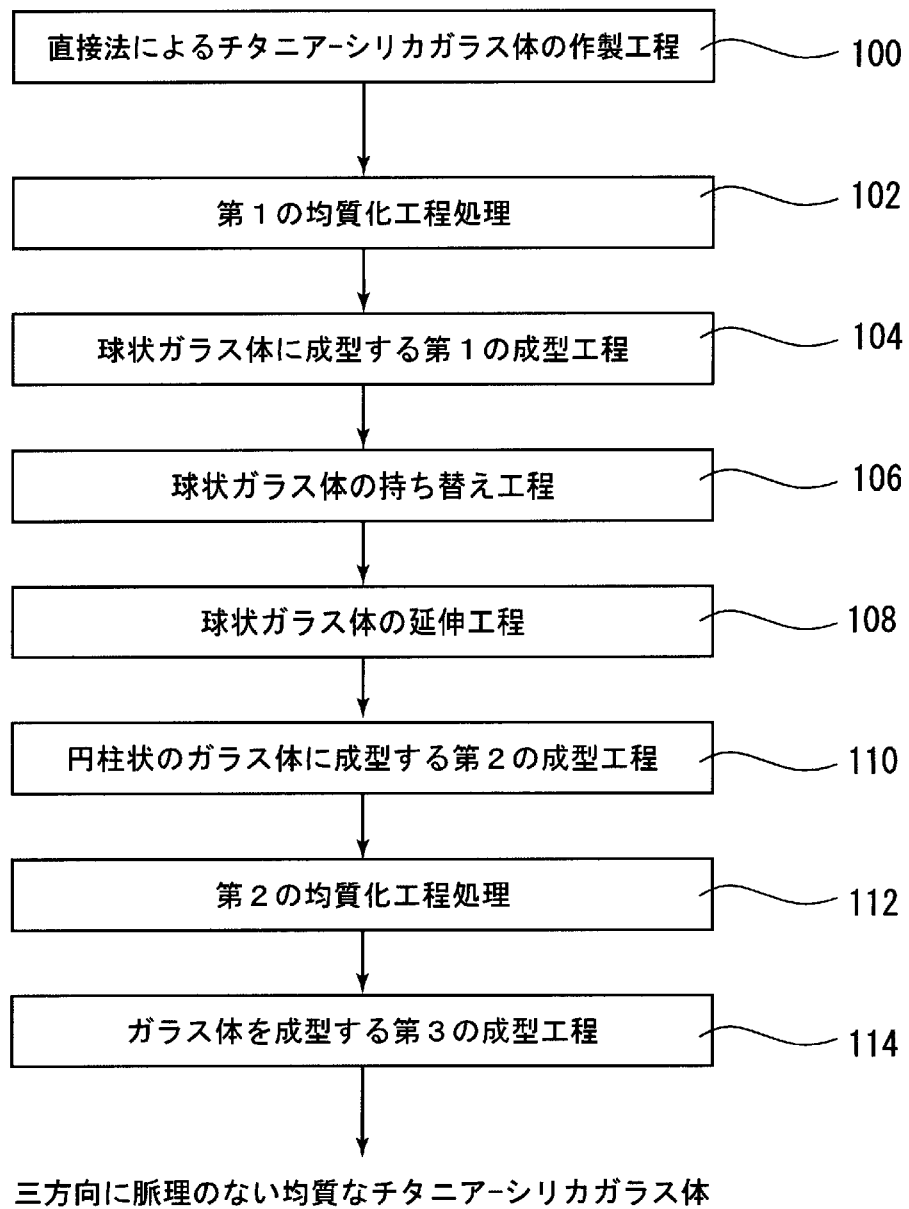
符号の説明

[0092] 1：四塩化珪素供給管、2：四塩化チタン供給管、3：流量計、4，5，6：水素ガス供給管、7，8，9，10：酸素ガス供給管、11：酸水素炎バーナー、12：酸水素炎、13：チタニアドーピングシリカ微粒子、14：支持体、15：インゴット、16：5重管、17，18，19，20，21：ノズル、22：外殻管、23：ノズル、25：球状ガラス体、21：延伸されたガラス体、23：成型された棒状ガラス体、30：ガラス支持棒、31a：成長軸、32a，32b：チャック、34：バーナー、42a：第1の均質化処理軸、42b：第2の均質化処理軸。

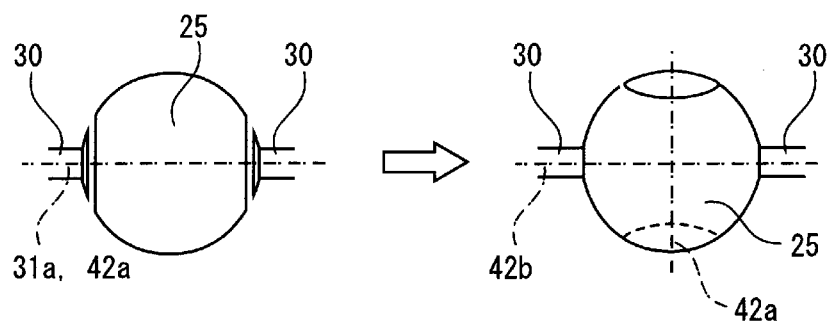
請求の範囲

- [請求項1] 152.4×152.4×6.35mmのフォトマスク基板形状で、該基板の中央部142.4×142.4mm内の屈折率均質性 Δn が、 3×10^{-4} 以下であり、
- 152.4×152.4mm面内の中心部20×20mm内の範囲に屈折率の極大値もしくは極小値を1点のみ持ち、
- 152.4×152.4mm面内の中央部142.4×142.4mm内の範囲で、最も高い位置と最も低い位置との差が50nm以下であることを特徴とするチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板。
- [請求項2] 152.4×152.4mm面内の中央部142.4×142.4mm内の範囲で、 TiO_2 濃度の最大値と最小値の差が0.3%以下であることを特徴とする、請求項1記載のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板。
- [請求項3] 平均線熱膨張係数が、10～30℃の範囲において $-30 \sim +30$ ppb/℃であることを特徴とする、請求項1又は2記載のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板。
- [請求項4] 152.4×152.4mm面内の中央部142.4×142.4mm内の範囲で、OH基濃度が500～700ppmであり、OH基濃度の最大値と最小値の差が10ppm以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載のチタニア—シリカガラス製EUVリソグラフィ用フォトマスク基板。

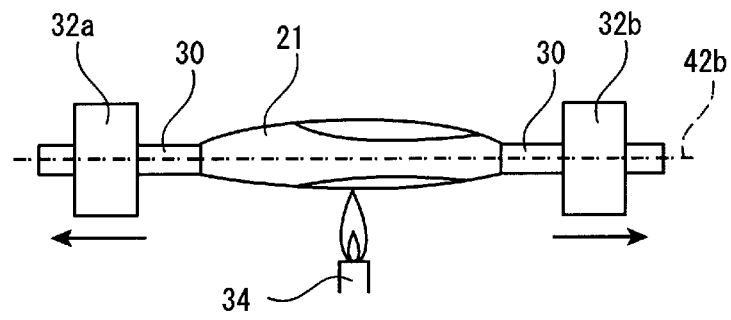
[図1]



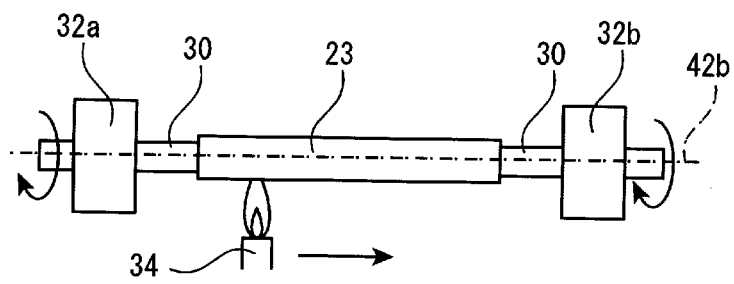
[図2]



[図3]

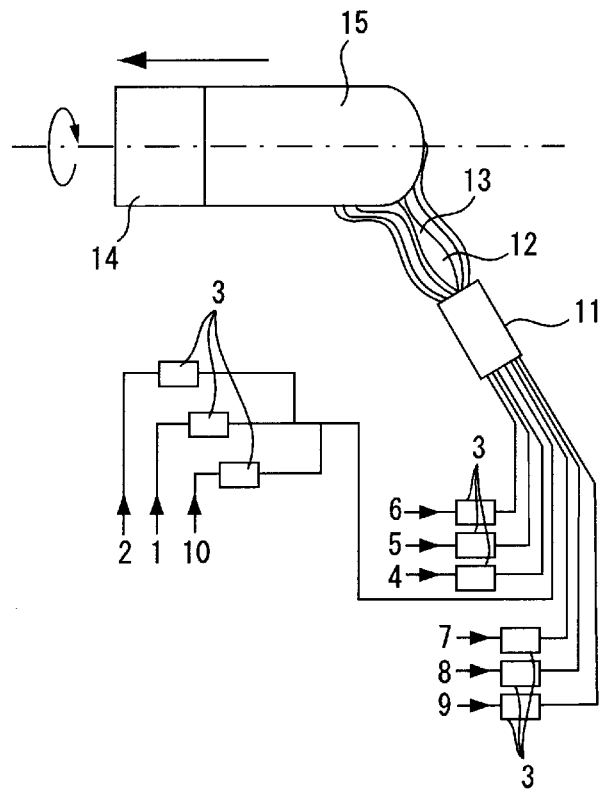


[図4]

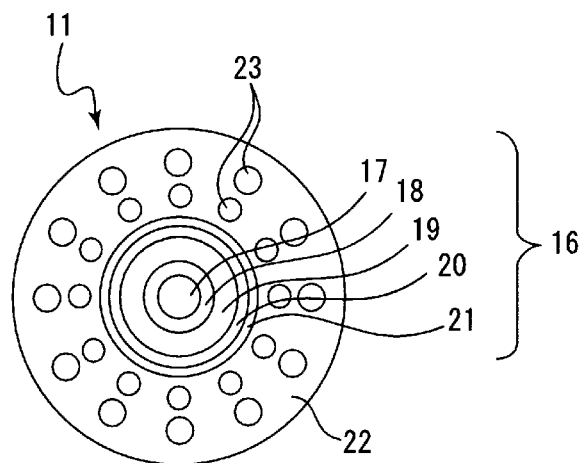


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 0 1 2 / 0 8 1 6 1 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01 L21/02 7{2006.01}i, C03B8/0 4(2006.01)i, C03B20/0 0(2006.01)i, C03C3/0 6(2006.01)i, G03F1/22 {2012.01}i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027, C03B8/04, C03B20/00, C03C3/06, G03F1/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-13335 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text; all drawings & US 2010/0003609 A1 & EP 2145865 A1 & EP 2341036 A1 & CN 101639624 A & KR 10-2010-0005679 A & TW 201011331 A	1-4
A	WO 2011/115131 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), entire text; all drawings & TW 201142483 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2013 (26.02.13)

Date of mailing of the international search report
12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081611

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-163346 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text; all drawings & US 2010/0323873 A1 & EP 2250133 A & WO 2009/107869 A1 & KR 10-2010-0118125 A & CN 101959818 A	1-4
A	JP 2010-163345 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), entire text; all drawings & US 2010/0323871 A1 & EP 2247546 A & WO 2009/107858 A1 & KR 10-2010-0116639 A & CN 101959820 A	1-4
A	JP 2005-22954 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), entire text; all drawings & JP 2011-168485 A & US 2005/0245382 A1 & EP 1608598 A & WO 2004/089839 A1 & DE 602004007637 D	1-4
A	JP 2004-315351 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text; all drawings & JP 2010-275189 A & US 2005/0245383 A1 & EP 1608599 A & WO 2004/089838 A1 & DE 602004009553 D	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/027 (2006. 01) i, C03B8/04 (2006. 01) i, C03B20/00 (2006. 01) i, C03C3/06 (2006. 01) i, G03F1/22 (2012. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/027, C03B8/04, C03B20/00, C03C3/06, G03F1/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 2 -
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-13335 A (信越化学工業株式会社) 2010. 01. 21, 全文、全図 & US 2010/0003609 AI & EP 2145865 AI & EP 2341036 AI & CN 101639624 A & KR 10-2010-0005679 A & TW 201011331 A	1-4
A	wo 2011/115131 AI (旭硝子株式会社) 2011. 09. 22, 全文、全図 & TW 201142483 A	1-4

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
 IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
 I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

T 「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
 X 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
 IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 創

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

2 M

4 4 5 7

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-163346 A (旭硝子株式会社) 2010. 07. 29, 全文、全図 & US 2010/0323873 AI & EP 2250133 A & WO 2009/107869 AI & KR 10-2010-0118125 A & CN 101959818 A	1-4
A	JP 2010-163345 A (旭硝子株式会社) 2010. 07. 29, 全文、全図 & US 2010/0323871 AI & EP 2247546 A & WO 2009/107858 AI & KR 10-2010-0116639 A & CN 101959820 A	1-4
A	JP 2005-22954 A (旭硝子株式会社) 2005. 01. 27, 全文、全図 & JP 2011-168485 A & US 2005/0245382 AI & EP 1608598 A & WO 2004/089839 AI & DE 602004007637 D	1-4
A	JP 2004-315351 A (旭硝子株式会社) 2004. 11. 11, 全文、全図 & JP 2010-275189 A & US 2005/0245383 AI & EP 1608599 A & WO 2004/089838 AI & DE 602004009553 D	1-4