

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6651445号  
(P6651445)

(45) 発行日 令和2年2月19日(2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月24日(2020.1.24)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C03B 19/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C03B	19/06	A
<b>C03C 3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C03B	19/06	C
<b>C03C 3/062</b>	<b>(2006.01)</b>	C03C	3/06	
		C03C	3/062	

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-530157 (P2016-530157)  
 (86) (22) 出願日 平成26年11月6日 (2014.11.6)  
 (65) 公表番号 特表2016-536252 (P2016-536252A)  
 (43) 公表日 平成28年11月24日 (2016.11.24)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/073921  
 (87) 國際公開番号 WO2015/071167  
 (87) 國際公開日 平成27年5月21日 (2015.5.21)  
 審査請求日 平成29年10月13日 (2017.10.13)  
 (31) 優先権主張番号 102013112396.1  
 (32) 優先日 平成25年11月12日 (2013.11.12)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
ドイツ(DE)

(73) 特許権者 507332918  
ヘレウス クヴァルツグラース ゲゼル  
シャフト ミット ベシュレンクテル ハ  
フツング ウント コンパニー コマンデ  
ィートゲゼルシャフト  
Heraeus Quarzglas G  
mbH & Co. KG  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツ  
シュトラーセ 8  
Quarzstrasse 8, D-6  
3450 Hanau, Germany  
(74) 代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チタンおよびフッ素でドープされた、高ケイ酸含量のガラスからなるブランクの製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハロゲンでドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 (1') を製造し、かつ固化およびガラス化により後加工してブランクとする合成プロセスを含む、EUVリソグラフィーで使用するための、所定のフッ素含量を有する、チタンでドープされた、高ケイ酸含量のガラスからなるブランクを製造するための方法において、前記合成プロセスが、ケイ素含有出発物質およびチタン含有出発物質の火炎加水分解により、 $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 (1) を形成させる方法工程、および前記  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 (1) を運動粉末層 (10) 中でフッ素含有試薬に晒しあつ反応させてフッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 (1') とする、後続の方法工程を含み、  
前記運動粉末層 (10) は、 $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 (1) のルーズな床として形成されており、このルーズな床は、フッ素含有試薬によって貫流され、かつ運動され、前記運動粉末層 (10) の運動が機械的作用を含み、前記機械的作用が、前記運動粉末層 (10) の循環を含み、前記循環は、前記運動粉末層 (10) を含む回転管の回転によって行われることを特徴とする、前記方法。

## 【請求項 2】

前記ケイ素含有出発物質としてオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) を使用しあつ前記チタン含有出発物質としてチタンイソプロポキシド [ $Ti(OPr)_4$ ] を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

10

20

前記  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1)は、20 nm ~ 500 nm の範囲内の平均粒径および  $50 m^2/g$  ~  $300 m^2/g$  の範囲内の BET による比表面積を有することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**

前記のフッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1')の  $TiO_2$  含量は、6 質量% ~ 12 質量% の範囲内で調節されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 5】**

前記のフッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1')のフッ素含量は、1000 質量 ppm ~ 10000 質量 ppm の範囲内で調節されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。 10

**【請求項 6】**

フッ素含有試薬として、 $SiF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $F_2$  または  $SF_6$  が使用されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 7】**

前記フッ素含有試薬は、少なくとも 5 分間、 $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1)に作用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 8】**

前記運動粉末層(10)は、室温 ~ 1100 の範囲内の温度に加熱されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。 20

**【請求項 9】**

フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1')の固化は、造粒および / または圧縮によって行われることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 10】**

ガラス化の前に、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子(1')は、窒素酸化物、酸素またはオゾンでの酸化処理を含む状態調節処理に供されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 11】**

ガラス化の際に、6 質量% ~ 12 質量% の範囲内の平均  $TiO_2$  濃度および最大 0.06 質量% の平均値からの偏倚、1000 質量 ppm ~ 10000 質量 ppm の範囲内の平均フッ素濃度および最大 10 % の平均値からの偏倚、0.4 ~ 1.2 ppb / K<sup>2</sup> の微商  $dCTE/dT$  として表された、20 ~ 40 の温度範囲内の熱膨張係数 CTE の上昇および 5 ppb / K 未満の平均値からの偏倚によって特徴付けられた、CTE の局所的分布を有するブランクが得られることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。 30

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

**技術背景**

本発明は、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子を製造し、かつ固化およびガラス化により後加工してブランクとする合成プロセスを含む、EUV リソグラフィーで使用するための、所定のフッ素含量を有する、チタンでドープされた高ケイ酸含量のガラスからなるブランクを製造するための方法に関する。 40

**【0002】**

**技術水準**

EUV リソグラフィーの場合には、マイクロリソグラフィー投射装置を用いて 50 nm 未満の線幅を有する高集積化構造が形成される。この場合には、13 nm だけの波長を有する、EUV 領域（極紫外線光、軟 X 線とも呼ばれる）からの放射線が使用される。前記投射装置は、高いケイ酸含量の、二酸化チタンでドープされたガラス（以下、“ $TiO_2 - SiO_2$  ガラス” または “ $Ti$  でドープされたケイ酸ガラス” とも呼ばれる）からなりかつ反射層系を備えているミラー素子が装備されている。前記材料は、極端に低い線形熱膨張係数（略して、“CTE” と呼ばれる； c o e f f i c i e n t o f therm 50

a l \_ e x p a n s i o n) によって傑出しており、この線形熱膨張係数は、チタンの濃度によって調節可能である。通常の二酸化チタン濃度は、6 ~ 9 質量%である。

#### 【0003】

チタンでドープされた、高いケイ酸含量の合成ガラスからなるこの種のプランクを、ミラー基板として意図した通りに使用する場合、該プランクの上側は、鏡面仕上げされている。この種の E U V ミラー素子の最大の(理論的な)反射率は、約 70 %であり、したがって、放射線エネルギーの少なくとも 30 %が被覆中に吸収されるかまたはミラー基板の表面近傍層中に吸収され、かつ熱に変換される。このことは、ミラー基板の容積内で温度差を有する不均一な温度分布をもたらし、この温度分布は、刊行物の記載によれば、50  
以下であることができる。

10

#### 【0004】

したがって、変形をできるだけ少なくするために、ミラー基板プランクのガラスが、ゼロでの作業温度の使用中に発生する全温度範囲を上回る C T E を有することが望まれるであろう。実際に、C T E を有する温度範囲の、Ti でドープされたケイ酸ガラスは、ゼロではあるが、しかし、C T E を有する極めて狭い温度範囲であってよい。

#### 【0005】

ガラスの熱膨張係数がゼロに等しい温度は、以下、ゼロ交差温度または  $T_{zc}$  (T e m p e r a t u r e o f Z e r o C r o s s i n g) とも呼ばれる。チタン濃度は、たいてい、ゼロの C T E が 20 ~ 45 の温度範囲内にもたらされるように調節されている。予め調節された  $T_{zc}$  よりも高いかまたは低い温度を有するミラー基板の容積範囲は、一緒に伸張されるかまたは引き伸ばされ、その結果、 $TiO_2 - SiO_2$  ガラスの全体的に低い C T E にもかかわらず、ミラーの結像品質を損なう变形を生じる。

20

#### 【0006】

さらに、ガラスの仮想温度は、1つの役割を演じる。この仮想温度は、“凍結された”ガラス網状組織の位数条件を代表するガラスの特性である。 $TiO_2 - SiO_2$  ガラスのより高い仮想温度は、ガラス構造のより僅かな位数条件およびエネルギー的に最も有利な構造的配置からのより大きなずれを伴う。

#### 【0007】

前記の仮想温度は、ガラスの熱履歴、殊に最後の冷却プロセスによって影響を及ぼされる。最後の冷却プロセスの場合、ガラスブロックの表面近傍範囲には、必然的に中心範囲とは異なる条件がもたらされ、その結果、ミラー基板のプランクの異なる容積範囲は、既に当該容積範囲の異なる熱履歴に基づいて、異なる仮想温度を有し、この異なる仮想温度は、C T E 曲線に対して相応する不均一な範囲と元通りに相互に関連する。しかし、さらに、仮想温度は、フッ素の割合によっても影響を及ぼされる。それというのも、フッ素は、構造の緩和に作用するからである。フッ素ドーピングは、より低い仮想温度の調節を可能にし、かつその結果、前記温度に亘る C T E 曲線の僅かな傾きも可能にする。

30

#### 【0008】

すなわち、原則的に、ミラー基板のプランク中での不均一な温度分布による光学的結像の劣化を阻止するという提案は、不足していない。

#### 【0009】

すなわち、例えば、国際公開第 2011 / 078414 号から、 $SiO_2 - TiO_2$  ガラスからなる、ミラー基板またはマスク板のためのプランクの場合、酸化チタンの濃度は、プランクの厚さに亘って段階的または連続的に、運転の際に生じる温度分布に、全ての箇所でゼロ交差温度  $T_{zc}$  の条件を満たす、すなわち、熱膨張係数が局所的に生じる温度に対して本質的にゼロに等しいように適合されることとは、公知である。その際に、運転中の残留する線膨張が全ての箇所で  $0 \pm 50 \text{ ppb} / \text{ }$  である場合、C T E は、本質的にゼロに等しいこととして定義される。このことは、火炎加水分解によるガラスの製造の際に、チタン含有出発物質またはケイ素含有出発物質の濃度が、プランク中の所定の濃度プロファイルが生じるように変化することによって達成されるべきである。

40

#### 【0010】

50

さらに、米国特許出願公開第2006/0179879号明細書から、EUVリソグラフィーで使用するための $TiO_2 - SiO_2$ ガラスの場合、チタン濃度の均一な分布とともに、運転中に生じる温度に亘るCTE曲線がさらなるパラメーター、とりわけフッ素ドーピングによって影響を及ぼされることは、公知である。技術水準によれば、第1の実施態様において、ケイ素含有出発物質およびチタン含有出発物質の火炎加水分解により分離される、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ストート体は、フッ素試薬が装入されかつ引き続きガラス化される。冒頭に記載された上位概念の方法に相応する他の実施態様において、フッ素は、既に $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子の分離の際にフッ素含有出発物質として火炎加水分解に供給され、その結果、 $SiO_2$ ストート粉末がフッ素-チタン共ドーピングで発生し、この $SiO_2$ ストート粉末は、引き続きガラス化され、かつ任意にさらなる方法工程に供される。

#### 【0011】

さらに、独国特許出願公開第10359951号明細書（米国特許出願公開第2004/0118155号明細書に相応）から、ドープされていない $SiO_2$ ストート粒子のフッ素化は、公知である。このために、 $SiO_2$ ストート粒子は、粉末床中で不活性ガスによって貫流され、かつこの不活性ガスによって、ストート粒子を燃焼ガスフレーム内でガラス化するバーナーに供給され、かつ同時にフッ素試薬の供給によってフッ素がドープされる。バーナーは、加熱された堆積室に配置されており、この堆積室中にフッ素がドープされかつガラス化された $SiO_2$ 粒子が堆積され、かつそこで塊状の石英ガラスプランクが形成される。

#### 【0012】

##### 技術的課題の設定

チタンでドープされたケイ酸ガラスプランクにおけるCTEの空間的プロファイルは、幾つかの影響因子に依存する。絶対チタン含量とともに、チタンの分布は、著しく重要であり、ならびにさらなるドーピング元素、例えばフッ素の割合および分布も著しく重要である。

#### 【0013】

大きな調整努力での技術水準に開示された手段によって、使用温度に亘るCTE曲線が影響を及ぼされ、ひいては熱的に誘発されたミラー変形が減少されうるとしても、画像誤差を回避させることに必ずしも成功しない。技術水準による $Ti$ でドープされたケイ酸ガラスからなるプランク中のフッ素の不均一な分布は、まさに依然として問題である。

#### 【0014】

したがって、本発明は、ガラス中のチタンおよびフッ素の特に均一な分布が達成される、フッ素でドープされた $TiO_2 - SiO_2$ ガラスからなるプランクを製造するための方法を提供するという課題に基づくものである。

#### 【0015】

##### 発明の一般的な記載

この課題は、冒頭に記載された上位概念の方法から出発して、本発明によれば、合成プロセスがケイ素含有出発物質およびチタン含有出発物質の火炎加水分解により、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子を形成させる方法工程、および前記 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子を運動粉末層中でフッ素含有試薬に晒しあつ反応させてフッ素でドープされた $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子とする、後続の方法工程を含むことによって解決される。

#### 【0016】

ケイ素含有出発物質およびチタン含有出発物質の火炎加水分解による合成プロセスの場合、相応する高い温度で分離室内に一緒に堆積されて基板面上の僅かな密度の多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ストート体となる $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子が製造される。この場合、個々のストート粒子は、流動条件に基づいて基板面に達し得ないか、またはそこから引き剥がされて離れ、いわゆる粉末状の“ストート廃棄物”を形成し、このストート廃棄物は、相応するろ過装置内に捕集される。前記ストート廃棄物の純度が不足することは、問題である。それというのも、ろ過装置への経路上で、およびろ過装置自体内で、数多くの汚染物質がス-

10

20

30

40

50

ト粒子と接触しうるからである。

**【0017】**

しかし、前記合成プロセスで基板面がストート粒子を堆積させるためのプロセス室内でバーナーからのより大きな距離で配置されているか、または基板面が意図的に冷却される場合には、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子は、本質的に互いに分かれたままであり、かつ基板面上の粒子として生じるか、または捕集容器中の粒子として生じる。

**【0018】**

ストート粒子は、DIN 53206 第1部(08/72)による一次粒子のより小さい凝集体の開放構造の凝集塊であり、かつBET(Brunauer-Emmett-Teller)による、高い比表面積を有し、したがって、前記凝集塊は、良好に互いに相互作用しうるし、異質物質とも相互作用しうる。

10

**【0019】**

本発明によれば、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子を運動粉末層中に捕集し、かつそこで、フッ素含有試薬で処理することが提案されている。外部の影響に起因するか、フッ素試薬の吹き込みに起因するか、または他のガス流の吹き込みに起因する、粉末層の運動は、微粒状ストート粒子の弱い渦動を生じさせ、したがって、フッ素試薬は、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子と最適に反応しうる。フッ素試薬がストート体の内部のストート粒子に達するまでの或る程度の時間が必要とされる、一緒に堆積されたストート粒子からなるストート体と比較して、フッ素は、運動粉末層中の個々のストート粒子と極めて短い時間内で反応しうる。こうして、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子は、フッ素でドープされる。本発明による方法によるフッ素の分布は、技術水準によるガス状フッ素試薬か、そうでなければ液状フッ素試薬の作用による $TiO_2 - SiO_2$ ストート体のドーピングと比較して本質的に均一である。凝集されたストート粒子の開放構造によって、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子とのフッ素含有試薬の最大表面接觸が得られ、それによって $TiO_2 - SiO_2$ 構造内でのフッ素の均一な組み入れが生じる。 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子の分離中のフッ素ドーピングの場合であっても、このように均一な、フッ素の分布は、達成されない。それというのも、この場合、反応時間が極めて短く、かつ既に、分離中のもっとも僅かな温度変化がストート粒子中のフッ素ならびにチタンの分布に対して影響を及ぼすからである。

20

**【0020】**

本発明による方法により、既にフッ素含有 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子に、運動粉末層中でのフッ素試薬の作用によって、より高度な、特に均一に分布されたフッ素ドーピングを準備することも可能である。任意に、フッ素でドープされた、 $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子の渦動は、先に導入されたドーピング元素の分布の均一化を生じさせる。それというのも、ストート粒子の部分量における任意の濃度差は、このように調整されるからである。

30

**【0021】**

弗素化された $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子中のフッ素およびチタンの均一な分布は、EUVリソグラフィーで使用するための所定のフッ素含量を有する、チタンでドープされた、高ケイ酸含量のガラスからなる所望のプランクが同様に2つのドーピング元素の特に均一な分布を有するための基本的な前提条件であり、その結果、使用温度範囲に亘る僅かな傾きを有するCTEの最適化された曲線が達成される。

40

**【0022】**

次に、本発明による方法の適当な変法が詳説される。

**【0023】**

ケイ素含有出発物質としてオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を使用しかつチタン含有出発物質としてチタンイソプロポキシド[ $Ti(OPr^i)_4$ ]を使用することは、好ましいことが判明した。OMCTSおよびチタンイソプロポキシドは、 $SiO_2 - TiO_2$ 粒子を形成させるための塩素不含原料として有効であることが実証された。

**【0024】**

しかし、それとは別に、四塩化珪素( $SiCl_4$ )が四塩化チタン( $TiCl_4$ )と組み合わされて使用されてもよい。 $SiCl_4$ および他の塩素含有原料の反応の場合、排ガス

50

洗浄および廃棄物の除去の場合に高い費用を引き起こす塩酸が生じる。したがって、O M C T S およびチタンイソプロポキシドが塩素不含原料として使用されるが；しかし、S i C l<sub>4</sub>とT i C l<sub>4</sub>との組合せは、本発明の範囲内で等価値とみなされる。

#### 【0025】

フッ素試薬でのT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子の好ましい反応挙動に関連して、T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子が20 nm ~ 500 nmの範囲内の平均粒径および50 m<sup>2</sup> / g ~ 300 m<sup>2</sup> / gの範囲内のB E Tによる比表面積を有することは、有効であることが実証された。前記スート粒子は、熱分解法の条件に応じて、数ナノメートル~100 nmの範囲内の粒径を有する一次粒子としてナノ粒子を含む。この種のナノ粒子は、典型的には、40 ~ 800 m<sup>2</sup> / gのB E Tによる比表面積を有する。分離の際にスート粒子の形成下に一次粒子が一緒に堆積されることによって、20 nm ~ 500 nmの範囲内の平均粒径および50 m<sup>2</sup> / g ~ 300 m<sup>2</sup> / gの範囲内のB E Tによる比表面積が達成される。T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子の前記特性は、顕著な反応性とともに、造粒および/または圧縮によるフッ素ドープされたT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子の固化の際の後加工性にも有利に作用する。  
10

#### 【0026】

さらに、フッ素ドープされたT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子のT i O<sub>2</sub>含量が6質量% ~ 12質量%の範囲内にあること、およびフッ素ドープされたT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子のフッ素含量が1000質量ppm ~ 10000質量ppmの範囲内にあることは、好ましいことが判明した。前記範囲内のドープ剤含量は、C T Eの僅かな散布幅および使用温度に亘る該C T Eの曲線に関連して重要である。  
20

#### 【0027】

フッ素含有試薬として、好ましくは、S i F<sub>4</sub>、C H F<sub>3</sub>、C F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、F<sub>2</sub>またはS F<sub>6</sub>が使用される。前記試薬の選択は、主にプロセスを実施する際の経済性の視点により左右される。S F<sub>6</sub>を使用する場合、硫黄およびフッ素での同時のドーピングがもたらされ、その際に、硫黄も本発明の範囲内で、ケイ酸ガラスのゼロ膨張およびC T Eの曲線に対して有利な影響を及ぼす。

#### 【0028】

本発明による方法のさらに好ましい態様は、運動粉末層がT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子のルーズな床として形成されており、このルーズな床はフッ素含有試薬によって貫流され、かつ運動されることにある。T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子のルーズな床によって、ガス状フッ素を含む試薬のための流動抵抗は、特に僅かである。したがって、フッ素含有試薬により、T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子との極めて迅速で最大の表面接触を得られ、それによってT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>構造内でのフッ素の均一な組み入れが生じる。  
30

#### 【0029】

運動粉末層中のT i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子に対するフッ素含有試薬の作用時間は、短くなるように保持されうる。特に、フッ素含有試薬は、少なくとも5分間、T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子に作用する。

#### 【0030】

フッ素試薬の反応のさらなる加速は、粉末層を室温(20 ~ 約25) ~ 最大1100の範囲内の温度に加熱することにより、達成される。粉末層の容量の大きさに応じて、粉末層に対して経済的に有効な加熱温度が選択される。スート粒子の量が比較的少ない場合には、室温を上回る粉末層の加熱は、不要であってよい。それというのも、こうして受け入れ可能な時間の間もフッ素ドーピングが行われるからである。さらに、どのようにしてフッ素含有試薬が使用されるのということも、粉末層の温度を調節する場合には、1つの役割を演じる。1100を上回る温度は、不利である。それというのも、この場合には、T i O<sub>2</sub> - S i O<sub>2</sub>スート粒子の焼結が使用され、このことは、スート粒子の反応面積を減少させかつそれによって、ルーズなスート粒子の特に有効で均一なフッ素ドーピングの利点を無にするからである。  
40

#### 【0031】

さらに、粉末層の運動が機械的作用を含むことは、好ましいことが判明した。粉末層は、実際に既に、フッ素含有試薬の貫流によってだけ動かされるが、しかし、さらなる機械的作用は、粉末層の前記凝集状態を強化する。機械的作用は、例えば粉末層の振動または循環を含み、その際に、循環は、粉末層を含む回転管の回転によって行われるか、または攪拌機を粉末層中に導入することによって行われる。

#### 【0032】

フッ素含有試薬を  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子に作用させた後に、固化が行われる。この場合、フッ素ドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子を造粒および／または圧縮によって固化することは、有効であることが実証された。前記造粒は、後加工に対して性質を改善する。通常の乾式造粒法または湿式造粒法が可能であり、噴霧造粒も含まれる。粒状物の後加工は、特に成形体への圧縮によって行われ、この成形体からガラス化によって、EUVリソグラフィーで使用するための所望のプランクが形成される。それとは別に、前記粒状物は、スラリー中で使用されてもよく、このスラリーは、最終的に、相応する成形プロセスおよびガラス化の後にも、EUVリソグラフィーで使用のための所定のフッ素含量を有する、チタンでドープされた高ケイ酸含量のガラスからなるプランクをもたらす。原則的に、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子の固化は、スート粒子の早期の造粒なしに、一軸でかまたは静水圧に起因する直接の圧縮によっても可能である。

#### 【0033】

チタンでドープされた高ケイ酸含量のガラスは、ガラスマトリックス中での多少とも濃厚な、 $Ti^{3+}$  イオンの濃度に基づいて褐色がかかった色を示すが、この色は、問題であることが判明した。それというのも、それによって、可視スペクトル領域内の透明度を前提とする通常の光学的測定法が制限されてのみこの種のプランクに使用可能であるかまたは全く使用不可能であるからである。この色を回避させるために、 $Ti^{3+}$  の濃度は、ガラス化の前に有利に  $Ti^{4+}$  によって減少させなければならない。

#### 【0034】

これに関連して、ガラス化の前に、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子を、窒素酸化物、酸素またはオゾンでの酸化処理を含む状態調節処理に供することは、好ましい。本発明による方法により製造すべき  $Ti$  でドープされたケイ酸ガラスは、二酸化チタンを 6 質量% ~ 12 質量% の範囲内で含有し、このことは、3.6 質量% ~ 7.2 質量% のチタン含量に相応する。120 質量 ppm 未満で OH 基の僅かな割合を有するスート粒子が使用される限り、この OH 基は、 $Ti^{3+}$  から  $Ti^{4+}$  への酸化に僅かに貢献しうる。酸化処理試薬として、窒素酸化物、酸素またはオゾンが使用される。窒素酸化物、例えば一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) または二酸化窒素 ( $NO_2$ ) での状態調節処理が実施される場合には、状態調節処理を 600 未満の温度でグラファイト炉中で実施することが可能であり、それとは別に、例えば、前記グラファイト炉は、 $SiO_2$  スート体の乾燥またはガラス化にも使用される。グラファイト炉を焼結温度にさらに加熱する場合には、ガス供給は停止され、その際に、窒素酸化物は、前記スート粒子に吸着されたままであり、かつ、そこで  $Ti^{3+}$  から  $Ti^{4+}$  への酸化をもたらす。それによって、本発明による方法は、窒素酸化物での状態調節処理の実施の際に、特に経済的である。

#### 【0035】

本発明によれば、ガラス化の際に、6 質量% ~ 12 質量% の範囲内の平均  $TiO_2$  濃度および最大 0.06 質量% の平均値からの偏倚、1000 質量 ppm ~ 10000 質量% の範囲内の平均フッ素濃度および最大 10% の平均値からの偏倚、0.4 ~ 1.2 ppb / K<sup>2</sup> の微分商  $dCTE/dT$  として表された、20 ~ 40 の温度範囲内の熱膨張係数 CTE の上昇および 5 ppb / K 未満の平均値からの偏倚によって特徴付けられた、CTE の局所的分布を有するプランクが得られる。この種の、本発明による方法により製造された、フッ素およびチタンでドープされたケイ酸ガラスからなるプランクは、ドープ剤分布の特に高い均一性によって傑出している。それによって、光学的に利用される範囲、“CA範囲” (clear aperture:クリアアーチャ) とも呼ばれる、に亘る、CTE の局所的な曲線は、最適になる。前記プランクの CA 範囲に亘る CTE の局所

10

20

30

40

50

的分布は、5 ppm / K 未満の平均値からの偏倚とともに、僅かにのみ変動する。さらに、前記プランクは、EUVリソグラフィーでの使用的温度範囲内で CTE の極めて僅かな上昇を示す。

**【図面の簡単な説明】**

**【0036】**

【図1a】本発明による方法をバッチ式で実施するための装置を示す略図。

【図1b】本発明による方法を連続的に実施するための装置を示す略図。

【図2】温度(0 ~ 70)に亘るCTEの曲線を示すグラフ。

【図3】前記プランクのCA範囲に亘るフッ素割合の局所的分布を示すグラフ。

【図4】前記プランクのCA範囲に亘るCTEの平均値からの偏倚の局所的分布を示すグラフ。 10

**【実施例】**

**【0037】**

**実施例**

次に、本発明を図および実施例につき詳説する。

**【0038】**

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子を、原料としてのオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)およびチタンイソプロポキシド[Ti(OPr)<sub>4</sub>]を火炎加水分解することによって製造し、かつプロセス室内の捕集容器中でルーズなストート粒子として析出させる。このルーズなストート粒子は、TiO<sub>2</sub>約8質量%がドープされている合成TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスからなる。図1aによれば、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1を、適当な粉末供給システム2を介して反応容器3中に移し、この反応容器中でフッ素でのTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1のドーピングを行う。前記反応容器3は、垂直に配向された中心軸線Aを有する円筒形を有しかつ該容器の外側に配置された発熱体4によって加熱可能である。反応容器3は、上端部で排ガス導管5のための開口に到るまで密閉されている。前記排ガス導管5は、粉体分離器6と接続されている。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1は、反応容器3の下部でルーズな床としての粉末層10を形成する。前記反応容器の底面には、中心軸線Aと同軸にシャワーリング7が存在し、前記シャワーリング7は、数多くのノズル開口を有し、このノズル開口からフッ素含有試薬は、流出しあつ矢印9によって示唆された、本質的に層流のガス流の形でTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1からなる粉末層10上に作用を及ぼす。前記シャワーリング7は、(図示されていない)ガス循環ポンプと接続されており、このガス循環ポンプによりフッ素含有試薬は、供給される。ガス入口は、参照符号8を有する矢印によって示唆されている。フッ素でドープされたTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1'をバッチ式で取り出すために、前記反応容器の底面には、閉鎖可能な取出しノズル12が取り付けられている。前記反応容器3は、振動装置11上に取り付けられており、任意に、容器3中に存在する粉末層10は、振動によって運動状態に変わる。 20 30

**【0039】**

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1 80 kg のバッチ量を反応容器3中に装入する。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1は、120 nm の平均粒径(D<sub>50</sub>値)および約100 m<sup>2</sup>/g の BET による比表面積を有する。フッ素含有試薬として SiF<sub>4</sub>を、シャワーリング7によって TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1からなる粉末層10中に導入する。前記フッ素含有試薬の貫流速度は、毎分6~8リットルの範囲内にあり、それによって、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1は、前記フッ素試薬により強力に周囲を洗浄され、かつその際に、粉末層10が簡単に渦動される。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1と前記フッ素試薬との反応が行われ、その結果、約5時間の処理時間後に、反応相手が500 の際に、フッ素4600質量ppmでドープされたTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1'は、反応容器3から取り出されうる。TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ストート粒子1からなる粉末層10を反応容器3の加熱によって約1000 の温度に加熱した場合には、処理時間は、約30分に短縮される。 40

**【0040】**

図1bには、回転管13内で本発明による方法を実施するための装置の構造が略示され

50

ている。前記回転管 13 は、その長手軸線 B を中心に回転する。フッ素化すべき  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 を、少し傾斜して置かれた回転管 13 内の上部入口範囲 14 に供給する。図 1 b には、フッ素で処理すべき  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 のための装入装置が参照符号 22 を有するブロック矢印で略示されている。図 1 b によれば、フッ素ガス ( $SiF_4$  または  $CF_4$ ) は、回転管 13 の下端部で供給され、すなわち、向流の原理により作業される。ガス入口は、参照符号 18 を有する矢印によって示唆されている。材料入口範囲 14 は、吸引ろ過部を有するかまたはフッ素含有試薬のためのガス出口を有し；図 1 b には、このことが参照符号 15 を有する矢印によって表されている。回転管 13 内のガス流は、本質的に層流であり（矢印 9）、したがって、 $SiF_4$  または  $CF_4$  での供給された  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 の連続的かつ特に強力な処理が達成される。前記装置の反対の端部には、材料流出範囲 17 が存在し、前記材料入口範囲 14 と該材料流出範囲 17 との間には、プロセス室 16 が配置されている。前記材料流出範囲 17 は、フッ素でドープされた  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1' のための材料取出し装置を有し、この材料取出し装置は、図 1 b 中で、参照符号 32 を有するブロック矢印で略示的に示唆されている。前記回転管 13 は、発熱体 4' によって所望の処理温度にもたらされる。さらに、流入するフッ素含有ガスは、予熱されていてよい。前記回転管 13 の内部には、翼状混合部材 19 が存在し、この翼状混合部材 19 は、スート粒子 1 を回転管 13 の回転運動中に最初に収容し、かつ次にさらなる経過で元通りに流動化されうる。それによって、回転管 13 内に存在する粉末層 10 の動きは、強化される。

## 【0041】

前記  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 は、連続的に前記入口範囲 14 内に供給され、かつそこで約 950 に予熱される。前記回転管 13 の全長は、約 250 cm であり、直径は、典型的には 20 cm である。回転管 13 内には、混合部材 19 が配置されており、この混合部材 19 は、フッ素化すべきスート粒子 1 からなる粉末層 10 を混合しつつその際に均一に加熱する。前記材料入口範囲 14 は、プロセス室 16 に移行するが、しかし、横断面での狭隘化によって前記プロセス室 16 とは部分的に仕切られており、したがって、供給されたスート粒子 1 は、プロセス室 16 内への入口の前方で僅かに積み重なっている。それによって、材料入口範囲 14 での迅速すぎる通過は、阻止される。前記プロセス室 16 内で、スート粒子 1 は、ガス状フッ素試薬によって層流で周囲が洗浄され、その際に温度は、約 1000 の範囲内に調節される。前記温度で、フッ素含有処理ガスの作用下で、かつさらにプロセス室 16 内に存在する混合部材に 19 によって極めて良好なフッ素化効果を達成することができる。前記プロセス室 16 内での  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 を含む約 40 kg の滞留時間は、約 2 時間である。 $SiF_4$  または  $CF_4$  のガス供給（矢印 18）は、材料流出範囲 17 によって案内されている。それによって、既にフッ素化された  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1' の残熱の処理ガスは、材料流出範囲 17 内で約 500 に予熱され、その後に前記処理ガスは、プロセス室 16 内に流入する。 $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 がプロセス室 16 を通過した場合には、この  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 は、材料流出範囲 17 内に搬送され、この材料流出範囲 17 内で前記  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子 1 は、さらなるハロゲン含有ガスの供給下に、任意にさらに後処理に供されてよい。

## 【0042】

フッ素化すべきスート粒子 1 の処理量は、回転管 13 を用いる連続的方法でバッチ式の方法と比べて約 20 % だけ改善されている。

## 【0043】

フッ素でドープされた  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子を取り出した後、この  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子は、粒状物に固化される。造粒のためには、フッ素化された  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子を攪拌容器内で強力に攪拌運動することによって水性分散液中に攪拌混入しつつ均一化する方法が当てはまる。前記水性分散液は、フッ素化された  $TiO_2$  -  $SiO_2$  スート粒子の湿潤性を改善する添加剤を含有することができる。引き続き、比較的低い回転速度で、約 100 に加熱された窒素流は、分散液に作用する。こうして、湿分

10

20

30

40

50

の除去が行われ、かつ攪拌容器中で、可能な限り細孔不含の  $TiO_2 - SiO_2$  粒状物がフッ素化  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子からなる凝集塊として生じる。前記造粒法とは別に、水性分散液は、噴霧造粒物 (Spruehgranulat) の形成下に熱い空気流中に噴霧されてもよい。前記造粒物は、乾燥圧縮法での後加工に良好に適している。しかし、前記造粒物を最初にガラス化して粒子とし、かつその後に初めてプランクを形成させるための成形プロセスに引き継ぐ方法も存在する。

#### 【0044】

プランクを約 36 cm の直径および約 6 cm の厚さを有する板の形で製造するために、粒状物を金型内に充填し、かつ 100 MPa の圧力で静水圧加工してペレットとする。前記金型の寸法は、ペレットの引き続くガラス化の際の収縮を考慮しており (“near-net-shape-Verfahren”: ニアネットシェイプ法)、その結果、成形は、さらなる二次成形工程なしで十分である。こうして製造されたペレットは、乾燥キャビネット中で熱乾燥され、次に焼結炉内で変換され、そこで最初に状態調節処理が 600

度で一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) からなる雰囲気下で続けられる。この状態調節中に、できるだけ大部分の  $Ti^{3+}$  イオンが  $Ti^{4+}$  イオンに変換され、このことは、フッ素化された  $TiO_2 - SiO_2$  スート粒子 1' から製造すべきプランクの透明度を可視スペクトル領域内で高める。その後に、前記ペレットを、1600 度 He 雰囲気下に最初に予め焼結し、および次に約 1800 度ガラス化する。この場合、所定のフッ素含量を有する、チタンでドープされた、高ケイ酸含量のガラスからなる、淡褐色に呈色された板状プランクが生じる。プランク中のチタンおよびフッ素の分布は、本発明による方法を使用することによって特に均一である。任意のそれ以外の通常の事後の均一化手段は、ここでは省略されてよい。

#### 【0045】

30 cm の直径および 5.7 cm の厚さを有する、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスからなる、本発明により製造されたプランクは、機械的応力の分解に供され、ならびに温度処理の所定の仮想温度への調節に供される。この場合、プランクは、8 時間の保持時間中に空気の下および大気圧下で 950 度に加熱され、引き続き 4 / 時間の冷却速度で 800 度の温度に冷却され、かつこの温度で 4 時間保持される。それゆえに、 $TiO_2 - SiO_2$  プランクは、50 / 時間のより高い冷却速度で 300 度の温度に冷却され、それに続いて炉が停止され、かつ前記プランクは、炉の自由冷却に任される。

#### 【0046】

前記プランクの後加工および性質の確定のために、先行するプロセス工程によって損なわれた僅かな表面層がプランクから取り除かれる。平面側は、研磨され、したがって、プランクには、29.5 cm の直径および 5 cm の厚さがもたらされる。

#### 【0047】

こうして得られたプランクは、二酸化チタン 7.7 質量 % およびフッ素 4600 質量 ppm を含有する、特に均一化された、フッ素でドープされた  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスからなる。全厚に亘って測定された平均仮想温度は、820 度である。

#### 【0048】

$TiO_2 - SiO_2$  ガラスからなるが、しかし、フッ素ドーピングされていない、符号 V 1 を有する比較材料の仮想温度は、本発明により製造されたプランクよりも高く 960 度である。

#### 【0049】

約 606 cm<sup>-1</sup> の周波数でラマン散乱光の強度の測定につき仮想温度を算出するための通常の測定方法は、“Ch. Pfeiderer et al.; 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” 中に記載されている。

#### 【0050】

10

20

30

40

50

さらに、本発明による方法により製造されたプランクおよび比較材料のために、平均熱膨張係数は、干渉法により、“R. Schoedel, Ultra-high accuracy thermal expansion measurements with P T B’s precision interferometer” Meas. Sci. Technol. 19 (2008) 084003 (11 pp) “中に記載されているような方法につき算出される。本発明により製造されたプランクの場合、28のゼロ交差温度( $T_{zc}$ )および2ppb/KのCTEの変形が確定される。比較材料V1については、 $T_{zc}$ は、25であり、および熱膨張係数CTEは、約6ppb/Kで変動する。前記性質を有する比較材料V1は、EUVリソグラフィーでの画像品質に関連して高度な要求にはもはや不適当であるが、しかし、他の選択された用途、例えば測定標準を製造するための材料として、または大型天体望遠鏡鏡面のための支持材料としては、なお十分であるとことができる。

#### 【0051】

図2のグラフは、温度の関数としての熱膨張係数CTEを示す。曲線1から、本発明による方法により製造された、フッ素ドープされた $TiO_2-SiO_2$ プランクのためのCTEの特に平らな曲線は、明らかである。CTEの上昇は、20~40の温度範囲内で0.75ppb/K<sup>2</sup>である。これと比べて、図2から、7.4質量%の二酸化チタン含量を有するが、しかし、フッ素ドーピングなしの $TiO_2-SiO_2$ ガラスの比較材料V1の曲線2の、前記温度に亘るCTEの傾斜が極めて急であることは、明らかである。比較材料V1のCTEの上昇は、20~40の温度範囲内で1.6ppb/K<sup>2</sup>である。

#### 【0052】

図3によるグラフには、本発明による方法により製造されたプランクの局所的フッ素分布(曲線3)およびこれと比べた比較材料V2の局所的フッ素分布(曲線4)が図示されている。曲線に基づく測定値は、光学的に利用される領域、いわゆる“CA領域”内で50~100mmの距離の位置で相互に算出される。

#### 【0053】

比較材料V2の場合、800でヘリウム中の $SiF_4$ 20%からなるガス流が3時間、ストート体に作用することにより、フッ素ドープされた $TiO_2-SiO_2$ ストート体(ストート粒子ではない)から出発する。その後に、ガラス化工程は、約1400で続けられプレフォームが形成された。ガラス化されたプレフォームを機械的に均一化しつつ $TiO_2-SiO_2$ プランクに二次成形した後に、本発明により製造されたプランクと同様に温度処理が引き続き行われた。それに応じて、仮想温度も約820である。比較材料V2の平均酸化チタン含量およびフッ素含量は、本発明により製造されたプランクの場合と同様に、7.7質量%または4600質量ppmである。また、それに応じて、温度に亘るCTEの上昇に関連して、例えば本発明により製造されたプランクの場合と同じ程度の大きさの値が達成される。しかし、これとは異なり、比較材料V2の場合、フッ素分布に関連する均一性およびCTEの局所的変動(図4参照)は、比較的劣悪である。

#### 【0054】

フッ素は、 $TiO_2-SiO_2$ ストート体に不均一に作用する。それというのも、前記ストート体の温度は、部分的範囲内で異なっていてよく、および前記ストート体の構造は、フッ素試薬の拡散に或る程度抵抗するからである。すなわち、前記ストート体の部分範囲は、多少ともフッ素試薬と接触していてよい。さらに、フッ素処理の後に続くプロセス工程は、(任意にさらに圧縮された)ストート体の外側の容積範囲内で再びフッ素含量の減少をまねくという危険が存在する。したがって、プランク中のフッ素の曲線4で図示された釣り鐘状の分布がもたらされる。この危険は、 $TiO_2-SiO_2$ ストート粒子のフッ素化を用いる本発明による方法の場合には、存在しない。むしろ、(曲線3)は、ストート粒子のフッ素ドーピングを用いる本発明による方法は、プランク中での極めて均一なフッ素分布をもたらすことを示す。

#### 【0055】

10

20

30

40

50

図4で、本発明による方法により製造された、フッ素でドープされた $TiO_2 - SiO_2$ ブランクのCA範囲内のCTEの平均値からの偏倚の局所的分布（曲線5）は、比較材料V2からのブランク（曲線6）と比べて歴然としている。図3に示された、極めて均一なフッ素分布は、図4における、本発明により製造されたブランクのCTEの平均値からの偏倚の同様に均一な局所的分布と相互に関連がある。

#### 【0056】

これに対して、比較材料V2のCTEの局所的分布は、殊に光学的に利用される領域の縁部領域内での12ppb/KまでのCTEの大きな偏倚を示す。したがって、前記材料V2は、EUVリソグラフィーでの使用には不適当である。それというのも、当該材料は、画像欠陥をまねくであろうし、ひいては受け入れることができないからである。

10

#### 【0057】

次に、比較材料V1およびV2と比べた、本発明による方法により製造されたブランクの本質的な性質は、表中にまとめられている。

#### 【0058】

#### 【表1】

性質	本発明による方法からの ブランク	比較材料 V1	比較材料 V2
酸化チタン含量 [質量%]	7.7	7.4	7.7
フッ素含量 [質量ppm]	4600	0	4600
仮想温度 [°C]	820	960	820
$\Delta CTE/\Delta T$ [ppb/K <sup>2</sup> ]	0.75	1.6	約 0.75
CTE の変形 [ppb/K]	2	6	12
均一性	極めて良好	場合により十分	劣悪

20

30

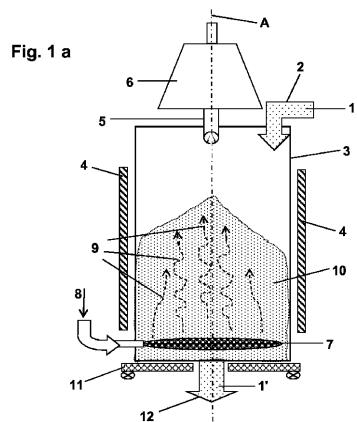
#### 【符号の説明】

#### 【0059】

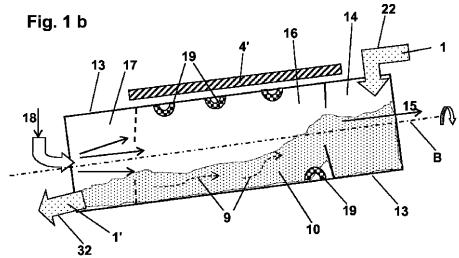
1  $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子、1' フッ素でドープされた $TiO_2 - SiO_2$ ストート粒子、2 粉末供給システム、3 反応容器、4、4' 発熱体、5 排ガス導管、6 粉体分離器、7 シャワーリング、8 ガス入口、9 矢印、10 粉末層、11 振動装置、12 閉鎖可能な取出しノズル、13 回転管、14 上部入口範囲、15 ガス出口、16 プロセス室、17 材料流出範囲、18 ガス入口、19 翼状混合部材、22 装入装置、32 材料取出し装置、A 中心軸線、B 長手軸線

40

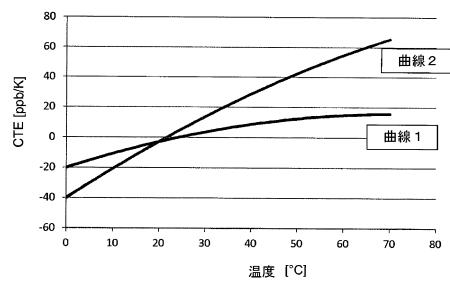
【図1 a】



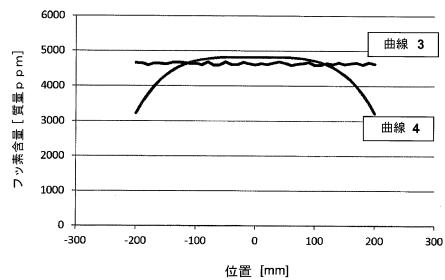
【図1 b】



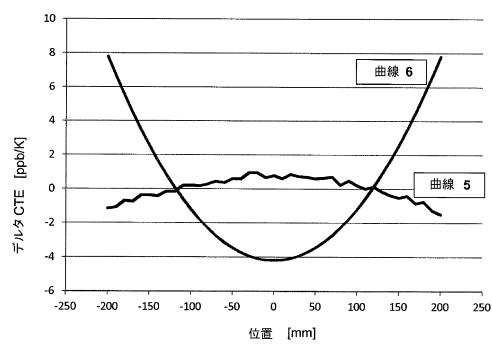
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一  
(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康  
(74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類  
(72)発明者 シュテファン オクス  
ドイツ連邦共和国 ゲルンハウゼン アム ハイリゲンシュトック 15  
(72)発明者 クラウス ベッカー  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クアフェアステンシュトラーセ 35

審査官 小川 武

(56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0179879(US, A1)  
特開2004-203736(JP, A)  
特開平03-103330(JP, A)  
米国特許出願公開第2006/0162382(US, A1)  
特表2008-505043(JP, A)  
国際公開第2010/131662(WO, A1)  
特開平08-290911(JP, A)  
米国特許第06039894(US, A)  
米国特許出願公開第2014/0155246(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 19/06  
C03B 20/00  
C03C 3/06