

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4487783号  
(P4487783)

(45) 発行日 平成22年6月23日 (2010. 6. 23)

(24) 登録日 平成22年4月9日 (2010. 4. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 3 1 A

C O 3 B 8/04 (2006. 01)

C O 3 B 8/04 L

C O 3 B 20/00 (2006. 01)

C O 3 B 8/04 P

C O 3 C 3/06 (2006. 01)

C O 3 B 20/00 E

C O 3 C 3/076 (2006. 01)

C O 3 B 20/00 F

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-16880 (P2005-16880)  
 (22) 出願日 平成17年1月25日 (2005. 1. 25)  
 (65) 公開番号 特開2006-210404 (P2006-210404A)  
 (43) 公開日 平成18年8月10日 (2006. 8. 10)  
 審査請求日 平成19年10月4日 (2007. 10. 4)

(73) 特許権者 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
 (72) 発明者 小池 章夫  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
 地 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 岩橋 康臣  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
 地 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 下平 憲昭  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
 地 旭硝子株式会社内  
 (72) 発明者 菊川 信也  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番  
 地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\text{TiO}_2$  を含有するシリカガラスの製造方法および  $\text{TiO}_2$  を含有するシリカガラスを用いた EUV リソグラフィ用光学部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{TiO}_2$  濃度が 3 ~ 12 質量%、水素分子含有量が  $5 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満であるシリカガラスの上に、多層膜がイオンビームスパッタにより成膜されていることを特徴とする EUV リソグラフィ用光学部材。

【請求項 2】

シリカガラスの仮想温度が 1200 以下である請求項 1 に記載の EUV リソグラフィ用光学部材。

【請求項 3】

シリカガラスの 0 ~ 100 での熱膨張係数  $\text{CTE}_{0 \sim 100}$  が  $0 \pm 150 \text{ ppb / } ^\circ\text{C}$  である請求項 1 または請求項 2 に記載の EUV リソグラフィ用光学部材。

【請求項 4】

シリカガラスの屈折率の変動幅 ( $\Delta n$ ) が、直交する二つの面内における 30 mm × 30 mm の範囲でそれぞれ  $2 \times 10^{-4}$  以下である請求項 1、2 または 3 に記載の EUV リソグラフィ用光学部材。

【請求項 5】

多層膜が成膜される面内のシリカガラスの  $\text{TiO}_2$  の組成差 ( $\Delta \text{TiO}_2$ ) が 0.5 質量% 以下である請求項 1、2、3 または 4 に記載の EUV リソグラフィ用光学部材。

【請求項 6】

EUV リソグラフィ用光学部材が投影系ミラーあるいは照明系ミラーである請求項 1 ~

20

5 に記載の E U V リソグラフィ用光学部材。

【請求項 7】

ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス微粒子を基材に堆積、成長して多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を形成する工程（多孔質ガラス体形成工程）と、

多孔質  $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を緻密化温度まで昇温して、 $TiO_2 - SiO_2$  緻密体を得る工程（緻密化工程）と、

$H_2$  濃度が 1000 ppm 以下の雰囲気中で  $TiO_2 - SiO_2$  緻密体をガラス化温度まで昇温して、 $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を得る工程（ガラス化工程）と、を含む  $TiO_2$  を含有するシリカガラスの製造方法。

10

【請求項 8】

ガラス化工程の後に

$TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を、軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形する工程（成形工程）を含む請求項 7 に記載の  $TiO_2$  を含有するシリカガラスの製造方法。

【請求項 9】

ガラス化工程、あるいは成形工程の後に

$TiO_2 - SiO_2$  ガラス体を 500 を超える温度にて一定時間保持した後に 500 まで 100 / hr 以下の平均降温速度で降温するアニール処理を行う工程、または、1200 以上の成形ガラス体を 500 まで 100 / hr 以下の平均降温速度で降温するアニール処理を行う工程（アニール工程）を含む請求項 7 に記載の  $TiO_2$  を含有するシリカガラスの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $TiO_2$  を含有するシリカガラス（以下、本明細書では、 $TiO_2 - SiO_2$  ガラスと記す）の製造方法および  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスを用いた E U V リソグラフィに使用される露光装置光学部材に関する。なお、本発明でいう E U V (Extreme Ultra Violet) 光とは、軟 X 線領域または真空紫外域の波長帯の光を指す。具体的には波長が 0.2 ~ 100 nm 程度の光のことである。

【背景技術】

30

【0002】

近年、光リソグラフィ技術においては、集積回路の高集積化および高機能化に伴い、集積回路の微細化が進んでいる。このため、露光装置には深い焦点深度で高解像度の回路パターンをウエハ面上に結像させることが求められている。それに伴い、露光光源の短波長化が進められている。露光光源は、従来の g 線（波長 436 nm）、i 線（波長 365 nm）や KrF エキシマレーザ（波長 248 nm）から進んで ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）が用いられようとしている。さらに回路パターンの線幅が 100 nm 以下となる次世代の集積回路に対応するため、ArF エキシマレーザの露光システムの液浸技術や、露光光源として  $F_2$  レーザ（波長 157 nm）を用いる技術が開発されている。しかし、これらも線幅が 70 nm 世代までしかカバーできないと見られている。

40

【0003】

このような流れにあって、E U V 光（極端紫外光）のうち、波長 13.5 nm の光を露光光源として用いたリソグラフィ技術が、線幅が 50 nm 以降の複数世代に渡って適用可能と見られ注目されている。E U V リソグラフィ（以下、「E U V L」と略する）の像形成原理は、投影光学系を用いてマスクパターンを転写する点では、従来のフォトリソグラフィと同じである。しかし、E U V 光のエネルギー領域では光を透過する材料が無い。このため、屈折光学系は用いることができず、光学系はすべて反射光学系となる。

【0004】

E U V L に用いられる露光装置光学部材は、  
(1) 基材

50

(2) 基材上に形成された反射多層膜

(3) 反射多層膜上に形成された吸収体層

から基本的に構成される。多層膜は、 $\text{Mo/Si}$  が交互に層を形成することが検討されている。また、吸収体層には、成膜材料として、 $\text{Ta}$  や  $\text{Cr}$  が検討されている。基材としては、 $\text{EUV}$  光照射の下においても歪みが生じないよう低熱膨張係数を有する材料が必要とされている。具体的には、低熱膨張係数を有するガラス等が検討されている。

【0005】

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは、石英ガラスよりも小さい熱膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion; CTE) を有する超低熱膨張材料として知られている。また、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは、ガラス中の  $\text{TiO}_2$  含有量によって熱膨張係数を制御できる。このため、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは熱膨張係数が 0 に近いゼロ膨張ガラスが得られる。したがって、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは  $\text{EUV}$  リソグラフィ用光学部材に用いる材料に採用される可能性がある。米国特許出願には、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  多孔質ガラス体を形成し、ガラス体にした後、マスク基板を得る方法が開示されている (例えば、特許文献 1 参照。 )。

10

【0006】

従来、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスの作製方法は、直接法と呼ばれる方法が用いられている。直接法は、先ず、シリカ前駆体とチタニア前駆体をそれぞれ蒸気形態に転化させてこれらを混合する。この蒸気形態となった混合物は、バーナーに導入され熱分解することで  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラス粒子となる。この  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラス粒子は耐火性容器中に堆積され、堆積と同時にそこで溶解されて  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスとなる。しかし、この方法で作製される  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは、熱膨張係数がほぼゼロとなる温度領域が室温付近のみに限られていた。

20

【0007】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2002/157421 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

$\text{EUV}$  用露光装置光学部材は、反射膜などの成膜の際には 100 程度の温度になる。また、露光時に、高エネルギー線が照射されるので、部材の温度が局所的には上昇するおそれがある。

30

【0009】

このため、 $\text{EUV}$  用露光装置光学部材は、熱膨張係数がほぼゼロとなる温度領域が広いことが好ましい。しかし、従来の  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスでは、熱膨張係数がほぼゼロとなる温度領域が狭い。このため、 $\text{EUV}$  用露光装置光学部材に用いるには不十分であった。

【0010】

一方、反射多層膜の反射特性は膜の密度と膜厚に依存する。したがって、リソグラフィーに用いられる光を効率よく反射させるために、膜の密度と膜厚は精密に制御する必要がある。しかし、従来の直接法による  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスは水素を含有する雰囲気下でガラス化されるため、ガラス中に水素分子を多く含む。このため、超高真空下でガラスに成膜する際に水素分子がチャンパー内に拡散し、水素分子が膜中に取り込まれる。また、水素分子を多く含む  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ガラスに多層膜を成膜して  $\text{EUV}$  リソグラフィ用光学部材を作製した場合、使用中に徐々に水素分子が膜内に拡散し、水素分子を含んだ膜が形成される。膜中に水素分子が取り込まれると密度が変化する。このため、多層膜の光学設計からズレを生じる可能性がある。また、水素分子は容易に拡散するため、水素分子濃度の経時変化により多層膜の光学特性が変化する可能性がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の態様 1 は、 $\text{TiO}_2$  濃度が 3 ~ 12 質量% であって、ガラス中の水素分子含有

50

量が  $5 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満であるシリカガラスの上に多層膜がイオンビームスパッタにより成膜されていることを特徴とするEUVリソグラフィ用光学部材を提供する。

【0012】

本発明の態様2は、態様1において、シリカガラスの仮想温度が1200以下であるEUVリソグラフィ用光学部材を提供する。

【0013】

態様3は、態様1または態様2において、シリカガラスの0~100での熱膨張係数  $\text{CTE}_{0 \sim 100}$  が  $0 \pm 150 \text{ ppb/}$  であるEUVリソグラフィ用光学部材を提供する。

【0014】

態様4は、態様1、態様2または態様3において、シリカガラスの屈折率の変動幅 ( $n$ ) が、直交する二つの面内における  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲でそれぞれ  $2 \times 10^{-4}$  以下である  $\text{TiO}_2$  を含有するEUVリソグラフィ用光学部材を提供する。

【0015】

態様5は、態様1、態様2、態様3または態様4において、多層膜が積層される面内のシリカガラスの  $\text{TiO}_2$  組成差 ( $\text{TiO}_2$ ) が0.5質量%以下であるEUVリソグラフィ用光学部材と提供する。

【0016】

態様6は、態様1から態様5において、EUVリソグラフィ用光学部材が投影系ミラーあるいは照明系ミラーであるEUVリソグラフィ用光学部材を提供する。

【0017】

態様7は、ガラス形成原料を火炎加水分解して得られる  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス微粒子を基材に堆積、成長して多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を形成する工程（多孔質ガラス体形成工程）と、

多孔質  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を緻密化温度まで昇温して、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  緻密体を得る工程（緻密化工程）と、

$\text{H}_2$  濃度が1000ppm以下の雰囲気ガス中で  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  緻密体をガラス化温度まで昇温して、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を得る工程（ガラス化工程）と、を含む  $\text{TiO}_2$  を含有するシリカガラスの製造方法を提供する。

【0018】

態様8は、態様7におけるガラス化工程の後に  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を軟化点以上の温度に加熱して所望の形状に成形し成形ガラス体を得る工程（成形工程）を含む  $\text{TiO}_2$  を含有するシリカガラスの製造方法を提供する。

【0019】

態様9は、態様7におけるガラス化工程の後、あるいは様態8における成形工程の後の  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラス体を500を超える温度にて一定時間保持した後に500まで100/h以下平均降温速度で降温するアニール処理を行う工程、または、1200以上の成形ガラス体を500まで100/h以下平均降温速度で降温するアニール処理を行う工程（アニール工程）を含む  $\text{TiO}_2$  を含有するシリカガラスの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、熱膨張係数がほぼゼロとなる温度領域が広く、かつ水素分子含有量の少ない低熱膨張ガラスを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラスは、含有する  $\text{TiO}_2$  濃度により、熱膨張係数が変化することが知られている。また、室温付近では、 $\text{TiO}_2$  を約7質量%含む  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  ガラスの熱膨張係数がほぼゼロとなる。

【0022】

本発明の  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラスとは  $\text{TiO}_2$  を 3 ~ 10 質量% 含有するシリカガラスであることが好ましい。 $\text{TiO}_2$  の含有量が 3 質量% 未満であるとゼロ膨張にならないおそれがあるからである。また、10 質量% を超えると熱膨張係数が負となる可能性があるからである。 $\text{TiO}_2$  濃度は、より好ましくは 5 ~ 9 質量% である。

#### 【0023】

本発明においてガラス中の水素分子含有量が  $5 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満である。ガラス中の水素分子含有量が  $5 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  以上では、多層膜を成膜して EUV リソグラフィ用光学部材を作製する場合、以下の現象が生じる可能性があるからである。

#### 【0024】

超高真空下での成膜中にガラス中の水素分子がチャンバー内に拡散し、水素分子が膜中に取り込まれる現象、あるいは、使用中に徐々に水素分子が膜内に拡散し、水素分子を含んだ膜が形成される現象である。

#### 【0025】

上記現象が生じた結果、膜の密度が変化し、多層膜の光学設計からズレを生じる可能性がある。あるいは、水素分子濃度の経時変化により多層膜の光学特性が変化する可能性がある。

#### 【0026】

ガラス中の水素分子含有量は、好ましくは  $1 \times 10^{17}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満、特に好ましくは  $5 \times 10^{16}$  分子 /  $\text{cm}^3$  未満である。

#### 【0027】

ガラス中の水素分子含有量は以下のように測定する。ラマン分光測定を行い、レーザラマンスペクトルの  $4135 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピーク強度  $I_{4135}$  と、ケイ素と酸素との間の基本振動である  $800 \text{ cm}^{-1}$  の散乱ピーク強度  $I_{800}$  を求める。両者の強度比 ( $= I_{4135} / I_{800}$ ) より、水素分子濃度 (分子 /  $\text{cm}^3$ ) を求める (V. S. Khotimchenko et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, 987 ~ 997, 1986)。なお本法による検出限界は  $5 \times 10^{16}$  分子 /  $\text{cm}^3$  である。

#### 【0028】

本発明において、OH 基濃度は 600 wt ppm 以下であることが好ましい。これまでシリカガラスにおける水の拡散と水素の拡散について、これまで多くの研究がなされている (V. Lou et al., J. Non-Cryst. Solids, Vol. 315, 13 ~ 19, 2003)。これによると、シリカガラス中の水素では次の平衡反応が適応できる。

#### 【0029】



シリカガラス中の水素は  $\text{Si-O-Si}$  にトラップされ拡散しにくくなるが、OH 濃度が高い場合は平衡反応のため、水素のトラップ効果が抑制され、水素は拡散しやすくなり、放出されやすくなると思われる。また、上記平衡反応により高濃度の OH は水素源になり得るため、好ましくない。発明者等は OH 濃度の高いガラスにおける脱水素挙動について調査した結果、真空過熱により水素が容易に放出されることを確認した。より好ましくは 400 wt ppm 以下、更に好ましくは 200 wt ppm 以下、特に好ましくは 100 wt ppm 以下である。

#### 【0030】

OH 基濃度は以下のように測定する。赤外分光光度計による測定を行い、 $2.7 \mu\text{m}$  波長での吸収ピークから OH 基濃度を求める (J. P. Williams et al., Ceramic Bulletin, 55 (5), 524, 1976)。本法による検出限界は 0.1 wt ppm である。

#### 【0031】

本発明において 0 ~ 100 での熱膨張係数 (以下、 $\text{CTE}_{0-100}$  という) は、0

10

20

30

40

50

$\pm 150 \text{ ppb/}$  である。EUVL用露光装置光学部材などは、極めて小さい熱膨張係数が要求される。熱膨張係数の絶対値が $150 \text{ ppb/}$ 以上となると、これらの部材の熱膨張が無視できなくなる。好ましくは $0 \pm 100 \text{ ppb/}$ である。また同様に、 $-50 \sim 150$ での熱膨張係数（以下、 $\text{CTE}_{-50 \sim 150}$ という）は $0 \pm 200 \text{ ppb/}$ であることが好ましく、 $0 \pm 150 \text{ ppb/}$ であることがより好ましい。

【0032】

また、EUVL用露光装置光学部材においては、 $22.0$ におけるガラスの平均熱膨張係数（以下、 $\text{CTE}_{22}$ という）が $0 \pm 30 \text{ ppb/}$ であることが好ましい。 $0 \pm 20 \text{ ppb/}$ であることがより好ましく、 $0 \pm 10 \text{ ppb/}$ であることがさらに好ましく、 $0 \pm 5 \text{ ppb/}$ であることが特に好ましい。

10

【0033】

熱膨張係数は、例えばレーザー干渉式熱膨張計（ULVAC理工社製レーザー膨張計LIX-1）を用いて $-150 \sim 200$ の範囲で測定することができる。熱膨張係数の測定精度を上げるには、複数回測定し、熱膨張係数を平均化する方法が有効である。熱膨張係数が $0 \pm 5 \text{ ppb/}$ となる温度幅は、測定によって得られた熱膨張係数の曲線から熱膨張係数が $-5 \sim 5 \text{ ppb/}$ となる温度の範囲を求め、導出することができる。

【0034】

本発明において仮想温度は $1200$ 以下である。発明者等は、仮想温度とゼロ膨張の温度範囲の広さに関連があることを見出した。その結果に基づくと、仮想温度が $1200$ を超えるとゼロ膨張の温度範囲が狭く、EUVL用露光装置光学部材に用いる材料には不充分になるおそれがある。 $1100$ 以下であることが好ましく、 $1000$ 以下であることがより好ましく、 $900$ 以下であることが特に好ましい。

20

【0035】

本発明における仮想温度を得るには、例えば、 $600 \sim 1200$ の温度にて5時間以上保持した後、 $100 / \text{hr}$ 以下の平均降温速度で $500$ 以下まで降温する方法が効果的である。

【0036】

仮想温度は以下のように測定する。鏡面研磨された $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスについて、吸収スペクトルを赤外分光計（Nikoliet社製Magna760）を用いて取得する。この際、データ間隔は約 $0.5 \text{ cm}^{-1}$ にする。吸収スペクトルは、64回スキャンさせた平均値を用いる。このようにして得られた赤外吸収スペクトルにおいて、約 $2260 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるピークが $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスの $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ 結合による伸縮振動の倍音に起因する。このピーク位置を用いて、仮想温度が既知で同組成のガラスにより検量線を作成し、仮想温度を求める。あるいは、表面の反射スペクトルを同様の赤外分光計を用いて、同様に測定する。このようにして得られた赤外反射スペクトルにおいて、約 $1120 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるピークが $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスの $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ 結合による伸縮振動に起因する。このピーク位置を用いて、仮想温度が既知で同組成のガラスにより検量線を作成し、仮想温度を求める。

30

【0037】

本発明の $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスはF（フッ素）を含有することができる。F濃度がガラスの構造緩和に影響を及ぼすことは以前から知られている（Journal of Applied Physics 91（8）、4886（2002））。これによればFにより構造緩和時間が促進され、仮想温度が低いガラス構造が実現しやすくなる（第1の効果）。よって $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスに多量のFを含有させることは、仮想温度を低くして、ゼロ膨張の温度範囲を広げる効果がある。

40

【0038】

しかしながら、Fを含有させることは、仮想温度を下げる以上にゼロ膨張の温度範囲を広げる効果（第2の効果）があると考えられる。

【0039】

また、F以外のハロゲンを含有させることも、Fと同様に $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ガラスに

50

ついて、 $-50 \sim 150$  の温度域における熱膨張係数の温度変化を小さくし、ゼロ膨張を示す温度範囲を広げる効果があると考えられる。

【0040】

本発明において、 $Ti^{3+}$  濃度は  $100 \text{ wt ppm}$  以下である。発明者等は、 $Ti^{3+}$  濃度と着色、特に  $400 \sim 700 \text{ nm}$  の透過率に関連があることを見出した。その結果に基づくと、 $Ti^{3+}$  濃度が  $100 \text{ wt ppm}$  を超えると茶色の着色が起こる。その結果、 $400 \sim 700 \text{ nm}$  の透過率が低下し、均質性や表面平滑性を管理するための検査がしにくくなるなど、検査や評価において不具合が生じる可能性がある。 $70 \text{ wt ppm}$  以下であることが好ましく、 $50 \text{ wt ppm}$  以下であることがより好ましく、 $20 \text{ wt ppm}$  以下であることが特に好ましい。

10

【0041】

$Ti^{3+}$  濃度は電子スピン共鳴 (ESR: Electron Spin Resonance) 測定により求める。測定は次の条件で行う。

【0042】

周波数 :  $9.44 \text{ GHz}$  付近 (X-band)  
 出力 :  $4 \text{ mW}$   
 変調磁場 :  $100 \text{ KHz}$ 、 $0.2 \text{ mT}$   
 測定温度 : 室温  
 ESR 種積分範囲 :  $332 \sim 368 \text{ mT}$   
 感度校正 : 一定量の  $Mn^{2+} / MgO$  のピーク高さにて実施。

20

【0043】

本発明において直交する二つの面内における  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲の屈折率変動幅 ( $n$ ) は  $2 \times 10^{-4}$  以下である。 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  といった微小領域における屈折率変動は脈理と呼ばれ、 $TiO_2 / SiO_2$  組成比のムラに起因する。 $TiO_2 / SiO_2$  組成比を均一にすることは、ガラス表面を研磨により超高平滑にするという点で極めて重要である。 $n$  が  $2 \times 10^{-4}$  を超えると研磨後の表面が平滑になりにくい。好ましくは  $1.5 \times 10^{-4}$  以下、より好ましくは  $1.0 \times 10^{-4}$  以下、特に好ましくは  $0.5 \times 10^{-4}$  以下である。

【0044】

$30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲の屈折率変動幅 ( $n$ ) は以下のように測定する。 $TiO_2 - SiO_2$  ガラス体から、例えば  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  程度の立方体を切り出す。ついで、立方体の各面より厚さ  $1 \text{ mm}$  でスライスし、 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  の板状  $TiO_2 - SiO_2$  ガラスブロックを得る。フィゾー干渉計にて、本ガラスブロックの  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の面にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあてる。例えば、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  といった脈理が十分観察可能な倍率に拡大して、面内の屈折率分布を調べ、屈折率の変動幅  $n$  を測定する。

30

【0045】

$30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲を直接測定した場合、干渉計の CCD における 1 画素の大きさが脈理の幅に比べて十分小さい可能性があり、脈理を検出できない可能性がある。従って、 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲全域を例えば  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  程度の複数の微小領域に分割し、各微小領域での屈折率の変動幅  $n_1$  を測定し、その最大値を  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  の範囲での屈折率の変動幅  $n$  とする。

40

【0046】

例えば  $512 \times 480$  の有効画素数を持つ CCD を用いた場合、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  の視野では 1 画素が約  $4 \mu\text{m}$  角に相当することになる。従って、 $10 \mu\text{m}$  以上のピッチの脈理は十分検出されるが、それ以下の脈理に対しては検出できないおそれがある。従って、 $10 \mu\text{m}$  以下の脈理を測定する場合には、少なくとも 1 画素が  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  角程度以下になるようにするのが望ましい。本明細書の実施例では、 $900 \times 900$  の有効画素数を持つ CCD を用いて  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  の領域を測定し、1 画素が  $2 \mu\text{m}$  角程度に相当するようにして屈折率の変動幅  $n_1$  を測定した。

50

## 【0047】

本発明の $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスを用いることにより、熱膨張係数が小さく、かつ $2 \times 10^{-4}$ を超える屈折率変動幅 $n$ を生じさせる脈理が存在しないEUVリソグラフィ用光学部材を容易に得ることができる。

## 【0048】

また、本発明ではガラス中の水素分子含有量が少ない。このため、多層膜を積層して作製されるEUVリソグラフィ用光学部材において、膜中に $\text{H}_2$ 分子が取り込まれて多層膜の光学特性が変化したり、膜中の水素分子濃度の経時変化により多層膜の光学特性が変化したりしないEUVリソグラフィ用光学部材を本発明では容易に得ることができる。

## 【0049】

多層膜の成膜方法としては、マグネトロンスパッタやイオンビームスパッタなどがある。マグネトロンスパッタではプロセス圧が $10^{-1} \sim 10^0$  Paであるのに対し、イオンビームスパッタでは $10^{-3} \sim 10^{-1}$  Paと低い。このため、イオンビームスパッタではガラスから $\text{H}_2$ が放出されやすく、また仮にガラスから同量の $\text{H}_2$ が放出された場合でも相対的に $\text{H}_2$ ガス濃度が高くなり易い。したがって、特にイオンビームスパッタにおいては、ガラス中の水素分子含有量が少ない方が好ましい。

## 【0050】

本発明の $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスを多層膜を積層して作製されるEUVリソグラフィ用光学部材として使用するとき、露光に用いられるEUV光が照射される面、すなわち多層膜が積層される面内の組成差( $\text{TiO}_2$ )は0.5質量%以下であることが好ましい。

## 【0051】

本明細書では、「 $\text{TiO}_2$ の組成差( $\text{TiO}_2$ )」を一つの面における $\text{TiO}_2$ 濃度の最大値と最小値の差と定義する。

## 【0052】

露光領域など、広範囲における $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ 組成比を均一にすることは、部材内の熱膨張係数のばらつきを小さくするという点で極めて重要である。また、研磨特性を均一にするという点でも極めて重要である。 $\text{TiO}_2$ が0.5質量%を超えると、部材内の熱膨張係数に分布が生じたり、平坦度が達成されにくくなるおそれがある。好ましくは0.3質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下である。

## 【0053】

$\text{TiO}_2$ の組成差( $\text{TiO}_2$ )は0.5質量%以下にする $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスの製造方法の一例は以下の通りである。スート法により、ガラス形成原料となるSi前駆体とTi前駆体を火炎加水分解もしくは熱分解させて得られる $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子(スート)を、基材に堆積、成長させて、多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を得る。得られた多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体をガラス化温度まで加熱して $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を得る。前記基材としては石英ガラス製の種棒などが用いられる。

## 【0054】

上記製造方法は、直交する二つの面内における $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の範囲の屈折率変動幅( $n$ )を $2 \times 10^{-4}$ 以下とする際にも有用である。発明者は、多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を得る段階における種棒の回転数と、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体の脈理の関係について詳細な検討を行った。その結果、種棒の回転数が大きくなるほど、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体における微小領域における屈折率変動が小さくなり、脈理ピッチが縮小されることを見出した。

## 【0055】

具体的には、直交する二つの面内における $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の範囲の屈折率変動幅( $n$ )を $2 \times 10^{-4}$ 以下とするには、多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を形成する際の種棒の回転数を25回転/分以上で行うことが好ましい。また、50回転/分以上で行うことがより好ましく、100回転/分以上で行うことが特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0056】

したがって、多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を形成する際の種棒の回転数を25回転/分以上で行うと、 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体の直交する二つの面内における $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の範囲の屈折率変動幅( $n$ )は $2 \times 10^{-4}$ 以下、組成差( $\text{TiO}_2$ )は0.5質量%以下となる。

## 【0057】

さらに、本発明の $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラスを用いることにより、体積が大きいため、ガラス中の水素分子含有量の影響が出やすいEUVリソグラフィ用光学部材、例えば、投影系ミラー、あるいは照明系ミラーを容易に得ることができる。

## 【0058】

本発明のガラスを製造するためには、以下の製法が採用できる。

## 【0059】

## (a) 多孔質ガラス体形成工程

ガラス形成原料であるSi前駆体およびTi前駆体を火炎加水分解させて得られる $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス微粒子を基材に堆積、成長させて多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を形成させる。ガラス形成原料としては、ガス化可能な原料であれば特に限定されない。Si前駆体としては、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{Cl}$ などの塩化物、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ などのフッ化物、 $\text{SiBr}_4$ 、 $\text{SiHBr}_3$ などの臭化物、 $\text{SiI}_4$ などのヨウ化物といったハロゲン化ケイ素化合物、また $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ (ここにRは炭素数1~4のアルキル基、nは0~3の整数)で示されるアルコキシシランが挙げられる。また、Ti前駆体としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ などのハロゲン化チタン化合物、また $\text{R}_n\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}$ (ここにRは炭素数1~4のアルキル基、nは0~3の整数)で示されるアルコキシチタンが挙げられる。また、Si前駆体およびTi前駆体として、シリコンチタンダブルアルコキシドなどのSiとTiの化合物を使用することもできる。

## 【0060】

前記基材としては石英ガラス製の種棒(例えば特公昭63-24973号公報記載の種棒)を使用できる。また棒状に限らず板状の基材を使用してもよい。

## 【0061】

## (b) 緻密化工程

多孔質ガラス体形成工程で得られた多孔質 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を緻密化温度まで昇温して、実質的に泡や気泡を含有しない $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 緻密体を得る。本明細書では、緻密化温度とは、光学顕微鏡で空隙が確認できなくなるまで多孔質ガラス体を緻密化できる温度をいう。緻密化温度は、1100~1750であることが好ましく、より好ましくは1200~1550である。

## 【0062】

雰囲気としては、常圧の場合、ヘリウムなどの不活性ガス100%の雰囲気、またはヘリウムなどの不活性ガスを主成分とする雰囲気であることが好ましい。減圧の場合は、特に限定されない。

## 【0063】

## (c) ガラス化工程

緻密化工程で得られた $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 緻密体をガラス化温度まで昇温して、実質的に内部に結晶成分を含有しない $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ガラス体を得る。ガラス化温度は、1400~1800であることが好ましく、より好ましくは1500~1750である。

## 【0064】

雰囲気としては緻密化工程と同じ雰囲気、すなわち、常圧の場合、ヘリウムなどの不活性ガス100%の雰囲気、またはヘリウムなどの不活性ガスを主成分とする雰囲気等、 $\text{H}_2$ の濃度が1000ppm以下である雰囲気が好ましい。ガラス化工程の雰囲気によりガラス中の $\text{H}_2$ 濃度を調整する事が可能である。また、減圧の場合は、緻密化工程とガラス

10

20

30

40

50

化工程を同時に行うことができる。

【0065】

本発明のガラスを成形するためには、さらに以下の製法が採用できる。

【0066】

(d) 成形工程

ガラス化工程で得られた  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス体を成形温度まで昇温して、所望の形状に成形された成形ガラス体を得る。成形温度は、1500～1800 であることが好ましい。1500 以下では、ガラスの粘度が高いため、実質的に自重変形が行われな  
10

【0067】

また、緻密化工程で得られた  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  緻密体は、ガラス化工程を行わずに成形工程を行うことで、ガラス化工程を省略できる。すなわち、成形工程でガラス化と成形を同時に行うことができる。

【0068】

本発明のガラスの徐冷、仮想温度を制御するためには、以下の製法が採用できる。

【0069】

(e) アニール工程

ガラス化工程で得られた  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス体、あるいは成形工程で得られた成形ガラス体を、600～1200 の温度にて5時間以上保持する。その後、100 / hr 以下の平均降温速度で500 以下の温度まで降温するアニール処理を行い、ガラスの仮想温度を制御する。あるいは、ガラス化工程や成形工程における1200 以上の温度からの降温過程において、得られる  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス体や成形ガラス体を1200 から500 まで100 / hr 以下の平均降温速度で降温するアニール処理を行い、ガラスの仮想温度を制御する。これらの場合における平均降温速度は50 / hr 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは10 / hr 以下である。また、500 以下の温度まで降温した後は放冷できる。なお、雰囲気は特に限定されない。  
20

【0070】

本発明のガラスを製造するためには、上記の製造方法の他、従来の直接法で製造されたガラスを真空中、減圧雰囲気または常圧の場合  $\text{H}_2$  の濃度が1000 ppm以下である雰囲気  
30

【0071】

また、脱水素を行う雰囲気は、 $\text{H}_2$  を含有しないものであってもよい。

【実施例】

【0072】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、例1、例2、例4および例5は実施例で、例3は比較例である。

【0073】

[例1]

$\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラスのガラス形成原料である  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{SiCl}_4$  を、それぞれガス化させた後に混合させ、酸水素火炎中で加熱加水分解（火炎加水分解）させることで得られる  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて、直径約80 mm、長さ約100 mmの多孔質  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス体を形成した（多孔質ガラス体形成工程）。

【0074】

得られた多孔質  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  ガラス体はそのままではハンドリングしにくいので、基材に堆積させたままの状態、大気中1200 にて4時間保持した後、基材から外した。  
50

## 【0075】

その後、1450 で4時間減圧下にて保持して、 $TiO_2 - SiO_2$ 緻密体を得た（緻密化工程）。

## 【0076】

得られた $TiO_2 - SiO_2$ 緻密体を、大気中1650 にて4時間保持をして、 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を得た（ガラス化工程）。

## 【0077】

## [例2]

$TiO_2 - SiO_2$ ガラスのガラス形成原料である $TiCl_4$ と $SiCl_4$ を、それぞれガス化させた後に混合させ、酸水素火炎中で加熱加水分解（火炎加水分解）させることで得られる $TiO_2 - SiO_2$ ガラス微粒子を基材に堆積・成長させて、直径約250mm、長さ約1000mmの多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を形成した（多孔質ガラス体形成工程）。

10

## 【0078】

得られた多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体はそのままではハンドリングしにくいので、基材に堆積させたままの状態、大気中1250 にて4時間保持した後、基材から外した。

## 【0079】

その後、1450 で4時間減圧下にて保持して、 $TiO_2 - SiO_2$ 緻密体を得た（緻密化工程）。

20

## 【0080】

得られた $TiO_2 - SiO_2$ 緻密体を、カーボン型に入れてアルゴン雰囲気下1700 にて10時間保持をして、実質的に内部に結晶成分を含有しない成形ガラス体を得た（成形工程）。

## 【0081】

得られた成形ガラス体は、上記成形工程における降温過程において、1200 から500 まで100 /hrで降温し、その後室温まで放冷した。（アニール工程）。

## 【0082】

## [例3]

直接法で作られたゼロ膨張 $TiO_2 - SiO_2$ ガラスとして知られるCorning社ULE #7972である。

30

## 【0083】

## [例4]

直接法で作られたゼロ膨張 $TiO_2 - SiO_2$ ガラスとして知られるCorning社ULE #7972を大気中900 にて100時間保護した後、さらに真空中900 にて4時間保持し、急冷して仮想温度を制御した（成形工程）。

## 【0084】

## [例5]

直接法で作られたゼロ膨張 $TiO_2 - SiO_2$ ガラスとして知られるCorning社ULE #7972を真空中1200 にて4時間保持し、急冷して仮想温度を制御した（成形工程）。

40

## 【0085】

上記例1～5で作成したガラスの各物性の測定結果を表1および表2に示す。なお、評価方法については、それぞれ前述の測定方法に従って行った。

## 【0086】

【表 1】

|     | 水素分子含有量<br>[分子/cm <sup>3</sup> ] | 仮想温度<br>[°C] | OH基濃度<br>[wtppm] | Ti <sup>3+</sup> 濃度<br>[wtppm] | 屈折率の<br>変動幅 Δn<br>[ppm] |
|-----|----------------------------------|--------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 例 1 | ND (< 5 × 10 <sup>16</sup> )     | 1160         | 40               | 2                              | 50                      |
| 例 2 | ND (< 5 × 10 <sup>16</sup> )     | 1020         | 40               | 7                              | 300                     |
| 例 3 | 2 × 10 <sup>18</sup>             | 900          | 900              | 1                              | 350                     |
| 例 4 | ND (< 5 × 10 <sup>16</sup> )     | 900          | 880              | 1                              | 400                     |
| 例 5 | ND (< 5 × 10 <sup>16</sup> )     | —            | —                | 1                              | 400                     |

10

【0087】

【表 2】

|     | 面内の組成差<br>ΔTiO <sub>2</sub><br>[wtppm] | 0~100°Cにおける<br>熱膨張係数 CTE <sub>0~100</sub><br>[ppb/°C] | -50~150°Cにおける<br>熱膨張係数 CTE <sub>-50~150</sub><br>[ppb/°C] |
|-----|--|---|---|
|     |  | 最小値~最大値   | 最小値 ~ 最大値   |
| 例 1 | 0.1                                    | -60 ~ 140   | -250 ~ 175  |
| 例 2 | 0.3                                    | -80 ~ 130   | -270 ~ 165  |
| 例 3 | —                                      | 15 ~ 110  | -110 ~ 115  |
| 例 4 | —                                      | 30 ~ 145  | -105 ~ 145  |
| 例 5 | —                                      | —   | —   |

20

【0088】

例 1 は本発明のガラスであり、水素分子含有量が検出限界以下、即ち  $5 \times 10^{16}$  以下となった。また、仮想温度が 1200 以下と低く、熱膨張係数は 0 ~ 100 の温度域において  $0 \pm 150$  ppb/°C の範囲内となった。さらに、屈折率の変動幅 Δn が 50 ppm、面内の組成差 ΔTiO<sub>2</sub> が 0.1 質量%であり、EUVリソグラフィ用光学部材に用いられるガラスとしては非常に優れた特性を有していた。

30

【0089】

例 2 は本発明のガラスであり、水素分子含有量が検出限界以下、即ち  $5 \times 10^{16}$  以下となった。また、仮想温度が 1100 以下と低く、熱膨張係数は 0 ~ 100 の温度域において  $0 \pm 150$  ppb/°C の範囲内となった。

【0090】

例 3 は比較例であるが、水素分子含有量が高く、 $5 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> 以上となった。

40

【0091】

一方、例 4 および例 5 は、例 3 と同じガラスを真空中で熱処理することで、水素分子含有量を  $5 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下とすることができた。

## フロントページの続き

|                |             |                  |                |              |              |
|----------------|-------------|------------------|----------------|--------------|--------------|
| (51)Int.Cl.    |             |                  | F I            |              |              |
| <b>G 0 2 B</b> | <b>5/08</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 3 C</b> | <b>3/06</b>  |              |
| <b>G 0 3 F</b> | <b>7/20</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 3 C</b> | <b>3/076</b> |              |
| <b>G 2 1 K</b> | <b>1/06</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>G 0 2 B</b> | <b>5/08</b>  | <b>A</b>     |
|                |             |                  | <b>G 0 3 F</b> | <b>7/20</b>  | <b>5 0 3</b> |
|                |             |                  | <b>G 2 1 K</b> | <b>1/06</b>  | <b>C</b>     |
|                |             |                  | <b>G 2 1 K</b> | <b>1/06</b>  | <b>D</b>     |

(72)発明者 杉本 直樹  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

審査官 佐野 浩樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 3 1 5 3 5 1 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 9 8 3 8 ( W O , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 5 7 4 2 1 ( U S , A 1 )  
 特開昭 6 3 - 3 0 7 1 4 0 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 9 2 0 8 2 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 2 - 1 2 1 0 3 8 ( J P , A )  
 特開平 0 6 - 0 1 6 4 4 9 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 1 8 6 2 3 4 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 0 5 8 6 6 8 ( J P , A )  
 特公平 0 7 - 0 4 2 1 3 3 ( J P , B 2 )  
 特開 2 0 0 1 - 0 1 9 4 5 0 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 0 2 4 1 ( W O , A 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 B 1 / 0 0 - 5 / 4 4、 8 / 0 0 - 8 / 0 4、  
 1 9 / 1 2 - 2 0 / 0 0、  
 C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0、  
 G 0 2 B 5 / 0 0 - 5 / 1 3 6、  
 G 0 3 F 7 / 2 0 - 7 / 2 4、 9 / 0 0 - 9 / 0 2、  
 G 2 1 K 1 / 0 0 - 3 / 0 0、 5 / 0 0 - 7 / 0 0、  
 H 0 1 L 2 1 / 0 2 7、 2 1 / 3 0、 2 1 / 4 6