

(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 1
H 0 1 L 21/027	(2006.01)
C 0 3 B 8/04	(2006.01)
C 0 3 B 20/00	(2006.01)
C 0 3 C 3/06	(2006.01)
C 0 3 C 3/076	(2006.01)
	HO 1 L 21/30
	C 0 3 B 8/04
	C 0 3 B 20/00
	C 0 3 B 20/00
	C 0 3 B 20/00

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】 TiO₂を含有するシリカガラスの製造方法およびTiO₂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】

TiO₂濃度が3～12質量%、水素分子含有量が5×10⁻⁷分子/cm³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CTE_{0～100}が0±150ppb/10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(n)が、直交する二つの面内における30mm×30mmの範囲でそれぞれ2×10⁻⁴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TiO₂の組成差(TiO₂)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EUV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TiO₂-SiO₂ガラス微粒子を基材に堆積、成長して多孔質TiO₂-SiO₂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TiO₂-SiO₂ガラス体を緻密化温度まで昇温して、TiO₂-SiO₂緻密体を得る工程(緻密化工程)と、

H₂濃度が1000ppm以下の雰囲気中でTiO₂-SiO₂緻密体をガラス化温度まで昇温して、TiO₂-SiO₂ガラス体を得る工程(ガラス化工程)と、
を含むTiO₂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

TiO₂-SiO₂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TiO₂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

TiO₂-SiO₂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)を含む請求項7に記載のTiO₂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、TiO₂を含有するシリカガラス(以下、本明細書では、TiO₂-SiO₂ガラスと記す)の製造方法およびTiO₂-SiO₂ガラスを用いたEUV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EUV(Extreme Ultraviolet 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0.2~100nm程度の光のことである。 30

【背景技術】

【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436nm)、i線(波長365nm)やKrFエキシマレーザ(波長248nm)から進んでArFエキシマレーザ(波長193nm)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100nm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F₂レーザ(波長157nm)を用いる技術が開発されている。しかし、これらも線幅が70nm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、EUV光(極端紫外光)のうち、波長13.5nm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50nm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。EUVリソグラフィ(以下、「EUVL」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ーと同じである。しかし、EUV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】

EUVLに用いられる露光装置光学部材は、

(1)基材

10

30

40

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、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、TaやCrが検討されている。基材としては、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】

TiO₂ - SiO₂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、TiO₂ - SiO₂ガラスは、ガラス中のTiO₂含有量によって熱膨張係数を制御できる。このため、TiO₂ - SiO₂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、TiO₂ - SiO₂ガラスは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、TiO₂ - SiO₂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。)。

【0006】

従来、TiO₂ - SiO₂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TiO₂ - SiO₂ガラス粒子となる。このTiO₂ - SiO₂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融されてTiO₂ - SiO₂ガラスとなる。しかし、この方法で作製されるTiO₂ - SiO₂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。

【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】

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。

【0009】

このため、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TiO₂ - SiO₂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、EUV用露光装置光学部材に用いるには不充分であった。

【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TiO₂ - SiO₂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、超高真空中でガラスに成膜する際に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。また、水素分子を多く含むTiO₂ - SiO₂ガラスに多層膜を成膜して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。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の態様1は、TiO₂濃度が3~12質量%であって、ガラス中の水素分子含有

10

20

30

40

50

量が 5×10^{-7} 分子 / 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 CTE_{0 ~ 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 2×10^{-4} 以下である TiO₂ 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 TiO₂ 組成差 (TiO₂) 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 TiO₂ - SiO₂ ガラス微粒子を基材に堆積、成長して多孔質 TiO₂ - SiO₂ 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 TiO₂ - SiO₂ ガラス体を緻密化温度まで昇温して、TiO₂ - SiO₂ 織密体を得る工程 (緻密化工程) と、

H₂ 濃度が 1000 ppm 以下の雰囲気ガス中で TiO₂ - SiO₂ 織密体をガラス化温度まで昇温して、TiO₂ - SiO₂ ガラス体を得る工程 (ガラス化工程) と、を含む TiO₂ 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 TiO₂ - SiO₂ 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 TiO₂ 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、あるいは態様 8 における成形工程の後の TiO₂ - SiO₂ 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 TiO₂ 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】

TiO₂ - SiO₂ ガラスは、含有する TiO₂ 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、TiO₂ を約 7 質量% 含む TiO₂ - SiO₂ ガラスの熱膨張係数がほぼゼロとなる。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明の $TiO_2 - SiO_2$ ガラスとは 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。 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。 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 5×10^{17} 分子 / cm^3 未満である。ガラス中の水素分子含有量が 5×10^{17} 分子 / cm^3 以上では、多層膜を成膜して E UV 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】

超高真空中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 1×10^{17} 分子 / cm^3 未満、特に好ましくは 5×10^{16} 分子 / 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、レーザーラマンスペクトルの 4135 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 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 / 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 5×10^{16} 分子 / 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 $Si-O-Si$ 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、 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 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 までの熱膨張係数 (以下、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 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、 $-50 \sim 150$ の熱膨張係数（以下、CTE_{-50 ~ 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、CTE₂₂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IX-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TiO₂-SiO₂ガラスについて、吸収スペクトルを赤外分光計（Nikolte社製Magna 760）を用いて取得する。この際、データ間隔は約 0.5 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 cm^{-1} 付近に観察されるピークがTiO₂-SiO₂ガラスのSi-O-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 cm^{-1} 付近に観察されるピークがTiO₂-SiO₂ガラスのSi-O-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TiO₂-SiO₂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TiO₂-SiO₂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TiO₂-SiO₂ガラスに

50

ついて、-50～150 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100wtppm以下である。発明者等は、 Ti^{3+} 濃度と着色、特に400～700nm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100wtppmを超えると茶色の着色が起こる。その結果、400～700nm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。70wtppm以下であることが好ましく、50wtppm以下であることがより好ましく、20wtppm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 : 9.44GHz付近(X-band)

出力 : 4mW

変調磁場 : 100KHz、0.2mT

測定温度 : 室温

ESR種積分範囲 : 332～368mT

感度校正 : 一定量のMn²⁺/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30mm×30mmの範囲の屈折率変動幅(n)は 2×10^{-4} 以下である。30mm×30mm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 2×10^{-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 1.5×10^{-4} 以下、より好ましくは 1.0×10^{-4} 以下、特に好ましくは 0.5×10^{-4} 以下である。

【0044】

30mm×30mm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40mm×40mm×40mm程度の立方体を切り出す。ついで、立方体の各面より厚さ1mmでスライスし、30mm×30mm×1mm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30mm×30mmの面にヘリウムネオンレーザ光を垂直にあてる。例えば、2mm×2mm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】

30mm×30mm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くない可能性があり、脈理を検出できない可能性がある。従って、30mm×30mmの範囲全域を例えば2mm×2mm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30mm×30mmの範囲での屈折率の変動幅 n とする。

40

【0046】

例えば 512×480 の有効画素数を持つCCDを用いた場合、2mm×2mmの視野では1画素が約 $4\mu m$ 角に相当することになる。従って、 $10\mu m$ 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、 $10\mu m$ 以下の脈理を測定する場合には、少なくとも1画素が $1 \sim 2\mu m$ 角程度以下になるようになるのが望ましい。本明細書の実施例では、 900×900 の有効画素数を持つCCDを用いて2mm×2mmの領域を測定し、1画素が $2\mu m$ 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 $TiO_2 - SiO_2$ ガラスを用いることにより、熱膨張係数が小さく、かつ 2×10^{-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 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、マグネットロンスパッタやイオンビームスパッタなどがある。マグネッ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 H_2 が放出されやすく、また仮にガラスから同量の H_2 が放出された場合でも相対的に 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 $TiO_2 - SiO_2$ 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に、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 (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、「 TiO_2 の組成差 (TiO_2)」を一つの面における 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 TiO_2 / SiO_2 組成比を均一にすることは、部材内で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。 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】

TiO_2 の組成差 (TiO_2) は 0.5 質量% 以下にする $TiO_2 - SiO_2$ ガラスの製造方法の一例は以下の通りである。ストート法により、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 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス微粒子 (ストート) を、基材に堆積、成長させて、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を得る。得られた多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体をガラス化温度まで加熱して $TiO_2 - SiO_2$ 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 2×10^{-4} 以下とする際にも有用である。発明者は、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を得る段階においての種棒の回転数と、 $TiO_2 - SiO_2$ 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、 $TiO_2 - SiO_2$ 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 2×10^{-4} 以下とするには、多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ 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 $TiO_2 - SiO_2$ 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、 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体の直交する二つの面内における30mm × 30mmの範囲の屈折率変動幅(n)は 2×10^{-4} 以下、組成差(TiO_2)は0.5質量%以下となる。

【0057】

さらに、本発明の $TiO_2 - SiO_2$ 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。

10

【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 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス微粒子を基材に堆積、成長させて多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ 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、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl などの塩化物、 SiF_4 、 $SiHF_3$ 、 SiH_2F_2 などのフッ化物、 $SiBr_4$ 、 $SiHB_r_3$ などの臭化物、 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 $R_nSi(OR)_4-n$ (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ランが挙げられる。また、 Ti 前駆体としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ などのハロゲン化チタン化合物、また $R_nTi(OR)_4-n$ (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。

20

【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) 織密化工程

30

多孔質ガラス体形成工程で得られた多孔質 $TiO_2 - SiO_2$ ガラス体を織密化温度まで昇温して、実質的に泡や気泡を含有しない $TiO_2 - SiO_2$ 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】

40

(c) ガラス化工程

緻密化工程で得られた $TiO_2 - SiO_2$ 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 $TiO_2 - SiO_2$ 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、 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 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

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 $TiO_2 - SiO_2$ 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い。また、 SiO_2 の結晶相であるクリストバライトの成長または TiO_2 の結晶相であるルチルもしくはアナターゼの成長が起こり、いわゆる失透が生じる。1800以上では、 SiO_2 の昇華や TiO_2 の還元が生じる可能性がある。10

【0067】

また、緻密化工程で得られた $TiO_2 - SiO_2$ 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 $TiO_2 - SiO_2$ 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 $TiO_2 - SiO_2$ 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 H_2 の濃度が1000ppm以下である雰囲気で、500から1800の温度で、10分から90日間保持することによって脱水素を行う方法も採用できる。30

【0071】

また、脱水素を行う雰囲気は、 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]

$TiO_2 - SiO_2$ 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80mm、長さ約100mm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）。

【0074】

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で、大気中1200にて4時間保持した後、基材から外した。

40

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250m
m、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）。

【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で、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/h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 [分子/cm ³]	仮想温度 [°C]	OH基濃度 [wtppm]	Ti ³⁺ 濃度 [wtppm]	屈折率の 変動幅△n [ppm]
例1	ND (< 5 × 10 ¹⁶)	1160	40	2	50
例2	ND (< 5 × 10 ¹⁶)	1020	40	7	300
例3	2 × 10 ¹⁸	900	900	1	350
例4	ND (< 5 × 10 ¹⁶)	900	880	1	400
例5	ND (< 5 × 10 ¹⁶)	—	—	1	400

10

【0087】

【表2】

	面内の組成差 △TiO ₂ [wtppm]	0~100°Cにおける 熱膨張係数 CTE _{0~100} [ppb/°C]	-50~150°Cにおける 熱膨張係数 CTE _{-50~150} [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 5×10^{16} 以下となつた。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 ± 150 ppb/の範囲内となつた。さらに、屈折率の変動幅nが50 ppm、面内の組成差TiO₂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 5×10^{16} 以下となつた。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 ± 150 ppb/の範囲内となつた。

【0090】

例3は比較例であるが、水素分子含有量が高く、 5×10^{17} 分子/cm³以上となつた。

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 5×10^{17} 分子/cm³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		
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/08</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 3 C	3/06	
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/20</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 3 C	3/076	
<i>G 2 1 K</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 2 B	5/08	A
			G 0 3 F	7/20	5 0 3
			G 2 1 K	1/06	C
			G 2 1 K	1/06	D

(72)発明者 杉本 直樹
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

審査官 佐野 浩樹

(56)参考文献 特開2004-315351(JP, A)
 國際公開第2004/089838(WO, A1)
 米国特許出願公開第2002/0157421(US, A1)
 特開昭63-307140(JP, A)
 國際公開第2004/092082(WO, A1)
 特開2002-121038(JP, A)
 特開平06-016449(JP, A)
 特開平05-186234(JP, A)
 特開平05-058668(JP, A)
 特公平07-042133(JP, B2)
 特開2001-019450(JP, A)
 國際公開第2006/080241(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB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