

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-73961

(P2011-73961A)

(43) 公開日 平成23年4月14日(2011.4.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO3B 25/02 (2006.01)</b>	CO3B 25/02	4G015
<b>CO3B 32/00 (2006.01)</b>	CO3B 32/00	4G062
<b>CO3C 3/06 (2006.01)</b>	CO3C 3/06	5F046
<b>CO3C 3/076 (2006.01)</b>	CO3C 3/076	
<b>HO1L 21/027 (2006.01)</b>	HO1L 21/30 531A	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-193335 (P2010-193335)	(71) 出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(22) 出願日	平成22年8月31日 (2010.8.31)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(31) 優先権主張番号	61/238, 394	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成21年8月31日 (2009.8.31)	(74) 復代理人	100116540 弁理士 河野 香
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 復代理人	100139723 弁理士 樋口 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超低膨張ガラスのアニールによる T z c の調節

## (57) 【要約】

【課題】 シリカ - チタニアガラス製の E U V L 鏡 (または、他の) 基材の T z c を、所望の特定の範囲に調節できるようにする。

【解決手段】 E U V L 鏡基材の T z c を、基材の T z c を所望の T z c 値にシフトさせる選択された最終アニールを行うことによって、特定の範囲になるように調節することができる方法が記載されている。また、セットを構成する個々の鏡が、異なる値の T z c に指定され得ることから、この方法は異なる T z c 値を有する部品を単一のガラスプールから製造するためのガラスサンプルまたはガラス片の製造に使用することができ、これにより、注文に応えるために要求される個々のプール数を低減することができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリカ - チタニアガラスの  $T_{zc}$  を調節する方法であって、前記方法が、  
チタニア含有量が 5 ~ 20 重量 % の範囲の固化シリカ - チタニアガラスブールを調製する工程、

第 1 の選択されたアニールサイクルを使用して固化ガラスブールをアニールする工程、  
シリカ - チタニアガラスの初期  $T_{zc}$  および仮想温度  $T_{f0}$  を決定する工程、  
その条件が、式

$$T_f(\text{目標}) = f(T_{f0}, T_{zc0}, T_{zc}(\text{目標}))$$

(式中、 $T_{zc0}$  はアニールしたガラスの初期ゼロクロスオーバー温度であり、 $T_{f0}$  はアニールしたガラスの初期仮想温度であり、 $T_{zc}(\text{目標})$  は目標とする  $T_{zc}$  値である)

10

により決定される、第 2 の選択されたアニールサイクルを使用して  $T_{zc}$  値を調節する工程

を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

第 2 の選択されたアニールサイクルが、

シリカ - チタニアガラスを、周囲温度から 900 ~ 1050 の範囲の選択された高温へ加熱する工程；

ガラスを選択された高温に、選択された温度におけるガラスの緩和時間定数  $T_f$  より長い時間保持する工程；

20

ガラスを、選択された高温から 750 ~ 850 の範囲の選択された中間温度まで、  
 $X$  / 時間の選択された冷却速度で冷却する(ここで、冷却速度  $X$  は 0.05 / 時間 ~ 50 / 時間の範囲である)工程、および

ガラスを、中間温度から周囲温度にまで 5 ~ 100 / 時間の範囲の冷却速度で冷却する工程

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

選択された高温での保持時間が 0.5 時間 ~ 12 時間の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 4】

選択された高温から選択された中間温度への冷却は、各工程が独自の冷却速度と温度範囲を有し、連続する各工程の冷却速度が、温度の段階的な低下に伴い小さくなる、一連のより小さな工程に分けられることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

第 2 の選択されたアニールサイクルは、

シリカ - チタニアガラスを、周囲温度から 930 ~ 1020 の範囲の温度へ加熱する工程；

ガラスを、0.75 ~ 2.0 時間、930 ~ 1020 の温度に保持する工程；

ガラスを、930 ~ 1020 の範囲から 800 まで、 $X$  / 時間の選択された冷却速度で冷却する(ここで、冷却速度  $X$  は 0.2 / 時間 ~ 50 / 時間の範囲である)工程、および

40

ガラスを、800 から周囲温度まで、3 ~ 8 / 時間の範囲の速度で冷却する工程

を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

800 から 25 への冷却速度は、4 ~ 6 / 時間の範囲の速度であることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

チタニア含有量はその範囲にある  $T_{zc}$  を、チタニア含有量を調節することなく、 $\pm 10$  以内で調節することを特徴とする請求項 2 または 5 に記載の方法。

50

**【請求項 8】**

チタニア含有量がその範囲にある  $Tz c$  を、チタニア含有量を調節することなく、 $\pm 5$  以内で調節することを特徴とする請求項 2 または 5 に記載の方法。

**【請求項 9】**

5 ~ 20 重量% の範囲の選択されたチタニア含有量と、この範囲でチタニア含有量と対応させて調節可能な  $Tz c$  を有するシリカ - チタニアガラスであって、前記  $Tz c$  がチタニア含有量を調節することなく  $\pm 10$  以内で調節可能であることを特徴とするシリカ - チタニアガラス。

**【請求項 10】**

前記  $Tz c$  がチタニア含有量を調節することなく  $\pm 5$  以内で調節可能であることを特徴とする請求項 9 に記載のシリカ - チタニアガラス。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

ここで開示する発明は、所望の  $Tz c$  シフトを得るため、特別に調整したアニール工程を行うことにより、シリカ - チタニアの CTE ゼロクロスオーバー温度 ( $Tz c$ ) をシフトさせる方法、およびこの方法により製造された、 $Tz c$  が調節されたシリカ - チタニアガラスに関する。

**【背景技術】****【0002】**

ULE (登録商標) ガラス (コーニング社 (Corning Incorporated)) などの超低膨張シリカ - チタニアガラスは、熱膨張係数 (CTE) が極めて低いことから、極紫外線リソグラフィ (EUVL) 装置に用いられる鏡基材に選択される材料である。ULE 基材は、平均ゼロ CTE クロスオーバー温度、 $Tz c$  が非常に狭い範囲に特定されている。 $Tz c$  は、ガラス生成時に定まるガラスの組成によってコントロールすることができる一方、ガラスの熱履歴によっても影響を受ける。 $Tz c$  の特定が非常に狭い場合には、ガラス生成段階で組成をコントロールしても十分に期待通りになるとは限らず、ガラスの特定のサンプルまたはプールのある一部が要件を満たすことになろう。例えば、シリカおよびチタンを含有する原料をバーナーに供給し (混合して、または混合せずに)、燃焼してシリカおよびチタニア酸化物とし、容器に堆積させて、ガラスを生成する燃焼法では、バーナーの閉塞 (1 つまたは複数のバーナーで部分的もしくは完全に) またはポンプ吐出量の変動 (おそらく、電圧変動またはポンプの故障のため) により、生成されるガラスの組成に変動が生じる場合がある。

**【0003】**

近い将来、 $Tz c$  に対する要求は厳しくなるであろうし、EUVL 基材に要求されるガラス基材のサイズは大きくなるであろうと予測される。これらの将来の要求を満たすことの困難さは、ガラス製造プロセスで遭遇する問題によって影響を受けるばかりでなく、部品サイズが大きくなることによっても悪化するであろう。結果的に、シリカ - チタニアガラス製の EUVL 鏡 (または、他の) 基材の  $Tz c$  を、所望の特定の範囲に調節できる方法を開発することも強く望まれる。さらに、鏡セット中の個々の鏡は異なる  $Tz c$  値に指定されることが望ましいため、その方法は、単一のガラスプールから形成される各鏡、または単一の大きなガラスサンプルから作られる異なる鏡に要求される異なる  $Tz c$  を与えるのに適したものであることがさらに望ましい。これにより、注文に応えるために要求される個々のプールまたは大きなサンプルの数を低減することができる。すなわち、複数の鏡部品を単一のガラスプールまたは大きなガラスサンプルから成形し、その後、個々の各部品の  $Tz c$  を必要に応じて調節することができる。

**【発明の概要】****【課題を解決するための手段】****【0004】**

一態様において、この開示は、シリカ - チタニアガラス製品、例えば EUVL 鏡基材の

10

20

30

40

50

T z c を、基材の T z c を所望の値にシフトさせる最終アニールを行うことによって、特定の範囲になるように調節することができる方法を記載するものである。また、セットを構成する個々の鏡が、異なる値の T z c に指定され得ることから、この方法は異なる T z c を有する部品を同一のガラスプールから製造するために使用することができ、これにより、注文に応えるために要求される個々のプールまたは大きなサンプルの数を低減することができる。この方法は、また、既に形成、および / または成形されたガラスサンプル、またはガラス製品の T z c をシフトさせるために使用することができる。

#### 【 0 0 0 5 】

一実施形態において、開示は、シリカ - チタニアガラスの T z c を調節する方法であって、前記方法が、

チタニア含有量が 5 ~ 2 0 重量 % の範囲の固化シリカ - チタニアガラスプールを調製する工程、

第 1 の選択されたアニールサイクルを使用して固化ガラスプールをアニールする工程、シリカ - チタニアガラスの初期 T z c および仮想温度 T f 0 を決定する工程、

その条件が、式

$$T f (\text{目標}) = f (T f 0, T z c 0, T z c (\text{目標}))$$

(式中、T z c 0 はアニールしたガラスの初期ゼロクロスオーバー温度であり、T f 0 はアニールしたガラスの初期仮想温度であり、T z c (目標) は目標とする T z c 値である) により決定される、第 2 の選択されたアニールサイクルを使用して T z c 値を調節する工程

を含む方法に関する。第 2 の選択されたアニールサイクルは、

シリカ - チタニアガラスを、周囲温度から 9 0 0 ~ 1 0 5 0 の範囲の選択された高温へ加熱する工程；

ガラスを選択された高温に、選択された温度におけるガラスの緩和時間定数 T f より長い時間保持する工程；

ガラスを、選択された高温から 7 5 0 ~ 8 5 0 の範囲の選択された中間温度まで、X / 時間の選択された冷却速度で冷却する (ここで、冷却速度 X は 0 . 0 5 / 時間 ~ 5 0 / 時間の範囲である) 工程、および

ガラスを、中間温度から周囲温度にまで 5 ~ 1 0 0 / 時間の範囲の冷却速度で冷却する工程

を含む。一実施形態においては、選択された高温での保持時間は、0 . 5 時間 ~ 1 2 時間の範囲である。また、選択された高温から選択された中間温度への冷却は、一連のより小さな工程に分けられる。この場合、各工程は独自の冷却速度と温度範囲を有し、連続する各工程の冷却速度は、温度の段階的な低下に伴い小さくする。これに限定されるものではないが、例えば、選択された高温が 1 0 5 0 で、中間温度が 8 5 0 の場合、3 段階プロセスでは、5 / 時間の速度で 1 0 5 0 から 9 7 5 へ冷却され、次いで、2 / 時間の速度で 9 7 5 から 9 0 0 へ冷却され、次いで、1 / 時間の速度で 9 0 0 から 8 5 0 へ冷却される。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 5 ~ 2 0 重量 % の範囲である。さらに他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 5 ~ 1 2 重量 % の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 6 ~ 9 重量 % の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 1 2 ~ 2 0 重量 % の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 1 2 ~ 1 6 重量 % の範囲である。開示は、さらに、上記方法によるシリカ - チタニアガラス、およびこのガラスから製造される製品に関する。一実施形態においては、チタニア含有量が 5 ~ 2 0 重量 %、5 ~ 1 2 重量 %、6 ~ 9 重量 %、1 2 ~ 2 0 重量 % および 1 2 ~ 1 6 重量 % のいずれの範囲にあるシリカ - チタニアガラス組成物であっても、チタニア含有量を調節せずに、その T z c を ± 1 0 以内で調節することができる。他の実施形態では、チタニア含有量が前述したいずれの範囲であっても、チタニア含有量を調節せずに、T z c を ± 5 以内で調節することができる。

#### 【 0 0 0 6 】

他の実施形態において、開示は、シリカ - チタニアガラスの  $T_{zc}$  を調節する方法であって、前記方法が、

固化シリカ - チタニアガラスブールを調製する工程；

選択されたアニール温度サイクルで固化ガラスブールをアニールする工程；

シリカ - チタニアガラスブランクの初期  $T_{zc}$  を決定し、かつガラスの初期仮想温度  $T_f$  を決定する工程；

ガラスブールからシリカ - チタニアガラスブランクを調製する工程；

その条件が、式

$$T_f(\text{目標}) = f(T_{f0}, T_{zc0}, T_{zc}(\text{目標}))$$

(式中、 $T_{zc0}$  はアニールしたガラスの初期ゼロクロスオーバー温度であり、 $T_{f0}$  はアニールしたガラスの初期仮想温度である) により決定される、選択された第2のアニールサイクルを使用して  $T_{zc}$  値を調節する工程

10

を含む方法を記載する。第2の選択されたアニールサイクルは、

ガラスを、25 から 1020 へ加熱する(これに限定されるものではないが、例えば、3 ~ 50 /分の範囲の速度とし、上限温度に近づくにしたがい速度を低下させる)工程；

ガラスを、0.75 ~ 2.0時間、1020 の温度に保持する工程；

ガラスを、1020 から 800 まで、X /時間の選択された冷却速度で冷却する工程、および

ガラスを、800 から 25 まで、3 ~ 8 /時間の範囲の速度で冷却する工程を含む。ここで、冷却速度 X は 0.2 /時間 ~ 50 /時間の範囲である。

20

#### 【0007】

一実施形態においては、800 から 25 への冷却速度は、4 ~ 6 /時間の範囲である。他の実施形態では、1020 における保持時間は、1時間 ± 0.2時間である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 5 ~ 20重量%の範囲である。さらに他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 5 ~ 12重量%の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 6 ~ 9重量%の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 12 ~ 20重量%の範囲である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスのチタニア含有量は 12 ~ 16重量%の範囲である。開示は、さらに、上記の方法によるシリカ - チタニアガラス、およびこのガラスから製造される製品に関する。一実施形態においては、チタニア含有量が 5 ~ 20重量%、5 ~ 12重量%、6 ~ 9重量%、12 ~ 20重量%および 12 ~ 16重量%のいずれの範囲にあるシリカ - チタニアガラス組成物であっても、チタニア含有量を調節せずに、その  $T_{zc}$  を ± 10 以内で調節することができる。他の実施形態では、チタニア含有量が前述したいずれの範囲であっても、チタニア含有量を調節せずに、 $T_{zc}$  を ± 5 以内で調節することができる。

30

#### 【0008】

開示は、また、6 ~ 9重量%の範囲の選択されたチタニア含有量と、この範囲でチタニア含有量と対応させて調節可能な  $T_{zc}$  を有するシリカ - チタニアガラスであって、前記  $T_{zc}$  がチタニア含有量を調節することなく ± 5 以内で調節可能なガラスに関する。一実施形態においては、シリカ - チタニアガラスは、7.5 ± 0.3重量%のチタニアを含有し、かつ 20 ± 1 に中心をもつ調節可能な  $T_{zc}$  を有するものであって、前記  $T_{zc}$  は ± 10 以内で調節可能である。他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスは、7.5 ± 0.3重量%のチタニアを含有し、かつ 20 ± 1 に中心をもつ調節可能な  $T_{zc}$  を有するものであって、前記  $T_{zc}$  は ± 5 以内で調節可能である。さらに他の実施形態では、シリカ - チタニアガラスは、8.1 ± 0.3重量%のチタニアを含有し、かつ 20 ± 1 に中心をもつ調節可能な  $T_{zc}$  を有するものであって、前記  $T_{zc}$  は ± 10 以内で調節可能である。いくつかの実施形態では、 $T_{zc}$  は ± 3 以内で調節される。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

50

【図 1】標準アニールプロセスによりアニールを行った名目組成の典型的 U L E ガラスの相対的長さの温度依存性を示すグラフである。

【図 2】図 1 と同じ典型的 U L E ガラスの相対的長さの変化率（「膨張率」）およびゼロクロスオーバー温度「 $T_{zc}$ 」を示すグラフである。

【図 3】商業的に入手可能な U L E と追加の 2 種の異なる組成のシリカ - チタニアガラス（A および B）のサンプルの膨張率曲線を示すグラフである。

【図 4】異なるアニールサイクルでアニールした同一組成の U L E（登録商標）ガラスについて、計算により求めた膨張率曲線を示すグラフである。

【図 5】欧州特許第 1 6 0 8 5 9 8 B 1 号明細書から採ったもので、仮想温度が低いほど低膨張挙動が得られることを示している。

【図 6】シリカ - チタニアガラスの C T E シフトをアニール速度の関数として示すグラフである。

【図 7】 $T_{zc}$  をアニール速度の関数として示すグラフである。

【図 8】2 つのガラス、ガラス 1 およびガラス 2 の  $T_{zc}$  をアニール速度の関数として示すグラフである。

【図 9】 $T_{zc}$  をアニール速度の関数として 2 . 5 ~ 3 . 5 / 時間のアニール範囲で示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

ここでは、「プール」および「ガラスプール」という用語は、選択された直径（または長さおよび幅）と厚みを有するガラス体を意味する。プールは任意の大きさを有することができる。限定はされないが、例えば、それらのサイズ（直径×厚み）は 10 cm × 5 cm から 2 m × 0 . 5 m の範囲とすることができ、あるいは、長さ×幅が 15 cm で、厚みが 7 cm の「プール」を形成することができる。あるいは、ガラスプレフォームをマンドレルで作成し、マンドレルからプレフォームを取り出し、その後、固化し、溶融させて、限定はされないが、例えば鏡などの E U V L 製品の製造に使用可能な成形基材を形成することができる。プールは、当該技術分野で知られている任意の方法により直接製造することができる、あるいは当該技術分野で知られている任意の方法で作られたガラスプレフォームを固化させることによって製造することができる。シリカ - チタニアガラスの製造に使用するシリカおよびチタニアの前駆体は、そのようなガラスの製造に有用であると当該技術分野で知られているシリコンおよびチタンのハロゲン化物もしくは有機金属化合物、またはそれらの混合物とすることができる。任意のサイズのプールから作られた製品、または基材の  $T_{zc}$  は、ここに記載された方法により調節することができる。他の形のシリカ - チタニアガラスから作られた製品または基材の  $T_{zc}$  も、ここで述べる方法により調節することができる。ここでは、また、「基材」および「部品」という用語は、同義語として使用される。ここでは、コーニング社製の U L E（登録商標）ガラスを、限定するものではないが、典型的シリカ - チタニアガラスとして使用し、このガラスを U L E ガラスまたはシリカ - チタニアガラスという。ここに記載される方法および技術により、いかなるシリカ - チタニアガラスであっても、その  $T_{zc}$  を調節することができる。ここでは、また、「周囲温度」および「室温」という用語は、ある場所、典型的には人々が働くビル内の一般的な温度、例えば約 18 ~ 約 30 の範囲の温度をいう。

【0011】

本開示により  $T_{zc}$  を調節し得るシリカ - チタニアガラスの製造方法としては、米国特許第 5, 696, 038 号、同第 5, 970, 751 号、同第 6, 988, 277 号、同第 7, 155, 936 号、米国再発行特許第 4, 058, 660 号、米国特許第 7, 410, 922 号明細書、並びに米国特許出願公開第 2004/0027555 号、同第 2007/0137252 号および同第 2009/0143213 号の各明細書が挙げられ、これらが教示する全てが、参照することにより本明細書に援用される。例えば、米国特許第 5, 970, 751 号明細書には、溶融シリカ - チタニアガラスを調製する方法および装置が記載されている。装置は、固定カップまたは容器を含む。米国特許第 5, 696, 038 号明

10

20

30

40

50

細書には、そこに記載されている先行技術の回転カップによる溶融シリカプールの軸外均質性を改善するために、振動/回転パターンを使用することが記載されている。米国特許第5,696,038号明細書に開示されているように、x軸およびy軸の振動パターンは次式により定義される。

【0012】

$$\begin{aligned} x(t) &= r_1 \sin 2\pi t + r_2 \sin 2\pi t \\ y(t) &= r_1 \cos 2\pi t + r_2 \cos 2\pi t \end{aligned}$$

式中、 $x(t)$  および  $y(t)$  は、炉の環状壁の中心から測定したプールの中心の座標を、分で測定した時間 ( $t$ ) の関数として表したものである。 $r_1$  と  $r_2$  ( $r_1$  と  $r_2$  はオフセット半径である。すなわち、回転は「 $r$ 」のオフセットを有する2つの別の回転テーブル上で回転するテーブルのように動作する) の和を、環状壁の半径と格納容器またはカップの半径との差より小さくして、プールの製造中にこれらの構造体が接触することのないようにする必要がある。パラメータ  $r_1$ 、 $r_2$ 、 $\omega_1$ 、 $\omega_2$  と、プールの中心軸に対する回転速度を1分当たりの回転数 (rpm) で表す第5のパラメータ  $\omega_3$  により、プールの全体の動きが定まる。チタニア含有シリカプールの製造で使用される  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  および  $\omega_3$  の典型値は、それぞれ  $1.71018 \text{ rpm}$ 、 $3.63418 \text{ rpm}$ 、および  $4.162 \text{ rpm}$  であった。別の例を挙げれば、米国特許第7,410,922号明細書には、石英の棒または板などのターゲット上にシリカ-チタニア粒子を堆積させ、その堆積させた粒子をガラス化温度にまで加熱してシリカ-チタニアガラス体を得ることにより、シリカ-チタニアガラスを調製することが記載されている。さらに別の例を挙げれば、米国特許出願公開第2004/0027555号明細書には、チタニア含有ガラスのススを堆積させ、それを固化させてシリカ-チタニアガラス体を得ることによる低膨張チタニア含有シリカガラス体の製造方法が記載され、さらに、脈理の減少に関し、炉の排気口またはベントを通る流れが脈理に影響し、ベントまたは排気口の数を増やすことにより、脈理を減少させることができることを確認する記載がある。

【0013】

半導体産業は、ここ数十年の間に起こった情報革命を推進してきたシリコンチップを製造している。この産業は、半導体チップの性能を常に向上させ、同時に製造コストを削減することによって、事業に成功してきた。これは、リソグラフィスキャナーの光学的分解能が向上し、サイズのより小さいチップが製造できるようになったことにより達成された。分解能の向上によりスキャナーの動作波長が短くなっている。ArFエキシマレーザーで発生する約  $193 \text{ nm}$  の現行の波長により、従来、屈折を利用する光学機器を使用して達成できる実際上の限界に到達している。ArFスキャナーは、それらが可能とする最小サイズに到達しようとしている。このことは、集積回路中の構成要素の密度を継続して増大させようとするのであれば、この産業は新しい技術を見出す必要があることを意味している。光リソグラフィが技術的可能性の限界に到達したときに、その代替として最も確実視されている候補が、極紫外線リソグラフィ (EUVL) である。現在、数台のパイロットライン用のEUVL装置が稼動しており、この技術を使用するチップの製造が、今後、数年の間に開始されるであろうと予想されている。製造可能なEUVL装置は、現時点で設計段階である。現状のパイロットライン用装置と製造用装置の主要な違いは、製造能力に対する要求を満たすために、後者に要求される光源の光強度が非常に高いことである。将来世代の装置は、より高い生産性と分解能の強化を求めて、この傾向を強めようである。

【0014】

EUVLは、マスターレチクル(マスクとしても知られている)からのフィーチャーを半導体ウェハ表面に設けた感光性薄層(レジスト)上に再生するために光投射システムに頼る点で、現在の光リソグラフィに類似している。EUVLは、既知の物質で透明になるものがない波長である約  $13.4 \text{ nm}$  で動作する。したがって、EUVL投射システムは、屈折性要素(レンズ)ではなく反射性要素(鏡)を基に構築する必要がある。EUVは極端に短い波長であるために、EUVLシステムの設計者に数多くの難題を突きつけてい

る。例えば、鏡上の反射膜は基本的に約70%の効率に制限される。これは、放射の30%が各表面で失われることを意味する。放射は鏡の基材により熱として吸収され、その材料が温度変化に伴い膨張または収縮するならば、鏡の変形を引き起こす。さらに、気体は13.4nmの放射線を吸収するので、システムは真空中で動作させなければならず、これが、鏡からの熱の除去をより困難にし、鏡の熱の問題を悪化させる。したがって、EUVLシステムで使用する鏡基材を製造するための材料には、極めて厳しい要求が課される。ULEガラスなどのシリカ-チタニアガラスは、EUVL投射鏡の製造に選択される材料である。ULEガラスは、室温における熱膨張係数(CTE)が非常に小さい。これは加熱時に鏡の形状を実質的に一定に維持することが可能であるという点で非常に大きな意味がある。この材料は、また、他の重要な特性、例えば脈理が少ないという特性を有しており、これにより、非常に精密な鏡面の形成が可能になり、また、長期の化学的安定性および寸法安定性や、真空環境に対する適合性が与えられる。

10

#### 【0015】

シリカ-チタニアガラス(しばしば「チタニアドーブシリカガラス」とも称する)のある部分のゼロCTEクロスオーバー温度( $T_{zc}$ )はその組成に依存する。EUVL投射システムで使用するガラス基材は、その平均 $T_{zc}$ が非常に狭い特定の範囲にあることが要求される。しかしながら、シリカ-チタニアガラスの製造プロセスの固有の制約と、 $T_{zc}$ の特定範囲の継続的な進化により、常に要求された $T_{zc}$ 範囲内の基材を高収率で得るようなガラスプールを高い信頼性をもって製造することは困難である。さらに、典型的な投射システムには、異なる $T_{zc}$ 値の仕様を有する、異なる鏡があるため、1セットの鏡を製造する場合、各鏡ごとに異なるガラスプールを製造する要求が潜在的に生まれる。異なる鏡のために異なるプールを製造することは、収率に直接の影響を与えるものではないが、製造、在庫管理および倉庫保管がより複雑になることによって、コストを上昇させる。

20

#### 【0016】

本開示は、ガラス基材の $T_{zc}$ を、組成のコントロールのみではなし得ない狭い規定の範囲に調節することを教示するものである。さらに、それは、同一組成のガラスから異なる $T_{zc}$ を有する基材を製造することを可能にし、その結果、プールの利用率が向上し、全体コストが低減される。また、開示は、CTEをより保守的な値とする方向に製造目標を向けさせる生成操作が可能となつて、使用しないプールを製造する危険を最小限にすることができる。例えば、プールのCTE、したがって $T_{zc}$ を調節できることを知っていれば、必要なCTE値(1セット中の異なる鏡用)の極端な側で使用する基材を製造することが目標のプールを、分布の中心に近いCTEに製造することができ、使用可能な範囲から外れたCTE値をとる可能性を大幅に低下させる。その後、ここで説明するように $T_{zc}$ を調節することができる。ここで開示した利点は、EUVLシステムに適用した場合のものであるが、この方法は、任意の体積のチタニア-シリカガラスの $T_{zc}$ の設定に、このパラメータを正確に定める必要があるものであれば、そのガラスの使用目的に拘わらず、一般に適用することが可能である。

30

#### 【0017】

あらゆる材料は、温度変化が起きると、膨張もしくは収縮する。ULE(登録商標)ガラスは、図1に見られるように、室温近くの温度での寸法変化が極めて小さいという特徴がある。図1は、標準のアニールプロセスを使用してアニールした、チタニア含有率7.5重量%の名目組成を有する典型的なULEガラス片の相対的長さの温度依存性を示している。約20℃未満の温度では、ガラスは収縮し、その速度は温度の上昇とともに減少する。20℃に近い温度で、ガラス片の長さは最小値になる。20℃を超える温度では、ガラス片の長さは温度の上昇とともに増大する。標準のULE(登録商標)アニールプロセスの条件は以下の通りである。

40

#### 【0018】

25℃から990℃まで50℃/時間の速度で昇温させ；  
温度を990℃に10時間保持し；

50

10時間保持した後、990 から850 まで3 /時間の速度で温度を下げ；そして

850 から25 まで25 /時間の速度で温度を下げる。

#### 【0019】

ULEガラスのCTEは、「 $T_{zc}$ 」で表される「ゼロクロスオーバー温度」と呼ばれる温度で、図2に示すように、ゼロである。図2は、図1で示したのと同じガラス部分の「相対的長さの変化率（膨張率）」を示す。図2がさらに示すように、 $T_{zc}$ 未満では、低温で膨張率は負（収縮）であり、より高い温度では正（膨張）である。現在、コーニング社により製造されているULEガラスは全て、上述した標準のきめ細かいアニールプロセスで処理されている。ガラスの細かな特性は熱履歴に依存することから、このプロセスの目的の1つは、ガラスの内部応力を減少させることである。アニールの他の目的は、時間をかけてガラスの特性を均一化することである。ULEの膨張特性を評価するためには、一貫したきめ細かいアニールが重要である。例えば、製造品のCTE測定は、測定結果がガラスの熱履歴によって影響を受けることが知られている超音波測定で行われる。

10

#### 【0020】

システムが許容できる熱負荷、サイズおよび熱の除去速度に関する計算に基づき、EUVL投射システムの設計者は、システムの各鏡に最適な $T_{zc}$ 値を計算する。シリカ-チタニアガラスは、EUVLシステムの試験用および開発用に使用するために評価されている。開発用システムは、大量生産に必要な高生産性は有さないものの、製造用システムの機能の多くを提供する。EUVL投射システムの設計者らが未だ開発中のシステムのキーとなる構成要素は、大量生産用の高輝度光源である。強力な光源が開発されれば、システムの鏡に加わる熱負荷は相当に増大するであろう。こうした高い熱負荷のために、システムの個々の鏡の膨張率は、今まで以上に注意深くコントロールされなければならない。なぜなら、異なる鏡は異なる熱負荷を受ける可能性があるからである。したがって、各鏡が稼働中に受ける熱負荷に耐え得るよう、個々の鏡の $T_{zc}$ を「調節」しなければならない。さらに、数世代にわたる半導体チップの製造用として、大量生産システムが有用であるためには、システムは十分に大きい開口数（NA）を有するよう設計される必要があり、これには大きなサイズの鏡が要求される。（しかしながら、鏡サイズが大きくなると鏡にかかる熱負荷が増大し、また、鏡の寸法方向に熱勾配を生じさせるおそれもある。）これらの因子は、現在設計段階にあるシステムに既に取り込まれている。

20

30

#### 【0021】

開発システム用の鏡基材の製造は、多くの要求仕様を同時に満たす材料を製造するのに困難を有するという特徴がある。困難な仕様の1つは、基材が満たさなければならない平均 $T_{zc}$ であり、これはプール中の利用可能なガラスの体積をかなり制限する。ある体積のULEガラスの $T_{zc}$ は、そのガラス塊の平均化学組成、より詳しくは、シリカに対するチタニアの相対濃度によりコントロールされる。名目組成（名目組成は、約7.5重量%のチタニアおよび約92.5重量%のシリカである）のULEガラスは、標準のきめ細かいアニールを行うと、図2の「 $T_{zc}$ 」とも記されているライン10や、図3のライン10にでも示されるように、20 の $T_{zc}$ を有する。名目値よりチタニア含有量の多いガラス（このガラスは、したがって名目より低いシリカ含有量を有する）は、図3のライン12で示されるように、名目値サンプルの $T_{zc}$ より高い $T_{zc}$ を有し、名目値より少ないチタニアを有するガラス（すなわち、このガラスではシリカがより多くなっている）は、ライン14で示されるように、より低い $T_{zc}$ を有する。このように $T_{zc}$ はガラス組成を変えることによって変化させることができるが、これは、数多くのガラスプールを製造する必要があり、また、製造、在庫管理および倉庫保管がより複雑になることから、望ましいことではない。

40

#### 【0022】

特定の $T_{zc}$ を有するシリカガラスを製造する要求があったとき、要求された平均（名目）組成のガラスを製造するために、ガラスの生成プロセスを調節することができる。しかしながら、ある程度までしかコントロールすることができない多くの変動要因にプロセ

50

スが依存するため、必ずしも正確に意図した組成が得られるとは限らない。さらに、シリカ - チタニアガラスの大きなプールでは、通常、チタニア濃度が部分的に変動している。これは  $T_{zc}$  がプール内の位置により変動すると言い換えることができる。この変動はそれ自体問題であるが、それはまた、ガラス部分の平均  $T_{zc}$  に影響を及ぼし、平均  $T_{zc}$  はプール内の位置により変動する。このことにより、たとえプールの平均が目標の  $T_{zc}$  に近いものであったとしても、特定の平均  $T_{zc}$  を有する部分を抽出する際に、プール内で利用することができるガラスの量は限られてくる。さらに、その部分は脈理および内包物などの他の仕様要求（これらも同様に場所に依存する）も満たさなければならないため、平均  $T_{zc}$  の要求は、ULE（登録商標）ガラスの特定のプールからその部分を抽出するのに厳しい制約を与える。

10

#### 【0023】

図4は、異なるアニールサイクルでアニールした同一組成のシリカ - チタニアガラスのサンプルについて、計算により求めた膨張率を示す。全てのガラスサンプルは、標準アニールサイクルでアニールした1つのプールから得たものである。このガラスは  $T_{zc} = 20$  である。次いで、プールから得たサンプルを第2のアニールサイクルに供した。図4の曲線は、異なる第2のアニールサイクル（標準サイクル、サイクルAおよびサイクルB）を経たサンプルについての実験データを示す。図4に示すように、第2の標準アニールサイクル（符号20で示す）に供されたガラスサンプルのゼロクロスオーバー温度  $T_{zc}$  は20のままである。しかしながら、異なる第2のアニールサイクルを使用すると、 $T_{zc}$  は特定の用途で要求される値にシフトすることができ、組成のみをコントロールして達成されるより狭い範囲内に設定することができる。図4の符号22で示す曲線はアニールサイクルAを表し、符号24で示す曲線はアニールサイクルBを表す。図4から明らかなように、 $T_{zc}$  は使用したアニールサイクルによってシフトしている。アニールサイクルAは  $T_{zc}$  を20から約30へ上昇させ（曲線22）、アニールサイクルBは  $T_{zc}$  を20から約2へ低下させている（曲線24）。この実験データは、シリカ - チタニアガラスサンプルを第2の特定のアニールサイクルに供することによって、 $T_{zc}$  を上昇または低下させることができることを示している。

20

#### 【0024】

ULE（登録商標）ガラスにきめ細かなアニールを行うと、その熱膨張特性が影響を受けることは知られている。図5は、欧州特許第1608598B1号明細書（EP'598）に記載されたデータであり、仮想温度  $T_f$  が熱膨張に及ぼす影響を示している。EP'598は、その中のEUVLへの適用において記載している材料の性能に関して、 $T_{zc}$  は重要視しておらず（それについて記載していない）、この材料パラメータ（すなわち、 $T_{zc}$ ）をコントロール、または変化させることに関していかなる教示も行っていない。

30

#### 【0025】

対照的に、本開示では、特定のチタニア含有量を有する材料に対し、 $T_{zc}$  を  $T_f$  と結びつけるために見出された特有の関係を利用する。この関係はチタニア濃度の関数として滑らかに変化し、それは、室温付近の  $T_{zc}$  に関して対象となる温度範囲内で簡単な関数として記載することができる。例えば、 $T_{zc0}$  に等しいCTEゼロクロスオーバー温度  $T_{zc}$  と仮想温度  $T_f0$  とを有するある体積のチタニア - シリカガラスでは、次の関数を使用して、 $T_f$  と  $T_{zc}$  の目標値の関係を記載することができる。

40

#### 【0026】

$$T_f(\text{目標}) = f(T_f0, T_{zc0}, T_{zc}(\text{目標}))$$

式中、 $T_f0$  および  $T_{zc0}$  はともにガラスの初期状態を示し、 $T_{zc}(\text{目標})$  は目標とする  $T_{zc}$  値である。この関数により、所望の  $T_{zc}(\text{目標})$  値に対する  $T_f(\text{目標})$  値を計算することが可能になる。アニール速度と  $T_f$  の既知の関係を使用して、すなわち  $T_f = T_f(\text{目標})$  とするために必要な速度を使用して、その後、ガラスをアニールする。あるいは、 $T_f(\text{目標})$  をより効率的に、かつより短時間で達成するために、 $T_f$  を  $T_f(\text{目標})$  値にシフトさせるアニールスケジュールを計算するアニールモデルを使用するこ

50

とができる。

【0027】

本開示で教示したことを実証するために、ここに記載した方法を使用してシリカ - チタニアガラスボールを調製し、上記したような標準アニールサイクルによるアニールを行った。標準アニールを行い、冷却した後、ボールからガラスサンプルを抽出し、それらの  $T_{zc}$  を求めた。サンプルの直径は約 10 cm、厚さは 2.5 cm であった。ボールから抽出したサンプルは全て  $T_{zc} = 20$  であり、5 ~ 35 の温度範囲での平均 CTE は  $0 \pm 30$  ppb / であった。アニールサイクル毎に、ガラスサンプルをアニール炉内の石英製マッフル容器に入れた（アニールサイクル中の汚染を防止するため）。アニールを行い、周囲温度にまで冷却した後、各サンプルについて  $T_{zc}$  に及ぼすアニールサイクルの影響を調べた。

10

【0028】

アニールサイクル  $A_1$

アニールサイクル  $A_1$  は、25 から 990 まで 50 / 時間の速度で昇温させ、990 の温度を 10 時間維持する標準サイクルである。10 時間の維持後、990 から 850 まで 3 / 時間の速度で温度を下げ、その後、850 から 25 まで 25 / 時間の速度で温度を下げる。

【0029】

アニールサイクル  $A_2 \sim A_6$

アニールサイクル  $A_2 \sim A_6$  は、25 から 1020 まで 10 / 分の速度で温度を上げ、1020 の温度を 1 時間維持するサイクルである。1 時間の維持後、1020 から 800 まで「 $X_2 \sim X_6$ 」 / 時間（表 1 参照）の速度で温度を下げ、その後、800 から 25 まで 5 / 時間の速度で温度を下げる。

20

【0030】

6 個の異なるガラスサンプルを、アニールスケジュール  $A_1 \sim A_6$ （アニールサイクル  $A_1$  は標準サイクル）による第 2 のアニールに供し、表 1 に示すように、各サンプルの  $T_{zc}$  を求めた。したがって、サンプル 1 には 2 回の標準アニールサイクルが行われた（第 2 の標準サイクルは表 1 に示されている）が、これは、アニールサイクルの違いが  $T_{zc}$  に及ぼす影響を調べるための参照用サンプルとしての役割を担う。サンプル 2 ~ 6 にはそれぞれ標準アニールサイクルと、これも表 1 および上のパラグラフに示されている第 2 のアニールサイクルが行われた。

30

【表 1】

表 1

サンプル番号	第 2 アニール サイクル	冷却速度 X, °C/時間	Tzc, °C
1	A <sub>1</sub> , 標準	X <sub>1</sub> = 3 °C/時間‡	20, シフトなし
2	A <sub>2</sub>	X <sub>2</sub> = 0.2*	~-11
3	A <sub>3</sub>	X <sub>3</sub> = 0.87*	~2
4	A <sub>4</sub>	X <sub>4</sub> = 3*	18
5	A <sub>5</sub>	X <sub>5</sub> = 12*	~28
6	A <sub>6</sub>	X <sub>6</sub> = 45*	~30

‡ 示されている X<sub>1</sub> は 990-850°C の冷却速度であり、850°C 未満では速度は 25°C/時間である。  
 \* 示されている X<sub>2</sub>-X<sub>6</sub> は 1020°C から 800°C までの冷却速度であり、800°C 未満では速度は 3°C/時間である。  
 記号「~」は「約」を意味する。

10

20

## 【 0 0 3 1 】

図 6 は、アニールサイクル速度の関数としてサンプル 2 ~ 6 の C T E シフトを示す。サンプル 2 ~ 6 は全て、標準アニールサイクルと異なる第 2 のアニールサイクルに供された結果、C T E シフトを示した。サンプル 4 は、1 0 2 0 から 8 0 0 まで 3 / 時間で冷却し、その後、2 5 まで 3 / 時間で冷却したものであるが、2 0 で最もゼロに近い C T E を示しており、したがって、サンプル 1 の 2 0 の T z c ( 図示なし ) から最も小さい変化である。サンプル 2 およびサンプル 3 は、1 0 2 0 ~ 8 0 0 の間、サンプル 4 より小さい速度で冷却したものであるが、サンプル 4 と比較して C T E が正に大きくシフトしている。サンプル 5 および 6 は、1 0 2 0 ~ 8 0 0 の間、サンプル 4 より速い速度で冷却したものであるが、サンプル 4 と比較して C T E が負にシフトしている。サンプル 2 ~ 6 は曲線に沿って左から右に並んでいる。

30

## 【 0 0 3 2 】

図 7 は、T z c の変化をアニールサイクル速度の関数として表したものである。参照用ガラスサンプル 1 の T z c は 2 0 である ( 図示なし ) 。サンプル 4 は、T z c が約 1 8 であって、サンプル 1 に最も近似したサンプルである。サンプル 1 およびサンプル 4 はほぼ同じ最高温度 ( サンプル 1 は 9 9 0 、サンプル 4 は 1 0 2 0 ) を経験し、これらの温度から 8 5 0 以下まで同じ速度で冷却されているが、これらのアニールサイクル A 1 と A 4 の間には大きな違いがあり、サンプル 1 では T z c が 2 0 であるのに対して、サンプル 4 では 1 8 である。例えば、1 0 2 0 から 8 0 0 の間の冷却速度が 3 / 時間より大きいサンプルでは、T z c は、冷却速度の上昇とともに 2 0 より大きな値に上昇する。例えば、1 0 2 0 から 8 0 0 の間の冷却速度が 3 / 時間より遅いサンプルでは、T z c は、冷却速度の低下とともに 2 0 より小さな値に低下する。アニール速度、したがってアニールサイクルとともに T z c のこうした変化が生じることは、選択された T z c を有するガラスでは、適切な第 2 のアニールサイクルを選択することによって、その T z c を上昇または低下させることができることを示している。

40

## 【 0 0 3 3 】

図 8 は、2 つの異なるガラス 1 およびガラス 2 の T z c の変化をアニールサイクルの関数として表したものである。全てのアニール速度で、ガラス 1 の T z c 値はガラス 2 のそれより大きい。ガラス 2 は名目チタニア含有量が 7. 4 重量 % のシリカ - チタニアガラス

50

であり、ガラス1は名目チタニア含有量が約9重量%である。図2は、ガラス1とガラス2はチタニア含有量およびTzc値が異なるが、いずれの場合もアニールサイクルを選択することによりTzcを変えることができることを示している。

【0034】

図9は、Tzcの細かい調節がアニール速度の小さな調節により行うことができることを示している。図9では、1020 ~ 800 の温度範囲で冷却速度が2.5 /時間 ~ 3.5 /時間となるように、アニール速度を調節してTzcを決定した。この2.5 ~ 3.5 /時間にわたるアニール速度範囲で、ガラスのTzc値は、アニール速度2.5 /時間での18.6にほぼ等しいTzc値から、アニール速度3.5 /時間での約21.2のTzcへと、約2.6 変化している。

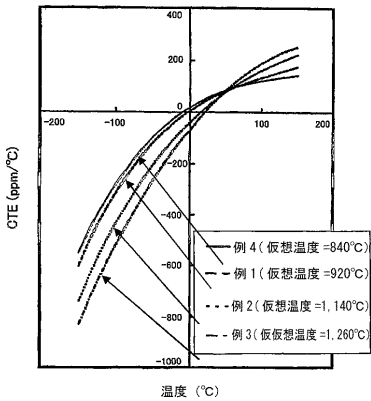
10

【0035】

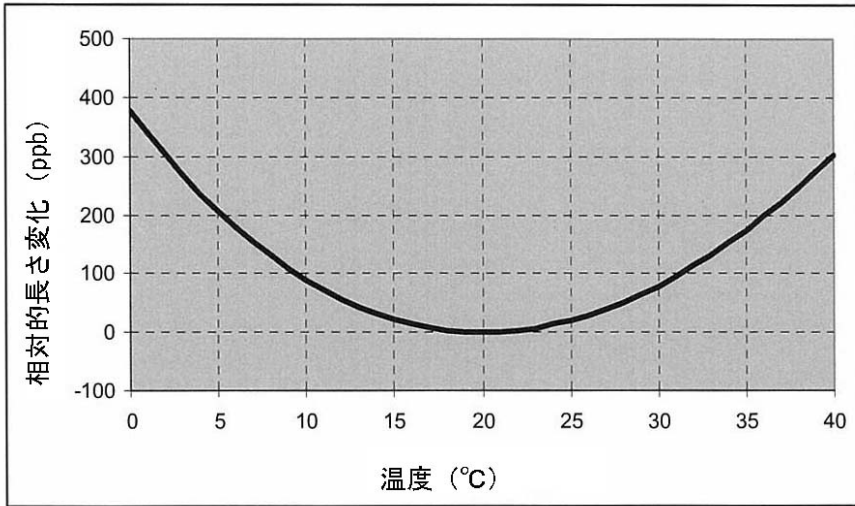
開示は限られた数の実施態様を記載しているが、この開示から恩恵を受ける当業者であれば、ここでの開示の範囲から逸脱しない他の実施形態を考案できることが理解できるであろう。したがって、本開示の範囲は、添付した特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

【図5】

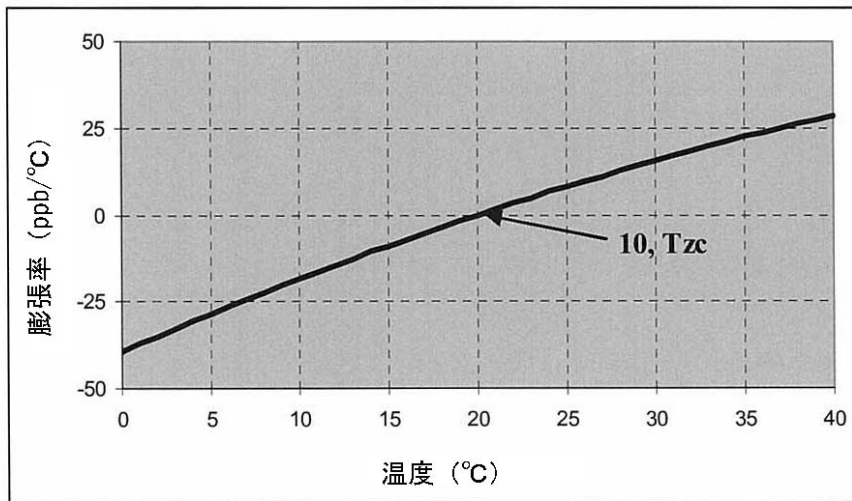
(先行技術：欧州特許第1608598B1号)



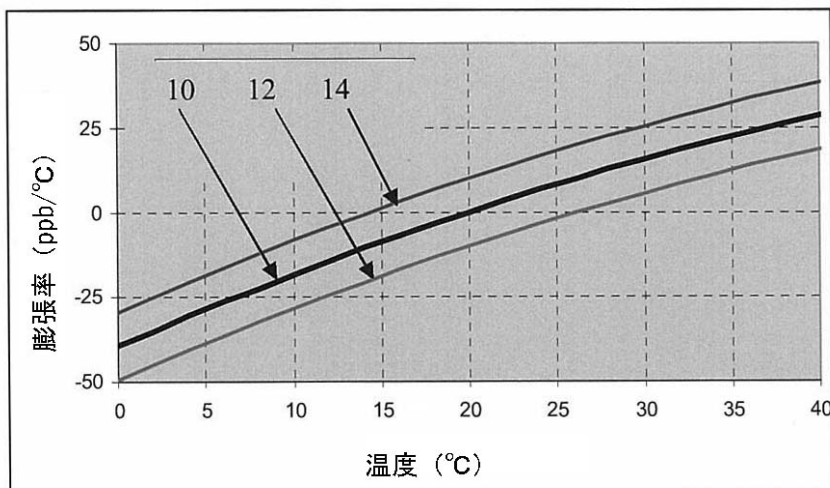
【 図 1 】



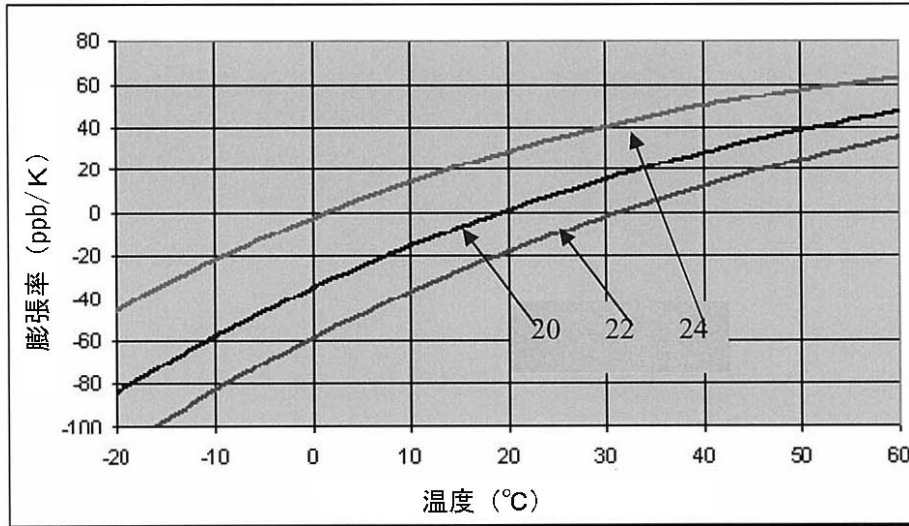
【 図 2 】



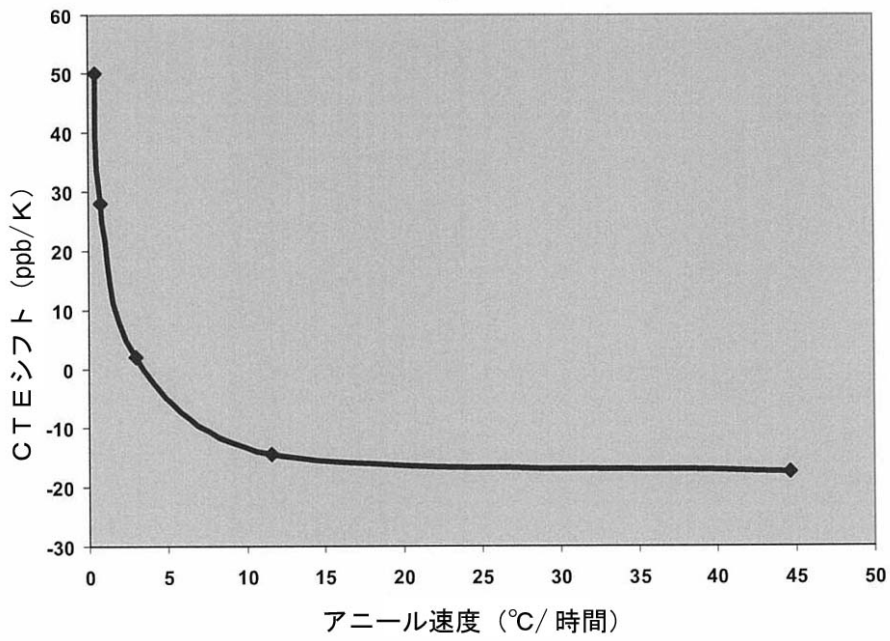
【 図 3 】



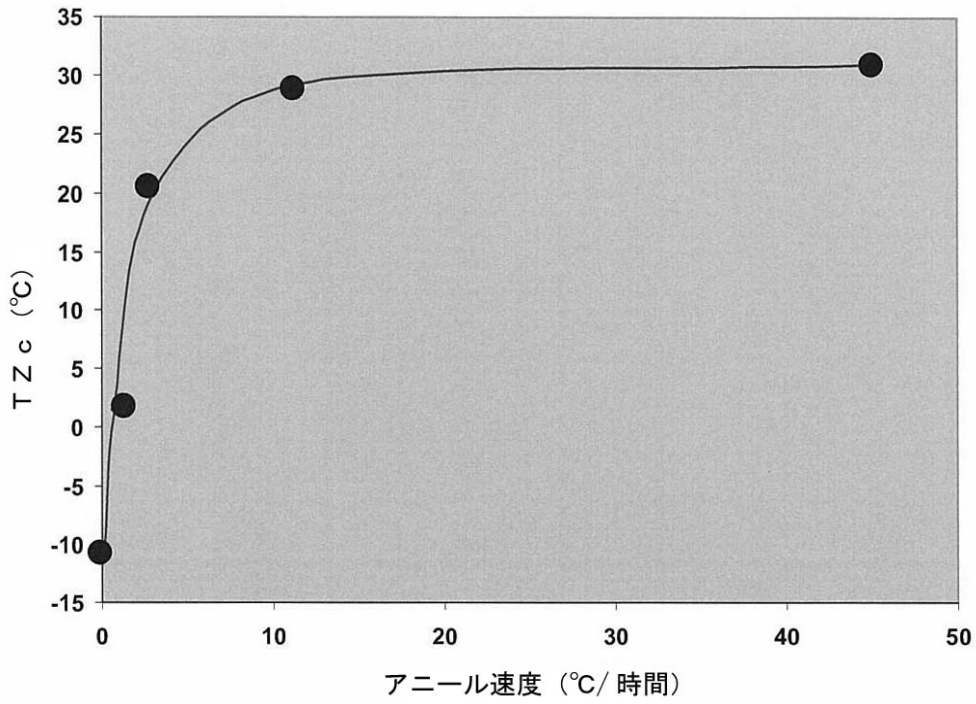
【 図 4 】



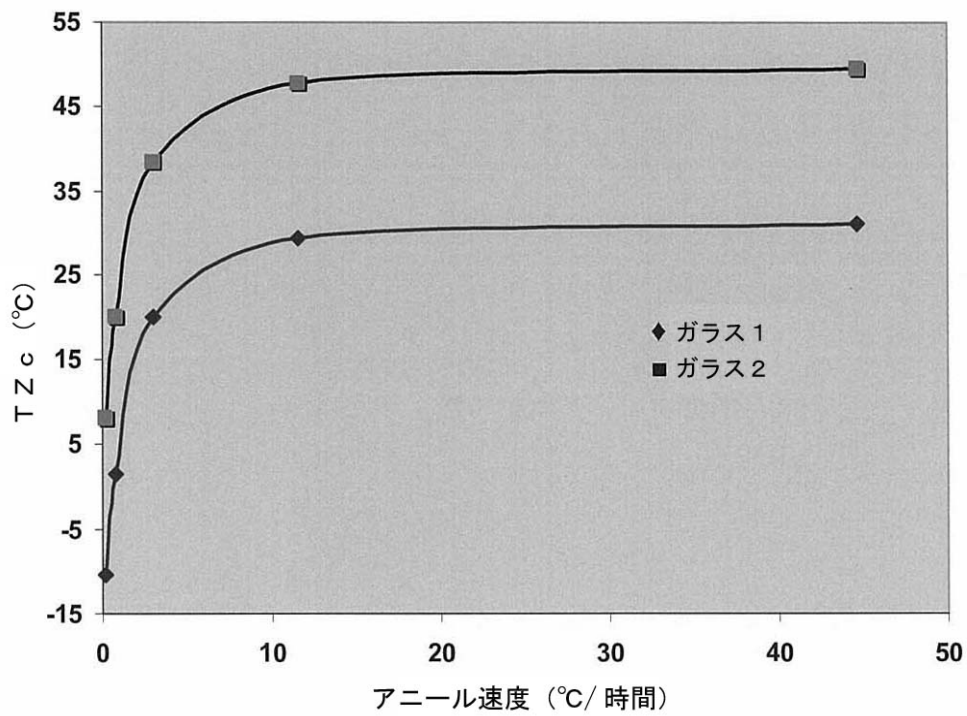
【 図 6 】



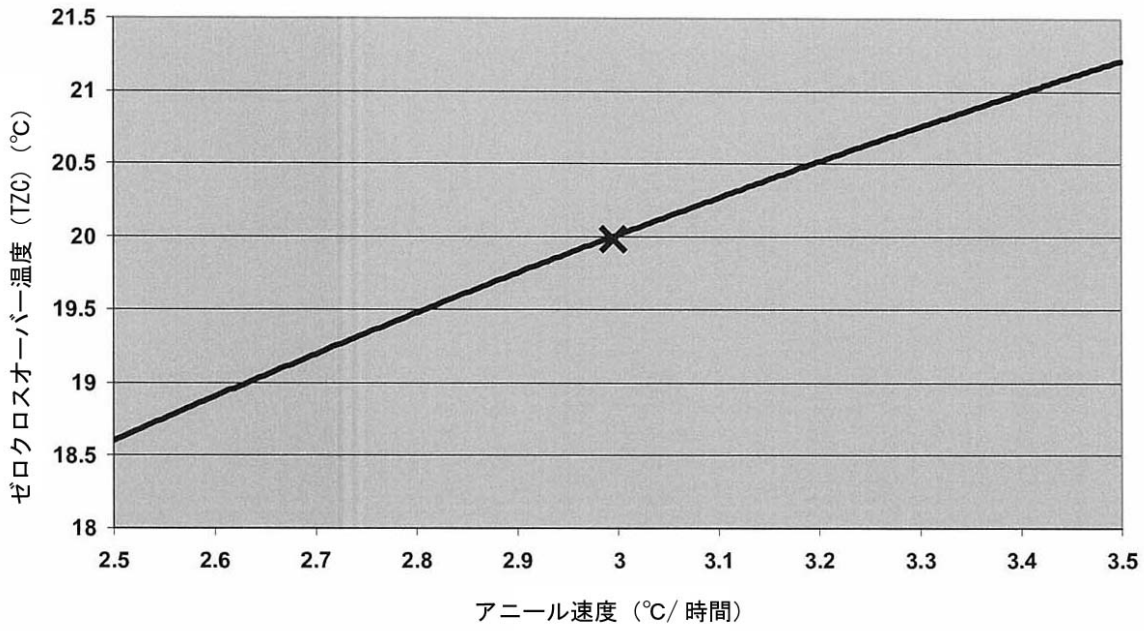
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**G 0 2 B 1/00 (2006.01)** G 0 2 B 1/00

(72)発明者 カルロス デュラン  
 カナダ国 ケイ2ケイ 2エル7 オンタリオ州 オタワ ハンセン アヴェニュー 6 8

(72)発明者 ケネス エドワード ハーディナ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ ターンベリー ドライヴ 8

F ターム(参考) 4G015 EA00 EA04

4G062 AA01 BB01 BB02 DA07 DA08 DB01 DC01 DD01 DE01 DF01  
 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FB03  
 FB04 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01  
 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07  
 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07  
 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 MM40 NN16 NN40  
 5F046 GA03 GB01

【外国語明細書】

2011073961000001.pdf