

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97150506

※ 申請日期： 97.12.24

※IPC 分類：C03C 3/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C/00 (2006.01)

包含 TiO₂ 之石英玻璃

TiO₂-CONTAINING SILICA GLASS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭硝子股份有限公司

ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文)

石村 和彥

ISHIMURA, KAZUHIKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目12番1號

12-1, YURAKUCHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8405,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 小池 章夫
KOIKE, AKIO
2. 岩橋 康臣
IWAHASHI, YASUTOMI
3. 菊川 信也
KIKUGAWA, SHINYA

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年12月27日；特願2007-336603

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含TiO₂之石英玻璃(本說明書下文稱作"TiO₂-SiO₂玻璃")，且詳言之係關於一種欲用作EUV微影之曝光工具之光學構件的TiO₂-SiO₂玻璃。如本發明所提及之EUV(遠紫外)光意謂波長在軟X射線區或真空紫外區內之光，尤其波長為約0.2至100 nm之光。

【先前技術】

在光微影技術中，藉由將精細電路圖案轉印至晶圓上而製造積體電路之曝光工具至今已被廣泛應用。隨著積體電路趨向較高積體化程度及較高功能性，積體電路之改進一直在進行。因此需要以長焦深在晶圓表面上以高解析度形成電路圖案影像的曝光工具，且不斷促進曝光光源之波長之縮短。曝光光源進一步自習知g線(波長：436 nm)、i線(波長：365 nm)及KrF準分子雷射(波長：248 nm)不斷前進，且即將使用ArF準分子雷射(波長：193 nm)。此外，為應付電路線寬將變得不大於70 nm之下一代積體電路，將各自使用ArF準分子雷射之浸漬式微影技術及雙曝光技術視為領先技術。然而，認為甚至此等技術亦僅能適用於線寬為至多45 nm之世代。

在上述技術趨勢下，認為使用波長為13 nm以表示EUV光(遠紫外光)之光作為曝光光源的微影技術可適用於整個32 nm世代及此後之世代，且引人注意。自使用投影光學系統轉印遮蔽圖案之觀點來看，EUV微影(下文稱作

"EUVL")與習知微影之影像形成原則相同。然而，由於在 EUV 光能量區中任何材料皆不能使光經其透射，因此不可使用折射光學系統。因此，光學系統皆為反射光學系統。

EUVL 之曝光工具之光學構件包括一遮光罩及一鏡面，且基本上經組態為(1)基材；(2)在該基材上形成之反射多層；及(3)在該反射多層上形成之吸收層。對於反射多層而言，研究 Mo 層與 Si 層交替層壓之 Mo/Si 反射多層；且對於吸收層而言，研究 Ta 及 Cr。對於基材而言，需要具有低熱膨脹係數之材料以使得即使在以 EUV 光照射下亦不產生應變，且研究具有低熱膨脹係數之玻璃或其類似物。

已知 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃為極低熱膨脹材料，其具有低於石英玻璃之熱膨脹係數(CTE)。此外，由於熱膨脹係數可由玻璃中之 TiO_2 含量控制，因此可獲得熱膨脹係數接近於 0 之零膨脹玻璃。因此， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃包括作為欲用於 EUVL 之曝光工具之光學構件的材料的 possibility。

根據 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之習知製備方法，首先，將石英前驅體及二氧化鈦前驅體各自轉化成氣相且接著相互混合。將氣相形式之混合物引入燃燒器中且熱分解，從而形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃粒子。將此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃粒子於耐火容器中沈積且在其中與沈積同時熔融，從而形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃。

此外，專利文獻 1 揭示一種方法，其中形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 多孔玻璃體且將其轉化為玻璃體，且接著獲得遮蔽基材。

在製造反射膜或其類似物時，在其膜形成過程中，

EUVL之曝光工具之光學構件達到約 100°C 之溫度。此外，由於在EUVL之曝光工具中使用時，照射具有高能量之EUV光，因此擔心構件溫度局部升高。

由於該等原因，因此EUVL之曝光工具之光學構件具有熱膨脹係數大體上為零之寬溫度區合乎需要。然而，習知 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃具有熱膨脹係數大體上為零之窄溫度區，且因此不足以用作EUVL之曝光工具之光學構件。

為解決習知技術中之上述問題，本發明者在專利文獻2中揭示一種 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃，其具有不高於 $1,200^{\circ}\text{C}$ 之假想溫度、100 ppm或100 ppm以上之F濃度及0至 100°C 下 $0 \pm 200 \text{ ppb}/^{\circ}\text{C}$ 之熱膨脹係數，及一種製造該 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之方法。

已確定該 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃與溫度相關之熱膨脹係數改變較小(即熱膨脹係數大體上為零之溫度範圍較寬)，在玻璃之熱膨脹係數及機械性能之均一性方面極佳，且極其適於用作構成欲用於EUVL之光學系統的構件的原料。

專利文獻1：US-A-2002/157421

專利文獻2：JP-A-2005-104820

【發明內容】

然而，如由專利文獻2之圖2而清楚瞭解，更特定言之，如由圖2中之實例1與實例2之比較而清楚瞭解，即使在具有不高於 $1,200^{\circ}\text{C}$ 之假想溫度及100 ppm或100 ppm以上之F濃度之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中，若F濃度不同，則熱膨脹係數之溫度依賴性仍不同。

此外，如由圖2之實例3至5之間的比較而清楚瞭解，雖然其與含F之TiO₂-SiO₂玻璃無關，但若假想溫度不同，則熱膨脹係數之溫度依賴性亦不同。

因此，雖然專利文獻2中所揭示之TiO₂-SiO₂玻璃具有熱膨脹係數大體上為零之寬溫度範圍，但若F濃度及假想溫度中之至少一者不同，則熱膨脹係數之溫度依賴性變得不同，且熱膨脹係數大體上為零之溫度區變得不同。

為進行EUVL，將EUVL之曝光工具中之溫度嚴格控制。在EUVL之曝光工具之光學構件中，在嚴格控制之溫度下熱膨脹係數大體上為零係必要的。然而，使用專利文獻2中所揭示之TiO₂-SiO₂玻璃，可能存在曝光工具中之溫度下熱膨脹係數大體上不為零之情況，且因此專利文獻2中所揭示之TiO₂-SiO₂玻璃未必足以作為EUVL之曝光工具之光學構件。

為解決先前技術中之上述問題，本發明之一目的為提供一種具有適當熱膨脹性質之TiO₂-SiO₂玻璃作為EUVL之曝光工具之光學構件。更特定言之，本發明之一目的為提供一種TiO₂-SiO₂玻璃，當用作EUVL之曝光工具之光學構件時，其在以EUV光照射時熱膨脹係數大體上為零。

為達成上述目的，本發明提供一種包含TiO₂之石英玻璃(下文稱作"本發明之TiO₂-SiO₂玻璃")，其包含在23 ± 4°C範圍內且熱膨脹係數為0 ppb/°C之溫度，及在5°C或5°C以上且熱膨脹係數為0 ± 5 ppb/°C之溫度寬度。

本發明之TiO₂-SiO₂玻璃較佳具有不高於850°C之假想溫

度、3至9質量%之 TiO_2 含量及100 ppm或100 ppm以上之OH濃度。

本發明之 TiO_2 - SiO_2 玻璃較佳具有不高於 850°C 之假想溫度、3至9質量%之 TiO_2 含量及1,000 ppm或1,000 ppm以上之F濃度。

在本發明之 TiO_2 - SiO_2 玻璃中，熱膨脹係數大體上為零之溫度範圍較寬，且在以EUV光照射時，熱膨脹係數大體上為零之溫度區與光學構件之溫度一致。因此，本發明之 TiO_2 - SiO_2 玻璃非常適於用作EUVL之曝光工具之光學構件。

【實施方式】

下文參考隨附圖式描述本發明之 TiO_2 - SiO_2 玻璃。

本發明之 TiO_2 - SiO_2 玻璃具有在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 範圍內且熱膨脹係數(CTE)為 $0 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度(跨越溫度；COT)，及在 5°C 或 5°C 以上且熱膨脹係數(CTE)為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度寬度 ΔT 。

可藉由用已知方法(例如，藉由在 -150 至 $+200^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內使用雷射干涉膨脹計)量測 TiO_2 - SiO_2 玻璃之熱膨脹係數(CTE)，且如圖1中所示標繪CTE與溫度之間的關係來測定 TiO_2 - SiO_2 玻璃之COT及 ΔT 。

在進行EUVL時，為防止諸如鏡面之光學構件之尺寸及形狀與溫度相關的改變，對於欲置於EUVL之曝光工具中之光學構件而言，在 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 下熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ (亦即，大體上為零)合乎要求。對於欲置於EUVL之

曝光工具中之光學構件而言，在 $22 \pm 3^\circ\text{C}$ 下熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ (亦即，大體上為零)更合乎要求。然而，已表明由於經高能EUV光照射，光學構件之溫度局部升高，尤其是在構件接近光源之情況下。

雖然視EUV光之照射條件而定，但可能存在以下情況：在進行EUVL時在EUV光之常用照射條件下光學構件之溫度局部升高約4至 6°C 。

當COT在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 範圍內(即自 19°C (亦即 $23-4^\circ\text{C}$)至 27°C (亦即 $23 + 4^\circ\text{C}$))且熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度範圍 ΔT 為 5°C 或 5°C 以上時，在以EUV光照射時在光學構件之溫度條件($22 \pm 2^\circ\text{C}$)下，光學構件之熱膨脹係數大體上為零。在本說明書中，短語"熱膨脹係數大體上為零"意謂熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 。

此外，在本發明之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃中， ΔT 較佳為 6°C 或 6°C 以上，且更佳為 7°C 或 7°C 以上。當 ΔT 為 8°C 或 8°C 以上時，在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 之上述溫度範圍內熱膨脹係數可為 $\pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ ，且因此 ΔT 尤其較佳為 8°C 或 8°C 以上。

可藉由調節玻璃組成及假想溫度中之一者或兩者來獲得滿足上述COT及 ΔT 要求之本發明之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃。

滿足上述COT及 ΔT 要求之本發明之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的實施例(下文稱作" $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)")滿足以下要求。

TiO_2 含量：3至9質量%

假想溫度：不高於 850°C

OH濃度：100 ppm或100 ppm以上

因此， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)除含有 TiO_2 及 SiO_2 之外亦含有OH。在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)中，雖然除 TiO_2 及OH之外的剩餘物為 SiO_2 ，但可含有除 TiO_2 、 SiO_2 及OH之外的其他組份。

已知 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之熱膨脹係數隨欲含有之 TiO_2 之濃度而變化(參見例如P.C. Schultz及H.T. Smyth，於：R.W. Douglas及B. Ellis, *Amorphous Materials*, Willey, New York, 第453頁(1972)中)。

因此，有可能藉由控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之 TiO_2 含量來控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之COT。特定言之，控制COT以使得當 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之假想溫度設為較低時，使 TiO_2 含量較高，而當 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之OH含量設為較高時，使 TiO_2 含量較高。 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)具有3至9質量%之 TiO_2 含量。當 TiO_2 含量小於3質量%或超過9質量%時，COT不存在於 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 之範圍內。特定言之，當 TiO_2 含量小於3質量%時，COT低於 19°C 。此外，當 TiO_2 含量超過9質量%時，COT超過 27°C 。 TiO_2 含量較佳為5質量%或5質量%以上，且更佳為6質量%或6質量%以上。此外， TiO_2 含量較佳不大於8質量%。

如專利文獻2中所述，本發明者已發現假想溫度係與零膨脹之溫度範圍之寬度有關，即假想溫度係與 ΔT 有關，且更特定言之，當假想溫度高時， ΔT 窄，而當假想溫度低時， ΔT 寬。

由於假想溫度不高於 850°C ， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)具有 5°C 或 5°C 以上之 ΔT 。當假想溫度超過 850°C 時， ΔT 小於 5°C ；

且存在以下擔心：當將TiO₂-SiO₂玻璃(1)用作EUVL之曝光工具之光學構件時，在以EUV光照射時，光學構件之熱膨脹係數可能大體上不為零。

為獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃(1)，以下方法為有效的：使以指定形狀形成之TiO₂-SiO₂玻璃模製品保持在600°C至1,200°C之溫度下歷時2小時或2小時以上，且接著以不大於5°C/小時之平均溫度下降速率將溫度降至不高於700°C(下文將此等程序稱作"程序(A)")。在下文所述之實例中，展示當根據上述方法使TiO₂-SiO₂玻璃模製品保持於1,100°C下歷時10小時，隨後經受以5°C/小時之速率使溫度下降至500°C，且接著使其靜置以供自然冷卻時，所獲得之TiO₂-SiO₂玻璃(1)具有840°C之假想溫度。當以較慢之平均溫度下降速率進行溫度下降時，獲得較低之假想溫度。舉例而言，當以1°C/小時之速率進行溫度下降時，假想溫度可為800°C或800°C以下。

可藉由已知程序量測TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度。在如下所述之實例中，藉由以下程序量測TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度。

藉由紅外光譜儀(將由Nikolet Company製造之Magna 760用於如下文所述之實例中)獲得關於鏡面拋光之TiO₂-SiO₂玻璃的吸收光譜。在此量測中，將資料獲取間隔設為約0.5 cm⁻¹，且將藉由掃描64次所獲得之平均值用於吸收光譜。在如此獲得之紅外吸收光譜中，在2,260 cm⁻¹附近所觀測之峰歸因於TiO₂-SiO₂玻璃之Si-O-Si鍵之伸縮振動的

泛音。藉由使用此峰位由具有已知假想溫度之相同組成之玻璃製備校正曲線，從而測定假想溫度。或者，藉由使用相同紅外光譜儀以相同方式量測表面之反射光譜。在如此獲得之紅外反射光譜中，在 $1,120\text{ cm}^{-1}$ 附近所觀測之峰歸因於 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之 Si-O-Si 鍵之伸縮振動。藉由使用此峰位由具有已知假想溫度之相同組成之玻璃製備校正曲線，從而測定假想溫度。由玻璃組成之改變造成之峰位位移可由校正曲線之組成依賴性外推。

當將 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)用作EUVL之曝光工具之光學構件時，根據減少玻璃之熱膨脹係數變化之觀點，使玻璃中之 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 組成比率均一十分重要。

在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)中，假想溫度之變化較佳在 50°C 以內，且更佳在 30°C 以內。當假想溫度之變化超過上述範圍時，擔心視位點而定產生熱膨脹係數之差異。

在本說明書中，將"假想溫度之變化"定義為在至少一個平面內在 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 區域內假想溫度之最大值與最小值之間的差異。

可如下量測假想溫度之變化。將以指定尺寸形成之透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體切開以形成 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}$ 之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃塊。關於此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃塊之 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 平面，藉由根據上述方法以 10 mm 間距量測假想溫度，測定所形成之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體之假想溫度變化。

為將假想溫度調節至不高於 850°C ， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(1)較佳具有 100 ppm 或 100 ppm 以上之OH濃度。

藉由添加OH，使玻璃之結構弛豫加速，從而具有低假想溫度之玻璃結構變得易於實現。因此，為使TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度降低，將OH併入為有效措施。藉由將TiO₂-SiO₂玻璃(1)之OH濃度調節至100 ppm或100 ppm以上且進行程序(A)，可獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃(1)。當OH濃度小於100 ppm時，獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃需要花費很長時間。

為使玻璃之假想溫度降低，較佳將OH濃度調節至200 ppm或200 ppm以上，且更佳調節至400 ppm或400 ppm以上。為更有效地使假想溫度降低，例如在程序(A)中在不降低平均溫度下降速率之情況下使假想溫度降低，OH濃度較佳為900 ppm或900 ppm以上，且更佳為1,000 ppm或1,000 ppm以上。

可藉由使用已知方法量測TiO₂-SiO₂玻璃之OH濃度。舉例而言，可經由紅外光譜儀量測由2.7 μm波長處之吸收峰測定OH濃度(參見J.P. Williams等人，*American Ceramic Society Bulletin*, 55(5), 524, 1976)。此方法之偵測極限為0.1 ppm。

作為製造含OH之TiO₂-SiO₂玻璃之方法，存在若干如下製程。作為其一實例，存在一種製造方法，其中藉由粉塵法使藉由用作玻璃形成原料之Si前驅體及Ti前驅體之火焰水解或熱分解所獲得之TiO₂-SiO₂玻璃精細粒子(粉塵)沈積且生長，從而獲得多孔TiO₂-SiO₂玻璃體；且在含水蒸氣之氣氛中處理所獲得之多孔TiO₂-SiO₂玻璃體後，將其在含水

蒸氣之氣氛中加熱至緻密化溫度或緻密化溫度以上且進一步加熱至透明玻璃化溫度或透明玻璃化溫度以上，從而獲得含OH之TiO₂-SiO₂玻璃。視製備方式而定，粉塵法之實例包括MCVD法、OVD法及VAD法。

本說明書中提及之緻密化溫度意謂可使多孔玻璃體緻密化至不能由光學顯微鏡確認空孔之程度的溫度。此外，本文所提及之透明玻璃化溫度意謂不能由光學顯微鏡確認晶體且獲得透明玻璃的溫度。

此外，存在一種製造方法，其中將用作玻璃形成原料之Si前驅體及Ti前驅體在1,800°C至2,000°C之氫氧焰中水解且氧化，從而獲得含OH之TiO₂-SiO₂玻璃。在彼時，藉由控制火焰溫度或氣體濃度而控制OH濃度。

在TiO₂-SiO₂玻璃(1)中，就假想溫度之變化在50°C範圍內且OH濃度之變化在50 ppm範圍內而言，其使熱膨脹係數之分布能夠在至少一個平面中之50 mm×50 mm區域內屬於300 ppb/°C範圍內，且因此適於用作EUVL之曝光工具之光學構件。

可藉由使用已知方法量測TiO₂-SiO₂玻璃之熱膨脹係數分布。舉例而言，將以指定尺寸形成之透明TiO₂-SiO₂玻璃切割且分成15 mm×15 mm×1 mm之TiO₂-SiO₂玻璃小片，且量測個別小片之熱膨脹係數，從而測定成形之TiO₂-SiO₂玻璃塊之熱膨脹係數的變化。

為製造TiO₂-SiO₂玻璃(1)，可採用包括以下步驟(a)至(e)之製造方法。

步驟(a)：

使經由Si前驅體及Ti前驅體(其各自為玻璃形成原料)之火解而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體。玻璃形成原料並不特定受限，只要其為能夠被氣化之原料。Si前驅體之實例包括矽鹵化物，諸如氯化物(例如 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 等)、氟化物(例如 SiF_4 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 等)、溴化物(例如 SiBr_4 、 SiHBr_3 等)及碘化物(例如 SiI_4 等)；及由 $\text{R}_n\text{Si(OR)}_{4-n}$ 表示之烷氧矽烷(其中R表示具有1至4個碳原子之烷基；且n表示0至3之整數)。此外，Ti前驅體之實例包括鈦鹵化物(例如 TiCl_4 、 TiBr_4 等)；及由 $\text{R}_n\text{Ti(OR)}_{4-n}$ 表示之烷氧基鈦(其中R表示具有1至4個碳原子之烷基；且n表示0至3之整數)。此外，可使用Si與Ti之化合物(諸如矽鈦雙醇鹽)作為Si前驅體及Ti前驅體。

可將由石英玻璃製成之籽晶桿(例如JP-B-63-24973中所述之籽晶桿)用作基材。此外，欲使用之基材之形狀並不限於桿狀，而是可為板狀。

步驟(b)：

使步驟(a)中獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體在含水蒸氣之氣氛中經受溫度升高至緻密化溫度，從而獲得含OH之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體。緻密化溫度通常為 $1,250^\circ\text{C}$ 至 $1,550^\circ\text{C}$ ，且尤其較佳為 $1,300^\circ\text{C}$ 至 $1,500^\circ\text{C}$ 。當OH含量為600 ppm或600 ppm以上時，玻璃黏度降低，且緻密化溫度降低。因此，該溫度較佳為 $1,250^\circ\text{C}$ 至 $1,450^\circ\text{C}$ ，且尤其較佳為

1,300°C 至 1,400°C。水蒸氣分壓 (P_{H_2O}) 為 10,000 至 200,000 Pa 之惰性氣氛作為含水蒸氣之氣氛較佳。氬氣較佳作為惰性氣體。較佳在該氣氛下在約 10,000 至 200,000 Pa 之壓力下進行該處理。

當意欲將 OH 濃度調節至小於 200 ppm 時，可在水蒸氣分壓為 10,000 至 30,000 Pa 之惰性氣氛中進行該處理；當意欲將 OH 濃度調節至 200 至 400 ppm 時，可在水蒸氣分壓為 20,000 至 50,000 Pa 之惰性氣氛中進行該處理；當意欲將 OH 濃度調節至 400 至 600 ppm 時，可在水蒸氣分壓為 30,000 至 80,000 Pa 之惰性氣氛中進行該處理；且當意欲將 OH 濃度調節至 600 ppm 以上時，可在水蒸氣分壓為 50,000 Pa 或 50,000 Pa 以上之惰性氣氛中進行該處理。在本說明書中所提及之術語 "Pa" 意謂絕對壓力，而非表壓。

此外，在步驟 (b) 中，為達成 TiO_2-SiO_2 緻密體之均質性增加，較佳在將多孔 TiO_2-SiO_2 玻璃體置於減壓下 (較佳不大於 13,000 Pa，且尤其不大於 1,300 Pa) 之後，引入惰性氣體及含有水蒸氣之惰性氣體或水蒸氣直至達成指定水蒸氣分壓，因此該氣氛含有水蒸氣。

此外，為達成 TiO_2-SiO_2 緻密體之均質性增加，較佳在將多孔 TiO_2-SiO_2 玻璃體在室溫或不高於緻密化溫度之溫度下保持於含水蒸氣之氣氛中之後，將溫度升高至緻密化溫度。

步驟 (c)：

使步驟 (b) 中獲得之含 OH 之 TiO_2-SiO_2 緻密體經受溫度升

高至透明玻璃化溫度，從而獲得含OH之透明TiO₂-SiO₂玻璃體。透明玻璃化溫度通常為1,350°C至1,800°C，且尤其較佳為1,400°C至1,750°C。當OH含量為600 ppm或600 ppm以上時，玻璃黏度降低，且透明玻璃化溫度降低。因此，溫度較佳為1,350°C至1,750°C，且尤其較佳為1,400°C至1,700°C。

100%諸如氬氣及氫氣之情性氣體之氣氛或含有諸如氬氣及氫氣之情性氣體作為主要組份之氣氛作為該氣氛較佳。壓力可為減壓或常壓。在減壓之情況下，壓力較佳不高於13,000 Pa。

步驟(d)：

將步驟(c)中獲得之含OH之透明TiO₂-SiO₂玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度且以理想形狀成形，從而獲得含OH之成形TiO₂-SiO₂玻璃體。成形溫度較佳為1,500°C至1,800°C。當成形溫度低於1,500°C時，由於含OH之透明TiO₂-SiO₂玻璃體之黏度高，因此大體上不發生自重變形。此外，發生為SiO₂結晶相之白矽石之生長或為TiO₂結晶相之金紅石或銳鈦礦之生長，從而導致所謂的去玻璃化。當成形溫度超過1,800°C時，不可忽略SiO₂之昇華。

可連續或同時進行步驟(c)及步驟(d)。

步驟(e)：

將步驟(d)中獲得之成形TiO₂-SiO₂玻璃體保持於600°C至1,200°C之溫度下歷時一小時或一小時以上，且接著經受以不大於5°C/小時之平均溫度下降速率使溫度降至不高於

500°C之退火處理，從而控制TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度。或者，使步驟(d)中獲得且在1,200°C或1,200°C以上之成形TiO₂-SiO₂玻璃體經受以不大於60°C/小時之平均溫度下降速率使溫度降至不高於500°C之退火處理，從而控制TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度。在使溫度降至不高於500°C之後，可使TiO₂-SiO₂玻璃靜置冷卻。在彼情況下，氣氛較佳為100%諸如氮氣、氫氣及氬氣之情性氣體之氣氛，含有該情性氣體作為主要組份之氣氛，或空氣氣氛；且壓力較佳為減壓或常壓。

為達成較低假想溫度，以較慢冷卻速率在玻璃之退火點或應變點附近之溫度區中進行冷卻為有效的。

特定言之，在TiO₂-SiO₂玻璃之OH濃度為100 ppm或100 ppm以上之情況下，或在TiO₂-SiO₂玻璃之F含量為1000 ppm或1000 ppm以上之情況下，步驟(e)之冷卻曲線中之最慢冷卻速率較佳不大於5°C/小時，更佳不大於4°C/小時，進一步較佳不大於2.5°C/小時，尤其較佳不大於2°C/小時，且最佳不大於1.5°C/小時。

此外，在TiO₂-SiO₂玻璃之OH濃度小於100 ppm之情況下，或在TiO₂-SiO₂玻璃之F含量小於1000 ppm之情況下，步驟(e)之冷卻曲線中之最慢冷卻速率較佳不大於2.0°C/小時，更佳不大於1.5°C/小時，且進一步較佳不大於1.0°C/小時。

本文中，將對於±5°C範圍內之溫度改變需要100小時或100小時以上之溫度升高/降低步驟視為溫度保持步驟。在

除上述溫度保持步驟之外的溫度變化步驟中，將由超過 5°C 之溫度下降及該溫度下降所必需之時間所確定之平均溫度下降速率定義為冷卻速率。在如此定義之冷卻速率中，將最低冷卻速率稱作最慢冷卻速率。

滿足上述COT及 ΔT 要求的本發明之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之另一實施例(下文稱作" $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(2)")滿足以下要求。

TiO_2 含量：3至9質量%

假想溫度：不高於 850°C

F濃度：1,000 ppm或1,000 ppm以上

因此， $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(2)除含有 TiO_2 及 SiO_2 之外亦含有F。在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(2)中，雖然除 TiO_2 及F之外的剩餘物為 SiO_2 ，但可含有除 TiO_2 、 SiO_2 及F之外的其他組份。

有可能藉由控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之 TiO_2 含量來控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之COT。特定言之，控制COT以使得當 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之假想溫度設為較低時，使 TiO_2 含量較高，而當 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之F含量設為較高時，使 TiO_2 含量較低。

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃(2)具有3至9質量%之 TiO_2 含量。當 TiO_2 含量小於3質量%或超過9質量%時，擔心COT不存在於 $23 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內。特定言之，當 TiO_2 含量小於3質量%時，COT低於 19°C (亦即 $23-4^{\circ}\text{C}$)。此外，當 TiO_2 含量超過9質量%時，COT超過 27°C (亦即 $23+4^{\circ}\text{C}$)。 TiO_2 含量較佳為4質量%或4質量%以上，且更佳為5質量%或5質量%以上。此外， TiO_2 含量較佳不大於8質量%，更佳不大於7.5質量%，且尤其較佳不大於7.0質量%。

由於假想溫度不高於850°C且F濃度為10,000 ppm或10,000 ppm以上，所以TiO₂-SiO₂玻璃(2)具有5°C或5°C以上之 ΔT 。當假想溫度超過850°C時， ΔT 小於5°C；且存在以下擔心：當將TiO₂-SiO₂玻璃(2)用作EUVL之曝光工具之光學構件時，雖然光學構件之熱膨脹係數依賴於玻璃之COT，但在以EUV光照射時，其可能大體上不為零。考慮到假想溫度越低 ΔT 越寬，假想溫度較佳不高於830°C，且更佳不高於800°C。為使 ΔT 進一步變寬，假想溫度較佳不高於780°C。

為獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃(2)，以下方法為有效的：使以指定形狀形成之TiO₂-SiO₂玻璃模製品保持在600°C至1,200°C之溫度下歷時2小時或2小時以上，且接著以不大於5°C/小時之平均溫度下降速率將溫度降至500°C(下文將此等程序稱作"程序(B)")。在下文所述之實例中，展示當根據上述方法使TiO₂-SiO₂玻璃模製品保持於1,000°C下歷時10小時，隨後經受以5°C/小時之速率使溫度下降至300°C，且接著使其靜置以供自然冷卻時，所獲得之TiO₂-SiO₂玻璃(2)具有750°C之假想溫度。

當將TiO₂-SiO₂玻璃(2)用作EUVL之曝光工具之光學構件時，根據減少玻璃之熱膨脹係數變化之觀點，使玻璃中之TiO₂/SiO₂組成比率均一十分重要。

在TiO₂-SiO₂玻璃(2)中，假想溫度之變化較佳在50°C以內，且尤其較佳在30°C以內。當假想溫度之變化超過上述範圍時，擔心視位點而定產生熱膨脹係數之差異。

為將假想溫度調節至不高於850°C，TiO₂-SiO₂玻璃(2)具有1,000 ppm或1,000 ppm以上之F濃度。

已知添加F影響玻璃之結構弛豫(*Journal of Applied Physics*, 91(8), 4886 (2002))。據此，藉由添加F，使結構弛豫時間加速以使具有低假想溫度之玻璃結構變得易於實現(第一效應)。因此，為使TiO₂-SiO₂玻璃之假想溫度降低，添加F為有效措施。此外，認為F之添加導致使 ΔT 之範圍變寬之效應(第二效應)。

藉由將TiO₂-SiO₂玻璃(2)之F濃度調節至1,000 ppm或1,000 ppm以上且進程序(B)，有可能獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃(2)。當在F濃度小於1,000 ppm之條件下進程序(B)時，難以獲得具有不高於850°C之假想溫度之TiO₂-SiO₂玻璃，且TiO₂-SiO₂玻璃之 ΔT 並不變為5°C或5°C以上。

為使玻璃之假想溫度降低且使 ΔT 變寬，較佳將F濃度調節至3,000 ppm或3,000 ppm以上，更佳調節至5,000 ppm或5,000 ppm以上，且尤其較佳調節至7,000 ppm或7,000 ppm以上。

可藉由使用已知方法量測且例如可根據以下程序量測F濃度。亦即，藉由與無水碳酸鈉一起加熱使TiO₂-SiO₂玻璃熔融，且分別以與熔融物之體積比為1之比率將蒸餾水及鹽酸添加至所得熔融物中，從而製備樣品液體。藉由分別使用第945-220號及第945-468號(其均由Radio Meter Trading Co., Ltd.所製造)作為氟離子選擇電極及參考電極

之輻射計來量測樣品液體之電動勢；且基於先前已使用氟離子標準溶液製備之校正曲線測定氟含量(*Nippon Kagaku Kaishi*, 1972(2), 350)。此方法之偵測極限為10 ppm。

可藉由使用與上述含OH之TiO₂-SiO₂玻璃相同之粉塵法或直接法製造含氟TiO₂-SiO₂玻璃。然而，在粉塵法中，將含氟材料用作作為玻璃形成原料之Si前驅體及Ti前驅體，或使Si前驅體及Ti前驅體在含氟氣氛中經受火焰水解或熱分解以獲得含氟多孔TiO₂-SiO₂玻璃體，從而獲得含氟TiO₂-SiO₂玻璃體。此外，在直接法中，將含氟材料用作作為玻璃形成原料之Si前驅體及Ti前驅體，或使Si前驅體及Ti前驅體在含氟氣氛中在1,800°C至2,000°C之氫氧焰中水解且氧化，從而獲得含氟TiO₂-SiO₂玻璃體。

為製造TiO₂-SiO₂玻璃(2)，可採用包括上述步驟(a)至(e)之製造方法。然而，在步驟(b)中，使多孔TiO₂-SiO₂玻璃體在不高於緻密化溫度之溫度下保持於含氟氣氛中，從而獲得含氟多孔TiO₂-SiO₂玻璃體。此含氟氣氛較佳為含有0.1至100體積%之含氟氣體(例如，SiF₄、SF₆、CHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、F₂等)之惰性氣氛。在該氣氛中在10,000至200,000 Pa之壓力下處理數十分鐘至數小時較佳係如下文所述在不高於緻密化溫度之溫度下進行。此外，當意欲使處理溫度降低以獲得相同摻雜量之氟時，此可藉由延長處理時間，特定言之，將多孔TiO₂-SiO₂玻璃體保持5小時至數十小時而達成。為增加所獲得之玻璃之透射率，較佳將氧氣混合入加熱處理氣氛中。

因為進行多孔TiO₂-SiO₂玻璃體之緻密化以使其變硬從而將氟併入多孔TiO₂-SiO₂玻璃體內部，所以使用高於緻密化溫度之溫度並非較佳。

舉例而言，當將SiF₄用作含氟氣氛時，根據欲摻雜於多孔TiO₂-SiO₂玻璃體上之氟量，可如下設置處理溫度及處理時間。

當意欲將氟之摻雜量調節於1,000 ppm或1,000 ppm以上且小於3,000 ppm時，此可藉由將多孔TiO₂-SiO₂玻璃體在500°C至1,000°C下保持於含有2至10體積%之含氟氣體中之氣氛中歷時2小時至數十小時而達成。當意欲將氟之摻雜量調節於3,000至7,000 ppm時，此可藉由將多孔TiO₂-SiO₂玻璃體在800°C至1,100°C下保持於含有5至數十體積%之水蒸氣之惰性氣氛中歷時2至數十小時而達成。當意欲將氟之摻雜量調節於大於7,000 ppm時，此可藉由將多孔TiO₂-SiO₂玻璃體在1,000°C或1,000°C以上保持於含有5至數十體積%之水蒸氣之惰性氣氛中歷時2至數十小時而達成。為增加所獲得之玻璃之透射率，較佳將氧氣混合入加熱處理氣氛中。或者，使玻璃體在300°C至1,300°C下保持於含氧氣氛中歷時5至數十小時至其不會緻密化之程度。為防止隨後之加熱處理中玻璃染色而進行此舉。在氣氛中之氧濃度較佳為1至100%，且為更確保防止玻璃染色，其更佳為20至100%。

在將氟摻雜於欲藉由如先前技術中之粉塵法合成之合成石英玻璃上的情況中，已指出在高溫下以氟摻雜會產生氧

不足缺陷，其導致光透射率降低。然而，當用於待用於反射光學系統中之光學構件時，光透射率之降低無關緊要。因此，藉由在不高於透明玻璃化溫度之溫度下處理，有可能將極大量之氟併入，且氟之摻雜量最大可為數千 ppm 或數千 ppm 以上。

此外，由於可在步驟(a)與(b)之間的短期時間範圍內將氟均勻摻雜於多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體上，因此較佳將 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體置於減壓下(較佳不大於 13,000 Pa，且尤其較佳不大於 1,300 Pa)且接著向其中引入含氟氣體與惰性氣體之混合氣體直至壓力達到常壓，從而將該氣氛製成含氟氣氛。

此外，在步驟(e)中，使成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體保持於 600°C 至 $1,200^\circ\text{C}$ 之溫度下歷時一小時或一小時以上且接著經受以不大於 $60^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之平均溫度下降速率使溫度降至不高於 500°C 之退火處理，從而控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之假想溫度。或者，使步驟(d)中獲得且在 $1,200^\circ\text{C}$ 或 $1,200^\circ\text{C}$ 以上之成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體經受以不大於 $60^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之平均溫度下降速率使溫度降至不高於 500°C 之退火處理，從而控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之假想溫度。在使溫度降至不高於 500°C 之後，可使 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃靜置冷卻。在彼情況下，氣氛較佳為 100% 諸如氫氣、氫氣及氮氣之惰性氣體之氣氛，含有該惰性氣體作為主要組份之氣氛，或空氣氣氛；且壓力較佳為減壓或常壓。

為達成較低假想溫度，以較慢冷卻速率在玻璃之退火點

或應變點附近之溫度區進行冷卻為有效的。特定言之，在步驟(e)之冷卻曲線中，最慢冷卻速率較佳不大於 $5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，更佳不大於 $4^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，進一步較佳不大於 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，尤其較佳不大於 $2^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，且最佳不大於 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 。

實例

將參考以下實例更詳細地說明本發明，但不應將本發明解釋為受其限制。實例1、2及6為發明實例，且其餘者為比較實例。

實例1

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之玻璃形成原料)各自氣化且接著混合並使該混合物經受氫氧焰之加熱水解(火焰水解)而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體，因此將所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體連同基材一起在 $1,200^{\circ}\text{C}$ 下保持於空氣中歷時6小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至10托(Torr)。其後，使水在大氣壓及 100°C 下於玻璃製起泡器中沸騰，且使所得多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體於 $1,000^{\circ}\text{C}$ 在常壓下保持於此氣氛中歷時4小時，同時將水蒸氣連同He氣引入該爐中，從而實現以OH摻雜。

其後，在相同氣氛中將溫度升高至 $1,450^{\circ}\text{C}$ 後，使系統保持於此溫度下歷時4小時，從而獲得含OH之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之含OH之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體於氫氣氣氛中加熱至 $1,700^\circ\text{C}$ ，從而獲得含OH之透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之含OH之透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度($1,750^\circ\text{C}$)且以所要形狀成形，從而獲得含OH之成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於 $1,100^\circ\text{C}$ 下歷時10小時且接著經受以 $5^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率使溫度降至 500°C ，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

實例1中，在步驟(c)中將OH併入玻璃體中，且藉由步驟(e)中之速率冷卻(rate-cooling)使玻璃體之假想溫度降低。因此，與不含有OH且具有較高假想溫度之玻璃體相比，藉由增加步驟(a)中之 TiCl_4 控制COT以得到 TiO_2 含量較高之玻璃體。

實例2

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之玻璃形成原料)各自氣化且接著混合並使該混合物經受氫氣焰之加熱水解(火焰水解)而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體，因此將所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體連同基材一起在 $1,200^\circ\text{C}$ 下保持於空氣中歷時4小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至10托。其後，使所得多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻

璃體於 $1,100^{\circ}\text{C}$ 在常壓下保持於此氣氛中歷時4小時，同時引入比率為90/10(以體積計)之He與 SiF_4 之混合氣體，從而實現以氟摻雜。

其後，使系統在 $1,050^{\circ}\text{C}$ 於常壓下保持在100% O_2 之氣氛中歷時4小時，且接著在100% He之氣氛中將溫度升高至 $1,450^{\circ}\text{C}$ ，隨後保持在此溫度下歷時4小時，從而獲得含氟 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之含氟 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體於氫氣氣氛中加熱至 $1,650^{\circ}\text{C}$ ，從而獲得含氟透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之含氟透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度($1,750^{\circ}\text{C}$)且以所要形狀成形，從而獲得含氟成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於 $1,000^{\circ}\text{C}$ 下歷時10小時且接著經受以 $5^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 之速率使溫度降至 300°C ，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

同樣，在實例2中，考慮到藉由步驟(e)中之速率冷卻使玻璃體之假想溫度降低且氟在步驟(c)中併入玻璃體中，因而藉由控制步驟(a)中玻璃體之 TiO_2 含量來控制COT。

實例3

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之玻璃形成原料)各自氣化且接著混合並使該混合物經受氫氧焰之加熱水解(火焰水解)而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體，因此將所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體連同基材一起在 $1,200^\circ\text{C}$ 下保持於空氣中歷時4小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至10托。其後，使所得多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體在 900°C 於常壓下保持於此氣氛中歷時4小時，同時引入比率為90/10(以體積計)之He與 SiF_4 之混合氣體，從而實現以氟摻雜。

其後，使系統在 $1,050^\circ\text{C}$ 於常壓下保持在100% O_2 之氣氛中歷時4小時，且接著在100% He之氣氛中將溫度升高至 $1,450^\circ\text{C}$ ，隨後保持在此溫度下歷時4小時，從而獲得含氟 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之含氟 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體於氫氣氣氛中加熱至 $1,700^\circ\text{C}$ ，從而獲得含氟透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之含氟透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度($1,750^\circ\text{C}$)且以所要形狀成形，從而獲得含氟成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於 $1,100^\circ\text{C}$ 下歷時10小時且接著經受以 $150^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率使溫度降至 300°C ，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

實例4

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之玻璃形成原料)各自氣化且接著混合並使該混合物經受氫氧焰之加

熱水解(火焰水解)而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體，因此將所獲得之多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體連同基材一起在 $1,200^\circ\text{C}$ 下保持於空氣中歷時4小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至10托。其後，在100% He之氣氛中將溫度升高至 $1,450^\circ\text{C}$ ，隨後保持在此溫度下歷時4小時，從而獲得 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 緻密體於氫氣氣氛中加熱至 $1,750^\circ\text{C}$ ，從而獲得透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之透明 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度($1,750^\circ\text{C}$)且以所要形狀成形，從而獲得成形 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於 $1,100^\circ\text{C}$ 下歷時10小時且接著經受以 $150^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率使溫度降至 500°C ，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

實例 5

由 Corning Incorporated 所製造之 ULE#7972，其被稱為零膨脹 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃。

實例 6

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃之玻璃形成原料)各自氣化且接著混合並使該混合物經受氫氧焰之加熱水解(火焰水解)而獲得之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃精細粒子在基材

上沈積且生長，從而形成多孔TiO₂-SiO₂玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔TiO₂-SiO₂玻璃體，因此將所獲得之多孔TiO₂-SiO₂玻璃體連同基材一起在1,200°C下保持於空氣中歷時6小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔TiO₂-SiO₂玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至約1,000 Pa(7.50托)。其後，將水充入玻璃製起泡器中，使其在大氣壓及100°C下沸騰，且接著經受以He氣起泡，且使所得多孔TiO₂-SiO₂玻璃體於1,000°C於常壓下保持於此氣氛中歷時4小時，同時將水蒸氣連同He氣引入該爐中，從而實現以OH摻雜。

其後，在相同氣氛中將溫度升高至1,450°C後，使系統保持於此溫度下歷時4小時，從而獲得含OH之TiO₂-SiO₂緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之含OH之TiO₂-SiO₂緻密體於氫氣氣氛中加熱至1,700°C，從而獲得含OH之透明TiO₂-SiO₂玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之透明TiO₂-SiO₂玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度(1,750°C)且以所要形狀成形，從而獲得成形TiO₂-SiO₂玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於1,100°C下歷時10小時且接著經受以10°C/小時之速率使溫度降至900°C、以1°C/小時之速率使溫度降至700°C及隨後以10°C/小時之速率使溫度降至500°C，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

實例6中，在步驟(c)中將OH併入玻璃體中，且藉由步驟

(e)中之速率冷卻使玻璃體之假想溫度降低。因此，與不含有OH且具有較高假想溫度之玻璃體相比，藉由增加步驟(a)中之 TiCl_4 控制COT以得到 TiO_2 含量較高之玻璃體。

實例 7

使可藉由將 TiCl_4 及 SiCl_4 (其為 TiO_2 - SiO_2 玻璃之玻璃形成原料)各自氯化且接著混合並使該混合物經受氫氧焰之加熱水解(火焰水解)而獲得之 TiO_2 - SiO_2 玻璃精細粒子在基材上沈積且生長，從而形成多孔 TiO_2 - SiO_2 玻璃體(步驟(a))。

由於難以按原樣處理所獲得之多孔 TiO_2 - SiO_2 玻璃體，因此將所獲得之多孔 TiO_2 - SiO_2 玻璃體連同基材一起在 $1,200^\circ\text{C}$ 下保持於空氣中歷時6小時，且接著與基材分離。

其後，將多孔 TiO_2 - SiO_2 玻璃體置於氣氛可控之電爐中且在室溫下將壓力降至約10 Pa。在真空氣氛中將溫度升高至 $1,450^\circ\text{C}$ 後，使系統保持在此溫度下歷時4小時，從而獲得 TiO_2 - SiO_2 緻密體(步驟(b))。

使用碳爐將所獲得之 TiO_2 - SiO_2 緻密體於氫氣氣氛中加熱至 $1,750^\circ\text{C}$ ，從而獲得透明 TiO_2 - SiO_2 玻璃體(步驟(c))。

將所獲得之透明 TiO_2 - SiO_2 玻璃體加熱至軟化點或軟化點以上之溫度($1,750^\circ\text{C}$)且以所要形狀成形，從而獲得成形 TiO_2 - SiO_2 玻璃體(步驟(d))。

將所獲得之玻璃保持於 $1,100^\circ\text{C}$ 下歷時10小時且接著經受以 $3^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率使溫度降至 500°C ，隨後使其靜置以供自然冷卻(步驟(e))。

實例 7 中，藉由步驟(e)中之速率冷卻使玻璃體之假想溫

度降低。因此，與不含有OH且具有較高假想溫度之玻璃體相比，藉由增加步驟(a)中之 TiCl_4 控制COT以得到 TiO_2 含量較高之玻璃體。

圖2及圖3中展示上述實例1至7之玻璃中每一者之熱膨脹係數的溫度依賴性。藉由使用雷射干涉膨脹計(由ULVAC-RIKO, Inc.製造之LIX-1)量測玻璃之熱膨脹係數。

此外，表1中總結且展示個別物理性質之量測結果。關於評估方法，分別根據上述方法作出量測。此外，表1中所示之COT係藉由自圖2及圖3中所示之曲線測定熱膨脹係數為 $0 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度而得到。表1中所示之 ΔT 係藉由自圖2及圖3中所示之曲線測定熱膨脹係數為 -5 至 $5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度範圍而得到。

表 1

	假想溫度 [°C]	OH濃度 [ppm]	F濃度 [ppm]	COT [°C]	ΔT [°C]	於22 ± 2°C下之CTE [ppb/°C]
實例1	840	1030	未檢出	20.6	6.8	-0.9至4.8
實例2	750	<10	9000	19.7	9.7	0.3至4.3
實例3	1020	<10	900	21.1	4.7	-2.3至6.2
實例4	1070	30	未檢出	24.4	4.1	-10.7至-0.7
實例5	900	880	未檢出	-2.4	4.7	44.4至51.6
實例6	780	1030	未檢出	26.3	7.8	-8.7至-3.1
實例7	970	30	未檢出	24.4	4.1	-10.7至0.7

由表1可清楚看出，於COT在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 範圍內且 ΔT 為 5°C 或 5°C 以上之實例1、2及6中，在進行EUVL時，在曝光工具中之溫度條件($22 \pm 2^\circ\text{C}$)下熱膨脹係數大體上為零，且因此，該等實例1、2及6之玻璃適用於EUVL之曝光工具之光學構件。

雖然本發明已參考其特定實施例得到詳細描述，但對熟習此項技術者而言，顯然可在不脫離其精神及範疇之情況下在其中進行各種改變及修改。

本申請案係基於日本專利申請案第2007-336603號(2007年12月27日申請)及第2008-207705號(2008年8月12日申請)，且其內容以引用之方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

圖1為標繪CTE與溫度之間的關係的圖。

圖2為關於實例1至5標繪CTE與溫度之間的關係的圖。

圖3為關於實例6及7標繪CTE與溫度之間的關係的圖。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種具有適當熱膨脹性質之TiO₂-SiO₂玻璃作為EUVL之曝光工具之光學構件。本發明係關於一種包含TiO₂之石英玻璃，其具有在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 範圍內且熱膨脹係數為 $0 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度，及在 5°C 或 5°C 以上且熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度寬度。

六、英文發明摘要：

The present invention is to provide a TiO₂-SiO₂ glass having suitable thermal expansion properties as an optical member of an exposure tool for EUVL. The present invention relates to a TiO₂-containing silica glass having a temperature, at which a coefficient of thermal expansion is $0 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$, falling within the range of $23 \pm 4^\circ\text{C}$ and a temperature width, in which a coefficient of thermal expansion is $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$, of 5°C or more.

十、申請專利範圍：

1. 一種包含 TiO_2 之石英玻璃，其具有在 $23 \pm 4^\circ\text{C}$ 範圍內且熱膨脹係數為 $0 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度，及在 5°C 或 5°C 以上且熱膨脹係數為 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之溫度寬度。
2. 如請求項 1 之包含 TiO_2 之石英玻璃，其具有不高於 850°C 之假想溫度、3 至 9 質量 % 之 TiO_2 含量及 100 ppm 或 100 ppm 以上之 OH 濃度。
3. 如請求項 1 之包含 TiO_2 之石英玻璃，其具有不高於 850°C 之假想溫度、3 至 9 質量 % 之 TiO_2 含量及 1,000 ppm 或 1,000 ppm 以上之 F 濃度。

十一、圖式：

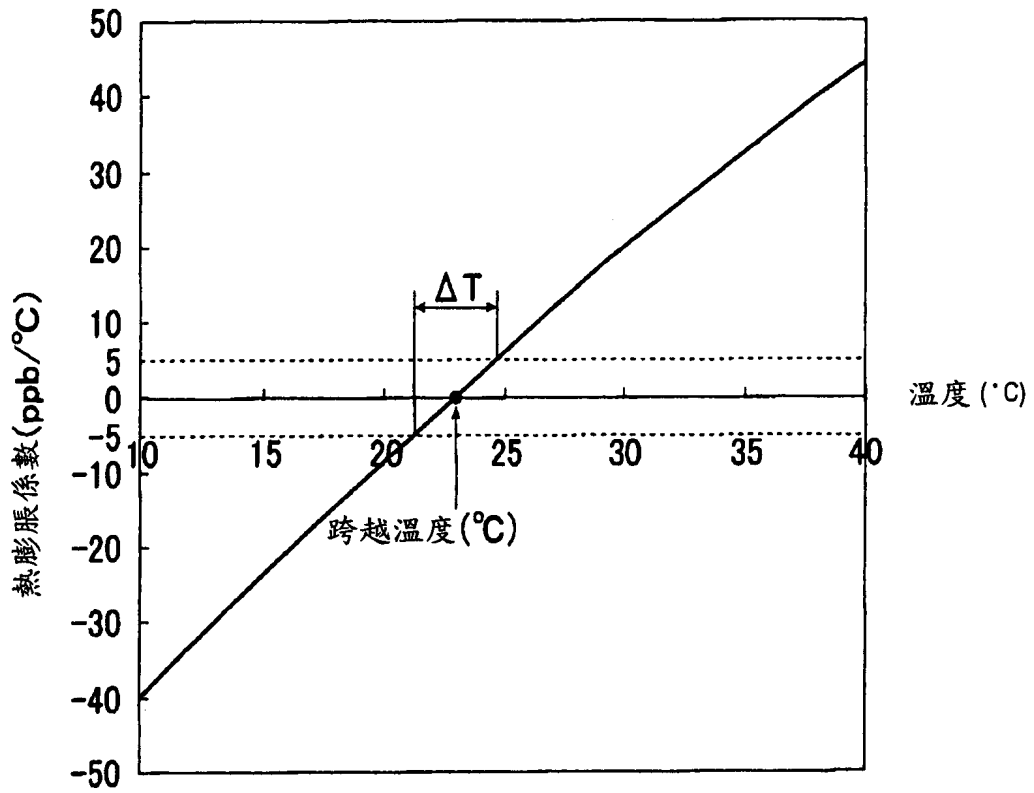


圖 1

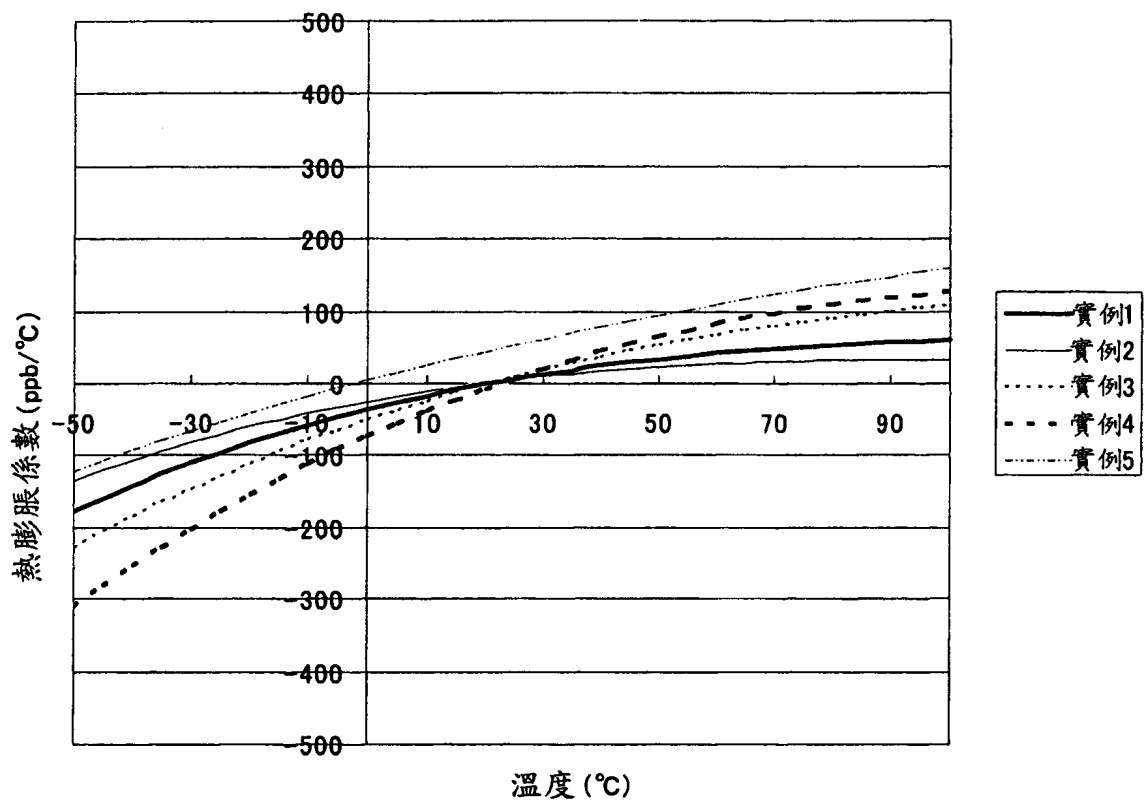


圖2

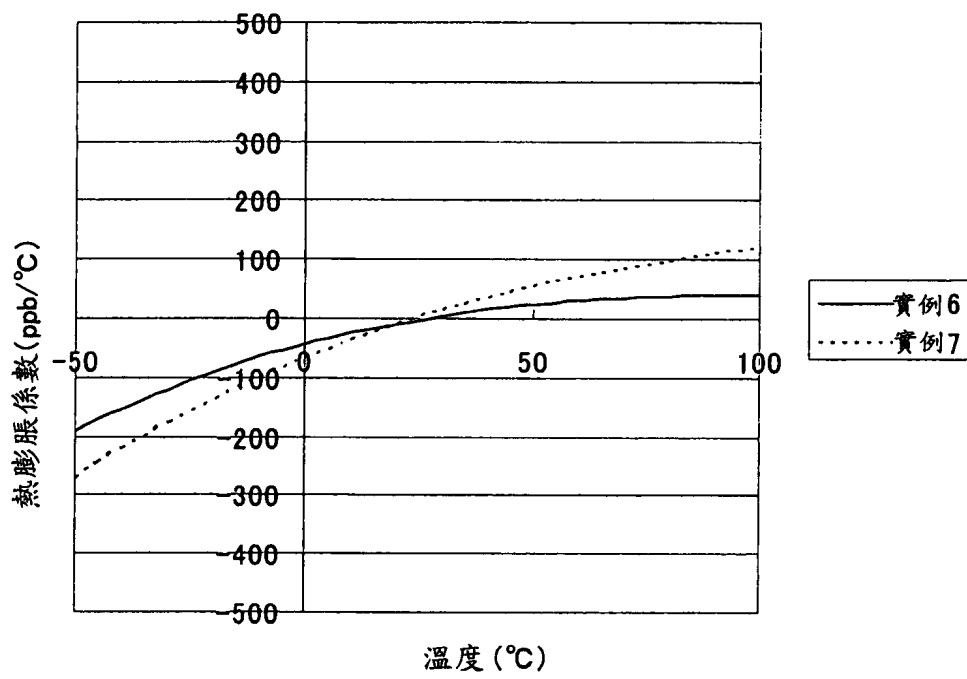


圖 3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)