

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6241276号  
(P6241276)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>GO3F 1/60 (2012.01)</b>	GO3F 1/60	
<b>CO3B 20/00 (2006.01)</b>	CO3B 20/00	E
<b>CO3B 8/04 (2006.01)</b>	CO3B 8/04	A
<b>CO3C 3/06 (2006.01)</b>	CO3B 8/04	L
<b>GO3F 1/22 (2012.01)</b>	CO3B 20/00	F
請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-271043 (P2013-271043)	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成25年12月27日(2013.12.27)	(73) 特許権者	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号
(65) 公開番号	特開2014-160237 (P2014-160237A)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(43) 公開日	平成26年9月4日(2014.9.4)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
審査請求日	平成28年2月3日(2016.2.3)	(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
(31) 優先権主張番号	特願2013-8909 (P2013-8909)	(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
(32) 優先日	平成25年1月22日(2013.1.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 E U Vリソグラフィ用部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタニアドーブ石英ガラスインゴットを帯域溶融法により均質化処理した後、熱間成型を行わずに該インゴットから直接E U Vリソグラフィ用部材を作製することを特徴とするE U Vリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項2】

帯域溶融法による均質化処理が、チタニアドーブ石英ガラスインゴットの一部をバーナにより強加熱して溶融帯域を形成した後、上記インゴットの成長軸を軸として捻りを加えることでこの溶融帯域内を攪拌し、次いで、更に捻りを加えながら上記バーナをインゴットの長手方向に沿って移動させることでインゴット全体を加熱することにより行われる請求項1記載のE U Vリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項3】

帯域溶融法により均質化処理した後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットが直径220mm以上である請求項1又は2記載のE U Vリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項4】

帯域溶融法により均質化処理した後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットのE U V光反射面と垂直な面における脈理の曲率半径が150mm以上である請求項1乃至3のいずれか1項記載のE U Vリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項5】

チタニアドーブ石英ガラス製造炉内に設けたバーナに、水素ガスを含む可燃性ガス及び

酸素ガスを含む支燃性ガスを供給して燃焼させることによりバーナ先端に形成される酸水素炎中に、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを供給して、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを加水分解することにより生成した酸化ケイ素、酸化チタン及びそれらの複合体微粒子を、バーナ先端前方に配設したターゲット上に付着させて成長させることによりチタニアドーブ石英ガラスインゴットを作製した後、このインゴットの両端部を一对の回転可能な保持手段で保持し、バーナにより上記インゴットの一部を強加熱して溶融帯域を形成し、次いで、上記保持手段に回転差を与えて上記インゴットの成長軸を軸として捻りを加えることで上記溶融帯域内を攪拌し、更に捻りを加えながら上記バーナをインゴットの長手方向に沿って移動させることによりインゴット全体に亘って均質化処理を行い、得られたインゴットを熱間成型せずに研削加工及び研磨加工してEUVリソグラフィ用部材を作製する請求項1乃至4のいずれか1項記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

10

【請求項6】

溶融帯域を形成するためのバーナが、支燃性ガスを噴射する中心小ノズル及びその外側に円状に配設された複数の小ノズルと、これらの小ノズルを包囲し、可燃性ガスを噴射する内径60mm以下の外殻管とを有するものであり、このバーナを2本以上使い、各バーナをインゴットの成長軸に対して対称かつ同一円周位置に設置してこれらを同時に移動させることにより均質化処理する請求項2乃至5のいずれか1項記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項7】

研削加工して得られたチタニアドーブ石英ガラスの厚さが10cm以下であり、これを700~1,300で1~200時間アニール処理し、1~20/時間で300まで徐冷する請求項5又は6記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

20

【請求項8】

EUVリソグラフィ用部材の仮想温度が850以下である請求項1乃至7のいずれか1項記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項9】

EUVリソグラフィ用部材の仮想温度分布が20以下である請求項1乃至8のいずれか1項記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

【請求項10】

EUVリソグラフィ用部材が、EUVリソグラフィフォトマスク用基板である請求項1乃至9のいずれか1項記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、EUVリソグラフィ用部材及びその製造方法並びにEUVリソグラフィ用チタニアドーブ石英ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子製造時のリソグラフィプロセスでの露光光源の短波長化が進み、極端紫外光(EUV: Extreme Ultraviolet)を使用したリソグラフィへの移行が有望視されている。

40

【0003】

EUVリソグラフィでは反射型光学系が採用されることになる。EUV光の使用波長が13.5nmと短波長となるため、高い透過性を有する材料がないためであり、EUV光の反射は低熱膨張材料からなる基板表面にスパッタされたSi/Mo多層膜によってなされる。

【0004】

EUVリソグラフィの実用化に向けて、最大の課題の一つとして無欠陥フォトマスク作製が挙げられている。従来の屈折光学系を採用したKrFリソグラフィ(波長248.3

50

nm)、ArFリソグラフィ(波長193.4nm)では許容し得たフォトマスク基板表面等の凹凸といったいわゆる欠陥が、EUVリソグラフィでは、使用波長の短波長性、反射光学系を採用しているがゆえに無視できないものとなっている。

【0005】

更に、EUVリソグラフィ用部材、特にフォトマスク用基板には高い平坦性が要求されている。実用レベルでは、フォトマスク用基板中央部142×142mm角内で30nm以下の非常に高いフラットネスが必要とされている。

【0006】

EUVリソグラフィ用部材として使用される低熱膨張材料としては、チタニアをドーブした石英ガラスが公知であるが、チタニアドーブ石英ガラスではチタニア濃度が不均一な場合など、高いフラットネスを有する基板を得ることが困難となる。チタニア濃度が不均一な場合、基板研磨に際して使用する研磨液との反応性、研削速度が異なるために基板表面に凹凸が生じてしまう。そのため例えば、特開2004-315351号公報(特許文献1)には、EUVリソグラフィ用部材として好ましいチタニア濃度分布の少ないチタニアドーブ石英ガラスが開示されている。

10

【0007】

特開2010-013335号公報(特許文献2)には、研磨機構を考慮したハイフラットネス基板を得られやすいチタニアドーブ石英ガラスの屈折率分布について開示されている。

【0008】

また、チタニアドーブ石英ガラス製造時の成長面における温度変動、原料ガス組成の変動等に起因してチタニアドーブ石英ガラスの成長方向と垂直方向に脈理と呼ばれるチタニア濃度が不均一な領域が生じることがある。脈理は一般的に数μm~数mm間隔のチタニア濃度の変動であり、脈理内には構造的に歪んだ部位が存在する。チタニアドーブ石英ガラス内の歪んだ部位は構造的にも不安定なため、研磨に際して選択的に研削が進んでしまい、結果としてフラットネスを悪化させる原因となる。そこで例えば、特開2010-135732号公報等(特許文献3)には、脈理により歪んだ部位を応力として数値化し、EUVリソグラフィ用部材として許容しうる応力レベルとともに、応力の低減方法が開示されている。

20

【0009】

国際公開第02/032622号(特許文献4)には、脈理面が板の表面と平行である部材を使用することにより、脈理の露出を抑えることでその影響を抑制することが開示されている。

30

【0010】

また、例えば特開2006-240979号公報(特許文献5)には、チタニアドーブ石英ガラスに帯域溶解法によりせん断応力を作用させることで脈理を除去する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2004-315351号公報

【特許文献2】特開2010-013335号公報

【特許文献3】特開2010-135732号公報

【特許文献4】国際公開第02/032622号

【特許文献5】特開2006-240979号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、従来技術のいずれにおいてもチタニアドーブ石英ガラスの脈理を完全に除去することはできていない。また、国際公開第02/032622号には、脈理面が板の表面

40

50

と平行である部材を得る方法について一切記載がない。そのため、EUV用光学部材として、チタニアドープ石英ガラスの脈理の影響を排除できるチタニアドープ石英ガラスの開発が切望されていた。

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、脈理が露出しないEUVリソグラフィ用部材及びその製造方法並びに該部材を得るのに好適なチタニアドープ石英ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、EUVリソグラフィ用部材として好適なチタニアドープ石英ガラスを見出し、本発明をなすに至った。

【0015】

すなわち、本発明は以下のEUVリソグラフィ用部材の製造方法を提供する。

(1) チタニアドープ石英ガラスインゴットを帯域溶融法により均質化処理した後、熱間成型を行わずに該インゴットから直接EUVリソグラフィ用部材を作製することを特徴とするEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(2) 帯域溶融法による均質化処理が、チタニアドープ石英ガラスインゴットの一部をバーナにより強加熱して溶融帯域を形成した後、上記インゴットの成長軸を軸として捻りを加えることでこの溶融帯域内を撈拌し、次いで、更に捻りを加えながら上記バーナをインゴットの長手方向に沿って移動させることでインゴット全体を加熱することにより行われる(1)記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(3) 帯域溶融法により均質化処理した後のチタニアドープ石英ガラスインゴットが直径220mm以上である(1)又は(2)記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(4) 帯域溶融法により均質化処理した後のチタニアドープ石英ガラスインゴットのEUV光反射面と垂直な面における脈理の曲率半径が150mm以上である(1)~(3)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(5) チタニアドープ石英ガラス製造炉内に設けたバーナに、水素ガスを含む可燃性ガス及び酸素ガスを含む支燃性ガスを供給して燃焼させることによりバーナ先端に形成される酸水素炎中に、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを供給して、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを加水分解することにより生成した酸化ケイ素、酸化チタン及びそれらの複合体微粒子を、バーナ先端前方に配設したターゲット上に付着させて成長させることによりチタニアドープ石英ガラスインゴットを作製した後、このインゴットの両端部を一对の回転可能な保持手段で保持し、バーナにより上記インゴットの一部を強加熱して溶融帯域を形成し、次いで、上記保持手段に回転差を与えて上記インゴットの成長軸を軸として捻りを加えることで上記溶融帯域内を撈拌し、更に捻りを加えながら上記バーナをインゴットの長手方向に沿って移動させることによりインゴット全体に亘って均質化処理を行い、得られたインゴットを熱間成型せずに研削加工及び研磨加工してEUVリソグラフィ用部材を作製する(1)~(4)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(6) 溶融帯域を形成するためのバーナが、支燃性ガスを噴射する中心小ノズル及びその外側に円状に配設された複数の小ノズルと、これらの小ノズルを包囲し、可燃性ガスを噴射する内径60mm以下の外殻管とを有するものであり、このバーナを2本以上用い、各バーナをインゴットの成長軸に対して対称かつ同一円周位置に設置してこれらを同時に移動させることにより均質化処理する(2)~(5)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(7) 研削加工して得られたチタニアドープ石英ガラスの厚さが10cm以下であり、これを700~1,300で1~200時間アニール処理し、1~20/時間で300まで徐冷する(5)又は(6)記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

(8) EUVリソグラフィ用部材の仮想温度が850以下である(1)~(7)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

10

20

30

40

50

( 9 ) EUVリソグラフィ用部材の仮想温度分布が20以下である(1)~(8)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

( 10 ) EUVリソグラフィ用部材が、EUVリソグラフィフォトマスク用基板である(1)~(9)のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用部材の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、脈理が露出せず、高い平坦性を有するEUVリソグラフィ用部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】帯域溶融法による均質化処理工程において使用するバーナの横断面図である。

【図2】帯域溶融法による均質化処理工程の概略図である。

【図3】(a)はチタニアドーブ石英ガラスインゴット製造装置を示す概略図、(b)はこれに用いる酸水素炎バーナの横断面図である。

【図4】実施例において各種物性を測定した測定位置を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明において、チタニアドーブ石英ガラスのEUV光を反射する面と垂直な面における脈理の曲率半径は、150mm以上であり、より好ましくは200mm以上であり、更に好ましくは250mm以上である。EUV光反射面と垂直な面の曲率半径が大きく、脈理がEUV光反射面に対して平行乃至平行に近いことにより、EUV光反射面へ脈理が露出することを抑制することができる。脈理が平坦であり、曲率半径が十分に大きいことから、結果として脈理によるEUV反射面における凹凸の発生を抑制でき、平坦度のよいEUV用光学部材が得られる。脈理がEUV反射面に露出している場合においても、EUV反射面と垂直な面の曲率半径が大きく、脈理がEUV反射面に対して平行乃至平行に近いことでEUV反射面に脈理が平行に近い角度で露出するため、平坦度の悪化を小さくすることができる。

【0019】

ここで、曲率半径が大きい脈理がEUV反射面に平行に近い角度で露出し、平坦度が悪化した場合でも、平坦度が悪化した領域を選択的に研削することで容易に平坦度をよくすることができる。一方、曲率半径の小さい脈理がEUV反射面に露出した場合には、EUV反射面の狭い領域に脈理が多数露出することになるため、平坦度を回復することが困難である。

【0020】

本発明で作製したチタニアドーブ石英ガラスは、フォトマスク用基板の中央132×132mm角の領域において両面研磨機による研磨によっても、平坦度を100nm以下にすることができる。更に基板表面の凸部を選択的に研磨するいわゆる部分研磨技術を用いることで、平坦度を更に向上させることができる。

【0021】

なお、本発明において、チタニアドーブ石英ガラスにおける脈理とは、TiO<sub>2</sub>濃度変動、OH基濃度変動といったチタニアドーブ石英ガラスの組成の微視的な変動であり、屈折率変化として検知することができる。

【0022】

本発明における脈理の曲率半径を測定するための屈折率測定は、すべて波長632.8nmのHe-Neレーザを光源としたフィゾー干渉計(ZYGO MARK IV)を用い、オイルオンプレート法にて測定することができる。具体的には、低屈折率分布を有する石英ガラス製平行平板2枚の間に石英ガラスと同等の屈折率のオイルを充填し、あらかじめ平行平板の屈折率分布を測定する。当該2枚の平行平板の間に両面を研磨したチタニアドーブ石英ガラス部材を挟み、平行平板と当該部材の間に上記オイルを充填し、チタニ

10

20

30

40

50

アドーブ石英ガラス部材を含む屈折率分布を測定する。チタニアドーブ石英ガラス部材を含む屈折率分布から平行平板のみの屈折率分布を除くことでチタニアドーブ石英ガラス部材の屈折率分布を測定する。屈折率分布に際しては、25mmアパーチャコンバータを使用して拡大することにより、微細な領域の屈折率分布を測定することで局部的な脈理による曲率半径を調査することができる。EUV反射面と垂直な一つの面内全域の屈折率分布を測定し、最も小さい曲率半径を本発明におけるEUV光反射面と垂直な面における脈理の曲率半径とした。更に当該EUV反射面と垂直な一つの面と直交する面内においても脈理の曲率半径は150mm以上であることが好ましく、より好ましくは200mm以上であり、更に好ましくは250mm以上である。なお、脈理による曲率半径を測定するサンプルは厚さ0.7mmの両面を研磨したチタニアドーブ石英ガラスを使用する。

10

**【0023】**

本発明において、EUV光を反射する面と垂直な面における脈理の曲率半径が150mm以上であるチタニアドーブ石英ガラスのEUVリソグラフィ用部材を得るには、チタニアドーブ石英ガラスを帯域熔融法により均質化処理した後、熱間成型を行わずにEUVリソグラフィ用部材とする。帯域熔融法により均質化処理を行うことにより、チタニアドーブ石英ガラスの脈理を平行にすることができ、EUVリソグラフィ用部材としたときに、EUV光反射面への脈理の露出を抑制することができる。チタニアドーブ石英ガラスの脈理は、製造時のチタニアドーブ石英ガラスインゴット成長面の形状に依存する。いずれの方法による場合もチタニアドーブ石英ガラスインゴットの成長面形状はある程度の曲率を持っている。そのため、帯域熔融法による均質化処理を行わない場合、脈理の曲率半径を150mm以上にすることは困難である。

20

**【0024】**

なお、熱間成型とは、所望の形状にするため高純度カーボン材等の型材にインゴットを仕込み、炉内雰囲気アルゴン等の不活性ガス下で大気圧よりも若干の減圧で1,700~1,900の範囲で、30~120分間保持する工程をいう。

**【0025】**

また、熱間成型によって、チタニアドーブ石英ガラス外周部において脈理の曲率半径は小さくなる。そのため、EUV光反射面に脈理が露出しやすくなるため、熱間成型を行わずにEUVリソグラフィ用部材を作製することが望ましい。

**【0026】**

しかし、熱間成型を行わずにEUVリソグラフィ用部材を得るためには、帯域熔融法による均質化処理後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットの形状を大きくする必要はある。例えば、フォトマスク用基板を得るためには、直径220mm以上のチタニアドーブ石英ガラスインゴットが必要となる。そのため、帯域熔融法において使用する加熱バーナは好ましくは2本以上、より好ましくは3本以上である。加熱バーナが1本の場合には、加熱が不十分になりやすく、太径のチタニアドーブ石英ガラスインゴットの帯域熔融法による均質化は困難になりやすい。また熔融帯域幅が広がるため、チタニアドーブ石英ガラスの脈理の曲率半径を大きくすることも困難である。

30

**【0027】**

帯域熔融法による均質化に際して使用する可燃性ガスには水素が好ましい。局部的な加熱が可能であり、熔融帯域を狭くすることができるため、チタニアドーブ石英ガラスの脈理の曲率半径を大きくすることが容易となる。帯域熔融法による均質化に際して使用するバーナの一例を図1に示すが、円状に配置された小ノズル1より可燃性ガスが噴射され、2より可燃性ガスが噴射されるが、可燃性ガス噴射口の内径3は好ましくは60mm以下、より好ましくは50mm以下、更に好ましくは40mm以下である。バーナ内径の下限は20mm以上であることが好ましい。20mmより小さい場合、熔融帯域を維持することが困難である場合が生じる。なお、60mmより大きい場合は、熔融帯域を狭くすることが困難であるため、脈理の曲率半径を大きくすることが難しくなる場合がある。

40

**【0028】**

本発明のチタニアドーブ石英ガラスの仮想温度分布は20以下が好ましく、より好ま

50

しくは10以下であり、更に好ましくは5以下である。仮想温度分布が大きい場合には、チタニアドープ石英ガラス内の熱膨張特性にも分布を生じさせるため、EUVリソグラフィ用部材として使用するに際して不適当になりやすい。

#### 【0029】

更に、本発明のチタニアドープ石英ガラスの仮想温度は850以下であることが好ましく、より好ましくは800以下であり、更に好ましくは775以下であり、特に好ましくは760以下である。チタニアドープ石英ガラスの仮想温度を下げることにより、低熱膨張特性を示す温度域が広がるため、高温化が予想されている量産用のEUVリソグラフィ用露光機の光学部材として好適である。本発明のチタニアドープ石英ガラスにおける仮想温度の下限値には特に制限はないが、通常、500以上である。なお、チタニアドープ石英ガラスの仮想温度はJ. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 191. 記載の方法で測定することができる。

10

#### 【0030】

チタニアドープ石英ガラスはアニール処理により複屈折及び仮想温度を下げるができる。温度700~1,300、大気中で1~200時間保持すればよい。また、徐冷条件は300まで、より好ましくは200まで徐冷する。徐冷速度は1~20/時間、より好ましくは1~10/時間である。特に850~700の温度域の徐冷速度を1/時間より小さくすることで760以下の仮想温度を得ることができる。

#### 【0031】

なお、より仮想温度分布を抑制するためにアニール-徐冷処理を行うチタニアドープ石英ガラスの厚さは10cm以下、より好ましくは5cm以下、更に好ましくは1cm以下であることが好ましい。

20

#### 【0032】

次に、本発明のEUVリソグラフィ用チタニアドープ石英ガラス乃至EUVリソグラフィ用部材の製造方法について説明する。チタニアドープ石英ガラスは、石英ガラス製造炉内に設けたバーナに、水素ガスを含む可燃性ガス及び酸素ガスを含む支燃性ガスを供給して燃焼させることによりバーナ先端に形成される酸水素炎中に、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを供給して、ケイ素源原料ガス及びチタン源原料ガスを加水分解することにより生成した酸化ケイ素、酸化チタン及びそれらの複合体微粒子を、バーナ先端前方に配設したターゲット上に付着させて成長させることによりインゴットを作製することができる。インゴットは例えば直接法により製造することができる。

30

#### 【0033】

ケイ素源原料ガスは公知の有機ケイ素化合物等を使用することができ、具体的には、四塩化ケイ素、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等の塩素系シラン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン等が使用できる。

#### 【0034】

一方、チタン源原料ガスとしては、公知の化合物を使用することができ、具体的には、四塩化チタン、四臭化チタン等のチタンハロゲン化物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン等のチタンアルコキシドなどが挙げられる。

40

なお、本発明において、チタニアドープ石英ガラス中のチタニア含有量は2~11質量%、特に5~8.5質量%であることが好ましい。

#### 【0035】

可燃性ガスとしては水素を含有するものが用いられ、更に必要に応じて一酸化炭素、メタン、プロパン等のガスを併用したものが用いられる。一方、支燃性ガスとしては酸素ガスを含むものが用いられる。

#### 【0036】

次に、作製したチタニアドープ石英ガラスインゴットは、帯域熔融法による均質化処理

50

を施す。図2は帯域溶融法による均質化処理工程を原理的に示す概略説明図である。前記チタニアドーブ石英ガラスインゴット4の両端部を一对の回転可能な保持手段、例えば、旋盤のチャック5a、5bで保持し、バーナ6によりチタニアドーブ石英ガラスインゴット4の一部を強加熱して溶融帯域7を形成した後、旋盤の左右のチャック5a、5bに大きな回転差を与え捻りながらバーナ6を移動させることにより、溶融帯域7内にバーナの移動方向と垂直方向にせん断応力を発生させ、溶融帯域を攪拌して脈理除去とチタニア濃度の均質化を行う均質化処理が行われる。図2において、8は均質化処理軸であり、インゴットの成長軸4aと均質化処理軸8は略一致している。帯域溶融法による均質化処理において使用するバーナは複数本用いることが好ましい。複数本のバーナを使用する場合、各バーナは均質化処理軸に対して対称に設置することが好ましい。例えば、使用するバーナが3本の場合、それぞれのバーナが均質化処理軸に対して120°になるように設置する。

10

**【0037】**

また、複数本のバーナを使用する場合、溶融帯域幅を狭くするために各バーナは均質化処理軸に対して同一円周位置に設置する。

**【0038】**

溶融帯域法による均質化処理において使用する可燃性ガスとしては水素を含有するものが用いられ、更に必要に応じて一酸化炭素、メタン、プロパン等のガスを併用したものが用いられる。一方、支燃性ガスとしては酸素ガスを含むものが用いられる。

**【0039】**

チタニアドーブ石英ガラスインゴット4を旋盤のチャック5a、5bで保持する際、0~900における線膨張係数が $0 \times 10^{-7}/$ 以上 $6 \times 10^{-7}/$ 以下のガラス支持棒9を介して保持することが好ましい。チタニアドーブ石英ガラスはガラス支持棒として特に好ましいものである。

20

**【0040】**

左右のチャック5a、5bに大きな回転差を与える方法としては、例えば、左右のチャック5a、5bを逆回転することが好適である。この均質化処理は1回以上行えばよいが、2回以上繰り返すことが脈理の除去及び組成の均一化により効果的である。均質化処理回数の上限は特に制限されないが、経済性の点からは10回以下が好ましい。

**【0041】**

帯域溶融法による均質化処理工程後、得られたチタニアドーブ石英ガラスインゴットは熱間成型を行うことなく、EUVリソグラフィ用部材を得るため研削加工等が施される。熱間成型を行った場合には、チタニアドーブ石英ガラス外周部の脈理の曲率半径が小さくなってしまふからである。そのため、帯域溶融法による均質化処理工程後の、チタニアドーブ石英ガラスインゴットは直径220mm以上であることが好ましい。帯域溶融法による均質化処理においては、チタニアドーブ石英ガラスインゴット外周部に微細泡が混入する場合があることから、均質化処理工程後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットの直径は250mm以上であることがより好ましく、直径275mm以上であることが更に好ましい。均質化処理工程後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットの直径の上限は特に制限されないが、600mm以下が好ましい。

30

**【0042】**

帯域溶融法による均質化処理を施したチタニアドーブ石英ガラスインゴットは、適宜研削加工やスライス加工により所定のサイズに加工した後、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化モリブデン、炭化ケイ素、ダイヤモンド、酸化セリウム、コロイダルシリカ等の研磨剤を使用して両面研磨機により研磨、更に研削加工等によりEUVリソグラフィ用部材を形成することが可能である。

40

**【0043】**

更に帯域溶融法による均質化処理後のチタニアドーブ石英ガラスインゴットは、仮想温度及び仮想温度分布を小さくするためにアニール-徐冷処理を施すことが好ましい。アニール-徐冷処理は、帯域溶融法による均質化処理後であれば、EUVリソグラフィ用部材

50



への研削加工工程途中に行うこともできる。より仮想温度分布を抑制するためにアニール - 徐冷処理を行うチタニアドーブ石英ガラスの厚さは薄いほうが好ましい。

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0045】

[実施例1]

<インゴット製造工程>

図3に示す特開平8-31723号公報に記載のバーナを使用し、直接法によりインゴットを製造した。ここで、図3において、図3(a)中、10はSiCl<sub>4</sub>供給管、11はTiCl<sub>4</sub>供給管、12は流量計、13、14、15は水素ガス供給管、16、17、18、19は酸素ガス供給管、20は酸水素炎バーナ、21は酸水素炎、22はチタニアドーブシリカ微粒子、23は支持体、4はインゴットを示す。また、図3(b)は、上記バーナ20の横断面図であり、このバーナ20はノズル24~28からなる5重管29の外側に外殻管30を有し、この外殻管30内にノズル31を有する構造とされ、中心ノズル(第1ノズル)24には、上記SiCl<sub>4</sub>及びTiCl<sub>4</sub>供給管10、11からSiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>4</sub>が供給されると共に、酸素供給管19から酸素ガスが供給される。なお、必要によりアルゴンガス等の不活性ガスを供給させることもできる。また、第2ノズル25、第4ノズル27には酸素ガスが酸素ガス供給管16、17から供給され、第3ノズル26、第5ノズル28には水素ガスが水素ガス供給管13、14から供給される。更に、外殻管30には水素ガスが水素ガス供給管15から、ノズル31には酸素ガスが酸素ガス供給管18から供給される。

【0046】

表1に記載のガスをメインバーナのそれぞれのノズルに供給して、酸水素炎中で四塩化ケイ素、四塩化チタンの加水分解反応により生成したSiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>を石英製バーナの先方に設置した50rpmで回転しながら10mm/時間で後退するターゲット材に附着させることでチタニアドーブ石英ガラスのインゴットを製造した。

なお、チタニアドーブ石英ガラスインゴットのサイズは140mm × 650mmであった。

【0047】

【表1】

実施例1		
メインバーナ (図3(b)の符号)	供給ガス	ガス流量
24	SiCl <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1, 250g/hr 150g/hr 2Nm <sup>3</sup> /hr
25	O <sub>2</sub>	1Nm <sup>3</sup> /hr
26	H <sub>2</sub>	15Nm <sup>3</sup> /hr
27	O <sub>2</sub>	8Nm <sup>3</sup> /hr
28	H <sub>2</sub>	10Nm <sup>3</sup> /hr
31	O <sub>2</sub>	10Nm <sup>3</sup> /hr
30	H <sub>2</sub>	20Nm <sup>3</sup> /hr

【0048】

<帯域溶融法による均質化処理工程>

該インゴット製造工程と同様の方法で作製したチタニアドーブ石英ガラスを支持棒として作製したチタニアドーブ石英ガラスインゴットと溶接し、支持棒を介して旋盤の両チャックに固定した。

#### 第1の帯域溶融法による均質化処理工程

旋盤の両チャックを同期させつつ20rpmで回転させ、支持棒とチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端部分近傍を酸水素バーナで強熱して、チタニアドーブ石英ガラスインゴットが融解したことを確認してから、旋盤の右側チャックの回転数を40rpmに上げ、両チャック間に回転数の差動を与え、チタニアドーブ石英ガラスインゴットをゆっくりとひねりつつ、両チャックの間を拡げてチタニアドーブ石英ガラスインゴットを細めながら、バーナを10mm/minの速度で右方に移動させて、チタニアドーブ石英ガラスインゴットを直径80mmの円柱状に成型した。この時、水素ガスの噴射口の内径が40mmのバーナを3本使用し、均質化処理軸に対して120°の角度でそれぞれを配置、かつ均質化処理軸の同一位置に配置した。直径80mmの円柱状に成型した後、両チャックの回転方向を揃え、かつ50rpmで同期させて回転させ、バーナをチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端に戻して、強熱により溶融帯が形成された後に右側の旋盤チャックの回転を左の旋盤チャックの回転方向と逆回転、60rpmで回転させ、溶融帯域内を攪拌した。同時にバーナを右方に10mm/minの速度で移動させ、チタニアドーブ石英ガラスインゴットの均質化を行った。同様の操作を同方向に再度施し、合計2回の均質化処理を行った。

【0049】

#### 第2の帯域溶融法による均質化処理工程

次に両チャックの回転方向を揃え、かつ50rpmで同期させて回転させ、バーナをチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端に戻し、強熱して融解した。融解したことを確認した後、左端を固定し、右側の旋盤チャックをゆっくりと押し縮めて直径180mmの球状成型体にした。

当該球状成型したチタニアドーブ石英ガラス体の両端を支持棒から切り離し、切り離れた一方を下にして台上に置き、球状成型体の両側に再度支持棒を溶接することにより、均質化処理軸を垂直に変化させた。

第一の帯域溶融法による均質化処理工程と同一の操作により均質化処理を施した。

【0050】

更に両チャックの回転方向を揃え、かつ50rpmで同期させて回転させ、バーナをチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端に戻し、強熱して融解した。融解したことを確認した後、右側の旋盤チャックをゆっくりと押し縮めつつ、バーナを右側に移動させることによってチタニアドーブ石英ガラス体が直径250mmの直胴部を有するタブレット状に成型した。タブレット状に成型したチタニアドーブ石英ガラス体の両端を支持棒から切り離した。

【0051】

<部材作製工程1>

タブレット状のチタニアドーブ石英ガラス体の直胴部両端を第二の帯域溶融法による均質化処理工程における均質化処理軸と垂直に切断して、直径250×長さ150mmの円柱状のチタニアドーブ石英ガラス体を作製した。更に柱状体側面を切り出し、155×155×150mmのブロック体を作製した。当該ブロック体を厚さ6.8mmにスライスし、ラッピングした。

【0052】

<アニール工程>

当該のチタニアドーブ石英ガラス基板を、高純度多孔質炭化ケイ素断熱材を使用した炉内において、大気中で850、150時間保持して、700までを0.75/時間の速度で徐冷した後、200まで2/時間の速度で徐冷した。

【0053】

<部材作製工程2>

アニール処理を施したチタニアドーブ石英ガラス基板は、端面を研磨加工した後、酸化セリウム研磨剤を用いてEUV光反射面に粗研磨を行い、更に軟質のスエード製の研磨布を用い、研磨剤としてSiO<sub>2</sub>の濃度が40質量%のコロイダルシリカ水分散液を研磨剤に用いて精密研磨を行った。研磨終了後、洗浄・乾燥して152.4×152.4×6.35mmの研磨基板を作製した。

#### 【0054】

##### <物性測定工程>

作製した研磨基板の中央132×132mm角の領域における平坦度を測定した。結果を表2に示す。

作製した研磨基板の図4に示す各点において、TiO<sub>2</sub>濃度をEPM法により測定した。また当該各点において仮想温度を測定した。最大値、最小値及び分布値(最大値-最小値)を表2に示す。更に当該研磨基板の対角線上で研磨面に対して垂直に厚さ1mmの脈理による曲率半径測定用サンプル(曲率半径サンプル1)を切り出し、両面を研磨してオイルプレート法により曲率半径を測定した。最も小さい曲率半径を表2に示す(曲率半径(1))。

10

更に曲率半径サンプル1と直交する研磨基板の対角線上に研磨面に対して垂直に曲率半径測定用サンプルと切り出し曲率半径を測定した(曲率半径(2))。

#### 【0055】

##### [実施例2]

##### <アニール工程>

アニール工程を実施しなかった。アニール工程以外の工程は実施例1と同様とした。

20

#### 【0056】

##### [実施例3]

##### <アニール工程>

大気中で850、150時間保持して、200まで2/時間の速度で徐冷した。アニール工程以外の工程は、実施例1と同様とした。

#### 【0057】

##### [実施例4]

##### <帯域溶融法による均質化処理工程>

水素ガスの噴射口の内径が60mmのバーナを3本使用した。帯域溶融法による均質化処理工程以外の工程は実施例1と同様とした。

30

#### 【0058】

##### [比較例1]

##### <帯域溶融法による均質化処理工程>

第二の帯域溶融法による均質化処理工程の後、両チャックの回転方向を揃え、かつ50rpmで同期させて回転させ、バーナをチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端に戻し、強熱して融解した。融解したことを確認した後、右側の旋盤チャックをゆっくりと押し締めつつ、チタニアドーブ石英ガラス体が直径130mmの直胴部を有するタブレット状に成型した。タブレット状に成型したチタニアドーブ石英ガラス体の両端を支持棒から切り離した。

40

#### 【0059】

##### <部材作製工程1>

タブレット状のチタニアドーブ石英ガラス体の直胴部両端を第二の帯域溶融法による均質化処理工程における均質化処理軸と垂直に切断して、直径130×長さ700mmの円柱状のチタニアドーブ石英ガラス体を作製した。当該柱状体の切断面の片方を下にして、カーボン製ルツボ内で1,700、6時間加熱することにより155mm×155mm角柱状に熱間成型した。当該ブロック体の厚さ6.8mmにスライスし、ラッピングした。

帯域溶融法による均質化処理工程及び部材作製工程1以外の工程は実施例1と同様とした。

50

## 【 0 0 6 0 】

## [ 参考例 ]

< 帯域溶融法による均質化処理工程 >

水素ガスの噴射口の内径が 60 mm のバーナを 1 本使用した。第二の帯域溶融法による均質化処理工程後、両チャックの回転方向を揃え、かつ 50 rpm で同期させて回転させ、バーナをチタニアドーブ石英ガラスインゴットの左端に戻し、強熱して融解した。融解したことを確認した後、右側の旋盤チャックをゆっくりと押し縮めて、タブレット状のチタニアドーブ石英ガラス体を作製しようとしたが、直胴部の直径を 250 mm まで太径化することができなかった。

## 【 0 0 6 1 】

## [ 比較例 2 ]

コーニング社製超低膨張ガラス U L E の脈理を観察し、脈理が 155 × 155 mm 角の面内に露出しない方向に 155 × 155 mm 角柱状に切り出し、厚さ 6.8 mm にスライスし、ラッピングした。

ラッピングした U L E 製基板は、端面を研磨加工した後、酸化セリウム研磨剤を用いて E U V 光反射面に粗研磨を行い、更に軟質のスエード製の研磨布を用い、研磨剤として S i O<sub>2</sub> の濃度が 40 質量 % のコロイダルシリカ水分散液を研磨剤に用いて精密研磨を行った。研磨終了後、洗浄・乾燥して 152.4 × 152.4 × 6.35 mm の研磨基板を作製した。

## 【 0 0 6 2 】

< 物性測定工程 >

作製した研磨基板の中央 132 × 132 mm 角の領域における平坦度を測定した結果を表 2 に示す。

作製した研磨基板の図 4 に示す各点において、T i O<sub>2</sub> 濃度を E P M A 法により測定した。また当該各点において仮想温度を測定した。最大値、最小値及び分布値（最大値 - 最小値）を表 2 に示す。更に当該研磨基板の対角線上で研磨面に対して垂直に厚さ 1 mm の脈理による曲率半径測定用サンプル（曲率半径サンプル 1）を切り出し、両面を研磨してオイルオンプレート法により曲率半径を測定した。最も小さい曲率半径を表 2 に示す（曲率半径（1））。

更に曲率半径サンプル 1 と直交する研磨基板の対角線上に研磨面に対して垂直に曲率半径測定用サンプルと切り出し曲率半径を測定した（曲率半径（2））。

## 【 0 0 6 3 】

## 【表 2】

	TiO <sub>2</sub> 濃度(質量%)			仮想温度(°C)			曲率半径(1) (mm)	曲率半径(2) (mm)	平坦度 (nm)
	最大値	最小値	分布	最大値	最小値	分布			
実施例1	6.9	6.8	0.1	755	752	3	>250	>250	72
実施例2	6.8	6.7	0.1	925	887	38	>250	>250	82
実施例3	6.8	6.7	0.1	796	779	17	>250	>250	78
実施例4	6.9	6.7	0.2	753	750	3	168	172	97
比較例1	6.8	6.7	0.1	758	755	3	25	32	138
比較例2	6.5	5.8	0.7	987	969	18	128	135	109

## 【符号の説明】

## 【 0 0 6 4 】

- 1 小ノズル
- 2 可燃性ガス噴射口
- 3 内径

10

20

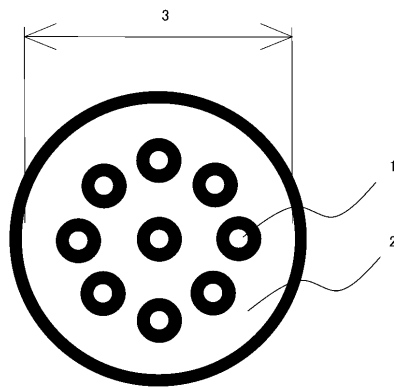
30

40

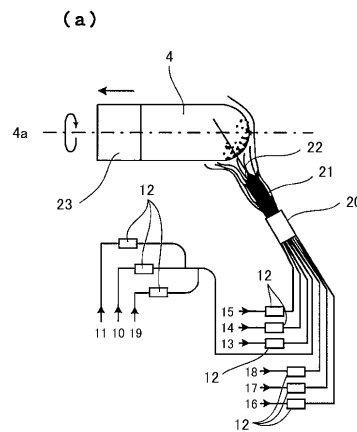
50

- 4 チタニアドーブ石英ガラスインゴット
- 4 a 成長軸
- 5 a、5 b チャック
- 6 バーナ
- 7 熔融帯域
- 8 均質化処理軸
- 9 支持棒
- 10 SiCl<sub>4</sub>供給管
- 11 TiCl<sub>4</sub>供給管
- 12 流量計
- 13、14、15 水素ガス供給管
- 16、17、18、19 酸素ガス供給管
- 20 バーナ
- 21 酸水素炎
- 22 チタニアドーブシリカ微粒子
- 23 支持体
- 24、25、26、27、28、31 ノズル
- 29 5重管
- 30 外殻管

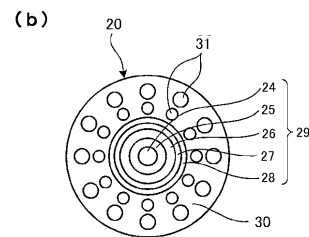
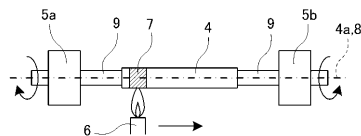
【図1】



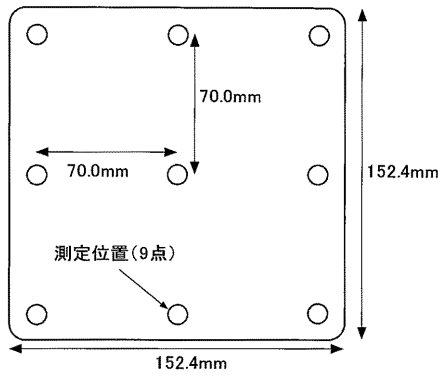
【図3】



【図2】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 3 B 20/00 K  
 C 0 3 C 3/06  
 G 0 3 F 1/22

(74)代理人 100157831

弁理士 正木 克彦

(72)発明者 毎田 繁

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

(72)発明者 大塚 久利

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

(72)発明者 上田 哲司

長崎県佐世保市三川内新町1番地1 信越石英株式会社 佐世保工場内

(72)発明者 江崎 正信

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 信越石英株式会社 石英技術研究所内

審査官 今井 彰

(56)参考文献 特開2012-218981(JP,A)  
 特開2004-315351(JP,A)  
 特開平08-262201(JP,A)  
 特開平07-267662(JP,A)  
 特開2007-186347(JP,A)  
 特開2006-240979(JP,A)  
 特開2010-163347(JP,A)  
 特開2007-230815(JP,A)  
 国際公開第2009/116690(WO,A1)  
 特開2010-070407(JP,A)  
 特開2004-359520(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/027、21/30

G 0 3 F 1/00 - 1/86

C 0 3 C 1/00 - 14/00

C 0 3 B 8/00 - 8/04、19/12 - 20/00