



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I547450 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100131698

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl. : C03B19/14 (2006.01)

C03B20/00 (2006.01)

G03F1/60 (2012.01)

(30)優先權：2010/09/02 日本

2010-196557

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：每田繁 MAIDA, SHIGERU (JP)；大塚久利 OTSUKA, HISATOSHI (JP)；關澤修
SEKIZAWA, OSAMU (JP)；柳澤直樹 YANAGISAWA, NAOKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2003-226544A

US 7419924B2

US 2010/0003609A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

摻雜氧化鈦之石英玻璃及其製造方法

TITANIA-DOPED QUARTZ GLASS AND MAKING METHOD

(57)摘要

本發明的解決手段在於一種摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其特徵為：在使矽源原料氣體及鈦源原料氣體與可燃性氣體及助燃性氣體由燃燒器前端部噴出，將矽源原料氣體及鈦源原料氣體經由可燃性氣體及助燃性氣體所氧化或火焰水解而得之合成矽石-氧化鈦微粒子旋轉，而且沈積在以指定速度後退的靶上，同時進行熔融玻璃化以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃的鑄錠之際，燃燒器的前端部與成長的鑄錠前端部之距離為 250mm 以上。

本發明的效果為可得到一種摻雜氧化鈦之石英玻璃，其在厚度每 5mm 的表觀穿透率之吸收端波長的分佈少，適合作為 EUV 微影術用構件。

A titania-doped quartz glass having an absorption edge wavelength at an apparent transmittance per 5-mm thickness wherein a distribution of the absorption edge wavelength is less than or equal to 10 nm is suited as an EUV lithographic member.

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100131698

C03B11/14 (2006.01)

※申請日：100年09月02日

※IPC分類：

G03F1/14 (2006.01)

G03F1/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

摻雜氧化鈦之石英玻璃及其製造方法

Titania-doped quartz glass and making method

二、中文發明摘要：

本發明的解決手段在於一種摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其特徵為：在使矽源原料氣體及鈦源原料氣體與可燃性氣體及助燃性氣體由燃燒器前端部噴出，將矽源原料氣體及鈦源原料氣體經由可燃性氣體及助燃性氣體所氧化或火焰水解而得之合成矽石-氧化鈦微粒子旋轉，而且沈積在以指定速度後退的靶上，同時進行熔融玻璃化以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃的鑄錠之際，燃燒器的前端部與成長的鑄錠前端部之距離為250mm以上。

本發明的效果為可得到一種摻雜氧化鈦之石英玻璃，其在厚度每5mm的表觀穿透率之吸收端波長的分布少，適合作為EUV微影術用構件。

三、英文發明摘要：

A titania-doped quartz glass having an absorption edge wavelength at an apparent transmittance per 5-mm thickness wherein a distribution of the absorption edge wavelength is less than or equal to 10 nm is suited as an EUV lithographic member.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於適合 EUV 微影術用的摻雜氧化鈦之石英玻璃及摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法。

【先前技術】

半導體元件製造時的微影製程之曝光光源係往短波長化進展，往使用極端紫外光（EUV：Extreme Ultraviolet）的微影術之推移係被視為前途有望。

於 EUV 微影術中，變成採用反射型光學系。於 EUV 微影術中，即使到達基板等的微影術光學系所用的各構件之熱導致稍微的熱膨脹，也對微影術精度造成不利影響。因此，於反射鏡、遮罩、階台等的各構件中，必須使用低熱膨脹材料。作為低熱膨脹材料，摻雜有氧化鈦的石英玻璃係眾所周知。藉由添加一定量的氧化鈦，可使石英玻璃低熱膨脹化。

於 EUV 微影術用構件中，亦需要低熱膨脹性的均勻化。為了謀求低熱膨脹性的均勻化，第一重要的使添加於石英玻璃中的氧化鈦之量成為均勻。因此，例如日本特開 2004-315351 號公報（專利文獻 1）中揭示使 TiO_2 濃度的最大值與最小值之差在 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的範圍係成為 0.06 質量% 以下，依賴於石英玻璃中的 TiO_2 濃度而變化的折射率之變動幅度（ Δn ）在 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的範圍係成為 2×10^{-4} 以下。

又，作為對摻雜氧化鈦之石英玻璃的低熱膨脹性造成

影響之物性，已知摻雜氧化鈦之石英玻璃中的OH基濃度。例如，日本特表2008-505827號公報（專利文獻2）中揭示藉由具有700重量ppm至1000重量ppm的範圍之平均OH含量，與石英玻璃毛坯之厚度有關的平均之主要機能方向的面之OH含量變化不超過 ± 50 ppm，而可將石英玻璃的光學特性及熱特性儘可能地保持均勻。

另一方面，日本特開2005-022954號公報（專利文獻3）中，揭示玻璃的熱膨脹係數成爲幾乎零的溫度範圍之零膨脹的溫度範圍之廣度係與玻璃的虛擬溫度關聯，爲了擴大零膨脹的溫度範圍，虛擬溫度較佳爲950℃以下，更佳爲900℃以下，特佳爲850℃以下。此處，顯示若玻璃中的OH基濃度高，則構造鬆弛快，當製造容易具有溫度分布的直徑大之玻璃體時，容易具有虛擬溫度分布，OH基濃度較佳爲600ppm以下，更佳爲400ppm以下，特佳爲200ppm以下。此外，亦揭示當OH基濃度之偏差大時，構造鬆弛時間的差係隨著位置而變大，由於在虛擬溫度有發生差異之虞，摻雜氧化鈦之石英玻璃中的OH基濃度之偏差較佳爲50ppm以內，更佳爲30ppm以內，特佳爲10ppm以內。

如此地，摻雜氧化鈦之石英玻璃中的OH基濃度係對於低熱膨脹性造成很大的影響，因此看到規定摻雜氧化鈦之石英玻璃中的OH基濃度之絕對量、分布的重要性。

再者，日本特表2008-505827號公報（專利文獻2）中揭示與雙折射有關者，作爲有利的實施形態，對主要機能方向（圓柱軸）呈垂直在633nm之應力雙折射（SDB）係

最大 5nm/cm，基本的成分係梯度不超過 50 (nm/cm) /cm

又，日本特表 2008-182220 號公報（專利文獻 4）中，揭示由與材料內的應力呈比例的遲滯值所算出的谷峰比條紋程度，或規定 RMS 條紋程度。揭示谷峰比條紋程度及 RMS 條紋程度，由於對玻璃製的透鏡及窗元件之光穿透造成不利影響，故必須減低。

日本特開 2008-505043 號公報（專利文獻 5）中，揭示在 400 ~ 700nm 的波長範圍之厚度每 1mm 的內部穿透率為 70% 以上，在 300 ~ 3,000nm 的波長範圍之厚度每 1mm 的內部穿透率為 70% 以上。若未達 70%，則使用雷射干涉計的測定機器等係難以檢查而管理均質性或表面平滑性等，在檢查或評價中有發生不良的可能性。又，當為使可見光或紫外光穿透而使用的構件時，穿透光強度降低。

如此地，於低熱膨脹材料進而 EUV 微影術光學構件用低熱膨脹材料中，為了得到低熱膨脹性或表面平滑性，與材料有關的許多物性值之規定係存在。

又，作為 EUV 微影術用構件使用時，亦同時必須低熱膨脹性的均勻化。於摻雜氧化鈦之石英玻璃的低熱膨脹性之均勻化中，所摻雜的氧化鈦濃度、雜質濃度、虛擬溫度等會影響，藉由相抵各自的因素，可謀求全體的低熱膨脹性之均勻化，而且藉由使各因素分別一致，亦可謀求摻雜氧化鈦之石英玻璃的低熱膨脹性之均勻化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2004-315351 號公報

[專利文獻 2] 日本特表 2008-505827 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2005-022954 號公報

[專利文獻 4] 日本特表 2008-182220 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2008-505043 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

然而，本發明者們對於作為 EUV 微影術用構件的摻雜氧化鈦之石英玻璃，進行專心致力的研究，結果得知使 TiO₂ 濃度、折射率、OH 基濃度、雙折射及 300 ~ 3,000 nm 的內部穿透率之物性值在規定的範圍時，作為 EUV 微影術用光學構件會有不適當的情況，作為 EUV 微影術用構件有未必適當的情況，尤其在吸收端波長不均勻且具有分布的情況，作為 EUV 微影術用構件使用時，容易發生熱滯後 (thermal hysteresis)。

因此，本發明之目的在於提供作為 EUV 微影術用構件之厚度每 5 mm 的表觀穿透率中之吸收端波長的分布少之摻雜氧化鈦之石英玻璃及其製造方法。

[解決問題的手段]

本發明者們為了達成上述目的，重複專心致力的檢討

，結果達成本發明，本發明提供下述的摻雜氧化鈦之石英玻璃及其製造方法。

申請專利範圍第1項：

一種摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其特徵為：在使矽源原料氣體及鈦源原料氣體與可燃性氣體及助燃性氣體由燃燒器前端部噴出，將矽源原料氣體及鈦源原料氣體經由可燃性氣體及助燃性氣體所氧化或火焰水解而得之合成矽石-氧化鈦微粒子旋轉，而且沈積在以指定速度後退的靶上，同時進行熔融玻璃化以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃的鑄錠之際，燃燒器的前端部與成長的鑄錠前端部之距離為250mm以上。

申請專利範圍第2項：

如申請專利範圍第1項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中鑄錠的成長軸與燃燒器的原料氣體噴射用中心管噴嘴軸所成的角度為 126° 以上。

申請專利範圍第3項：

如申請專利範圍第1或2項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中燃燒器係在中心具有原料氣體噴射用中心管的中心多重管部與在其外側具有多噴嘴部者，對燃燒器的多噴嘴部及中心多重管部各自供給的作為助燃性氣體之氧氣與作為可燃性氣體之氫氣，係在多噴嘴部、中心多重管部的至少一者，於反應計量比計氧係過多。

申請專利範圍第4項：

如申請專利範圍第1至3項中任一項之摻雜氧化鈦之石

英玻璃的製造方法，其中上述作為可燃性氣體的氫氣由燃燒器噴射時的線速為100m/sec以下，原料氣體的線速為30m/sec以上。

申請專利範圍第5項：

如申請專利範圍第1至4項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中將上述可燃性氣體、助燃性氣體、矽源原料氣體及鈦源原料氣體的各自供給流量之變動控制在±1體積%以內。

申請專利範圍第6項：

一種摻雜氧化鈦之石英玻璃，其特徵為在厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長的分布為10nm以下。

申請專利範圍第7項：

如申請專利範圍第6項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中在厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長為270nm以上。

申請專利範圍第8項：

如申請專利範圍第6或7項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中厚度每5mm的在波長350~800nm之表觀穿透率為70%以上。

申請專利範圍第9項：

如申請專利範圍第6至8項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中鈦以外的金屬雜質的總和為100ppb以下。

申請專利範圍第10項：

如申請專利範圍第6至9項中任一項之摻雜氧化鈦之石

英玻璃，其中氫分子濃度為 5×10^{17} 分子/cm³以下。

申請專利範圍第11項：

如申請專利範圍第6至10項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其係含有3~10質量%的氧化鈦。

申請專利範圍第12項：

如申請專利範圍第6至11項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其虛擬溫度為925℃以下。

申請專利範圍第13項：

如申請專利範圍第6至12項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其虛擬溫度分布為50℃以下。

申請專利範圍第14項：

一種EUV微影術用構件，其特徵為由如申請專利範圍第6至13項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃所形成。

申請專利範圍第15項：

如申請專利範圍第14項之EUV微影術用構件，其係EUV微影術用光罩基板。

[發明的效果]

若依照本發明，可得到厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長的分布少、適合作為EUV微影術用構件之摻雜氧化鈦之石英玻璃。

【實施方式】

[實施發明的形態]

以下，更詳細說明本發明。

於摻雜氧化鈦之石英玻璃中，在紫外區域具有吸收端。茲認為此係來自於以氧的 2p 軌道為價電子帶的上端、以鈦的 3d 軌道為傳導帶的下端之帶隙。因此，即使摻雜氧化鈦之石英玻璃，也應該具有一定的吸收端波長。然而，於實際的摻雜氧化鈦之石英玻璃中，在製造時、熱處理時或機械加工時所發生的各式各樣之構造缺陷、玻璃所致的各元素的鍵結角、鍵結距離之變動係多，結果吸收端波長會變化。

使吸收端波長發生變化的構造缺陷雖然未明確，但例如認為 $\equiv M-O-O-M \equiv$ 、 $=M-M=$ 、 $=M:$ （M 係 Si 或 Ti）等的摻雜氧化鈦之石英玻璃中的構造缺陷之存在係為一個因素。作為顯示石英玻璃的構造安定性之尺度，一般使用虛擬溫度，但將此等構造缺陷作為虛擬溫度表示係困難。

當使用吸收端波長的分布大之摻雜氧化鈦之石英玻璃作為 EUV 微影術用構件時，容易發生熱循環（重複 EUV 光的曝光所致的構件溫度之上升、曝光停止所致的構件之溫度降低）所致的熱滯後。結果，吸收端波長的分布大之摻雜氧化鈦之石英玻璃係容易變成不適合作為 EUV 微影術用構件。

現狀，由於在 EUV 微影術的實用化係需要時間，熱滯後係不太受到注目。然而，茲認為伴隨熱滯後的構件之形狀變化、各種物性變化係在 EUV 微影術的實用化之際成為重要的問題，而必須抑制熱滯後。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長的分布為10nm以下，較佳為5nm以下，更佳為3nm以下。於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中，厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長的分布之下限值係沒有特別的限制，通常為0.001nm以上，尤其為0.01nm以上。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長為270nm以上，尤佳為275nm以上，更佳為277nm以上。摻雜氧化鈦之石英玻璃之厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長比270nm短時，難以得到EUV微影術構件所要求的低熱膨脹性。又，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長為320nm以下，較佳為300nm以下，尤佳為290nm以下，更佳為285nm以下。此係因為當摻雜氧化鈦之石英玻璃之厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長比320nm長時，在摻雜氧化鈦之石英玻璃中，氧化鈦微粒子的發生係顯著。

再者，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃，係厚度每5mm的在波長350~800nm之表觀穿透率為70%以上，尤佳為80%以上，更佳為90%以上。厚度每5mm的在波長350~800nm之表觀穿透率比70%低時，構件的對位、構件的品質檢查會變困難，作為需要精密的對位、檢查之EUV微影術用構件係不適當。又，由於摻雜氧化鈦之石英玻璃中的還原種之存在所致的可見光範圍之穿透率降低亦會對吸收

端波長造成影響。於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中，厚度每5mm的在波長350~800nm之表觀穿透率的上限係沒有特別的限制，考慮表面反射所致的穿透率損失，通常為95%以下。

本發明中的吸收端波長係定義為：測定5次的兩面經精密研磨及洗淨的厚度5mm的摻雜氧化鈦之石英玻璃在可見光-紫外線範圍中的表觀穿透率，表觀穿透率成為1%以下的波長之平均值。穿透率測定係藉由穿透率計來測定。具體地而言係藉由VARIAN公司製Cary 400，在以下的測定條件下進行。

光源：重氫燈

平均時間：1.0sec

數據間隔：0.083nm

掃描速率：4.98nm/min

SBW：3.0nm

測定波長範圍：330~260nm

再者，關於在波長350~800nm的表觀穿透率之測定，係將上述測定條件下的測定波長範圍變更為350~800nm而進行。

表觀穿透率測定樣品係使用麂皮型的研磨布、氧化鈹研磨材，以使得測定時的樣品厚度成為 $5\text{mm} \pm 20\mu\text{m}$ ，藉由12B型兩面研磨機（不二越機械工業（股）製）研磨6小時。再者，將研磨材變更為膠態矽石，研磨1小時後，洗淨。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係鈦以外的金屬雜質之總和為100ppb以下，尤佳為50ppb以下，更佳為25ppb以下。當金屬雜質多時，由於EUV光的照射而產生缺陷，成為構件的形狀變化及構件的溫度上升之原因。又，亦成為在半導體製程的中毒之原因。本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中之鈦以外的金屬雜質之總和的下限值係沒有特別的限制，通常為0.1ppb以上。金屬雜質的測定係使摻雜氧化鈦之石英玻璃溶解於氫氟酸溶液中而成為試料，藉由ICP-MS分析器來測定。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係氫分子濃度為 5×10^{17} 分子/cm³以下，尤佳為 1×10^{17} 分子/cm³以下，更佳為在拉曼分光法的測定中，起因於氫分子的在 $4,135\text{cm}^{-1}$ 附近之波峰為檢測極限以下。當為含有許多氫分子的摻雜氧化鈦之石英玻璃的情況，將摻雜氧化鈦之石英玻璃熱成型為所欲形狀時，在摻雜氧化鈦之石英玻璃中容易發生氣泡等之內包物，氫分子較佳為儘可能地少。

再者，本發明中的氫分子濃度之測定，係使用日本分光（股）製NRS-2100，激發光源為4W之氫離子雷射，藉由Zurnal Pril; adnoi Spektroskopii Vol. 46 No. 6 pp987~991 June 1987中記載的方法來測定。檢測極限為 7.5×10^{16} 分子/cm³。

又，為了使在EUV微影術的曝光溫度域中低熱膨脹化，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃宜含有3~10質量%的氧化鈦，尤佳為含有5~9質量%，更佳為含有6.7~7.7質量%

，特佳為含有 6.8 ~ 7.3 質量%。再者，氧化鈦的含量係用探針直徑 10 μm，以 EPMA 法來測定。所檢測出的鈦皆視為氧化鈦 (TiO₂) 存在而算出。又，在使厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長成為 270 ~ 320 nm 上，氧化鈦濃度亦係重要。

再者，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃，係在 0 ~ 100℃ 的溫度範圍中具有熱膨脹係數成為零之溫度，較佳為在 10 ~ 80℃ 的溫度範圍中具有熱膨脹係數成為零之溫度，尤佳為在 20 ~ 60℃ 的溫度範圍中具有熱膨脹係數成為零之溫度，更佳為在 20 ~ 50℃ 的溫度範圍中具有熱膨脹係數成為零之溫度，尤其最佳為在 20 ~ 40℃ 的溫度範圍中具有熱膨脹係數成為零之溫度。熱膨脹係數及熱膨脹曲線的測定係使用 ULVAC 理工 (股) 製 LIX-2，藉由 6 mm φ × 12 mm L 的兩端經砲彈型鏡面研磨的樣品來測定。

再者，熱膨脹係數成為零的溫度，係可藉由分別操作上述的氧化鈦濃度及虛擬溫度，而控制在所欲的溫度。例如，使熱膨脹係數成為零的溫度在 30℃ 附近時，較佳為將氧化鈦濃度控制在 6.8 ~ 7.3 質量%，將虛擬溫度控制在 850℃ 以下。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃的虛擬溫度為 925℃ 以下，較佳為 850℃ 以下，更佳為 800℃ 以下，特佳為 775℃ 以下。本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中之虛擬溫度的下限值係沒有特別的限制，通常為 500℃ 以上。再者，由於虛擬溫度的分布影響摻雜氧化鈦之石英玻璃的熱膨脹係數

，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃的虛擬溫度分布（ ΔFT ）為 50°C 以下，尤佳為 25°C 以下，較佳為 20°C 以下，更佳為 15°C 以下。本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃的虛擬溫度分布之下限值係沒有特別的限制，通常為 0.1°C 以上。再者，摻雜氧化鈦之石英玻璃的虛擬溫度係可藉由 J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 191. 記載的方法來測定。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係在 900°C 、100小時的熱處理所致的OH基濃度之減少量宜為100ppm以下，較佳為50ppm以下，更佳為20ppm以下，最佳為實質上沒有OH基濃度的減少，即在 900°C 、100小時的熱處理前後，OH基濃度變化係在測定誤差範圍內。茲認為在 900°C 、100小時的熱處理而使OH基濃度大幅變化，則摻雜氧化鈦之石英玻璃的OH基濃度分布變大，同時對虛擬溫度、雙折射造成影響，結果摻雜氧化鈦之石英玻璃的熱特性發生變化。

又，本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃在 900°C 、100小時的熱處理所致的OH基濃度之減少量的最大值與最小值之差宜為50ppm以下，較佳為20ppm以下，更佳為OH基濃度的減少量之最大值與最小值之差係實質上沒有。當在 900°C 、100小時的熱處理所致的OH基濃度之減少量有大的差時，由於在熱特性具有分布，容易變成不適合作為EUV微影術用構件。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃在 900°C 、100小時熱處理後的OH基濃度宜300ppm以上950ppm以下，較佳為400

ppm以上850ppm以下，更佳為多於500ppm且少於750ppm。又，最佳為多於500ppm且少於700ppm。OH基濃度少於300ppm時，在摻雜氧化鈦之石英玻璃之可見光範圍的穿透率中看到吸收的情況係多。又，OH基濃度多於950ppm時，將摻雜氧化鈦之石英玻璃熱成型為所欲的形狀時，在摻雜氧化鈦之石英玻璃中容易發生氣泡等的內包物而不適當。

本發明中的摻雜氧化鈦之石英玻璃的OH基濃度之測定，係使用日本分光（股）製FT/IR-300E。以 2cm^{-1} 的速率、20次的累計次數掃描 $3,000\sim 5,000\text{cm}^{-1}$ 的範圍，將所得之吸收光譜的 $4,762\text{cm}^{-1}$ 與 $4,202\text{cm}^{-1}$ 以直線連接的線當作基線，將 $4,522\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰高度當作吸收係數。OH基濃度的算出係使用換算式（式1）。

$$\text{OH基濃度 (ppm)} = (\text{在 } 4,522\text{cm}^{-1} \text{ 的吸光係數}) / T \times 4,400$$

（式1）

惟，T係測定樣品的厚度（cm）。

在測定樣品的同一位置，重複5次測定，將平均值當作測定值。再者，本發明中的OH基濃度測定值係在同一測定位置，於 $\pm 2\text{ppm}$ 的範圍中變動。因此，於 900°C 、100小時的熱處理前後，當同一樣品的同一位置之測定值在 $\pm 2\text{ppm}$ 的範圍時，OH基濃度的減少量之最大值與最小值之差係視為實質上沒有。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係適合作為EUV微影術用光罩基板、EUV微影術裝置的反射光學系用反射鏡材等EUV微影術用構件之素材，特別地由於可在晶圓上轉印

高畫質且微細的圖型，故最適合作為 EUV 微影術用光罩基板、EUV 微影術裝置的反射光學系用反射鏡材。

當為 KrF 或 ArF 準分子雷射用之不含氧化鈦的純粹石英玻璃時，關於抑制能使吸收端波長變化的構造缺陷之生成的方法，已知有許多的研究。然而，已知即使用將同樣的方法應用於摻雜氧化鈦之石英玻璃，也無法抑制構造缺陷，而必須採用獨特的方法，且需要各式各樣地控制摻雜氧化鈦之石英玻璃製造時之參數。

本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃，係可藉由對在石英玻璃製造爐內所設置的燃燒器，供應含氫氣的可燃性氣體及含氧氣的助燃性氣體及使燃燒而在燃燒器前端所形成的氫氧焰中，供應矽源原料氣體及鈦源原料氣體，將矽源原料氣體及鈦源原料氣體氧化或火焰水解而得之氧化矽、氧化鈦及彼等的複合體微粒子，附著沈積於在燃燒器前端前方所配設的靶上，同時藉由一邊使熔融玻璃化，一邊使成長的直接法來製作鑄錠，將所得之鑄錠熱成型而形成指定的形狀後，藉由將成型後的鑄錠退火處理而製造，但本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃係可藉由將上述可燃性氣體、助燃性氣體、矽源原料氣體及鈦源原料氣體的各自供給流量之變動控制在 ± 1 體積 % 以內，同時將上述石英玻璃製造爐內之冷卻用的吸入空氣、來自石英玻璃製造爐的排氣及石英玻璃製造爐周圍的外氣之各自溫度的變動控制在 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 以內，使上述靶以 5rpm 以上的旋轉數旋轉，使上述微粒子附著於靶上來製造而得。

摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造爐係可使用豎型及橫型中的任一者，種材等的靶之旋轉數為5rpm以上，較佳為15rpm以上，更佳為30rpm以上。再者，旋轉數的上限通常為200rpm。此係因為摻雜氧化鈦之石英玻璃中的脈理、應變等構造、組成上不均勻的區域之發生係大幅依賴於旋轉之靶的摻雜氧化鈦之石英玻璃成長的部分之溫度不均勻性。因此，可藉由提高靶的靶旋轉數，使摻雜氧化鈦之石英玻璃成長部分的溫度均勻化，而抑制摻雜氧化鈦之石英玻璃的構造、組成上不均勻的區域之發生。

再者，可藉由將矽源原料氣體及鈦源原料氣體連同助燃性氣體一起供應至燃燒器的同一噴嘴，以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃，而抑制構造、組成上不均勻的區域之發生。較佳為矽源原料氣體、鈦源原料氣體及助燃性氣體係在預先混合後，藉由管線混合器等謀求組成的均勻化。

本發明中，摻雜氧化鈦之石英玻璃製造時所使用的燃燒器，較佳為由中心多重管部及多噴嘴部所構成的燃燒器。中心多重管部係具有以噴射原料氣體的噴嘴為中心，以同心圓狀配設有複數的噴嘴之構造。於該複數的噴嘴中，供應助燃性氣體、可燃性氣體中的任一者。另一方面，多噴嘴部係具有對於噴射原料氣體的噴嘴而言以同心圓狀所配設的小口徑之噴射助燃性氣體的噴嘴，由該小口徑噴嘴之間噴射可燃性氣體之構造所構成。

具體地，較佳為具有圖2中所示的燃燒器構造。即，圖2中，燃燒器1係在中心部具有中心多重管部A，在其外

側具有多噴嘴部 B。中心多重管部 A 係在其中心設有原料氣體噴射中心管（噴嘴）11，在其外側包圍第 1 助燃性氣體供給管 12、在外側包圍第 1 可燃性氣體供給管 13、在外側包圍第 2 助燃性氣體供給管 14、在外側包圍第 2 可燃性氣體供給管 15 而成。另一方面，多噴嘴部 B 係在上述第 2 可燃性氣體供給管 15 的外側配設有包圍其之第 1 外殼管 16，再於此第 1 外殼管 16 的外側配設有包圍其之第 2 外殼管 17，在第 2 可燃性氣體供給管 15 與第 1 外殼管 16 之間配設有與上述原料氣體噴射中心管 11 呈同心圓狀且三列的多數之第 3 助燃性氣體供給管 18，由此等第 3 助燃性氣體供給管 18 之間供應可燃性氣體，而且在第 1 外殼管 16 與第 2 外殼管 17 之間，亦配設有一列同樣同心圓狀的多數之第 4 助燃性氣體供給管 19，由此等第 4 助燃性氣體供給管 19 之間供應可燃性氣體。

再者，於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造時，燃燒器的中心多重管部較佳為 3 重管以上，更佳為 5 重管以上。此係因為當燃燒器的中心多重管部少時，吸收端波長的分布有變大的傾向。又，外殼管的個數係不受上述所限定，也可為 1 個。

於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造時，對燃燒器的多噴嘴部及中心多重管部各自供給的作為助燃性氣體之氧氣與作為可燃性氣體之氫氣，較佳為在多噴嘴部、中心多重管部的至少一者，以反應計量比計氧係過多。更佳為在多噴嘴部、中心多重管部這兩者，以反應計量比計氧

係過多。當在燃燒器的多噴嘴部、中心多重管部這兩者，以反應計量比計氫係過多時，厚度每5mm的表觀穿透率中之吸收端波長的分布大於10nm者會變多。此時，較佳為調節氧量以使得 H_2/O_2 比 < 2 ，尤佳為 $H_2/O_2 \leq 1.9$ ，更佳為 H_2/O_2 比 ≤ 1.8 。又， H_2/O_2 比的下限較佳為1.5。係此因為當 H_2/O_2 比低於1.5時，無法維持合適的鑄錠成長面溫度，更且容易發生鑄錠成長面的溫度分布，作為EUV微影術用素材使用時會變困難。

本發明中，作為可燃性氣體由燃燒器所噴射的氫氣之線速為100m/sec以下，較佳為90m/sec以下。作為可燃性氣體由燃燒器所噴射的氫氣之線速高於100m/sec時，所製造的摻雜氧化鈦之石英玻璃係因900°C、100小時的熱處理而OH基濃度的減少量容易變大，而且在350~800nm的厚度5mm之表觀穿透率係降低，吸收端波長的分布變大，作為EUV微影術用構件使用時，有發生熱滯後之虞。又，視情況而定，在所製造的摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠內，產生氧化鈦的微粒子，作為EUV微影術用素材使用時亦會變困難。再者，氫氣的線速較佳為40m/sec以上，特佳為60m/sec以上。氫氣的線速比40m/sec慢時，雖然有效於減小將摻雜氧化鈦之石英玻璃在900°C、100小時熱處理時的OH基濃度減少量，而且有效於使OH基濃度減少量之最大值與最小值之差成為50ppm以下，但在鑄錠成長面容易產生溫度分布，結果吸收端波長的分布容易變大，而增大虛擬溫度分布，而且OH基濃度亦成為300ppm以下。

又，原料氣體的線速較佳為 30m/sec 以上，更佳為 40m/sec 以上。原料氣體的線速若比 30m/sec 慢，則摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠的成長速度會降低，生產性會變差。另一方面，原料氣體的線速較佳為 80m/sec 以下，更佳為 70m/sec 以下。原料氣體的線速若比 80m/sec 快，則厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長的分布會變比 10nm 還大。

目前，在摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造中，製造時的燃燒器前端部與成長的鑄錠前端部之距離（以下稱為燃燒器距離）及鑄錠的成長軸與燃燒器的原料噴嘴軸（原料氣體噴射用中心管噴嘴軸）所成之角度（以下稱為燃燒器角度），係沒有作為左右摻雜氧化鈦之石英玻璃的物性之因素而受到那麼重視。然而，已知將厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長的分布抑制在 10nm 以下者，且使厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長成為 270~320nm 者，更且使厚度每 5mm 在波長 350~800nm 之表觀穿透率成為 70% 以上者，係與未摻雜的石英玻璃製造時之燃燒器距離及燃燒器角度不同。

即，本發明中的圖 1 係顯示燃燒器 1 與在靶上所形成的鑄錠 2 之位置關係，圖 1 所圖解的燃燒器距離 D 為 250mm 以上，較佳為 265mm 以上。其為比未摻雜的石英玻璃製造時長 1.2 倍以上之距離。茲認為是因為與未摻雜的石英玻璃相比，為了抑制構造缺陷的發生，在原料氣體的反應係需要時間。又，於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中，燃燒

器距離 D 通常為 350mm 以下。當比 350mm 長時，在鑄錠的成長中難以保持良好的溫度。

本發明中，燃燒器角度 α 為 126° 以上，更佳為 128° 以上。相對於未摻雜的石英玻璃製造時一般地為 125° 以下，較佳為以更高角度之成長。藉由保持該燃燒器角度，可維持成長面溫度的均熱化，結果可製造吸收端波長分布少的摻雜氧化鈦之石英玻璃，而且亦可抑制虛擬溫度分布。再者，於本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃中，考慮生產性，燃燒器角度為 140° 以下。

此處，鑄錠 2 係藉由將矽源原料氣體及鈦源原料氣體之氧化或火焰水解所形成的合成矽石-氧化鈦微粒子沈積於未圖示的靶上，同時進行熔融玻璃化而形成，此沈積、熔融玻璃化所造成的鑄錠 2 之成長係經常在圖 1 中的點 P 進行，靶及其上所形成的鑄錠係如上述地邊旋轉邊離開點 P（即，圖 1 中右方向）而以指定速度後退。此後退係連續或間歇地進行，其速度係上述沈積、熔融玻璃化在點 P 進行的速度。藉此，上述燃燒器距離 D 及燃燒器角度 α 係經常保持一定。

矽源原料氣體係可使用眾所周知的有機矽化合物等，具體地可使用四氯化矽、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷等的氯系矽烷化合物、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷等的烷氧基矽烷等。

鈦源原料氣體亦可使用眾所周知的化合物，具體地可使用四氯化鈦、四溴化鈦等的鈦鹵化物、四乙氧基鈦、四

異丙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四第二丁氧基鈦、四第三丁氧基鈦等的烷氧化鈦等。

一方面，作為可燃性氣體，使用氫或含氫者，更且視需要可併用一氧化碳、甲烷、丙烷等的氣體。另一方面，作為助燃性氣體，使用氧或含氧氣者。

再者，所製造的摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠，為了成為適合於反射鏡、階台、光罩基板等各自的EUV微影術用構件之規定形狀，在 $1,500\sim 1,800^{\circ}\text{C}$ 進行 $1\sim 10$ 小時的熱成型，宜預先在 $700\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 施予 $12\sim 100$ 小時的熱處理。進行熱成型，以使得前述製造爐所製造的摻雜氧化鈦之石英玻璃之成長軸與成型軸呈平行。經熱成型的摻雜氧化鈦之石英玻璃係進行退火處理。此等退火處理係有效於降低熱成型所產生的摻雜氧化鈦之石英玻璃中的熱應變，及有效於降低虛擬溫度、抑制虛擬溫度的分布。又，有效於降低摻雜氧化鈦之石英玻璃中的氫分子濃度，抑制熱成型時內包物的發生。退火處理條件係可使用眾所周知的條件，可在溫度 $700\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ ，於大氣中保持 $1\sim 200$ 小時。又，徐冷條件亦可使用眾所周知的條件，例如可以 $1\sim 20^{\circ}\text{C/hr}$ 的速度實施自上述退火處理溫度至 500°C 的溫度為止之冷卻。再者，施予退火處理的摻雜氧化鈦之石英玻璃，較佳為預先加工至厚度為 10mm 以下。此係因為在抑制虛擬溫度分布上有效果。此時，厚度較佳為 1mm 以上。

將施有退火處理的摻雜氧化鈦之石英玻璃，藉由適宜地磨削加工或切片加工，加工成指定的大小後，使用氧化

矽、氧化鋁、氧化鋁、碳化矽、鑽石、氧化鈣、膠態矽石等的研磨劑，藉由兩面研磨機來研磨，可形成 EUV 微影術用構件。由本發明的摻雜氧化鈦之石英玻璃，可形成研磨後的基板面中央部 $142.4\text{mm} \times 142.4\text{mm}$ 見方之區域內的最高位置與最低位置之差（PV 平坦度）為 200nm 以下，較佳為 100nm 以下之 EUV 微影術用光罩基板。再者，PV 平坦度係可使用斐索（Fizeau）型干涉計（ZYGO MARK IV）來測定。

[實施例]

以下舉出實施例及比較例來具體說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限定。

[實施例 1]

使用圖 2 所示的燃燒器，將表 1 中記載的氣體供應至各自的噴嘴，使氫氧焰所致的四氯化矽、四氯化鈦之氧化或火焰水解反應而生成的 SiO_2 、 TiO_2 ，附著於在石英製燃燒器的對方所設置的邊以 50rpm 旋轉邊以 10mm/hr 後退的靶材上，同時使熔融以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃的鑄錠。此時的燃燒器距離及燃燒器角度亦顯示於表 1 中。表 1 中顯示該製造條件下的中心多重管部及多噴嘴部中的 H_2/O_2 比及氫氣之線速。此時各種氣體的流量變動為 ± 0.2 體積%。又，被吸入到摻雜氧化鈦之石英玻璃製造爐的空氣、所排氣的氣體、製造爐的外部氣溫之溫度變動為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

由所得之 $110\text{mm}\phi\times 400\text{mmL}$ 的鑄錠切出厚度 6.5mm 的樣品，將其兩面磨削、研磨及洗淨，以製作厚度 5.01mm 的樣品。自該樣品的中心起，在徑向 20mm 的間隔，測定在波長 $350\sim 800\text{nm}$ 的表觀穿透率及 OH 基濃度。再者，將該測定樣品在大氣環境中於大氣壓下在 900°C 熱處理 100 小時，再度在徑向測定 OH 基濃度。表 2 中顯示在 900°C 、 100 小時熱處理所致的 OH 基濃度減少量之最大值及最小值、該 OH 基濃度減少量的最大值與最小值之差、在 900°C 、 100 小時熱處理後的 OH 基濃度之最大值及最小值及在波長 $350\sim 800\text{nm}$ 的表觀穿透率測定結果中最低的穿透率值。

將剩餘的摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠在 $1,000^\circ\text{C}$ 於大氣中熱處理 50 小時後，在 $1,700^\circ\text{C}$ 加熱 6 小時而熱成型。磨削成 $152.4\text{mm}\times 152.4\text{mm}$ 的方柱狀，而得到摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠 (I)。由該鑄錠 (I) 切出厚度 7mm 的薄片基板。然後，於使用高純度多孔質碳化矽隔熱材的爐內，在大氣中，於 880°C 保持 150 小時，以 $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 的速度徐冷至 500°C 為止而退火。使用麂皮型的研磨布、氧化鈾研磨材，藉由 12B 型兩面研磨機 (不二越機械工業 (股) 製) 來研磨 6 小時後，將研磨材變更為膠態矽石，研磨 1 小時，進行洗淨，而得到厚度 5.01mm 的兩面已鏡面化之研磨基板 5 片。

於 1 片研磨基板的圖 3 中所示之各點，進行吸收端波長的測定。表 2 中顯示在所測定的吸收端波長之中，由最大值與最小值之差所計算的吸收端波長之分布及最大值、最小值之各自者。

於1片該研磨基板的圖3中所示之各點，測定氫分子濃度及虛擬溫度。所測定的氫分子濃度之最大值及虛擬溫度的最大值及最小值、由最大值與最小值之差所計算的虛擬溫度分布係各自顯示於表2中。

再者，測定1片該研磨基板的金屬雜質濃度，表2中顯示其總和。

於剩餘的研磨基板中之1片在圖3中的各點測定TiO₂濃度後，測定熱膨脹特性，計測零膨脹溫度。所測定的TiO₂濃度中之最大值及最小值、以及零膨脹溫度的最大值及最小值係各自顯示於表2中。

[實施例2、3、4、6及比較例1、2]

設定表1中記載的氣體、燃燒器距離及燃燒器角度，製造摻雜氧化鈦之石英玻璃。其它條件係與實施例1同樣地進行。

[實施例5]

設定表1中記載的氣體、燃燒器距離及燃燒器角度，製造摻雜氧化鈦之石英玻璃鑄錠。將該鑄錠成型後，於陶瓷纖維爐體的蒙孚爐內，於大氣中在1,120℃保持150小時，以5℃/hr的速度徐冷至500℃為止而退火。其它條件係與實施例1同樣地進行。

由實施例1、2及3所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃，係在吸收端波長分布、吸收端波長位置、在350~800nm的

表觀穿透率、金屬雜質的總和、氫分子濃度、 TiO_2 濃度、零膨脹溫度、虛擬溫度、虛擬溫度分布、經 900°C 、100小時熱處理所致的OH基濃度減少量及OH基濃度的任一者中皆顯示良好的值，適合作為EUV微影術用構件。

由實施例4所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃，雖然在 $350\sim 800\text{nm}$ 的表觀穿透率降低及含有許多的氫分子，但其它物性值係良好。

由實施例5所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃，雖然含有大量的金屬雜質，但其它物性值係良好。

由實施例6所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃，雖然虛擬溫度分布大，但其它物性值係良好。

由比較例1所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃，係吸收端波長分布、在 $350\sim 800\text{nm}$ 的表觀穿透率、氫分子濃度、經 900°C 、100小時熱處理所致的OH基濃度減少量及OH基濃度為不適當之值，而且由比較例2所製作的摻雜氧化鈦之石英玻璃係虛擬溫度分布為更大的值。

【表 1】

	氣體	截面積 (mm ²)	氣體流量(Nm ³ /hr) (括弧內:氫氣線速(m/秒))								
			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	
中心 多重管部	第1管	SiCl ₄	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr	1,420g/hr
		TiCl ₄	200g/hr	190g/hr	170g/hr	190g/hr	190g/hr	190g/hr	190g/hr	190g/hr	190g/hr
		O ₂	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04
	第2管	O ₂	16.68	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	第3管	H ₂	51.55	15.00 (80.8)	15.00 (80.8)	14.00 (75.4)	19.00 (102.4)	17.00 (91.6)	15.00 (80.8)	21.00 (113.2)	20.00 (107.8)
	第4管	O ₂	21.04	8.50	8.50	8.50	9.70	8.50	8.50	8.50	8.50
	第5管	H ₂	15.07	5.00 (92.2)	5.20 (95.8)	5.00 (92.2)	5.50 (101.4)	5.00 (92.2)	5.00 (92.2)	6.00 (110.6)	6.00 (110.6)
	H ₂ /O ₂ 比		1.80	1.82	1.71	1.99	1.98	1.80	2.43	2.34	
多噴嘴部	噴嘴部 (內側)	O ₂	100.48	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	10.00	10.00
	外殼管 (內側)	H ₂	2703	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)	25.00 (2.6)
	噴嘴部 (外側)	O ₂	100.48	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	外殼管 (外側)	H ₂	1507	6.00 (1.1)	6.00 (1.1)	6.00 (1.1)	6.00 (1.1)	6.00 (1.1)	6.00 (1.1)	8.00 (1.5)	7.00 (1.3)
		H ₂ /O ₂ 比		1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	2.20	2.13
燃燒器距離(mm)			285	280	280	280	280	260	225	230	
燃燒器角度(°)			128	128	130	128	128	124	124	122	

【表 2】

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2
吸收端波長位置	最大值(nm)	283	280	273	285	281	279	285	280
	最小值(nm)	282	279	270	277	279	273	271	261
吸收端波長分布(nm)		1	1	3	8	2	6	14	19
在 350~800nm 的表觀穿透率 (最小值:%)		92	92	92	52	82	86	62	64
金屬雜質的總和(ppb)		19	18	35	26	426	22	21	27
氫分子濃度(最大值:分子/cm ³)		未檢測出	未檢測出	未檢測出	7×10 ¹⁷	未檢測出	未檢測出	1×10 ¹⁸	3×10 ¹⁸
TiO ₂ 濃度	最大值(質量%)	7.5	6.9	5.9	6.8	7.0	6.9	7.0	6.2
	最小值(質量%)	7.4	6.8	5.7	6.5	6.7	6.7	6.7	5.7
零膨脹溫度	最大值(°C)	48	26	15	24	33	31	29	18
	最小值(°C)	45	25	10	20	28	23	22	9
虛擬溫度	最大值(°C)	776	771	794	811	790	852	817	838
	最小值(°C)	774	768	790	800	782	818	801	802
虛擬溫度分布(°C)		2	3	4	11	8	34	16	36
OH 基濃度減少量	最大值(ppm)	<2	<2	<2	121	<2	89	77	64
	最小值(ppm)	<2	<2	<2	59	<2	39	9	6
	最大值-最小值(ppm)	<2	<2	<2	62	<2	50	68	58
OH 基濃度	最大值(ppm)	598	612	618	586	634	685	713	697
	最小值(ppm)	540	593	604	540	608	621	684	622

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明中的燃燒器角度及燃燒器距離之說明圖。

圖 2 係顯示使用本發明的實施例之摻雜氧化鈦之石英玻璃製造用燃燒器的氣體噴出口之橫截面圖。

圖 3 係顯示在本發明的實施例中，測定所得之試料的各種物性之測定位置之平面圖。

【主要元件符號說明】

1：燃燒器

2：鑄錠

A：中心多重管部

B：多噴嘴部

年	月	日	修正	替換頁
104	10	07		

空白頁

七、申請專利範圍：

1. 一種摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其特徵為：在使矽源原料氣體及鈦源原料氣體與可燃性氣體及助燃性氣體由燃燒器前端部噴出，將矽源原料氣體及鈦源原料氣體經由可燃性氣體及助燃性氣體所氧化或火焰水解而得之合成矽石-氧化鈦微粒子旋轉，而且沈積在以指定速度後退的靶上，同時進行熔融玻璃化以製造摻雜氧化鈦之石英玻璃的鑄錠之際，燃燒器的前端部與成長的鑄錠前端部之距離為 250mm 以上，鑄錠的成長軸與燃燒器的原料氣體噴射用中心管噴嘴軸所成的角度為 $126^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中燃燒器係在中心具有原料氣體噴射用中心管的中心多重管部與在其外側具有多噴嘴部者，對燃燒器的多噴嘴部及中心多重管部各自供給的作為助燃性氣體之氧氣與作為可燃性氣體之氫氣，係在多噴嘴部、中心多重管部的至少一者，於反應計量比計氧係過多。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中上述作為可燃性氣體的氫氣由燃燒器噴射時的線速為 100m/sec 以下，原料氣體的線速為 30m/sec 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法，其中將上述可燃性氣體、助燃性氣體、矽源原料氣體及鈦源原料氣體的各自供給流量之變動控制在 ± 1 體積% 以內。

5. 一種如申請專利範圍第 1 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃的製造方法所製得之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其特徵為在厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長的分布為 10nm 以下。

6. 如申請專利範圍第 5 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中在厚度每 5mm 的表觀穿透率中之吸收端波長為 270nm 以上。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中厚度每 5mm 的在波長 350 ~ 800nm 之表觀穿透率為 70% 以上。

8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中鈦以外的金屬雜質的總和為 100ppb 以下。

9. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其中氫分子濃度為 5×10^{17} 分子/cm³ 以下。

10. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其係含有 3 ~ 10 質量% 的氧化鈦。

11. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其虛擬溫度為 925°C 以下。

12. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之摻雜氧化鈦之石英玻璃，其虛擬溫度分布為 50°C 以下。

13. 一種 EUV 微影術用構件，其特徵為由如申請專利範圍第 5 至 12 項中任一項之摻雜氧化鈦之石英玻璃所形成。

14. 如申請專利範圍第 13 項之 EUV 微影術用構件，其係 EUV 微影術用光罩基板。

圖1

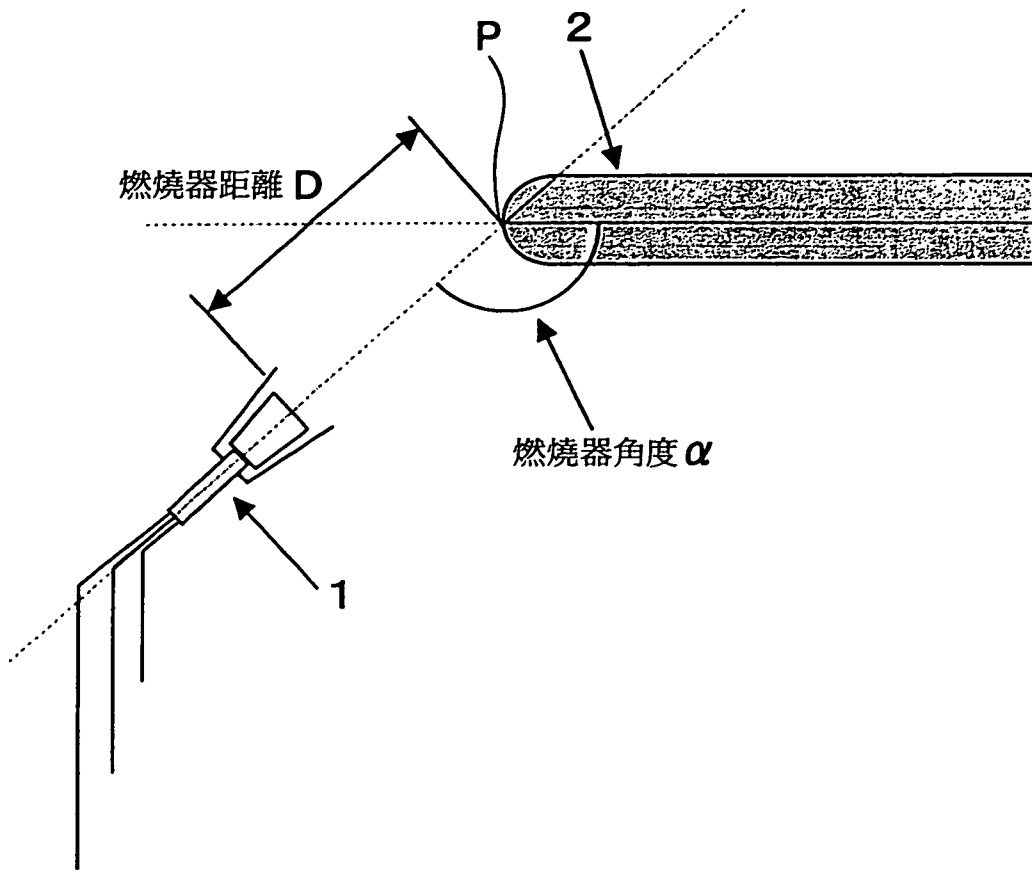


圖2

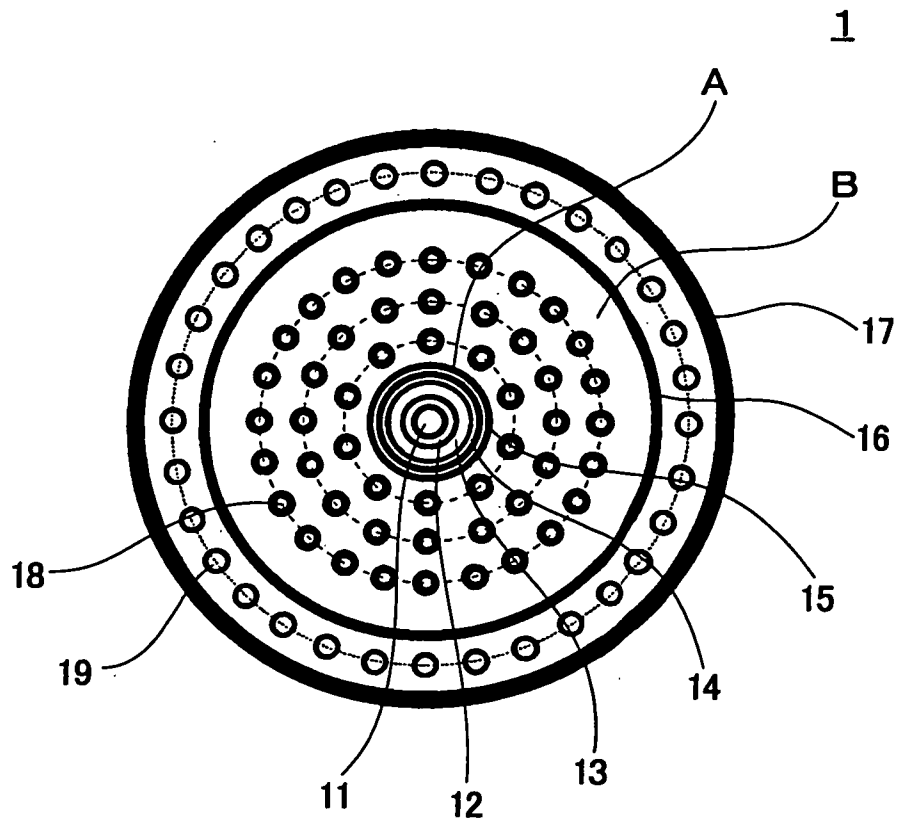


圖 3

