



(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 I622559 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：103102103

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(51) Int. Cl. : C03B20/00 (2006.01)

(30) 優先權：2013/01/22 日本

2013-008909

(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

信越石英股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：每田繁 MAIDA, SHIGERU (JP)；大塚久利 OTSUKA, HISATOSHI (JP)；上田哲

司 UEDA, TETSUJI (JP)；江崎正信 EZAKI, MASANOBU (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 2008/0274869A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 31 頁

(54) 名稱

EUV 光刻用構材之製造方法

METHOD OF FABRICATING EUV LITHOGRAPHY MEMBER

(57) 摘要

[解決手段]一種 EUV 光刻用構材之製造方法，特徵在於：將摻雜二氧化鈦之石英玻璃藉區精鍊法而均質化處理之後，不進行熱間成型而製作 EUV 光刻用構材。

[效果]根據本發明，可提供：脈紋不曝光，具有高平坦性之 EUV 光刻用構材。

A member is made of titania-doped quartz glass in which striae have a curvature radius of at least 150 mm in a surface perpendicular to an EUV-reflecting surface. The member free of exposed striae and having a high flatness is useful in EUV lithography.

選擇性進行，結果成為使平坦度不良化之原因。於是例如，在日本發明專利公開 2010-135732 號公報等（專利文獻 3）中，係揭露了將因脈紋而歪斜的部位作為應力而數值化，作為 EUV 光刻用構材可容許的應力水平，同時應力之減低方法。

[0009] 在國際公開第 02/032622 號（專利文獻 4），係揭露了藉使用脈紋面與板之表面平行的構材，抑制脈紋之曝光從而抑制其影響。

[0010] 此外，在日本發明專利公開 2006-240979 號公報（專利文獻 5）中，係揭露了藉區精鍊法使剪斷應力作用於摻雜二氧化鈦之石英玻璃從而除去脈紋之方法。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0011]

[專利文獻 1] 日本發明專利公開 2004-315351 號公報

[專利文獻 2] 日本發明專利公開 2010-013335 號公報

[專利文獻 3] 日本發明專利公開 2010-135732 號公報

[專利文獻 4] 國際公開第 02/032622 號

[專利文獻 5] 日本發明專利公開 2006-240979 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之問題〕

[0012] 然而，在現有技術之任一者中仍無法完全除去摻雜二氧化鈦之石英玻璃的脈紋。此外，在國際公開第

02/032622 號，係完全未記載有關於獲得脈紋面與板之表面平行的構材之方法。為此，作為 EUV 用光學構材，切盼可排除摻雜二氧化鈦之石英玻璃的脈紋之影響的摻雜二氧化鈦之石英玻璃的開發。

[0013] 本發明，係鑒於上述情況而創作者，目的在於提供脈紋不曝光之 EUV 光刻用構材及其製造方法、以及獲得該構材適合的摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

[解決問題之技術手段]

[0014] 本發明人，係在為了解決上述課題反覆銳意檢討後，發現作為 EUV 光刻用構材適合的摻雜二氧化鈦之石英玻璃，從而完成本發明。

[0015] 亦即，本發明係提供以下的 EUV 光刻用構材、其製造方法、及 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

(1) 將摻雜二氧化鈦之石英玻璃藉區精鍊法而均質化處理之後，特徵在於：不進行熱間成型而製作 EUV 光刻用構材的一種 EUV 光刻用構材之製造方法。

(2) 藉區精鍊法而均質化處理後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃為直徑 220mm 以上之如 (1) 所記載的 EUV 光刻用構材之製造方法。

(3) 一種 EUV 光刻用構材，特徵在於：由在與 EUV 光反射面垂直的面之脈紋的曲率半徑為 150mm 以上之 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃所形成。

(4) 從藉區精鍊法所均質化處理的摻雜二氧化鈦之石英玻璃直接，不進行熱間成型所製作之如(3)所記載的 EUV 光刻用構材。

(5) 摻雜二氧化鈦之石英玻璃的假想溫度為 850°C 以下之如(3)或(4)所記載的 EUV 光刻用構材。

(6) 摻雜二氧化鈦之石英玻璃的假想溫度分布為 20°C 以下之如(3)~(5)中任一者所記載的 EUV 光刻用構材。

(7) 係 EUV 光刻光罩基板之如(3)~(6)中任一者所記載的 EUV 光刻用構材。

(8) 一種 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃，特徵在於：在與 EUV 光反射面垂直的面之脈紋的曲率半徑為 150mm 以上。

(9) 假想溫度為 850°C 以下之如(8)所記載的 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

(9) 假想溫度分布為 20°C 以下之如(8)或(9)所記載的 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

[對照先前技術之功效]

[0016] 根據本發明，可提供：脈紋不曝光，具有高平坦性之 EUV 光刻用構材。

【圖式簡單說明】

[0017]

[圖 1] 在藉區精鍊法之均質化處理程序中使用的燃燒器之橫剖面圖。

[圖 2] 藉區精鍊法之均質化處理程序的示意圖。

[圖 3] (a) 係繪示摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠製造裝置的示意圖、(b) 係使用於此之氫氧焰燃燒器的橫剖面圖。

[圖 4] 繪示在實施例中測定各種物性之測定位置的平面圖。

【實施方式】

[0018] 以下，進一步詳細說明有關於本發明。

在本發明中，在與反射摻雜二氧化鈦之石英玻璃的 EUV 光之面垂直的面之脈紋的曲率半徑，係 150mm 以上，較佳係 200mm 以上，更佳係 250mm 以上。與 EUV 光反射面垂直之面的曲率半徑為大，脈紋相對於 EUV 光反射面而平行或接近平行，使得可抑制脈紋曝光於 EUV 光反射面。脈紋為平坦，曲率半徑充分大，使得結果可抑制因脈紋之在 EUV 反射面的凹凸之發生，獲得平坦度佳之 EUV 用光學構材。即使在脈紋曝光於 EUV 反射面之情況下，與 EUV 反射面垂直之面的曲率半徑為大，因脈紋相對於 EUV 反射面平行或接近平行使得脈紋在 EUV 反射面以接近平行的角度曝光，故可減小平坦度之不良化。

[0019] 於此，即使在曲率半徑大的脈紋以對於 EUV 反射面接近平行的角度曝光，平坦度不良化之情況下，藉

選擇性研削平坦度不良化之區域可易於使平坦度改善。另一方面，曲率半徑小之脈紋於 EUV 反射面曝光之情況下，由於變成在 EUV 反射面之狹的區域曝光多數的脈紋，故恢復平坦度為困難的。

[0020] 在本發明中所製作的摻雜二氧化鈦之石英玻璃，係即使在光罩用基板的中央 $132 \times 132 \text{mm}$ 平方之區域中利用藉兩面研磨機之研磨，仍可使平坦度為 100nm 以下。藉進一步使用選擇性研磨基板表面之凸部的所謂部分研磨技術，可使平坦度進一步提升。

[0021] 另外，在本發明中，在摻雜二氧化鈦之石英玻璃之脈紋，係指 TiO_2 濃度變動、OH 基濃度變動等摻雜二氧化鈦之石英玻璃的組成之微觀上的變動，能以折射率變化的形式檢知。

[0022] 在本發明中之供以測定脈紋之曲率半徑的折射率測定，係可全部使用以波長 632.8nm 之 He-Ne 雷射為光源之斐左干涉儀 (ZYGO MARK IV)，以 Oil-on-plate 法進行測定。具體而言，在具有低折射率分布之石英玻璃製平行平板 2 張之間填充與石英玻璃同等的折射率之油，預先測定平行平板的折射率分布。在該 2 張的平行平板之間夾住將兩面研磨的摻雜二氧化鈦之石英玻璃構材，在平行平板與該構材之間填充上述油，測定包含摻雜二氧化鈦之石英玻璃構材之折射率分布。藉從包含摻雜二氧化鈦之石英玻璃構材的折射率分布僅除去平行平板的折射率分布以測定摻雜二氧化鈦之石英玻璃構材的折射率分布。在折

射率分布時，係藉使用 25mm 孔徑轉換器而擴大，藉測定微細之區域的折射率分布而可調查依局部性的脈紋之曲率半徑。測定與 EUV 反射面垂直的一個面內整區之折射率分布，以最小之曲率半徑為在本發明中之在與 EUV 光反射面垂直之面的脈紋之曲率半徑。另外在與垂直於該 EUV 反射面垂直之一個面正交的面內亦脈紋之曲率半徑係 150mm 以上為佳，較佳係 200mm 以上，更佳係 250mm 以上。另外，測定依脈紋之曲率半徑的樣品係使用將厚度 0.7mm 的兩面研磨的摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

[0023] 在本發明中，為了獲得在與反射 EUV 光之面垂直的面之脈紋之曲率半徑為 150mm 以上的摻雜二氧化鈦之石英玻璃的 EUV 光刻用構材，將摻雜二氧化鈦之石英玻璃藉區精鍊法而均質化處理之後，不進行熱間成型而作為 EUV 光刻用構材。藉區精鍊法進行均質化處理，從而可使摻雜二氧化鈦之石英玻璃的脈紋為平行，在作為 EUV 光刻用構材時，可抑制於 EUV 光反射面之脈紋的曝光。在摻雜二氧化鈦之石英玻璃之脈紋，係依存於製造時的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠成長面之形狀。在藉任一方法的情況下摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的成長面形狀皆有一定程度上的曲率。為此，不進行藉區精鍊法之均質化處理的情況下，使脈紋之曲率半徑為 150mm 以上係困難的。

[0024] 另外，熱間成型，係指：為了作成期望的形狀而於高純度碳材等之模具材料裝入錠，將爐內氣氛在氫

等之惰性氣體下在比大氣壓若干的減壓下在 1,700~1,900 °C 之範圍，保持 30~120 分鐘之程序。

[0025] 此外，藉熱間成型，脈紋之曲率半徑在摻雜二氧化鈦之石英玻璃外周部變小。為此，由於脈紋在 EUV 光反射面容易曝光，故不進行熱間成型而製作 EUV 光刻用構材較佳。

[0026] 然而，為了不進行熱間成型而獲得 EUV 光刻用構材，需要使藉區精鍊法之均質化處理後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的形狀變大。例如，為了獲得光罩用基板，需要直徑 220mm 以上的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠。為此，在區精鍊法中使用的加熱燃燒器較佳為 2 隻以上，更佳為 3 隻以上。在加熱燃燒器為 1 隻的情況下，係加熱容易變不充分，藉大口徑的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠之區精鍊法的均質化容易變困難。另外由於融化區域寬度變廣，故使摻雜二氧化鈦之石英玻璃的脈紋之曲率半徑變大亦為困難的。

[0027] 在藉區精鍊法之均質化時使用的可燃性氣體方面氫較佳。可局部性的加熱，可使融化區域變狹，故使摻雜二氧化鈦之石英玻璃的脈紋之曲率半徑變大變容易。將在藉區精鍊法之均質化時使用的燃燒器的一例繪示於圖 1，從配置成圓狀之小噴嘴 1 噴射助燃性氣體，從 2 噴射可燃性氣體，可燃性氣體噴射口之內徑 3 係較佳為 60mm 以下，更佳為 50mm 以下，再更佳為 40mm 以下。燃燒器內徑之下限係 20mm 以上較佳。小於 20mm 之情況下，會

發生難以維持融化區域之情況。另外，大於 60mm 之情況，係由於難以使融化區域變狹，故存在難以使脈紋之曲率半徑變大的情況。

[0028] 本發明的摻雜二氧化鈦之石英玻璃之假想溫度分布係 20°C 以下較佳，更佳係 10°C 以下，再更佳係 5°C 以下。假想溫度分布大的情況下，係由於亦使摻雜二氧化鈦之石英玻璃內的熱膨脹特性產生分布，故在作為 EUV 光刻用構材而使用時容易變不適當。

[0029] 再者，本發明的摻雜二氧化鈦之石英玻璃之假想溫度係 850°C 以下較佳，更佳係 800°C 以下，再更佳係 775°C 以下，尤佳係 760°C 以下。藉降低摻雜二氧化鈦之石英玻璃之假想溫度，由於表示低熱膨脹特性之溫度範圍變廣，故作為預期高溫化之量產用的 EUV 光刻用曝光機之光學構材為適合的。在本發明的摻雜二氧化鈦之石英玻璃的假想溫度之下限值方面無特別限制，但通常，為 500°C 以上。另外，摻雜二氧化鈦之石英玻璃之假想溫度係能以 J.Non-Cryst.Solids 185 (1995) 191.記載之方法而測定。

[0030] 摻雜二氧化鈦之石英玻璃可藉退火處理而降低雙折射及假想溫度。溫度 700~1,300°C、在大氣中保持 1~200 小時即可。此外，慢冷卻條件係慢冷卻至 300°C，較佳係慢冷卻至 200°C。慢冷卻速度係 1~20°C /小時、更佳係 1~10°C /小時。尤其藉使 850~700°C 之溫度範圍的慢冷卻速度小於 1°C /小時可獲得 760°C 以下之假想溫度。

[0031] 另外，為了進一步抑制假想溫度分布進行退火-慢冷卻處理的摻雜二氧化鈦之石英玻璃之厚度係 10cm 以下，更佳為 5cm 以下，再更佳為 1cm 以下。

[0032] 接著，說明有關於本發明的 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃至 EUV 光刻用構材之製造方法。摻雜二氧化鈦之石英玻璃，係可在設置於石英玻璃製造爐內之燃燒器，藉供給包含氫氣之可燃性氣體及包含氧氣的助燃性氣體而予以燃燒以在形成於燃燒器前端之氫氧焰中，供給矽源原料氣體及鈦源原料氣體，而使藉將矽源原料氣體及鈦源原料氣體水解所生成之氧化矽、氧化鈦及其等之複合體微粒子，附著於在燃燒器前端前方所配設之標靶上而予以成長，藉以製作錠。錠可藉例如直接觀測法而製造。

[0033] 矽源原料氣體可使用眾知的有機矽化合物等，具體而言，可使用：四氯化矽、二甲二氯矽甲烷、甲基三氯矽烷等之氯系矽烷化合物、四甲氧矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三氯矽烷等之烷氧基矽烷等。

[0034] 另一方面，作為鈦源原料氣體，係可使用眾知的化合物，具體而言，可舉例：四氯化鈦、四溴化鈦等之鈦鹵化物、四乙氧基鈦、異丙醇鈦、四-正-丙氧基、四-正-丁氧基、四-仲-丁氧基、四-叔-丁氧基等之鈦醇鹽等。

另外，在本發明中，摻雜二氧化鈦之石英玻璃中的二氧化鈦含有量係 2~11 質量%，尤其為 5~8.5 質量%較佳。

[0035] 作為可燃性氣體系使用含有氫者，進一步依

需要而使用併用一氧化碳、甲烷、丙烷等之氣體者。另一方面，作為助燃性氣體係使用包含氧氣者。

[0036] 接著，所製作的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠，係施行藉區精鍊法之均質化處理。圖 2 係原則性地繪示藉區精鍊法之均質化處理程序的示意說明圖。將前述摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠 4 的兩端部以一對的可旋轉之保持手段，例如，車床之夾頭 5a、5b 而保持，在藉燃燒器 6 而將摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠 4 的一部分強加熱而形成融化區域 7 之後，進行：藉一面於車床之左右的夾頭 5a、5b 給定大的轉速差而扭轉一面使燃燒器 6 移動，在融化區域 7 內於與燃燒器之移動方向垂直方向予以產生剪斷應力，攪拌融化區域而進行脈紋除去與二氧化鈦濃度之均質化的均質化處理。在圖 2 中，8 係均質化處理軸，錠之成長軸 4a 與均質化處理軸 8 係大致相同。在藉區精鍊法之均質化處理中使用的燃燒器係使用複數隻較佳。使用複數隻的燃燒器之情況下，各燃燒器係相對於均質化處理軸而對稱地設置較佳。例如，使用之燃燒器為 3 隻的情況下，設置成各燃燒器相對於均質化處理軸而成為 120° 。

[0037] 此外，使用複數隻的燃燒器之情況下，為了使融化區域寬度變窄各燃燒器係相對於均質化處理軸設置在相同圓周位置。

[0038] 作為在藉區精鍊法之均質化處理中使用的可燃性氣體係使用含有氫者，進一步依需要而可使用併用一氧化碳、甲烷、丙烷等之氣體者。另一方面，作為助燃性

氣體係使用包含氧氣者。

[0039] 將摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠 4 以車床之夾頭 5a、5b 而保持時，透過在 0~900°C 之線膨脹係數為 $0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下的玻璃支撐棒 9 而保持較佳。摻雜二氧化鈦之石英玻璃係作為玻璃支撐棒而尤佳者。

[0040] 作為對於左右之夾頭 5a、5b 給定大的轉速差之方法，係例如，將左右之夾頭 5a、5b 逆轉的情況為適合的。此均質化處理係進行 1 次以上即可，但重複 2 次以上的情況對於脈紋之除去及組成的均勻化更有效的。均質化處理次數的上限無特別限制，但在經濟效益方面 10 次以下較佳。

[0041] 藉區精鍊法之均質化處理程序後，所獲得的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠不進行熱間成型，為了獲得 EUV 光刻用構材施行研削加工等。這是因為，在進行了熱間成型之情況下，摻雜二氧化鈦之石英玻璃外周部的脈紋之曲率半徑會變小。為此，藉區精鍊法之均質化處理程序後之摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠係直徑 220mm 以上較佳。在藉區精鍊法之均質化處理中，由於存在微細泡混入摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠外周部的情況，故均質化處理程序後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的直徑係 250mm 以上較佳，直徑 275mm 以上更佳。均質化處理程序後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的直徑之上限無特別限制，但 600mm 以下較佳。

[0042] 施行了藉區精鍊法之均質化處理的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠，係在藉適宜研削加工和切片加工而加工成既定的尺寸之後，可使用氧化矽、氧化鋁、氧化鉬、碳化矽、鑽石、氧化鈾、膠體二氧化矽等之研磨劑而藉兩面研磨機研磨，進一步藉研削加工等而形成 EUV 光刻用構材。

[0043] 另外藉區精鍊法之均質化處理後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠，係為了縮小假想溫度及假想溫度分布而施行退火-慢冷卻處理較佳。退火-慢冷卻處理，係只要為藉區精鍊法之均質化處理後，亦可在往 EUV 光刻用構材之研削加工程序途中進行。為了進一步抑制假想溫度分布進行退火-慢冷卻處理的摻雜二氧化鈦之石英玻璃之厚度係薄者較佳。

[實施例]

[0044] 以下，舉實施例及比較例而具體說明本發明，但本發明並非限定於下述實施例者。

[0045]

[實施例 1]

<錠製程>

使用繪示於圖 3 之在日本發明專利公開平 8-31723 號公報所記載的燃燒器，藉直接觀測法而製造錠。於此，在圖 3 中，圖 3 (a) 中，10 係繪示 SiCl_4 供給管，11 係繪示 TiCl_4 供給管，12 係繪示流量計，13、14、15 係繪示氫

氣供給管，16、17、18、19 係繪示氧氣供給管、20 係繪示氫氧焰燃燒器，21 係繪示氫氧焰，22 係繪示摻雜二氧化鈦的二氧化矽微粒子，23 係繪示支撐體，4 係繪示錠。此外，圖 3 (b)，係上述燃燒器 20 之橫剖面圖，此燃燒器 20 係在由噴嘴 24~28 所成之 5 層管 29 的外側具有外殼管 30，採取在此外殼管 30 內具有噴嘴 31 之構造，在中心噴嘴 (第 1 噴嘴) 24，係從上述 SiCl_4 及 TiCl_4 供給管 10、11 供給 SiCl_4 、 TiCl_4 ，同時從供氧管 19 供給氧氣。另外，亦可依需要予以供給氫氣等之惰性氣體。此外，於第 2 噴嘴 25、第 4 噴嘴 27 係氧氣從氧氣供給管 16、17 所供給，於第 3 噴嘴 26、第 5 噴嘴 28 係氫氣從氫氣供給管 13、14 所供給。再者，於外殼管 30 係氫氣從氫氣供給管 15 所供給，於噴嘴 31 係氧氣從氧氣供給管 18 所供給。

[0046] 將表 1 所記載之氣體供給於主燃燒器之各自的噴嘴，而在氫氧焰中使藉四氯化矽、四氯化鈦之水解反應所生成之 SiO_2 及 TiO_2 附著於設置在石英製燃燒器的前方之一面以 50rpm 旋轉一面以 10mm/小時後退之靶材而製造摻雜二氧化鈦之石英玻璃的錠。

另外，摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的尺寸係 140mm ϕ × 650mm。

[0047]

【表 1】

實施例1		
主燃燒器 (圖3(b)之符號)	供給氣體	氣體流量
24	SiCl ₄ TiCl ₄ O ₂	1, 250g/hr 150g/hr 2Nm ³ /hr
25	O ₂	1Nm ³ /hr
26	H ₂	15Nm ³ /hr
27	O ₂	8Nm ³ /hr
28	H ₂	10Nm ³ /hr
31	O ₂	10Nm ³ /hr
30	H ₂	20Nm ³ /hr

[0048]

<藉區精鍊法之均質化處理程序>

將以與該錠製程同樣的方法所製作之摻雜二氧化鈦之石英玻璃與作為支撐棒所製作的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠焊接，透過支撐棒而固定於車床支兩夾頭。

第 1 之藉區精鍊法之均質化處理程序

一面使車床的兩夾頭同步一面以 20rpm 予以旋轉，將支撐棒與摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的左端部分近傍以氧燃燒器強熱，而在確認摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠融化之後，將車床之右側夾頭的轉數提升至 40rpm，於兩夾頭間給定轉數之差動，一面緩慢扭轉摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠，一面擴大兩夾頭的間距而使摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠變細，一面使燃燒器以 10mm/min 的速度向右方移動，將摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠成型為直徑 80mm 之圓柱

狀。此時，使用 3 隻的氫氣之噴射口的內徑為 40mm 之燃燒器，相對於均質化處理軸以 120° 之角度分別配置，且配置於均質化處理軸之同一位置。成型為直徑 80mm 之圓柱狀後，對齊兩夾頭之旋轉方向，且以 50rpm 予以同步而予以旋轉，將燃燒器返回摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的左端，在藉強熱而形成融化區之後使右側的車床夾頭之旋轉以與左的車床夾頭之旋轉方向逆轉、以 60rpm 旋轉，攪拌融化區域內。同時使燃燒器以 10mm/min 之速度向右方移動，進行摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的均質化。將同樣的操作於同方向再度施行，進行合計 2 次的均質化處理。

[0049]

第 2 之藉區精鍊法之均質化處理程序

接著對齊兩夾頭之旋轉方向，且以 50rpm 予以同步而予以旋轉，將燃燒器返回摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的左端，強熱而熔化。確認熔化後，固定左端，將右側之車床夾頭緩慢壓縮而作成直徑 180mm 之球狀成型體。

將該球狀成型的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體的兩端從支撐棒切離，以切離的其中一方為下而置於台上，藉在球狀成型體之兩側再度焊接支撐棒，使均質化處理軸垂直變化。

藉與第一之藉區精鍊法之均質化處理程序相同的操作而施行均質化處理。

[0050] 進一步對齊兩夾頭之旋轉方向，且以 50rpm 予以同步而予以旋轉，將燃燒器返回摻雜二氧化鈦之石英

玻璃錠的左端，強熱而熔化。確認熔化後，藉一面緩慢壓縮右側之車床夾頭，一面使燃燒器往右側移動而成型為摻雜二氧化鈦之石英玻璃體具有直徑 250mm 之直胴部的錠狀。將成型為錠狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體的兩端從支撐棒切離。

[0051]

<構材製程 1>

將錠狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體的直胴部兩端與在第二之藉區精鍊法之均質化處理程序中的均質化處理軸垂直地切斷，製作了直徑 250×長度 150mm 之圓柱狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體。進一步切出柱狀體側面，製作出 155×155×150mm 的塊體。將該塊體切片為厚度 6.8mm，進行了研磨。

[0052]

<退火程序>

將該摻雜二氧化鈦之石英玻璃基板，在使用了高純度多孔碳化矽絕熱材料之爐內，在大氣中以 850℃、150 小時保持，而以 0.75℃/小時之速度慢冷卻至 700℃ 後，以 2℃/小時之速度慢冷卻至 200℃。

[0053]

<構材製程 2>

施行了退火處理的摻雜二氧化鈦之石英玻璃基板，係在將端面研磨加工之後，使用氧化鈾研磨劑而對於 EUV 光反射面進行粗磨，進一步使用軟質之麂皮製的研磨布，

作為研磨劑將 SiO_2 之濃度為 40 質量%的膠體二氧化矽水分散液用於研磨劑而進行了精密研磨。研磨結束後，洗淨/乾燥而製作 $152.4 \times 152.4 \times 6.35 \text{mm}$ 之研磨基板。

[0054]

<物性測定程序>

測定在所製作之研磨基板的中央 $132 \times 132 \text{mm}$ 平方的區域之平坦度。將結果示於表 2。

在所製作的研磨基板之在圖 4 所示之各點，藉 EPMA 法測定 TiO_2 濃度。另外在該各點測定假想溫度。將最大值、最小值及分布值（最大值-最小值）示於表 2。進一步在該研磨基板之對角線上相對於研磨面垂直地切出厚度 1mm 之依脈紋之曲率半徑測定用樣品（曲率半徑樣品 1），將兩面研磨而藉 Oil-on-plate 法測定曲率半徑。將最小之曲率半徑示於表 2（曲率半徑（1））。

進一步在與曲率半徑樣品 1 正交之研磨基板的對角線上相對於研磨面垂直地切出為曲率半徑測定用樣品而測定曲率半徑（曲率半徑（2））。

[0055]

[實施例 2]

<退火程序>

未實施退火程序。退火程序以外之程序係採取與實施例 1 相同。

[0056]

[實施例 3]

<退火程序>

在大氣中以 850°C、保持 150 小時，而以 2°C /小時之速度慢冷卻至 200°C。退火程序以外之程序，係採取與實施例 1 相同。

[0057]

[實施例 4]

<藉區精鍊法之均質化處理程序>

使用了 3 隻的氫氣之噴射口的內徑為 60mm 之燃燒器。藉區精鍊法之均質化處理程序以外的程序係採取與實施例 1 相同。

[0058]

[比較例 1]

<藉區精鍊法之均質化處理程序>

第二之藉區精鍊法之均質化處理程序之後，對齊兩夾頭之旋轉方向，且以 50rpm 予以同步而予以旋轉，將燃燒器返回摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的左端，強熱而熔化。確認熔化後，一面緩慢壓縮右側之車床夾頭，一面成型為摻雜二氧化鈦之石英玻璃體具有直徑 130mm 之直胴部的錠狀。將成型為錠狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體的兩端從支撐棒切離。

[0059]

<構材製程 1>

將錠狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體的直胴部兩端與在第二之藉區精鍊法之均質化處理程序中的均質化處理軸

垂直地切斷，製作了直徑 130×長度 700mm 之圓柱狀的摻雜二氧化鈦之石英玻璃體。以將該柱狀體之切斷面的一方為下，而藉在碳製坩堝內 1,700℃、加熱 6 小時而熱間成型為 155mm×155mm 平方柱狀。將該塊體之厚度切片為 6.8mm，進行了研磨。

藉區精鍊法之均質化處理程序及構材製程 1 以外的程序係採取與實施例 1 相同。

[0060]

[參考例]

<藉區精鍊法之均質化處理程序>

使用了 1 隻的氫氣之噴射口的內徑為 60mm 之燃燒器。藉第二之區精鍊法之均質化處理程序後，對齊兩夾頭之旋轉方向，且以 50rpm 予以同步而予以旋轉，將燃燒器返回摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的左端，強熱而熔化。確認熔化後，欲緩慢壓縮右側之車床夾頭，而製作錠狀之摻雜二氧化鈦之石英玻璃體，但無法將直胴部之直徑大口徑化至 250mm。

[0061]

[比較例 2]

觀察康寧公司製超低膨脹玻璃 ULE 之脈紋，在脈紋未曝光於 155×155mm 平方之面內的方向 155×155mm 平方柱狀地切出，切片為厚度 6.8mm，進行了研磨。

研磨之 ULE 製基板，係在將端面研磨加工之後，使用氧化鈾研磨劑而對於 EUV 光反射面進行粗磨，進一步

使用軟質之麂皮製的研磨布，作為研磨劑將 SiO_2 之濃度為 40 質量%的膠體二氧化矽水分散液用於研磨劑而進行了精密研磨。研磨結束後，洗淨 / 乾燥而製作 $152.4 \times 152.4 \times 6.35 \text{mm}$ 之研磨基板。

[0062]

<物性測定程序>

將測定在所製作之研磨基板的中央 $132 \times 132 \text{mm}$ 平方的區域之平坦度的結果示於表 2。

在所製作的研磨基板之在圖 4 所示之各點，藉 EPMA 法測定 TiO_2 濃度。另外在該各點測定假想溫度。將最大值、最小值及分布值（最大值-最小值）示於表 2。進一步在該研磨基板之對角線上相對於研磨面垂直地切出厚度 1mm 之依脈紋之曲率半徑測定用樣品（曲率半徑樣品 1），將兩面研磨而藉 Oil-on-plate 法測定曲率半徑。將最小之曲率半徑示於表 2（曲率半徑（1））。

進一步在與曲率半徑樣品 1 正交之研磨基板的對角線上相對於研磨面垂直地切出為曲率半徑測定用樣品而測定曲率半徑（曲率半徑（2））。

[0063]

【表 2】

	TiO ₂ 濃度(質量%)			假想溫度(°C)			曲率半徑(1) (mm)	曲率半徑(2) (mm)	平坦度 (nm)
	最大值	最小值	分布	最大值	最小值	分布			
實施例1	6.9	6.8	0.1	755	752	3	>250	>250	72
實施例2	6.8	6.7	0.1	925	887	38	>250	>250	82
實施例3	6.8	6.7	0.1	796	779	17	>250	>250	78
實施例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

【符號說明】

[0064]

- 1：小噴嘴
- 2：可燃性氣體噴射口
- 3：內徑
- 4：摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠
- 4a：成長軸
- 5a、5b：夾頭
- 6：燃燒器
- 7：融化區域
- 8：均質化處理軸
- 9：支撐棒
- 10：SiCl₄供給管
- 11：TiCl₄供給管
- 12：流量計
- 13、14、15：氫氣供給管
- 16、17、18、19：氧氣供給管

20：燃燒器

21：氫氧焰

22：摻雜二氧化鈦的二氧化矽微粒子

23：支撐體

24、25、26、27、28、31：噴嘴

29：5層管

30：外殼管

圖式

圖 1

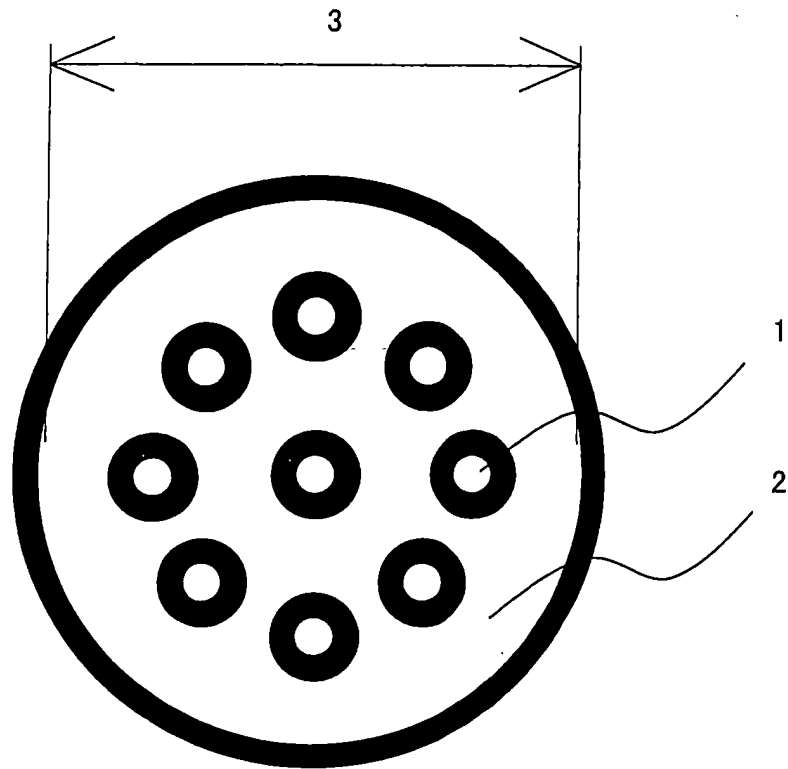


圖 2

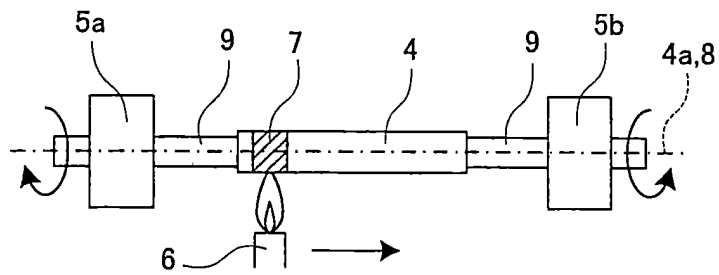


圖 3

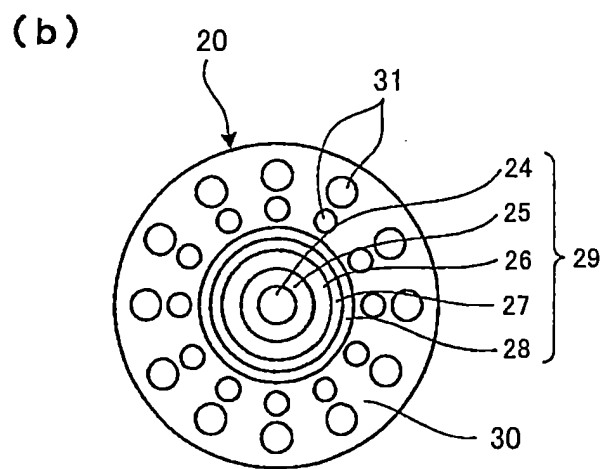
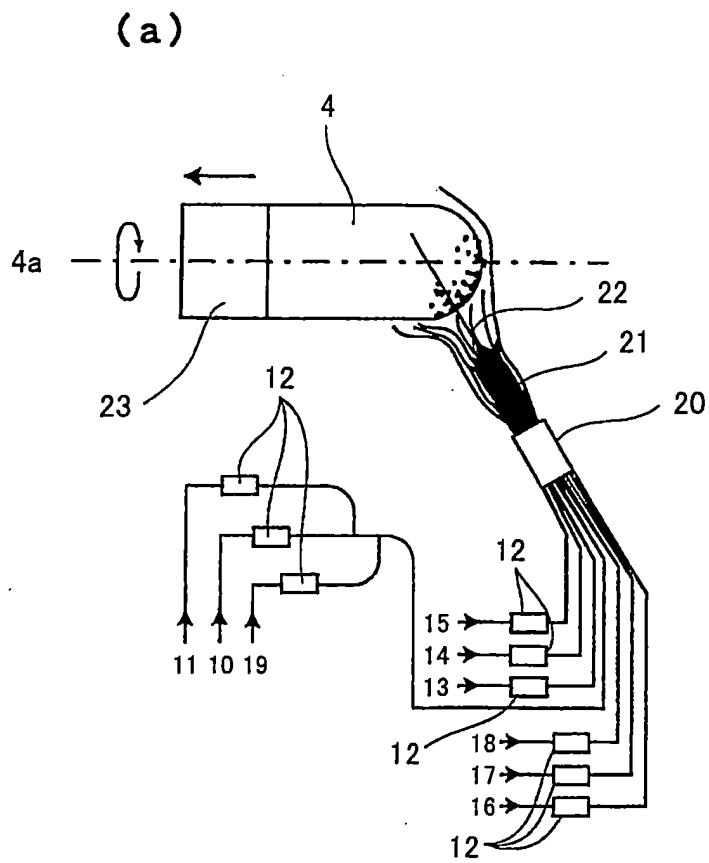
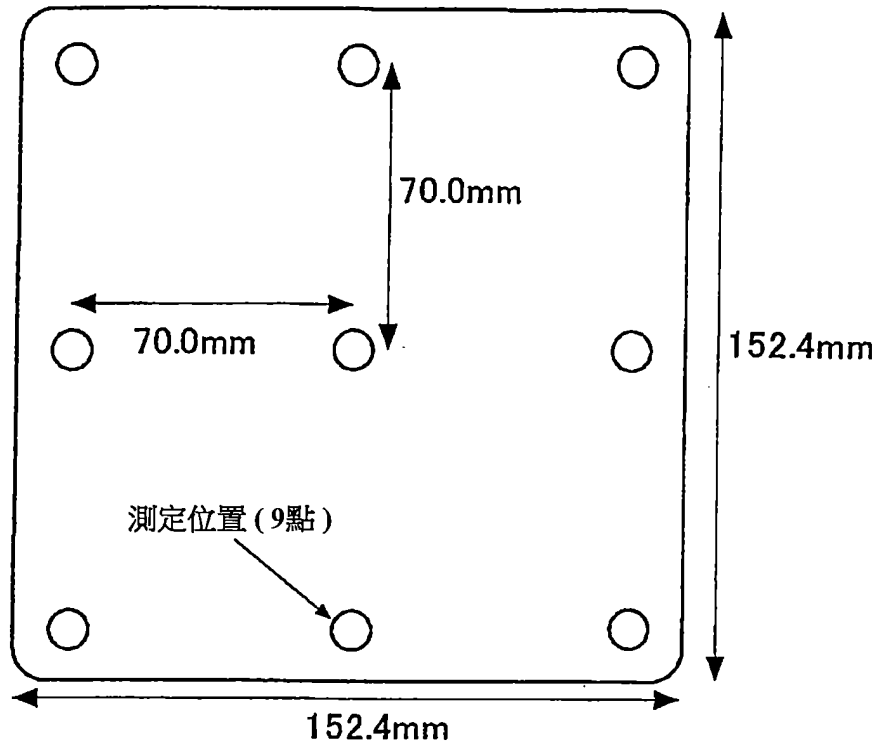


圖 4



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

EUV 光刻用構材之製造方法

Method of fabricating EUV lithography member

【技術領域】

[0001] 本發明，係有關於 EUV 光刻用構材及其製造方法、以及 EUV 光刻用摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

【先前技術】

[0002] 在半導體元件製造時之光刻程序中之曝光光源的短波長化進展，轉往使用極紫外光 (EUV: Extreme Ultraviolet) 之光刻具前景。

[0003] 在 EUV 光刻中係變成採用反射型光學系統。由於 EUV 光的使用波長為 13.5nm 的短波長，故由於無具有高透射性之材料，EUV 光之反射係藉在由低熱膨脹材料所成之基板表面所濺鍍之 Si/Mo 多層膜而進行。

[0004] 朝向 EUV 光刻之實用化，作為最大課題之一者舉例無缺陷光罩製作。在採用歷來之折射光學系統的 KrF 光刻 (波長 248.3nm)、ArF 光刻 (波長 193.4nm) 係可容許的光罩基板表面等之凹凸等所謂的缺陷，在 EUV 光刻中，係使用波長之短波長性、採用反射光學系統因而

為無法無視者。

[0005] 再者，於 EUV 光刻用構材、尤其光罩用基板係要求高平坦性。在實踐層面，係在光罩用基板中央部 142×142mm 平方內需要 30nm 以下之非常高的平坦度。

[0006] 在作為 EUV 光刻用構材所使用的低熱膨脹材料方面，係摻雜二氧化鈦之石英玻璃為眾知的，但在摻雜二氧化鈦之石英玻璃中係二氧化鈦濃度為不均勻之情況等、獲得具有高平坦度之基板變困難。二氧化鈦濃度為不均勻之情況下，與在基板研磨時使用的研磨液之反應性、研削速度不同因而會在基板表面產生凹凸。為此例如，在日本發明專利公開 2004-315351 號公報（專利文獻 1）中，係揭露了作為 EUV 光刻用構材較佳之二氧化鈦濃度分布少的摻雜二氧化鈦之石英玻璃。

[0007] 在日本發明專利公開 2010-013335 號公報（專利文獻 2）中，係揭露有關於考量了研磨機構之容易獲得高平坦度基板的摻雜二氧化鈦之石英玻璃的折射率分布。

[0008] 此外，存在起因於在摻雜二氧化鈦之石英玻璃製造時的成長面之溫度變動、原料氣體組成之變動等而在與摻雜二氧化鈦之石英玻璃的成長方向垂直方向產生稱作脈紋的二氧化鈦濃度不均勻之區域的情況。脈紋係一般情況下數 μm ~數 mm 間隔之二氧化鈦濃度的變動，在脈紋內係存在構造上歪斜的部位。由於摻雜二氧化鈦之石英玻璃內之歪斜的部位係在構造上亦不穩定，故在研磨時研削



發明摘要

※申請案號：103102103

※申請日：103 年 01 月 21 日

※IPC 分類：C03B 20/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

EUV 光刻用構材之製造方法

Method of fabricating EUV lithography member

【中文】

[解決手段]一種 EUV 光刻用構材之製造方法，特徵在於：將摻雜二氧化鈦之石英玻璃藉區精鍊法而均質化處理之後，不進行熱間成型而製作 EUV 光刻用構材。

[效果]根據本發明，可提供：脈紋不曝光，具有高平坦性之 EUV 光刻用構材。

【英文】

A member is made of titania-doped quartz glass in which striae have a curvature radius of at least 150 mm in a surface perpendicular to an EUV-reflecting surface. The member free of exposed striae and having a high flatness is useful in EUV lithography.

申請專利範圍

1. 一種 EUV 光刻用構材之製造方法，特徵在於：將摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠藉區精鍊法而均質化處理之後，不進行熱間成型而從該錠直接製作 EUV 光刻用構材。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 EUV 光刻用構材之製造方法，其係透過以下方式而進行透過區精鍊法下的均質化處理：將摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的一部分透過燃燒器強加熱而形成融化區域後，以前述錠的成長軸為軸進行扭轉從而將此融化區域內進行攪拌，接著一面進一步進行扭轉一面使前述燃燒器沿著錠的長邊方向移動從而將錠整體加熱。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 EUV 光刻用構材之製造方法，其中，藉區精鍊法而均質化處理後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠為直徑 220mm 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之 EUV 光刻用構材之製造方法，其中，與藉區精鍊法而均質化處理後的摻雜二氧化鈦之石英玻璃錠的 EUV 光反射面垂直的面之脈紋的曲率半徑為 150mm 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的 EUV 光刻用構材之製造方法，其中，EUV 光刻用構材的假想溫度為 850°C 以下。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的 EUV 光刻用構材之製造方法，其中，EUV 光刻用構材的假想溫度分布

為 20°C 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的 EUV 光刻用構材之製造方法，其中，EUV 光刻用構材為 EUV 光刻光罩基板。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無