

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4825972号
(P4825972)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 29/00 (2006.01) GO 1 N 29/18
GO 1 N 23/223 (2006.01) GO 1 N 23/223
GO 1 N 29/06 (2006.01) GO 1 N 29/20 5 O 1

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-263339 (P2005-263339)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成17年9月12日(2005.9.12)	(74) 代理人	100121706 弁理士 中尾 直樹
(65) 公開番号	特開2007-78384 (P2007-78384A)	(74) 代理人	100128705 弁理士 中村 幸雄
(43) 公開日	平成19年3月29日(2007.3.29)	(74) 代理人	100066153 弁理士 草野 卓
審査請求日	平成20年5月15日(2008.5.15)	(72) 発明者	榑引 淳一 宮城県仙台市太白区山田本町2-7-1
		(72) 発明者	荒川 元孝 宮城県仙台市太白区八木山本町2-8-8 レーベンハウス101

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脈理を有する材料の漏洩弾性表面波速度と化学組成比および線膨張係数との関係を求める方法、およびその関係を使ったTiO₂-SiO₂ガラスのTiO₂濃度測定方法および線膨張係数測

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

漏洩弾性表面波速度、以下LSAW速度と呼ぶ、と化学組成比および線膨張係数、以下CTEと呼ぶ、との間の関係を求める方法であり、

(a) 化学組成比の異なる少なくとも2つのガラスインゴットのそれぞれから、ガラスインゴットの脈理面に対して垂直な面で試料基板と、それに隣接してCTE測定試料板を切り出す工程と、

(b) 各上記試料基板の予め決めた領域に対して、上記脈理面と平行な方向に伝搬するLSAW速度の測定値を得る工程と、

(c) 各上記試料基板の上記予め決めた領域の化学組成比を測定する工程と、

(d) 各上記CTE測定試料板のCTEを測定する工程と、

(e) 測定した上記LSAW速度と上記化学組成比および上記CTEからLSAW速度の変化量に対する化学組成比の変化量およびCTEの変化量の関係を決定する工程、

とを含むことを特徴とするLSAW速度と化学組成比およびCTEとの間の関係を求める方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において、上記ステップ(c)は上記試料基板及び上記CTE測定試料板の一方の化学組成比を蛍光X線分析法、以下XRF法と呼ぶ、により測定する工程と、上記ガラスインゴットの一部から高周波誘導結合プラズマ-発光分析法、以下ICP-OES法と呼ぶ、により化学組成比を測定する工程と、上記XRF法による測定結果を上記ICP-OES法による測定結果により絶対校正した化学組成比を求める工程とを含むことを特徴とするLSAW速

度と化学組成比及びCTEとの関係を求める方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法において、上記少なくとも 2 つのガラスインゴットの 1 つとしては SiO_2 が 100% である石英ガラスを使用することを特徴とする、LSAW 速度と化学組成比および CTE との間の関係を求める方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法において、上記石英ガラスの CTE として既知のデータを使用することを特徴とする LSAW 速度と化学組成比および CTE との間の関係を求める方法。

【請求項 5】

TiO_2 - SiO_2 超低膨張ガラスの TiO_2 濃度の測定方法であり、

(a) LSAW 速度を測定する工程と、

(b) 上記工程 (a) で得られた LSAW 速度 V_{LSAW} [m/s] を使って請求項 1 記載の方法により求めた LSAW 速度と化学組成比の関係を表す次式

$$C(V_{\text{LSAW}}) = 0.06006 \times (V_{\text{LSAW}} - 3426.18)$$

から TiO_2 濃度 $C(V_{\text{LSAW}})$ [wt%] を求める工程、

とを含むことを特徴とする TiO_2 濃度測定方法。

【請求項 6】

TiO_2 - SiO_2 超低膨張ガラスの線膨張係数の測定方法であり、

(a) LSAW 速度を測定する工程と、

(b) 上記工程 (a) で得られた LSAW 速度 V_{LSAW} [m/s] を使って請求項 1 記載の方法により求めた LSAW 速度と CTE の関係を表す次式

$$\text{CTE}(V_{\text{LSAW}}) = 4.436 \times (V_{\text{LSAW}} - 3308.95)$$

から線膨張係数 $\text{CTE}(V_{\text{LSAW}})$ [wt%] を求める工程、

とを含むことを特徴とする線膨張係数測定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超音波材料特性解析装置を用いて TiO_2 - SiO_2 超低膨張ガラスを評価する上で不可欠な、漏洩弾性表面波 (Leaky Surface Acoustic Wave: LSAW) 速度と化学組成比や線膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion: CTE) との間の正確な関係を求める方法およびその関係を使って TiO_2 - SiO_2 ガラスの TiO_2 濃度および線膨張係数を求める方法に関する。

【背景技術】

【0002】

極端紫外線露光 (Extreme Ultra-Violet Lithography: EUVL) は超集積回路を大量生産するための次世代半導体製造技術として有望視されている。この露光装置は反射光学系となり、フォトマスクや光学ミラー用基体材料として、CTE が所望の温度 (例えば、マスク基板に対して 22 ± 3) において ± 5 ppb/K 以下となる究極的な超低膨張ガラスが要求されている [非特許文献 1]。現在、いくつかのガラスメーカーにより、EUVL グレードのガラスの開発が行われている。

【0003】

そのガラスの開発、作製プロセスやロット間の品質管理を行うためには、CTE 特性を高精度に解析することが重要である。従来の評価法には、線膨張計により CTE を直接測定する方法 [非特許文献 2] と化学組成比、縦波音速、屈折率 [非特許文献 1] などの測定により間接的に CTE を求める方法がある。しかし、測定精度が不十分である、基板厚さ方向の平均的な特性の測定しか行えず EUVL で重要となる表面近傍の評価が行えない、などの問題があり、いずれも EUVL グレードのガラスの評価に適用できない。

【0004】

CTE の新しい評価技術として、超音波材料特性解析装置 ([非特許文献 3]、[非特許文献 4]) を用いた方法が開発されている。この評価技術は上記課題を克服できる可能性

10

20

30

40

50

がある。とりわけ集束超音波を用いた定量計測法 ($V(z)$ 曲線解析法 [非特許文献 3]) が有効である。これは、水を負荷した試料表面に励起される漏洩弾性表面波 (LSAW) の位相速度 (V_{LSAW}) を計測することにより材料評価を行う。本手法によれば、非破壊・非接触的にガラス基板表面の特性分布の高精度測定が可能である。計測のためには、点集束超音波ビーム (PFB) と直線集束超音波ビーム (LFB) が使用できるが、ここでは、LFB超音波材料特性解析装置をとりあげて説明を進める ([非特許文献 3]、[非特許文献 4] 参照)。

【 0 0 0 5 】

LFB超音波材料特性解析装置によるLSAW速度の測定方法と測定システムは文献 ([非特許文献 3]、[非特許文献 4]) に詳しい。LFB超音波材料特性解析装置は、LFB超音波デバイスと試料間の相対距離 z を変化させたときに得られる $V(z)$ 曲線を解析することにより、水 / 試料境界を伝搬する漏洩弾性波の伝搬特性を求めることができる。図 1 は、超音波トランスデューサ 1 と LFB音響レンズ 2 とから成る超音波デバイスとガラス試料 3 系の断面図であり、計測の原理を示すものである。水中における焦点を原点 Oxy として座標軸を図に示すようにとる。超音波トランスデューサ 1 により励振した平面超音波を、LFB音響レンズ 2 によりくさび状に集束し、水カプラ 4 を介してガラス試料 3 表面に照射する。試料を焦点面 5 より超音波デバイス側へ近づけた場合、ガラス試料 3 からの反射波のうち、超音波トランスデューサ 1 の出力に支配的に寄与する成分は、音響レンズ 2 の開口面の効果により近似的に図 1 に示す P_0 、 P_1 の経路をとる成分のみとなる。 P_0 の成分は試料からの直接反射成分であり、 P_1 の成分は、LSAWの励振臨界面角 θ_{LSAW} でガラス試料 3 に入射し、ガラス試料 3 表面をLSAWとして伝搬する成分である。トランスデューサ出力 $V(z)$ は、これら 2 つの成分の干渉波形として得られる。 $V(z)$ 曲線解析モデル (非特許文献 5) において近似的に次式のように表される。

$$V(z) = V_L(z) (LSAW) + V_L(z) \quad (1)$$

ただし、

$$V_L(z) = V_L'(z) + V_L(z) \quad (2)$$

ここで、 $V_L(z)$ (LSAW) はLSAWの干渉成分であり、 $V_L(z)$ は超音波デバイスの特性を反映した成分である。また、 $V_L(z)$ は漏洩弾性波が励振されない試料 (例えばテフロン (登録商標)) の $V_L'(z)$ に対する $V_L(z)$ のずれである。 $V_L(z)$ (LSAW) を $V(z)$ 曲線解析法に基づいて抽出し [非特許文献 3]、その干渉周期 z_{LSAW} を求め、次式 (3) の z に代入してLSAW速度 V_{LSAW} を求める。

【 数 1 】

$$V = \frac{V_w}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{V_w}{2f\Delta z}\right)^2}} \quad (3)$$

ここで、 f は超音波周波数、 V_w は水中の縦波音速である。 V_w は、 $V(z)$ 曲線測定時に熱電対により測定される水カプラ温度から [非特許文献 5] により得ることができる。

このように、LFB音響レンズと試料の相対距離 z を変化させたときのトランスデューサ出力 $V(z)$ 曲線を測定・解析することによりLSAW速度 V_{LSAW} が求められる。図 2 Aに、市販の TiO_2 - SiO_2 ガラス試料 (C-7972, Corning社製) に対して、超音波周波数 f を 225 MHz として測定した $V(z)$ 曲線を示す。 $V(z)$ 曲線解析法 [非特許文献 3] に基づいて解析することにより、図 2 Bに示すようなスペクトラム分布が最終的に得られる。図 2 Bのスペクトラム分布のピーク波数から干渉周期 Dz を求め、式 (3) に代入して、LSAW速度を求める。

【 0 0 0 6 】

$V(z)$ 曲線に寄与するLSAWが試料表面上を伝搬する領域 (超音波測定領域; $W \times D$) は、集束方向の幅 (LSAW伝搬距離) を W 、非集束方向の幅を D とすると、 W は $2|z| \tan \theta_{LSAW}$ (θ_{LSAW} はLSAWの臨界面角であり、 $\theta_{LSAW} = \sin^{-1} V_w / V_{LSAW}$) と z の関数で表され、 D は非集束方向の実効的なビーム幅であり、超音波デバイスの動作パラメータに依存する。ここで用いる 200 MHz 帯の超音波デバイスの音響レンズは、曲率半径が 1 mm、集束方向のトランスデューサの幅が 1.73 mm、非集束方向のそれは 1.50 mm であり、この場合、 D は約 900 μm となる

。 $f = 225$ MHzで測定された図 2 Aより、C-7972に対してLSAWの解析に用いることができる最大の $|z|$ は約275 μm であり、 W は最大で280 μm となる。また、基板深さ方向に対してはLSAWの一波長程度の領域の特性が反映され、 $V_{\text{LSAW}} = 3308$ m/s、 $f = 225$ MHzのとき、約15 μm となる。

【 0 0 0 7 】

LFB超音波材料特性解析装置を周期的な脈理が存在する材料に適用する場合、試料内に脈理に対応した音響特性の分布が存在するため、一般に測定位置により測定値が異なる。周期的な脈理を有する TiO_2 - SiO_2 ガラスに対して、図 3 Aに示すようなガラスインゴット 6 から、図 3 Bと図 3 Cのように、脈理面に対して基板面が平行な試料 (z 軸に対して垂直) と垂直な試料 (z 軸に対して平行) を切り出して測定したLSAW速度に対する検討が行われている [非特許文献 6]。この結果、脈理面に対して基板面が平行な試料 (図 3 B) の場合、基板表面の切り出し位置によってLSAW速度測定値が大きく変化する。また、脈理面は完全な平面ではなく一般には曲面なので、測定位置によってもLSAW速度測定値は大きく変化する。一方、脈理面に対して基板面が垂直な試料 (図 3 C) に対しては、LSAWの伝搬方向によりLSAW速度の大きさとその分布は見かけ上異なって測定される。これは試料面上の脈理周期 (ここでは約160 μm) と超音波測定領域との関係に依存している。LSAWの伝搬方向を脈理面と垂直にした場合には、 W が脈理周期と同程度であるため脈理を反映してLSAW速度が周期的に変化し、その正確な周期を測定できる。LSAWの伝搬方向を脈理面と平行にした場合には、 D が脈理周期よりも十分大きいいため局所的な脈理による影響のない十分平均的なLSAW速度値を捉えることができ、基板試料面上の特性分布を測定できる。

【 0 0 0 8 】

ガラスの化学組成量が変わることによりガラスの様々な物理量 (物理定数) が変化する。例えばLSAW速度が単位量変化したときのある物理量または化学量の変化量は、その物理量又は化学量に対するLSAW速度の感度と定義される。化学組成量の異なるガラス A 及び B の線膨張係数とLSAW速度をそれぞれ CTE_A , V_{LSAWA} 及び CTE_B , V_{LSAWB} とすると、線膨張係数に対するLSAW速度の感度は $(\text{CTE}_A - \text{CTE}_B) / (V_{\text{LSAWA}} - V_{\text{LSAWB}})$ で表され、分解能はLSAW速度の測定精度にこの感度を乗算して得られる。同様にして、密度、特定成分 (例えば TiO_2) の濃度、あるいは他の物理量に対するLSAW速度の感度及び分解能が定義できる。

TiO_2 - SiO_2 ガラスのCTEは、 TiO_2 濃度により調整できる。また、LSAW速度は TiO_2 濃度の変化に対して線形に変化する [非特許文献 7]。したがって、LFB超音波材料特性解析装置を用いてCTEの精密な評価を行なうためには、LSAW速度とCTEとの間の関係はもちろん、LSAW速度と TiO_2 濃度との間の正確な関係を求める必要がある。これまで、音響ファイバ用のガラス材料の実験的検討という観点から、 TiO_2 濃度の変化に対するLSAW速度の感度が -0.065 wt%/(m/s)と求められた [非特許文献 7]。また、市販 TiO_2 - SiO_2 ガラス (C-7971, Corning社製) と合成石英ガラス (C-7980, Corning社製) の化学組成比とLSAW速度を比較することにより、 TiO_2 濃度の変化に対するLSAW速度の感度を -0.058 wt%/(m/s)と求めた ([非特許文献 8]、[非特許文献 9])。しかし、このときには脈理による不確かさが含まれているため、EUVLグレードのガラスのためのCTE評価という観点では不十分と考えられる。

【 非特許文献 1 】 K. E. Hrdina, B. G. Ackerman, A. W. Fanning, C. E. Heckle, D. C. Jenne and W. D. Navan, "Measuring and tailoring CTE within ULE glass," Proc. SPIE, Emerging Lithographic Technologies VII, ed. R. L. Engelstad (SPIE--The International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA, 2003) Vol. 5037, pp. 227-235.

【 非特許文献 2 】 V. G. Badami and M. Linder, "Ultra-high accuracy measurement of the coefficient of thermal expansion for ultra-low expansion materials," Proc. SPIE Emerging Lithographic Technologies VI, ed. R. L. Engelstad (SPIE--The International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA, 2002) Vol. 4688, pp. 469-480.

【 非特許文献 3 】 J. Kushibiki and N. Chubachi, "Material characterization by line

10

20

30

40

50

-focus-beam acoustic microscope," IEEE Trans. Sonics Ultrason., Vol. SU-32, pp. 189-212 (1985).

【非特許文献4】J. Kushibiki, Y. Ono, Y. Ohashi, and M. Arakawa, "Development of the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 49, pp. 99-113 (2002).

【非特許文献5】W. Kroebel and K.-H. Mahrt, "Recent results of absolute sound velocity measurements in pure water and sea water at atmospheric pressure," Acustica, Vol. 35, pp. 154-164 (1976).

【非特許文献6】櫛引, 荒川, 大橋, 鈴木, 丸山, "脈理のある超低膨張ガラス評価のためのLFB超音波材料解析システム用標準試料とその音響特性," 信学技報, Vol. US2005-4, pp. 19-26 (2005). 10

【非特許文献7】C. K. Jen, C. Neron, A. Shang, K. Abe, L. Bonnell, and J. Kushibiki, "Acoustic characterization of silica glasses," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 712-716 (1993).

【非特許文献8】J. Kushibiki, M. Arakawa, Y. Ohashi, K. Suzuki, and T. Maruyama, "A promising evaluation method of ultra-low-expansion glasses for the extreme ultra-violet lithography system by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, pp. L1455-L1457 (2004).

【非特許文献9】J. Kushibiki, M. Arakawa, Y. Ohashi, K. Suzuki, and T. Maruyama, "A super-precise CTE evaluation method for ultra-low-expansion glasses using the LFB ultrasonic material characterization system," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, pp. 4374-4380 (2005). 20

【非特許文献10】K. E. Hrdina, B. Z. Hanson, P. M. Fenn, and R. Sabia, "Characterization and characteristics of a ULE (登録商標) glass tailored for the EUVL needs," in Proc. SPIE, Emerging Lithographic Technologies VI, Vol. 4688, 2002, pp. 454-461.

【非特許文献11】J. Kushibiki and M. Arakawa, "A method for calibrating the line-focus-beam acoustic microscopy system," IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 45, pp. 421-430 (1998).

【非特許文献12】J. Kushibiki, M. Arakawa, and R. Okabe, "High-accuracy standard specimens for the line-focus-beam ultrasonic material characterization system," IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 49, pp. 827-835 (2002). 30

【非特許文献13】J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997) pp. 78-90.

【非特許文献14】R. B. Greigor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, and P. Schultz, "Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray absorption spectroscopy," J. Non-Cryst. Solids, Vol. 55, pp. 27-43 (1983).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】 40

超音波材料特性解析装置によりTiO₂-SiO₂ガラスの評価を行う場合、LSAW速度と化学組成比やCTEとの間の正確な関係を求める必要がある。しかし、このガラスには脈理が存在するために、どの領域を測定するかにより測定値が大きく変化するため、それらの間の正確な関係を求めることができない可能性がある。

そこで、本発明においては、適切な試料の準備とLSAWの伝搬方向の選択、および正確な化学組成比の分析を行なうことにより、LSAW速度とTiO₂濃度やCTEとの間の正確な関係を求める方法を与える。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この発明によるLSAW速度と化学組成比およびCTEとの間の関係を求める方法は、 50

(a) 化学組成比の異なる少なくとも2つのガラスインゴットのそれぞれから、ガラスインゴットの脈理面に対して垂直な面で試料基板と、それに隣接してCTE測定試料板を切り出す工程と、

(b) 各上記試料基板の予め決めた領域に対して、上記脈理面と平行な方向に伝搬するLSAW速度の測定値を得る工程と、

(c) 各上記試料基板の上記予め決めた領域の化学組成比を測定する工程と、

(d) 各上記CTE測定試料板のCTEを測定する工程と、

(e) 測定した上記LSAW速度と上記化学組成比および上記CTEからLSAW速度の変化量に対する化学組成比の変化量およびCTEの変化量の関係を決定する工程、
とを含む。

10

【0011】

この発明によるLSAW速度と化学組成比およびCTEとの間の関係を求める方法は、

上記工程(c)は上記試料基板及び上記CTE測定試料板の一方の化学組成比を蛍光X線分析(X-ray Fluorescence: XRF)法により測定する工程と、上記ガラスインゴットの一部から高周波誘導結合プラズマ-発光分析法(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry: ICP-OES)により化学組成比を測定する工程と、上記XRF法による測定結果を上記ICP-OES法による測定結果により絶対校正した化学組成比を求める工程とを含む。

【0012】

この発明によるLSAW速度と化学組成比およびCTEとの間の関係を求める方法は、

上記少なくとも2つのガラスインゴットの1つとしてSiO₂が100%である石英ガラスを使用する。

20

さらに、上記方法において、上記石英ガラスのCTEとして既知のデータを使用してもよい。

【発明の効果】

【0013】

以上のように、本発明によれば、TiO₂-SiO₂ガラスに対して、LSAW速度と化学組成比やCTEとの間の正確な関係を求めることができるようになり、LSAW速度を用いた高精度な評価が行えるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

30

この発明においても、前述のように例えばTiO₂-SiO₂ガラスの化学組成比(例えばTiO₂濃度)の変化量に対するLSAW速度の変化量、CTEの変化量などの物理変化量が直線関係にあることを利用し、化学組成比と、物理量との関係を決定する。そのために、複数の異なる化学組成比のガラスインゴットから切出した複数の試料基板の化学組成比と、LSAW速度とを測定し、それらの測定結果から例えば最小2乗法により化学組成比とLSAW速度の関係を表す直線の式を決める。さらにそれぞれのガラスインゴットから切出したCTE測定用基板のCTEを測定することにより、化学組成比、LSAW速度、CTE間の関係を同様に決めることができる。

この発明では、試料基板をガラスインゴットの脈理面と垂直な面で切出し、脈理面と平行に伝搬するLSAW速度を測定することにより脈理の影響の少ない平均的なLSAWを測定する。もっとも単純化した方法としては、2つの化学組成比の異なる試料基板についての上記測定を行うことにより、最小2乗法を用いずに化学組成比、LSAW速度、CTE間の関係を表す直線をそれぞれ決めてもよい。更に、この2つの試料基板のうちの1つとして例えばTiO₂濃度が0%、即ち、SiO₂が100%のガラス(即ち、石英ガラス)を使用してもよい。その場合、SiO₂ガラスのCTEとして既知の値を使用してもよい。以下の実施例では試料基板の1つとして石英ガラスを使用する場合を説明する。

40

【0015】

TiO₂-SiO₂ガラスインゴットには、一般に脈理7、すなわち製造プロセス条件等に依存したTiO₂濃度の分布が存在し、その周期は約0.16 mmである[非特許文献10]。TiO₂-SiO₂ガラス基板は、図3Aに示すような脈理を有するガラスインゴット6から切り出すことで

50

得られる。基板試料としては、図3Cのように、z軸に対して平行に切り出すことにより得られる、脈理面に対して基板面が垂直な試料を用意する。

【0016】

LFB超音波材料特性解析装置により、上記の基板に対して測定を行うときには、LSAWの伝搬方向を脈理面と平行にして測定することにより、測定領域内の平均的な特性の測定が可能である。基板面内で特性の不均一が存在する場合、LSAW速度を化学分析により得られる値と正確に比較するためには、化学分析を行う領域と同じ領域に対してLSAW速度の測定を行わなければならない。

【0017】

次に、同じ基板に対して、化学組成比の測定を行う。化学分析を行う方法として、例えば、XRF分析法がある。この方法は、試料表面のある面積（例えば、25 mm²）に対して平均的な化学組成比の分析を行うことが可能である。しかしながら、この方法により分析濃度の絶対値を正確に求めるためには、他の分析法により校正された標準試料を用いなければならない。その方法の一つとして、濃度が既知の標準試料を用いて検量線を作製して分析を行うICP-OESにより分析を行い、XRF法による分析値との関係を求め、XRF法による分析値を校正すればよい。

10

CTEの測定には、一般に特別な形状の試料（例えば、6 mm × 100 mm長）を必要とすることから、LSAW速度測定用の基板を切り出したインゴットのその基板を切り出した領域近傍から、CTE測定用の試料を切り出し、線膨張計などにより測定する。

【0018】

20

上で得られるLSAW速度と化学組成比やCTEとを比較することにより、同一インゴットにおける平均的な特性が得られるため、正確な検量線が求められる。

【実施例】

【0019】

複数の市販のTiO₂-SiO₂ガラス（C-7972, Corning社製）インゴット（1500 mm × 150 mm²）から、試料を抽出した。このガラスは、その作製プロセスにおいて、約0.16 mmの周期の脈理が形成され〔非特許文献10〕、その方向は図3Aに示すようにz軸方向に垂直である。LSAW速度とTiO₂濃度との間の正確な関係を求めるために、図3Cのように試料面が脈理面と垂直な基板を切り出した。4種類の異なるインゴット（A, B, C, D）から7枚の試料基板（インゴットAから1枚（A1）、インゴットBから2枚（B1, B2）、インゴットCから1枚（C1）、インゴットDから3枚（D1, D2, D3））を用意した。すべての試料基板は、その大きさが50 mm × 50 mm × 4.8 mm³であり、両面平行光学研磨されている。

30

【0020】

各試料基板の中心付近の24 mm × 24 mmの二次元領域を2 mmおきに169点において測定を行なった。この領域は、後で述べるXRF分析法による化学組成比の測定領域に対応する。LSAWは垂直試料表面のy方向（図3C）に伝搬する。一例として、試料A1に対する測定結果を図4に示す。LSAW速度の平均値は3308.29 m/sとなり、領域内の速度の最大差は1.23 m/sとなった。すべての試料に対する測定結果を図5に示す。また、測定値は文献（〔非特許文献6〕）で求めたTiO₂-SiO₂ガラス標準試料を用いて絶対校正を行なった（〔非特許文献11〕、〔非特許文献12〕）。7枚の試料間のLSAW速度の平均値の最大差は4.07 m/sとなり、同一試料面内での最大速度分布は最大1.87 m/sとなった。

40

【0021】

次に、蛍光X線分析装置により7枚の試料の化学組成の分析を行なった。測定治具の制限により、試料を直径50 mmの円板に成形し、各試料の中心付近の直径25 mmの領域に対して測定を行なった。その結果、主成分はSiO₂とTiO₂であり、その他にわずかにV₂O₅（0.019 wt% ~ 0.024 wt%）とP₂O₅（0.0012 wt% ~ 0.0020 wt%）が検出された。SiO₂ガラスにP₂O₅が添加されたときのLSAW速度の変化は-14.0 (m/s)/wt%であり（〔非特許文献7〕）、0.002 wt%のP₂O₅に対するLSAW速度への影響は-0.03 m/sと非常に小さい。V₂O₅はP₂O₅よりも濃度が一桁大きいものの、TiO₂濃度に比べて2桁小さく、これらの元素の影響は無視できる。1枚の試料に対して、20回の繰り返し測定を行なった結果、TiO₂濃度の再現性は0.02 wt%以

50

内であった。この結果をC(XRF)として図5に示す。

【0022】

XRF分析法による分析値の絶対値を得るためには、標準試料を用いて校正する必要がある。そこで、それぞれの試料に対して、成形した試料の残りの部分を用いて、ICP-OESによりTiO₂濃度の分析を行なった。約100 mgの試料を酸(フッ酸、硝酸、硫酸)により溶解して試料溶液を作成した。溶液を用意する過程において、SiをSiFとして気化させ、溶液を蒸留水により正確に100 mlに希釈した。内標準試料としてイットリウム(1 mg)を加えることにより、プラズマの強度変動などによるシステムの感度ドリフトの影響を補正した。Ti濃度が既知の標準溶液をいくつか用意し、XRFで得られるTiO₂濃度を十分カバーするように検量線を作成した。測定結果をC(ICP)として図5に併せて示す。同じ試料から2つ
10
ずつの試料溶液を作製し、測定を行なったが、それらの差は最大0.02 wt%であった。ICP-OESによるTiO₂濃度は、XRF分析法によるものよりも0.23~0.38 wt%大きくなった。

【0023】

XRF分析法とICP-OESによるTiO₂濃度とLSAW速度との間の関係を図6に示す。TiO₂濃度が高くなるにしたがい、LSAW速度V_{LSAW}は小さくなった。225 MHzにおけるLSAW速度の測定再現性は±0.14 m/s (±2 , : 標準偏差) [非特許文献6]であり、測定値の変動は主にTiO₂濃度の測定精度が低いことによるものと考えられる。最小二乗法により直線近似を行った結果、XRF法により分析したデータに対しては、傾きは-17.04 (m/s)/wt%、 は0.010 wt%となり、ICP-OESにより分析したデータに対しては、傾きは-12.15 (m/s)/wt%、 は0.043 wt%となった。ICP-OESにおけるsはXRF分析法によるものと比較して4倍以上大きくな
20
った。2つの傾きの違いは、ICP-OESにより求めたTiO₂濃度のばらつきが大きいためと考えられる。この結果より、XRF分析法による分析値は、ICP-OESによる値よりも相対精度が高いと考えられる。しかしながら、絶対値に関しては、Ti濃度が既知の検量線を用いて分析していることから、ICP-OESによる値のほうが正確である。そこで、C(ICP)を用いてC(XRF)を校正する。原点通過を仮定した一次式に近似することにより、C(ICP) = 1.047 × C(XRF)という関係が得られた。よって、XRF分析法により求めたTiO₂濃度を1.047倍することにより、図5に併せて示すように校正されたTiO₂濃度C_{CAL}(XRF)を求めることができる。

【0024】

校正したTiO₂濃度とLSAW速度との関係は、傾きが-16.27 (m/s)/wt%となり、 は0.010 wt%となった。SiO₂が100%である合成石英ガラス(C-7980, Corning社製)標準試料のLSAW
30
速度は3426.18 m/sである [非特許文献12]。7枚のC-7972試料にC-7980のデータを加えたときの、LSAW速度と校正したTiO₂濃度との関係は図7Aのように表される。また、LSAW速度が3310 m/s 付近のみのデータを拡大して図7Bに示す。直線近似により、より正確な傾き-16.65 (m/s)/wt%が得られ、このとき は0.009 wt%となり、V_{LSAW} [m/s]とC_{CAL}(XRF) [wt%]の間に、次の関係式が得られる。

$$V_{LSAW} = -16.65 \times C_{CAL}(XRF) + 3426.18 \quad (4)$$

式(4)を変形した以下の式(5)より、V_{LSAW} [m/s]からTiO₂濃度C(V_{LSAW}) [wt%]が求められることとなる。
40

$$C(V_{LSAW}) = -0.06006 \times (V_{LSAW} - 3426.18) \quad (5)$$

式(5)より、LSAW速度のTiO₂濃度に対する感度は-0.06006 wt%/(m/s)と求められた。7枚の試料間のLSAW速度の平均値の最大差4.07 m/sは0.244 wt%のTiO₂濃度の差に相当する。LSAW速度が3308.18 m/sとなるTiO₂-SiO₂超低膨張ガラス標準試料 [非特許文献6]のTiO₂濃度は7.09 wt%と求められる。SiO₂ガラス中のSiは4配位となる [非特許文献13]。一方、TiO₂-SiO₂ガラスにおいては、TiO₂が0.05-9 wt%の範囲ではSiO₂中のSiと同様に4配位となるTiが支配的となる [非特許文献14]。このため、LSAW速度とTiO₂濃度の関係は、EU VL用で重要となる7 wt%付近を含め、少なくとも約9 wt%までは比例していると考えられる
50

【 0 0 2 5 】

ここで、本発明によるLSAW速度と化学組成比の間の正確な関係を求める方法の効果を見積もるために、式(5)の傾きの不確かさを見積もる。式(5)の傾きの不確かさの原因として、LSAW速度と化学組成比の影響があるが、ここではLSAW速度の試料面内の変動による影響について考える。図5より同一試料面内におけるLSAW速度の最大差は、0.70～1.87 m/sであり、7枚の試料に対するその平均値は1.13 m/s (±3 に対して±0.57 m/s)である。7枚の試料を用いることによりLSAW速度値の不確かさは低減され、±2 で±0.14 m/sと考えられる。図5より、7枚の試料のTiO₂濃度の平均値は7.04 wt%であり、式(4)よりLSAW速度は3308.95 m/sとなる。式(5)の傾きは、 $7.04 / (3308.95 \pm 0.14 - 3426.18) = -(0.06006 \pm 0.00008)$ [wt%/(m/s)]となり、±2 で±0.00008 wt%/(m/s)の不確かさを含むことになる。[非特許文献9]より、従前の図3Bに示すような脈理面と基板面が平行な標準試料を用いた場合の基板面内のLSAW速度の変動は2.39 m/sであり、この速度変動を脈理による最大のLSAW速度変化とするとLSAW速度の変動は±3 に対して±1.19 m/sとなる。このとき、LSAW速度の不確かさは±2 に対して±0.80 m/sとなり、式(5)の傾きの不確かさは、±2 で±0.0004 wt%/(m/s)となる。よって、LSAW速度と化学組成比の間の関係を求める際に、適切な基板面やLSAW速度の伝搬方向を選択することにより、それを正確に求めることができるということがわかる。もし、試料内およびその表面において特性の変動が十分小さい(すなわち脈理のない)TiO₂-SiO₂ガラスが作製でき、それを試料に用いた場合には、上記の試料面内のLSAW速度の変動の影響はなくなり、LSAW速度の誤差は、その測定の再現性である±0.14 m/s (±2) [非特許文献6]のみと考えられる。このとき、式(5)の傾きの不確かさは、±0.00008 wt%/(m/s) (±2)と見積もられる。

【 0 0 2 6 】

次にLSAW速度とCTEの関係について求める。合成石英ガラスのCTEはカタログ値である520 ppb/Kとし、C-7972のそれは7枚の試料の平均値が 0 ppb/Kであると仮定する。このとき、直線近似により、CTE(V_{LSAW}) [ppb/K]と V_{LSAW} [m/s]の間に以下の関係式が得られる。

$$CTE(V_{LSAW}) = 4.436 \times (V_{LSAW} - 3308.95) \quad (6)$$

式(6)より、LSAW速度のCTEに対する感度は4.436 (ppb/K)/(m/s)と求められた。式(6)の V_{LSAW} とCTEの関係を、図7においてスケール変換を行うことにより併せて示す(CTEを右側の軸に示す)。より正確なCTEとLSAW速度の関係を求めるためには、CTE測定試料板に対して、CTEの絶対計測を行えばよい。

【 0 0 2 7 】

f = 225 MHzにおけるLSAW速度の再現性は±0.14 (m/s) (±2) [非特許文献6]より、この値にLSAW速度のTiO₂濃度やCTEに対する感度をかけることにより、LSAW速度のTiO₂濃度、CTEに対する分解能は、それぞれ±0.0084 wt%、±0.62 ppb/K (±2)と求められる。このことから、LSAW速度測定値を式(5)や式(6)に代入することにより、従来法よりも高精度にTiO₂濃度やCTEを求めることができる。

【 0 0 2 8 】

以上のように説明した実施例に基づいて、この発明によるTiO₂-SiO₂ガラスの評価を行うためのLSAW速度と化学組成比やCTEとの間の正確な関係を求めるための基本的な処理手順を図8に示すフローチャートを参照にして以下に説明する。

ステップS1: TiO₂-SiO₂ガラスインゴットから、脈理面に対して基板面が垂直な試料基板と、それに隣接してCTE測定試料板を切り出す。

ステップS2: ステップS1で用意した試料基板に対して、ステップS3で化学組成比を測定する領域と同じ領域を、LSAWの伝搬方向を脈理面に平行として、LSAW速度を測定する。

ステップS3: ステップS1で用意した試料基板に対して、ステップS2と同じ領域で化

学組成比を測定する。また、CTE測定用試料基板に対してCTEを測定する。

ステップS 4：ステップS 2で得られたLSAW速度とステップS 3で得られた化学組成比やCTEより、それらの間の関係を得る。

TiO₂-SiO₂ガラスが均一に製造され、インゴットに脈理が存在しない場合には、上記ステップS 1において試料を任意に切り出し、上記ステップS 2において任意の方向に伝搬するLSAWを測定すればよい。

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明を用いることにより得られるLSAW速度とTiO₂濃度やCTEとの間の正確な関係により、LSAW速度測定値からTiO₂濃度やCTEを従来法よりも高精度に求めることができるため、将来のEUVLグレードのガラスの開発、ガラス作製プロセスおよび製品の品質管理を行うためにLFB超音波材料特性解析装置を超高精度CTE測定装置として用いるために有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】V(z)曲線の形成原理を説明する図。

【図2】C-7972試料に対するV(z)曲線とその解析結果を示す図であり、Aはf = 225 MHzとして測定したV(z)曲線、BはV(z)曲線解析法により得られる波数スペクトラムを示す図。

【図3】TiO₂-SiO₂ガラス試料の準備方法を説明する図であり、Aはインゴットの概観を示す図、Bはインゴットから切り出した試料面が脈理面に対して平行な試料を示す図、Cはインゴットから切り出した試料面が脈理面に対して垂直な試料を示す図。

20

【図4】C-7972試料(A1)に対して、f = 225 MHzとし、LSAWの伝搬方向をy方向として、24 mm × 24 mmの領域をy, z方向とも2 mmおきに2次元分布の測定を行った結果を示す図。

【図5】C-7972試料に対するLSAW速度とTiO₂濃度を示す図。

【図6】C-7972試料に対するTiO₂濃度とLSAW速度との関係を示す図であり、AはXRF分析により求めたTiO₂濃度とLSAW速度との関係を示す図であり、BはICP発光分析法により求めたTiO₂濃度とLSAW速度との関係を示す図である。

【図7】C-7972試料に対するLSAW速度とTiO₂濃度およびCTEとの関係を示す図であり、Aは3300 m/s ~ 3440 m/sのLSAW速度におけるデータを示す図であり、Bは3305 m/s ~ 3315 m/sのLSAW速度のみのデータを示す図である。

30

【図8】脈理を有する材料に対してLSAW速度と化学組成比の間の正確な方法を求める方法のブロック図。

【符号の説明】

【0031】

1：超音波トランスデューサ、2：LFB音響レンズ、3：ガラス試料、4：水カプラ、5：焦点面、6：ガラスインゴット、7：脈理、8：ガラス基板

【 図 1 】

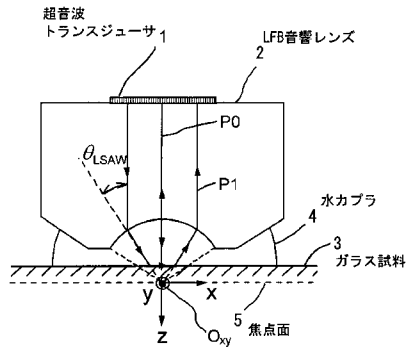


図 1

【 図 2 】

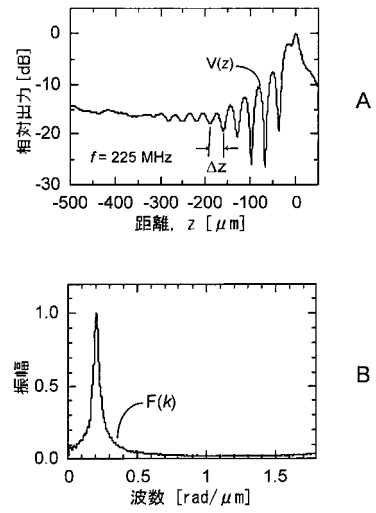


図 2

【 図 3 】

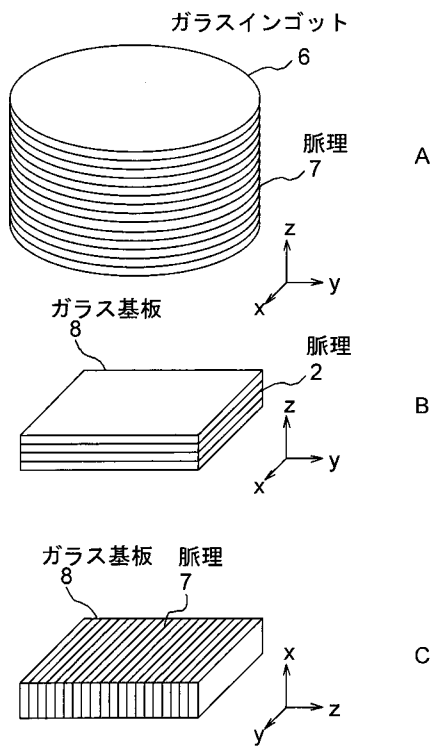


図 3

【 図 4 】

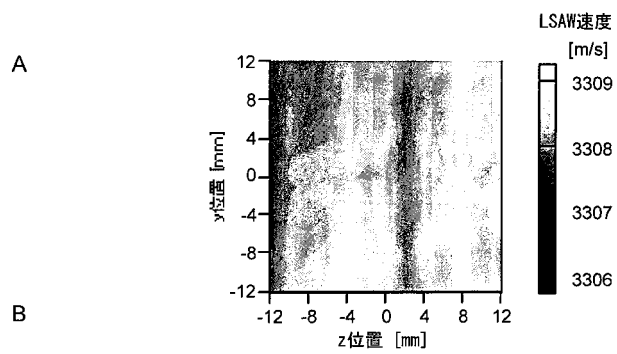


図 4

【 図 5 】

試料	LSAW 速度 [m/s]		TiO ₂ [wt%]		
	平均値	最大差	C(XRF)	C(ICP)	C _{CAL} (XRF)
A1	3308.29	1.23	6.76	7.14	7.08
B1	3311.68	1.87	6.56	6.89	6.87
B2	3310.36	1.07	6.64	6.87	6.96
C1	3308.00	1.35	6.77	7.12	7.09
D1	3308.46	0.85	6.77	7.04	7.09
D2	3307.61	0.87	6.80	7.14	7.12
D3	3307.88	0.70	6.77	7.10	7.09

図 5

【 図 6 】

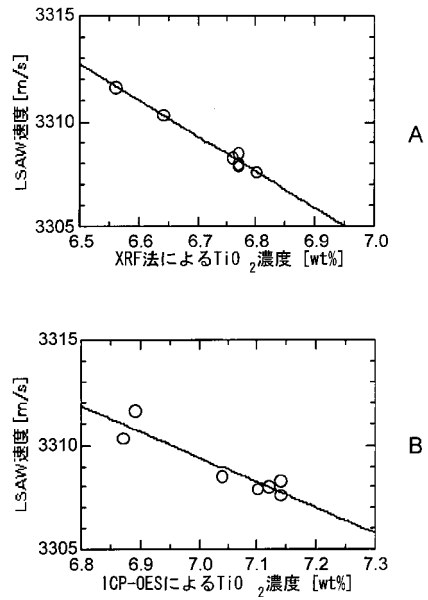


図 6

【 図 7 】

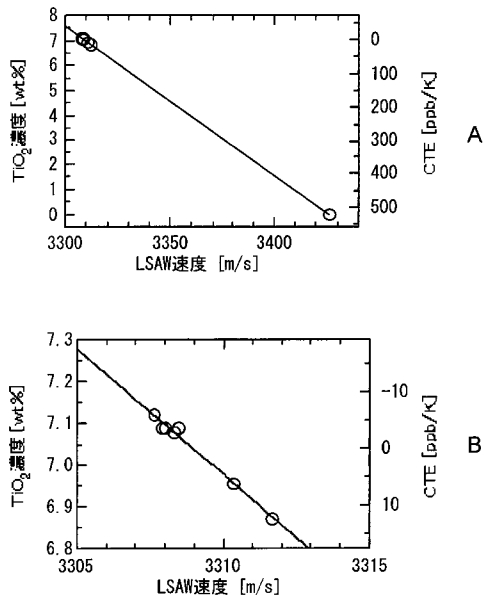


図 7

【 図 8 】

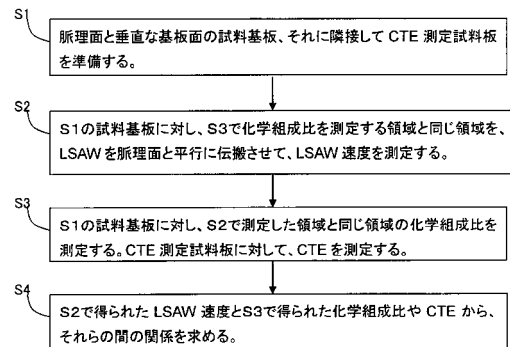


図 8

フロントページの続き

- (72)発明者 大橋 雄二
宮城県仙台市太白区八木山南3 - 18 - 2 セゾンスマイル112
- (72)発明者 鈴木 光二
宮城県岩沼市中央4 - 3 - 26 - 2101

審査官 比嘉 翔一

- (56)参考文献 特開2002 - 267640 (JP, A)
特開2003 - 130851 (JP, A)
特開2001 - 004565 (JP, A)
特開2002 - 131295 (JP, A)
特開2003 - 028843 (JP, A)
特開2004 - 325986 (JP, A)
国際公開第03/072520 (WO, A1)
Jen C-K, 外5名, Acoustic Characterization of Silica Glasses, Journal of the American Ceramic Society, 1993年 4月12日, Vol.76, No.3, P.712-716
榎引淳一, 外4名, 脈理のある超低膨張ガラス評価のためのLFB超音波材料解析システム用標準試料とその音響特性, 電子情報通信学会技術研究報告, 2005年 4月 8日, Vol.105, No.5, P.19-26
榎引淳一, 外4名, 直線集束ビーム超音波材料解析システムを用いた超低膨張ガラスの線膨張係数の超精密評価法, 電子情報通信学会技術研究報告, 2004年 9月 9日, Vol.104, No.298, P.49-54
榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 岡部亮一, “直線集束ビーム超音波材料解析システムによるガラス材料の評価”, 電子情報通信学会技術研究報告, 日本, 社団法人電子情報通信学会, 2003年 9月22日, 第103巻, 第339号, p.1-6

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 29/00 - 29/52
JSTPlus (JDreamII)

- (54)【発明の名称】脈理を有する材料の漏洩弾性表面波速度と化学組成比および線膨張係数との関係を求める方法、およびその関係を使ったTiO₂-SiO₂ガラスのTiO₂濃度測定方法および線膨張係数測定方法