



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101061075 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 15

(21) 申请号 200680001203. 6

(22) 申请日 2006. 03. 30

(30) 优先权数据

102005017739. 5 2005. 04. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 05. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/061192 2006. 03. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02006/108766 DE 2006. 10. 19

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72) 发明人 J·韦伯 T·波格 M·特罗默

B·库恩 U·基尔斯特

W·韦德克尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周铁 李连涛

(51) Int. Cl.

C03C 3/06(2006. 01)

C03B 19/14(2006. 01)

H01L 21/00(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 5-139779 A, 1993. 06. 08, 说明书全文.

JP 特开平 10-114532 A, 1998. 05. 06, 说明书全文.

EP 0770584 A1, 1997. 05. 02, 说明书全文.

EP 0546196 A1, 1993. 06. 16, 说明书全文.

审查员 张金毅

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

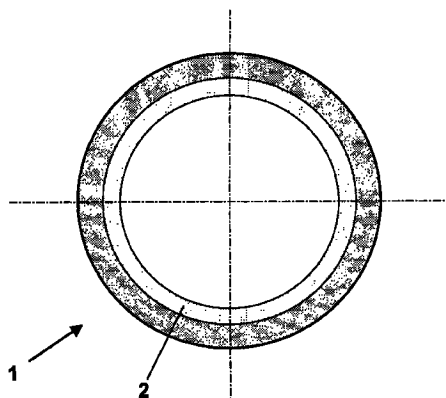
(54) 发明名称

用于处理半导体晶片的石英玻璃夹具及其制造方法

(57) 摘要

用于蚀刻作用环境中的晶片夹具用理想石英玻璃的特征在于高纯度和高抗干蚀刻性。为给出一种完全符合这些要求的石英玻璃,本发明提出该石英玻璃应至少在其近表面区域掺杂氮,且亚稳态羟基的平均含量小于 30 重量 ppm,以及其假定温度低于 1250℃和在 1200℃的温度下粘度为至少 1013dPas。一种制造这种石英玻璃的经济性方法包括以下步骤:熔融 SiO₂原料以获得石英玻璃坯,其中使所述 SiO₂原料或石英玻璃坯经受脱水处理,在含氨气氛中将所述 SiO₂原料或石英玻璃坯加热至 1050℃至 1850℃范围的氮化温度,进行温度处理藉此将石英玻璃坯的石英玻璃设定到 1250℃或更低的假定温度,对石英玻璃坯进行表面处理,形成石英玻璃夹具。

CN 101061075 B



1. 一种用于处理半导体晶片的石英玻璃夹具,其特征在于石英玻璃至少在其深度为至少 $50\ \mu\text{m}$ 的近表面区域掺杂了氮,且亚稳态羟基的平均含量小于 30 重量 ppm,以及其假定温度低于 1250°C 和在 1200°C 的温度时粘度为至少 $10^{13}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的夹具,特征在于所述石英玻璃由天然存在的 SiO_2 原料熔融获得,且亚稳态羟基的平均含量小于 5 重量 ppm。

3. 根据权利要求 1 所述的夹具,特征在于亚稳态羟基的平均含量不超过 1 重量 ppm。

4. 根据权利要求 1 所述的夹具,特征在于所述石英玻璃由人造 SiO_2 熔融获得,且平均氮含量为至少 0.1 原子%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃的氟含量小于 50 重量 ppm。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃的氯含量小于 60 重量 ppm。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃的 SiH 基含量低于 1×10^{17} 每立方厘米玻璃。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃对于波长 163nm 的 UV 辐射显示小于 0.5/cm 的吸收率。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃的 Na 和 K 含量各自小于 500 重量 ppb。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的夹具,特征在于所述石英玻璃中至少在深度为至少 $50\ \mu\text{m}$ 的近表面区域包含氧化铝,其中 Al 含量为 5000-20000 重量 ppm。

11. 一种制造根据权利要求 1-10 中任一项所述的用于半导体制造中的石英玻璃夹具的方法,特征在于:

●提供颗粒形式的 SiO_2 原料,

●熔融或烧结该 SiO_2 原料以获得石英玻璃坯,其中使所述 SiO_2 原料或石英玻璃坯经受脱水处理,

●在含氮气氛中将所述石英玻璃坯加热至 1050°C 至 1850°C 范围的氮化温度,

●温度处理,藉此将石英玻璃坯中的石英玻璃设定到 1250°C 或更低的假定温度,

●对石英玻璃坯进行表面处理,形成石英玻璃夹具。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,特征在于在石英玻璃坯加热期间的氮化温度不超过 1250°C 。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,特征在于所述脱水处理包括在含石墨的模中熔融或烧结 SiO_2 原料。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,特征在于所述脱水处理包括在无水气氛或真空中熔融或烧结 SiO_2 原料。

15. 根据权利要求 11-14 中任何一项所述的方法,特征在于所述脱水处理包括在真空中对石英玻璃坯进行退火。

16. 根据权利要求 11-14 中任何一项所述的方法,特征在于所述脱水处理包括在氮气气氛中将 SiO_2 原料或石英玻璃坯加热至氮化温度。

17. 根据权利要求 11-14 中任何一项所述的方法,特征在于所述表面处理包括使用局

部作用于表面的激光束或高温等离子加热石英玻璃坯表面。

18. 根据权利要求 11-14 中任何一项所述的方法,特征在于所述表面处理包括机械表面处理,由此设定 0.2 微米或更高的初始平均表面粗糙度 $R_{a,0}$,且其中在后续蚀刻处理中有至少 10 微米从由该机械处理所获得的表面上被移除。

19. 根据权利要求 11 所述的方法,特征在于提供由天然存在的原料获得的 SiO_2 原料。

用于处理半导体晶片的石英玻璃夹具及其制造方法

[0001] 本发明涉及一种用以处理半导体晶片的石英玻璃夹具。

[0002] 进而,本发明还涉及一种制造这种石英玻璃夹具的方法。

[0003] 半导体组件的生产量及电操作特性主要取决于在半导体制造中能否有效防止由充当“半导体毒物”的杂质所导致的半导体材料污染的程度。半导体材料污染会由例如制造过程中所使用的装置所引起。由于石英玻璃对制造过程中使用的许多物质具有抗化学性,和由于其较高的热稳定性,这种装置常常由石英玻璃构成。因此对石英玻璃的纯度要求很高。由此,有越来越多的此类装置具备经特别纯化或处理的层,或者,使用以高纯度著称的人造石英玻璃。

[0004] 从 JP10114532A 已知一种上述类型的夹具。该文件记述了一种由人造石英玻璃制造的所谓的“单晶片夹具”,所述石英玻璃的特征在于低的 Fe、Cu、Cr 及 Ni 杂质含量,其中每一元素含量均小于 10ppb,且其羟基含量为 10-1000ppm。

[0005] 在这点上,该已知石英玻璃夹具十分适用于半导体制造过程。然而在等离子蚀刻过程中,半导体基材(晶片)暴露于有蚀刻作用的气体和等离子,如 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 NF_3 或 SF_6 ,又会产生石英玻璃在所述过程中被慢慢腐蚀的问题。石英玻璃表面因而被除去,最终导致体积损失而需更换石英玻璃夹具。

[0006] 因此,用于有蚀刻作用的环境中的晶片夹具用理想石英玻璃的特征在于既要具有高的纯度又要具有高的抗干蚀刻性。本发明的目的在于给出一种能充分满足这些要求的石英玻璃,并提供一种经济的制造这种石英玻璃的方法。

[0007] 对于石英玻璃夹具,从上面所指出的夹具出发,此目的的实现根据本发明是通过使石英玻璃至少在其近表面区域掺杂氮,且亚稳态羟基的平均含量小于 30 重量 ppm,以及使其假定温度低于 1250°C 和在 1200°C 的温度下粘度为至少 10^{13} dPa·s。

[0008] 所述近表面区域对石英玻璃夹具的抗干蚀刻性起主要决定性作用。因此,以下说明将针对深度为至少 50 微米夹具近表面层中的石英玻璃,必要时该层涵盖整个夹具。所述石英玻璃具有以下三个主要特征:

[0009] 石英玻璃的亚稳态羟基平均含量小于 30 重量 ppm,

[0010] 石英玻璃的假定温度低于 1250°C,和

[0011] 其特征在于在 1200°C 的温度下至少 10^{13} dPa·s 的高粘度。

[0012] 下面就这些特征对上述技术目的的影响进行详细说明:

[0013] •据发现,石英玻璃的蚀刻行为在很大程度上由其羟基含量所决定。羟基(下文中也称为“OH 基”)含量越低,石英玻璃对含氟物质的抗蚀刻性越好。此效果可由以下事实来解释:OH 基比石英玻璃网络的 Si-O-Si 基更容易质子化。在石英玻璃网络中,由于酸腐蚀而质子化的 OH 基代表了易于因氟化物阴离子亲核腐蚀而被取代的起始基。这意味着,石英玻璃结构中存在的羟基越多,石英玻璃网络的分解越快。在蚀刻过程中所发生的总反应如下:

[0014] $Si-OH(\text{网络})+HF \rightarrow Si-(OH_2)^++F^- \rightarrow Si-F+H_2O(1)$

[0015] 但是,只有在羟基含量小于 30 重量 ppm 的情形下才能明显观察到石英玻璃具有较

高的蚀刻稳定性。

[0016] OH 基含量由不会被石英玻璃退火除去的化学紧固键结的 OH 基和会被温度处理“退火出”石英玻璃的化学较不紧固键结的 OH 基所组成。后一种 OH 基类型以下将称为“亚稳态 OH 基”或“亚稳态羟基”。

[0017] 在本发明的含意内,当烘焙过程在 1040°C 下进行 48 小时并辅以惰性气体冲扫时,将 10mm 厚的零件(扩散长度 $\leq 5\text{mm}$)在烘焙之后所逸出的 OH 基含量定义为亚稳态 OH 基含量。

[0018] 亚稳态 OH 基含量随上述烘焙前后羟基含量的不同而变化,并根据 D. M. Dodd 等人所著“Optical Determinations of OH in FusedSilica”(1966)第 3911 页的方法通过测量 IR 吸收率获得。若石英玻璃的总羟基含量低于所述上限,则亚稳态 OH 基含量无论如何都将小于该上限。

[0019] •此外,还发现石英玻璃的蚀刻行为基本上取决于其玻璃结构。只有石英玻璃网络中消除了应变的键和键角时才能实现良好的抗蚀刻性。一个用以表征特定玻璃结构的参数是“假定温度”。藉此描述“冻结”玻璃结构的有序态。较高的石英玻璃假定温度伴随着较低的玻璃结构有序态和从能量最有利排列的较大偏差。在具有 1300°C 以上假定温度的石英玻璃中,能量上较为不利的玻璃结构状态明显表现为较高的蚀刻率。

[0020] Ch. Pfleiderer 等人所著的“The UV-induced 210nm absorptionband in fused silica with different thermal history and stoichiometry”, Journal of Non-Cryst. Solids 159(1993),第 143 至 145 页说明了一种通过测量在约 606cm^{-1} 波数处的拉曼散射强度来确定假定温度的标准测量方法。

[0021] •此外,还发现石英玻璃的抗蚀刻性显著取决于其粘度。高粘度伴随着高抗蚀刻性。因此,本发明的石英玻璃特征还在于具有在 1200°C 时至少为 $10^{13}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的高粘度。

[0022] 在与用途相适宜的应用中,石英玻璃夹具将不会经受接近石英玻璃软化温度范围附近的高温。通常的温度负载介于室温与约 300°C 之间,因此石英玻璃的热稳定性在本发明中不起主要作用。

[0023] •表征石英玻璃抗蚀刻性的另一重要参数是掺杂剂。结果表明当石英玻璃至少在近表面区域掺杂氮时是有利的。

[0024] 如一般所知,向石英玻璃中掺杂氮将会提高粘度并由此提高抗蚀刻性。如图 2 所示,只要石英玻璃的氮掺杂是从自由表面开始通过内扩散产生的,在石英玻璃内部就将必然获得氮的特定扩散取线。由扩散分布曲线和直接在夹具表面上的初始值,可以确定整个表面层(50 μm)中石英玻璃的平均氮含量。根据基于表面最上部 5nm 的 XPS 分析所确定的氮含量,事实证明当在该处测量的氮含量为 10 原子%时就已经足够。

[0025] 以极低的羟基总含量生产人造石英玻璃的无氢合成方法已经广为人所知。在本文中例举在无氢气氛中进行的 SiO_2 的等离子体辅助氧化和沉积。以这种方法可获得如光波导应用中所要求的 ppb 范围的羟基含量。但以该方法生产的石英玻璃非常昂贵,因此并不适于半导体制造中的大规模应用。

[0026] 通常,人造石英玻璃通过所谓的火焰水解法由含硅的起始物质使用基于氢氧爆鸣气的沉积燃烧器来生产。其中大量的羟基被引入石英玻璃。这些羟基可随后较容易地在两阶段过程中除去,产生多孔 SiO_2 体(灰体)形式的中间产物,例如通过使用卤素进行脱水

处理来除去。

[0027] 然而,现已发现,在含卤气氛中对多孔 SiO_2 体进行脱水会导致石英玻璃的弱网络键接或低密度,而两种效应都伴随着所生成的石英玻璃的低蚀刻稳定性。

[0028] 考虑到以上原因,在本发明夹具的第一个优选实施方案中所述石英玻璃由天然存在的 SiO_2 原材料熔融而来,其中亚稳态羟基的平均含量小于 5 重量 ppm。

[0029] 此处石英玻璃是从天然存在的原料熔融而来,其中必须注意,在制造过程中引入石英玻璃中的羟基应尽可能地少,或者它们至少随后还可被除去。

[0030] 在上述影响参数中,粘度和羟基含量对石英玻璃的蚀刻行为具有最重要的影响。优选地,该天然石英玻璃的亚稳态羟基平均含量因此不超过 1 重量 ppm。

[0031] 在本发明石英玻璃夹具的另一优选实施方案中,石英玻璃是由人造 SiO_2 所熔融的,条件为其平均氮含量为至少 0.1 原子%。

[0032] 由于上述使用卤素在人造石英玻璃的脱水时所导致的问题,极小的羟基含量可能伴随着其它缺陷,比如低密度或高氯含量。不过,如果人造石英玻璃的平均氮含量为至少 0.1 原子%,则该玻璃在任何情形下都会达到可接受的抗蚀刻性。

[0033] 羟基总含量低的人造石英玻璃通常是由以下方法制造的:将由 SiCl_4 火焰水解所获得的 SiO_2 灰体在含氯气氛中于 1200°C 的温度下脱水,继而在真空中于高温下玻璃化为透明石英玻璃坯。

[0034] 氯能轻易地取代石英玻璃网络中的羟基,因此其含量能通过此类脱水处理较轻易地降低到极小的值。然而此作法导致将氯引入玻璃网络,这对抗干蚀刻性有不利的影响。类似的情形发生在藉其它卤素或其化合物特别是氟进行脱水作用时。另一方面,纯物理而非化学支持的将羟基含量降至 50 重量 ppm 之下需在高温下的长时间处理。据发现可能会发生玻璃结构的重排及缺陷形成,特别是氧缺陷。一个原因可能就在于对于被除去的羟基没有立即可供使用的合适取代基。然而,这样产生的氧缺陷对石英玻璃的抗干蚀刻性的危害并不如高氯含量大。

[0035] 因此人造石英玻璃的制造中优选地将灰体在约 1200°C 的高温下热干燥以获得小于 30 重量 ppm 的平均总羟基含量。此热脱水处理能防止在羟基的取代过程中卤素被过量引入灰体。所述灰体继而以通常方式被玻璃化。这时,在火焰水解法中由于该制造工艺而被引入石英玻璃的现存分子氢向外扩散,否则该分子氢会在后续热处理步骤中进一步反应形成不期望的 SiH 基, SiH 基在进一步的处理步骤中将是不利的并将导致石英玻璃干蚀刻特性的恶化。真空有助于加速脱气过程。玻璃化之后,石英玻璃坯的总羟基含量小于 30 重量 ppm,其基本上不含氧缺陷、SiH 基和氢(所有这些成分的含量低于检测极限)。接下来对石英玻璃坯进行退火,此时需注意将假定温度设定在 1040°C 至 1200°C 的范围内。该预定的假定温度之所以能被保持是因为石英玻璃坯被保持在从期望的假定温度直至达到结构平衡的范围内的某一温度和然后被快速冷却,或者是因为石英玻璃坯被从高于所述假定温度的某一温度冷却得足够快。

[0036] 已经证明当石英玻璃的氟含量小于 50 重量 ppm 和氯含量小于 60 重量 ppm 时是尤其有利的。

[0037] 氟和氯的掺杂会降低石英玻璃密度,并从而损害抗蚀刻性。此外,氟或氯在硅化合物中很容易被质子化或被取代,从而加速网络结构的分解。对于天然石英玻璃,常常通过如

ICP-AES(感应耦合等离子原子(光学)发射光谱)或 ICP-AAS(感应耦合等离子原子(光学)吸收光谱)之类的分析方法来定量分析氟或氯,其中氟的检出极限为约 50 重量 ppm,氯的为约 60 重量 ppm。然而,根据原料的预处理不同,天然石英玻璃中所述的物质实际浓度可能明显低于所述检出极限。在人造石英玻璃中,通常采用拉曼光谱法来定量分析氟或氯,借助该方法可在 ppb 范围内定量分析所述物质的含量。

[0038] 事实还证明,当石英玻璃的 SiH 基含量低于 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 玻璃时是有利的。

[0039] 缺陷中心会降低石英玻璃对氢氟酸的抗蚀刻性。在这点上事实证明特别是 SiH 基是极为不利的。它们与氢氟酸的反应可借助以下反应方程式来说明:

[0040] $\text{Si-H}(\text{网络}) + \text{HF} \rightarrow \text{Si-F} + \text{H}_2(2)$

[0041] 或者,对此也可认为 SiH 基首先与水反应形成 SiOH,然后发生上述反应(1)。SiH 基对化学侵蚀比 SiOH 基在空间上有较小空间位阻,因此它们也是含氟蚀刻剂的优选侵蚀点。

[0042] 本发明的石英玻璃夹具的一个特别合适的实施方案的特征在于,石英玻璃对波长 163nm 的 UV 辐射显示小于 0.5/cm 的吸收率。

[0043] 此波长处的吸收是由于网络结构中呈氧缺陷即 Si-Si 基形式的缺陷中心造成的。据发现这种缺陷还会降低对含氟蚀刻剂的抗蚀刻性。

[0044] 所谓的网络转化剂,如碱离子,能明显松弛已经处于低浓度的石英玻璃网络结构,并降低其抗蚀刻性。因此事实证明当石英玻璃中 Na 及 K 含量为最大 500 重量 ppb 时是有利的。

[0045] 另一方面,事实证明当石英玻璃中包含氧化铝且 Al 含量为 5000-20000 重量 ppm(基于 Al 而非基于 Al_2O_3 计)时是有利的。

[0046] 掺杂氧化铝将提高石英玻璃的抗蚀刻性。然而,由于 Al 掺杂的石英玻璃一般通过火焰熔融法使用含氢燃烧器火焰熔融以避免离解,所以此制造工艺决定了高 Al 含量常常伴随着高羟基含量。这种同时具有高羟基含量的 Al 掺杂石英玻璃落入非本发明主题的材料类。

[0047] 对于方法,上述目的根据本发明是通过一种包括以下步骤的方法实现的:

[0048] • 提供颗粒形式的 SiO_2 原料,优选地由天然存在的原料制得,

[0049] • 熔融或烧结该 SiO_2 原料以获得石英玻璃坯,其中使所述 SiO_2 原料或石英玻璃坯经受脱水处理,

[0050] • 在含氨气氛中将所述 SiO_2 原料或石英玻璃坯加热至 1050°C 至 1850°C 范围的氮化温度,

[0051] • 温度处理,藉此将石英玻璃坯的石英玻璃调定到 1250°C 或更低的假定温度,和

[0052] • 对石英玻璃坯进行表面处理,形成石英玻璃夹具。

[0053] 根据本发明的方法用于使用人造(优选天然)原料制造具有上述特性及效果的本发明的石英玻璃夹具。

[0054] 优选地,首先由天然存在的经纯化的原料熔融得到石英玻璃坯。石英晶体形式的天然原料通常羟基含量都很低。因此,选择这种原料不需复杂的无水合成方法或对多孔灰体做脱水处理就己能在石英玻璃中产生相对较低的羟基总含量,其中所述无水合成方法或对多孔灰体进行脱水处理会如上所述导致形成人造石英玻璃中常见的弱网络键结或低石

英玻璃密度。不过,使用天然原料的制造方法也需要一种特殊的脱水处理来获得亚稳态羟基含量小于 30 重量 ppm、优选地小于 5 重量 ppm、特别优选地小于 1 重量 ppm 的石英玻璃。

[0055] 为对石英玻璃掺氮(这有益于高应用温度下的粘度及石英玻璃抗蚀刻性的提高),将 SiO_2 原料或石英玻璃坯在含氨气氛中加热。

[0056] 这可实现对原料或至少是石英玻璃坯的近表面石英玻璃层的有效氮掺杂,它有益于高应用温度下的粘度及石英玻璃抗蚀刻性的提高。

[0057] 在低于 1050°C 的氮化温度下,氮化速率相对较低并仅限于薄的表面区域。

[0058] 此外,为将石英玻璃坯的石英玻璃设定于 1250°C 或更低的假定温度,还需进行一个温度处理。典型的温度处理是在 1450°C 至 1100°C 范围的退火温度下缓慢冷却石英玻璃,从而使玻璃结构可发生结构重排。

[0059] 接着执行石英玻璃坯的表面处理,以形成石英玻璃夹具。一般而言,石英玻璃坯的最终处理通过机械去除执行。对机械处理过的表面的平滑化操作可通过化学蚀刻或火焰抛光方式进行。表面处理还可包括将石英玻璃坯在含氨气氛中加热。

[0060] 为获得本发明的石英玻璃夹具而对石英玻璃坯所作的进一步处理包括表面处理,例如通过掺杂、玻璃化、研磨、切削或抛光以及火焰抛光对所述坯做的机械、热或化学后处理。此外,该进一步处理也可包括退火或塑性成形步骤。

[0061] 事实证明当 SiO_2 原料或石英玻璃坯加热期间的氮化温度不高于 1250°C 时是有利的。

[0062] 在高于 1250°C 温度时,氨的分解及氢的存在导致羟基大量引入,使石英玻璃的抗蚀刻性降低。考虑到这些负面效果,最佳的抗蚀刻性对于天然原料的石英玻璃是在 1080°C 至 1120°C 范围内的氮化温度下实现的,对于人造石英玻璃是在 1130°C 至 1170°C 范围内的氮化温度下实现的。

[0063] 事实证明当脱水措施包括在含石墨的模中熔融或烧结 SiO_2 原料时是有利的。

[0064] 含石墨模中的碳对石英玻璃有脱水作用,因而能非常有效地除去羟基。包括在无气氛或真空中熔融或烧结 SiO_2 原料的脱水措施具有相同效果。

[0065] 包括在真空中对石英玻璃坯进行退火的脱水措施具有同样有利的效果。

[0066] 存在于石英玻璃坯表面区域中的亚稳态 OH 基是通过将所述坯在 1000°C 以上(严格来说是 1040°C) 的温度下退火数小时而除去的。

[0067] 另一种优选的工艺方式亦有类似效果,其中脱水措施包括在氨气气氛中将 SiO_2 原料或石英玻璃坯加热至氮化温度。

[0068] 这时,除了通过除去亚稳态 OH 基来脱水之外,同时还实现了对石英玻璃期望的氮加载。

[0069] 当表面处理包括使用局部作用于表面的激光束或高温等离子加热石英玻璃坯表面时,可以实现进一步的改进。

[0070] 由于使用激光或等离子装置局部加热至高温,近表面区域的石英玻璃被局部熔融,从而使得现存的微缝被消除并获得平滑的火焰抛光表面,该表面在石英玻璃夹具的预定应用中将几乎不向外界环境排放颗粒。由于表面上仅局部区域受热和软化,所以只有很低的机械应力由该处理被引入夹具,该应力既不会引起假定温度的明显变化也不会造成夹具的任何形变。当该处理的进行中排除了水和氢时,在低羟基含量及高抗蚀刻性方面是特

别有利的,由此防止了羟基被引入熔融的石英玻璃。

[0071] 此外,若表面处理包括机械表面处理,则石英玻璃夹具可获得改进的抗蚀刻性,从而设定 0.2 微米或更高的初始平均表面粗糙度 $R_{a,0}$,且其中在后续蚀刻处理中有至少 10 微米从由该机械处理所获得的表面上被移除。

[0072] 仅通过在 DE102005005196.0 中更详细说明的并在此明确并入本申请中的措施,即能实现夹具抗蚀刻性的显著提高。以该方法所预处理的石英玻璃表面特别适于实行上述各方法,例如氮掺杂。

[0073] 下面将参照实施例和附图对本发明进行更详细地说明,其中:

[0074] 图 1 是本发明的石英玻璃夹具用作半导体制造中的单晶片夹具的实施方案的示意图。

[0075] 图 2 是氮从石英玻璃夹具表面内扩散的理论确定的扩散分布图。

[0076] 图 1 显示了一个用于处理 8 英寸晶片的石英玻璃单晶片夹具 1。夹具 1 主要由一个外径为 256mm 和内径为 196 毫米的石英玻璃环构成,其具有一个用以接收晶片的环绕凹陷 2。

[0077] 在随后所有的实施例中,均起始自两个平侧面及圆柱表面被研磨的且平均表面粗糙度 (R_a 值) 为 0.8 微米的石英玻璃夹具。

[0078] 对样品进行各种不同的后处理操作,以整体改进夹具或特别是其表面的抗蚀刻性。对每种样品的后处理操作如表 1 所示。该表中粘度数据是针对在 1200°C 时并掺杂了氮的石英玻璃的,只要所讨论的样品掺杂了氮。对于氮掺杂,区分了近表面区域的掺杂(其氮含量藉由 XPS 方法测定并标于表 1 倒数第二行)和全体积掺杂(仅样品 S4)。下面对后处理工艺进行更详细地说明:

[0079] 在 HF 溶液中长时间湿蚀刻

[0080] 在研磨之后,将石英玻璃夹具于 10% HF 溶液中处理 1440 分钟,以便产生平均表面粗糙度 R_a 为约 4.3 微米的完全无微缝的蚀刻结构。在于 10% 氢氟酸中进一步蚀刻期间,以该方法所生产的石英玻璃夹具的典型特征在于,与未经处理的石英玻璃相比其重量减轻要小得多且随时间近似恒定。

[0081] 通过激光抛光进行无羟基平滑化

[0082] 夹具 1 通过 CO_2 激光研磨后,不在氢氟酸中做蚀刻处理,而是在无氢气氛中玻璃化。在此过程中,激光束由一光学系统展开,并沿石英玻璃表面移动。该表面于该过程中被局部加热及软化,不额外引入羟基而获得火焰抛光表面。

[0083] 表面氮掺杂

[0084] 将石英玻璃夹具在氨气气氛中于 1100°C 下处理 2 小时。这产生近表面区域中的氮负载,该氮负载由 XPS 法量化。表 1 所示每一氮含量都指 5nm 至 10nm 厚的近表面层区域。根据图 2 可以由此确定在该层厚上的氮浓度分布。表 1 倒数第二行是在近表面区域中任选地进行的氮负载,其中斜线后的数字表示 XPS 分析所测定的表面氮浓度。

[0085] 干蚀刻行为测定

[0086] 对于表 1 中给出的所有石英玻璃样品测定其干蚀刻行为。为此,各相应样品都与一参考样品一起在一等离子蚀刻室中接受标准的蚀刻处理。该参考样品为热生长的 SiO_2 ,其于干蚀刻过程中由于硅的沉积和随后氧化为二氧化硅而形成。为测定蚀刻深度,每次皆

以一抗蚀刻膜覆盖样品的一区域。干蚀刻行为在此定义为样品与参考样品经蚀刻处理后所得蚀刻深度的比值。以这种方法所测定的无量纲数值又与表示先前标准材料的干蚀刻行为的数值有关。此标准材料由天然材料的石英玻璃构成,该石英玻璃由包括从熔体拉制石英玻璃束及若干成形步骤的多步工艺制造。在下示表 1 中,类似的石英玻璃标示为样品“N8”,其中,除该标准材料之外,该样品 N8 的石英玻璃也经受退火处理以设定低假定温度来提高抗干蚀刻性,并经受一特殊的表面平滑化操作,此外于近表面区域掺杂氮。

[0087] 以此方法所测定的各石英玻璃样品干蚀刻行为的测量值显示于表 1 最后一行。测量值愈小,各石英玻璃样品干蚀刻行为愈好。表 1 还显示了出这些石英玻璃的各自化学组成,以及它们的特定处理和所造成的测量值变化。

[0088] 实施例 1(样品 N1)

[0089] 将由天然存在的颗粒石英制成的石英玻璃夹具 1 按上面所述熔融和研磨。

[0090] 将天然存在的颗粒石英晶体用作起始材料,并通过在高温(约 1050°C)下热氯化而提纯。

[0091] 随后将 SiO₂ 微粒放入石墨模中并通过气压烧结在 1800°C 温度下玻璃化。该模首先被加热至 1800°C 的烧结温度,同时保持低于 1 毫巴的负压。达到该烧结温度后,在炉内设定 10 巴的过压,并将所述模在此温度保持约 3 小时。接着以 2°C / 分钟的冷却速率冷却至 400°C,期间继续维持该过压。然后自由冷却至室温。在表 1 中,这种制造方法被称作“真空熔融”。

[0092] 获得一个具有表 1 中 N1 项下所示性质的透明石英玻璃中空圆柱。为制造本发明意义上的石英玻璃夹具,由所述圆柱分离出一个环并如本节开头所述进行研磨,然后在 HF 溶液中进行长时间的湿蚀刻。

[0093] 所产生的石英玻璃特征在于具有较高的抗干蚀刻性,在根据上述方法于 10% HF 溶液中蚀刻处理之前,其测量值为 0.74,在该蚀刻处理之后,测量值为 0.59。

[0094] 实施例 2(样品 N1)

[0095] 使根据实施例 1 的石英玻璃夹具 1 在蚀刻处理之后进一步经受表面氮掺杂。XPS 测量显示 5nm 至 10nm 厚的近表面层区域中的氮浓度为 19 原子%。

[0096] 与实施例 1 相比,掺杂操作可进一步提高石英玻璃的抗干蚀刻性,从而获得 0.33 的测量值。

[0097] 实施例 3(样品 N2)

[0098] 如实施例 1 所述制造石英玻璃夹具 1。样品 N2 与样品 N1 的不同之处仅在于由稍弱的脱水处理所致的稍高的羟基含量。结果,在样品 N2 的石英玻璃中也实现了较高的粘度,及较低的假定温度。

[0099] 在研磨后不在氢氟酸中对夹具 1 做蚀刻处理,而是通过激光抛光对其进行无羟基平滑化操作,以便产生无进一步的羟基引入的火焰抛光表面。

[0100] 以这种方法处理的石英玻璃夹具显示其特征为 0.67 的测量值的干蚀刻行为。通过在氨气气氛中处理而进行的后续表面氮掺杂,可进一步降低测量值至 0.37,该氮掺杂在 5nm 至 10nm 厚的近表面层区域中产生基于 XPS 测量的 21 原子%的氮浓度。

[0101] 实施例 4(样品 N6;对比例)

[0102] 制造天然原料的石英玻璃。将粉末状 Al₂O₃ 添加至该石英晶体中。以伐诺伊焰熔

法 (Verneuil) 使用含氢燃烧器火焰熔融该粉末混合物, 以获得石英玻璃棒, 然后通过几个成形步骤将所述石英玻璃棒形成石英玻璃环。

[0103] Al_2O_3 粉末的量通过在熔融的石英玻璃中设定 5000 重量 ppm 的 Al 含量而测定。由于此制造方法, 石英玻璃羟基含量为 145 重量 ppm, 却是很高。

[0104] 不过, 仅由于该非常高的 Al 含量, 石英玻璃显示非常高的抗干蚀刻性。但是, 视石英玻璃夹具 1 的预定应用不同, 该高 Al 含量可能对半导体制造过程有不利的影响。

[0105] 此点类似地也适用于具有更高 Al 含量的样品 N5。

[0106] 根据与样品 N5 和 N6 相同的熔融法制造石英玻璃样品 N3 和 N4, 但不同之处在于 Al 含量低得多且它们彼此之间的不同在于表面后处理方法不同。对于抗干蚀刻性的测量值可由表中推算。

[0107] 实施例 5 (样品 N8)

[0108] 以坩埚拉制法将天然原料拉成束, 并在多个方法步骤中将所述束成形为石英玻璃夹具和最后进行机械处理, 如实施例 1 所述, 从而获得的样品 N8 石英玻璃。

[0109] 以此方法所获得的石英玻璃对应于用于晶片夹具制造的前述标准材料, 由此其干蚀刻行为测量值显示为 1。

[0110] 在该表面通过在 HF 溶液中长时间蚀刻处理而平滑化后, 在氨中高温等离子作用下对表面掺杂氮。等离子由功率 1000 瓦频率 2.45GHz 的微波激发。此时在等离子反应区下旋转并移动该表面, 使该平表面上产生螺旋栅化。此处石英玻璃表面被局部加热和软化。同时, 氨气在等离子中被分解, 氮被引入近表面层的石英玻璃中。XPS 测量显示在 5nm 至 10nm 厚的近表面层区域中氮浓度为 23 原子%。

[0111] 以该方法所处理的石英玻璃夹具 1 的特征为非常高的干蚀刻稳定性, 测量值为 0.56。

[0112] 样品 N7 在其材料组成、特别是羟基含量上异于样品 N8。该石英玻璃是由天然石英于粗略真空中藉由电弧熔融制造的。为此, 将石英微粒固定在一绕自身纵轴旋转的熔融模内壁上, 并藉由在内部点火的电弧进行熔融。通过在多个方法步骤中成形并进行最终机械性加工操作, 参照实施例 1 所述, 对以此方法获得的管做进一步处理。

[0113] 实施例 6 (样品 S4)

[0114] 由人造 SiO_2 制造石英玻璃夹具 1, 其中借助于已知的 OVD 法通过 SiCl_4 的火焰水解制得多孔 SiO_2 灰体。在含氯气氛中对所述灰体进行脱水处理。如 DE695 298 24T2 中所更详细说明的, 将该灰体在氨中玻璃化。玻璃化后获得羟基含量小于 1 重量 ppm 且平均氮含量为 0.4 原子%的管状石英玻璃体。为制造本发明意义下的石英玻璃夹具, 从该石英玻璃管分离出一个环。

[0115] 为设定约 1065°C 的假定温度而对该夹具进行退火处理, 该处理包括在 1060°C 的温度下保持 4 小时, 然后从该温度缓慢冷却至 400°C。该石英玻璃夹具 1 的特征在于其高抗干蚀刻性 (测量值 0.88), 它可通过激光做后续的表面平滑化而提高到测量值为 0.66, 且可通过额外的近表面区域氮掺杂而提高到测量值为 0.58。

[0116] 表 1 所提及的样品 S2 和 S3 也由人造石英玻璃制得, 其各自的羟基含量因不同的脱水处理强度而互不相同, 且其各自假定温度因不同的退火处理而互不相同。

[0117] 实施例 7 (样品 S3)

[0118] 样品 S3 的石英玻璃为人造石英玻璃,其特征在于 28 重量 ppm 的低羟基含量和低卤素含量。通过与无羟基的、激光支持的表面平滑化及氮掺杂结合,该石英玻璃在 1200°C 的温度下显示 $1 \times 10^{13.4} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 的粘度,并因此具有测量值为 0.37 的高抗干蚀刻性。

[0119] 实施例 8(样品 S2)

[0120] 样品 S2 的石英玻璃也是人造石英玻璃。该石英玻璃的特征在于无氧缺陷的玻璃结构、小于 5×10^{16} 分子 / cm^3 的平均 SiH 基含量、5 重量 ppm 的平均羟基含量、5 重量 ppm 的平均氟含量、小于 1 重量 ppm 的平均氯含量以及 1080°C 的假定温度。该石英玻璃的粘度及进一步性质可见于表 1。

[0121] 在此,实质上无氧缺陷的玻璃结构应被理解为氧缺乏缺陷的浓度低于 Shelby 法侦测下限(最小约每克石英玻璃 10^{17}) 的玻璃结构。此侦测方法公开于“氢与无羟基玻璃硅土的反应”(Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica),应用物理(J. Appl. Phys.) 第 51 卷第 5 号(1980 年 5 月),第 2589 至 2593 页。

[0122] SiH 基含量由拉曼光谱测定,基于以下化学反应进行校准: $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-OH}$,如 Shelby 所发表的「氢与无羟基的玻璃硅土的反应」(Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica),应用物理(J. Appl. Phys.) 第 51 卷第 5 号(1980 年 5 月),第 2589 至 2593 页中所述。

[0123] 样品 S2 的人造石英玻璃的制造是通过借助于已知的 VAD 法通过 SiCl_4 火焰水解产生灰体。使用具有石墨加热元件的加热炉在真空中于 1200°C 的温度对该灰体进行脱水,由此该灰体获得 5 重量 ppm 的羟基含量。然后将该干燥过的灰体引入烧结炉并于真空 (10^{-2} 毫巴) 中在约 1750°C 的温度下玻璃化,获得透明的石英玻璃坯。随后将所述石英玻璃坯通过热机械均匀化(扭曲)和形成石英玻璃圆柱而均匀化。该石英玻璃圆柱的羟基含量仍为约 5 重量 ppm。

[0124] 实施例 9(对比例:样品 S1)

[0125] 在样品 S1 中,人造石英玻璃通过所谓的“直接玻璃化”制造。此处羟基含量非常高以致于后续的表面氮掺杂处理不足以使石英玻璃在 1200°C 下的粘度增大至 $1 \times 10^{13} \text{dPa} \cdot \text{s}$ 以上,因此所述石英玻璃的抗干蚀刻性相对于标准材料可能也不能提高(测量值 = 1.08)。

[0126] 图 2 显示了根据氮从石英玻璃夹具表面内扩散的扩散系数计算的扩散分布曲线。氮浓度 $C(\text{N}_2)$ 以相对单位描绘于 x 轴上,深度“D”处的局部氮浓度基于直接在表面上的氮浓度,深度“D”从表面开始测量并以微米为单位表示在 x 轴上。在表面区域的已知浓度值处,局部浓度根据直至 50 微米深的近表面层中的浓度分布曲线获得。

[0127]

表1

性能	石英玻璃品质											
	S1	S2	S3	S4	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
质地: 人造/天然	人造	人造	人造	人造	天然	天然	天然	天然	天然	天然	天然	天然
制造方法	DQ法	灰体法1	灰体法2	灰体法3	真空 熔融	真空 熔融	火焰 熔融	火焰 熔融	火焰 熔融	火焰 熔融	电弧 熔融	多步法
平均OH含量 [重量ppm]	1200	5	28	<1	<1	4	160	156	150	145	9	25
平均F含量 [重量ppm]	1230	5	40	<0.5	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
平均Cl含量 [重量ppm]	20	<1	20	1500	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60	<60
SiH基 [1/cm ³]	6.9E18	<1E17	<1E17	<1E17	<1E17	<1E17	2.2E18	2.2E18	<1E17	<1E17	2.7E17	<1E17
Si-Si基 [@163nm,1/cm]	0.65	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Na/K含量 [重量ppm]	0.01/0.02	0.01/0.01	0.01/0.01	0.01/0.01	0.05/0.0	0.05/0.1	0.05/0.2	0.04/0.7	0.01/0.0	0.01/0.0	0.1/0.15	0.02/0.1
Al含量 [重量ppm]	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	15	15	8	16	15000	5000	18	15
平均氮含量 [原子%]	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
粘度 [dPas] 可能在N掺杂之后 假定温度 [°C]	1E10.8	1E12.0	1E13.4	1E13.1	1E13.6	1E13.6	1E11.8	1E13.2	1E10.3	1E10.8	1E13.4	1E13.5
干蚀刻特性测量 值	1.19	0.85	0.89	0.88	0.74	0.82	1.06	0.96	0.28	0.51	0.87	1.00
+蚀刻1440分钟	-	0.69	-	-	0.59	-	0.85	0.77	-	-	0.70	0.80
+激光平滑化	1.08	-	0.67	0.66	-	0.67	-	-	-	-	-	-
+氮掺杂N ₂ 浓度 [原子%] (XPS)	-	-	0.37/26	-	0.33/20	0.37/21	-	0.64/26	-	-	0.38/26	0.56/23
最终结果	1.08	0.69	0.37	0.66	0.33	0.37	0.85	0.64	0.28	0.51	0.38	0.56

