



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110395000 A

(43)申请公布日 2019.11.01

(21)申请号 201910355701.X

(22)申请日 2019.04.29

(71)申请人 曾杰

地址 新加坡宏茂桥区52街大牌588A13楼
203号

(72)发明人 曾杰

(74)专利代理机构 淄博启智达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 37280

代理人 裘娜 王燕

(51)Int.Cl.

B29C 70/54(2006.01)

B29C 35/04(2006.01)

B29C 35/08(2006.01)

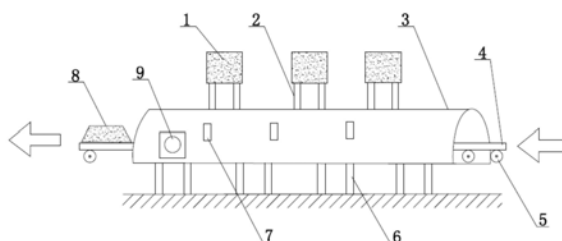
权利要求书1页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

基于微波处理的光罩盒固化工艺及装置

(57)摘要

本发明涉及一种固化工艺及装置,具体涉及一种基于微波处理的光罩盒固化工艺及装置。向树脂材料中加入碳材料,进行热注入成型工艺制成光罩盒,然后降至室温,将光罩盒移动到微波处理炉正下方,将微波处理炉完全覆盖住光罩盒,启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;开启微波炉侧面的进气门,启动热气流加热装置,使用热气流喷射光罩盒,关闭高压喷射气流,部件固化和表面缺陷消除完成。本发明避免引入挥发性有机物杂质,有效去除热塑成型工艺造成的部件表面缺陷,固化速度快,效率高,能耗低,均匀性好,安全性高;本发明同时提供其装置。



1. 一种基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:向树脂材料中加入碳材料,进行热注入成型工艺制成光罩盒,然后降至室温,将光罩盒移动到微波处理炉内,启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;使用热气流喷射光罩盒,喷射完毕后,排气,处理完成。

2. 根据权利要求1所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:启动微波电源进行固化中微波电源的功率为2000W-5000W。

3. 根据权利要求1所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:使用热气流喷射光罩盒中的热气流温度为150-220℃,热气流喷射的速度为5L/min-25L/min,热气流喷射时间持续20s。

4. 根据权利要求1所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:碳材料与树脂材料的重量比介于1/1000和1/200之间。

5. 根据权利要求1所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:树脂材料为聚碳酸酯酸、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙稀或聚四氟乙烯的一种或多种;碳材料为碳黑、碳纳米管或碳纤维中的一种或多种。

6. 根据权利要求1-5任一所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 向树脂材料中加入碳材料,进行热注入成型工艺制成光罩盒;

(2) 将光罩盒的温度冷却到室温;

(3) 将光罩盒放置于微波处理炉内;

(4) 启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;

(5) 打开进气口,使用150-220℃的热气流喷射光罩盒,并利用气体流量控制器监控气流情况,热气流的喷射速度为5L/min-25L/min,热气流喷射时间持续20s;

(6) 关闭热气流,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度,光罩盒表面温度随时间升高,在50s达到稳定值 $80 \pm 5^\circ\text{C}$,排气完成。

7. 根据权利要求6所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,其特征在于:步骤(4)为:启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;加热开始后,光罩盒表面温度随时间升高,在120s达到稳定值 $65-80^\circ\text{C}$,根据红外温度传感器的回馈,温度稳定28-118分钟后,关掉微波电源,加热完成。

8. 一种实现权利要求1-5任一所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺的装置,其特征在于:包括微波处理炉炉体(3),微波处理炉炉体(3)为隧道形状,微波加热器(1)通过微波波导(2)连接微波处理炉炉体(3),产品传送带(4)穿过隧道形状的微波处理炉炉体(3),产品传送带(4)上放置光罩盒(8),微波处理炉炉体(3)上设有红外温度传感器(7),在微波处理炉炉体(3)的侧面设有进气门(9),进气门(9)还通过进气管(10)连接加热器(11)。

9. 根据权利要求8所述的装置,其特征在于:进气管(10)与产品传送带(4)移动方向垂直。

10. 根据权利要求8所述的装置,其特征在于:产品传送带(4)下部设置传送带轴承(5),微波处理炉炉体(3)底部设置支撑架(6)。

基于微波处理的光罩盒固化工艺及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化工艺及装置,具体涉及一种基于微波处理的光罩盒固化工艺及装置。

背景技术

[0002] 光刻(photolithography)是半导体器件制造工艺中的一个重要步骤,该步骤利用曝光和显影在光刻胶层上刻画几何图形结构,然后通过刻蚀工艺将光掩模上的图形转移到所在衬底上。这里所说的衬底不仅包含硅晶圆,还可以是其他金属层、介质层,例如玻璃、蓝宝石,碳化硅等材料,应用范围包括但不限于半导体(Semiconductor)行业,液晶显示行业(LED)或者平板显示行业(FPD)。

[0003] 光刻技术中最关键的耗材材料称为光罩,包括倍缩光掩模(英文:Reticle)和光掩模(英文:Mask或者Photomask)两种。目前最先进的极紫外光光刻技术用的是光掩模。光罩的材质包括石英玻璃、金属铬和感光胶,该产品是由石英玻璃作为衬底,在其上面镀上一层金属铬和感光胶,成为一种感光材料,把已设计好的电路图形通过电子激光设备曝光在感光胶上,被曝光的区域会被显影出来,在金属铬上形成电路图形,成为类似曝光后的底片的光掩模版,然后应用于对集成电路进行投影定位,通过集成电路光刻机对所投影的电路进行光蚀刻,其生产加工工序为:曝光,显影,去感光胶,最后应用于光蚀刻。

[0004] 光罩在多个行业尤其是半导体行业的大量运用衍生了庞大的产业供应链,SEMI(国际半导体产业协会)公布最新半导体光罩市场总结报告(Photomask Characterization Summary),2017年全球光罩市场增长13%,以37.5亿美元市值创下历史新高,光罩支出占整体晶圆制造材料的13%,占比仅小于硅材料及半导体气体,预计于2019年市值将超越40亿美元大关。光罩盒(包括光罩传送盒和光罩存放盒)作为光罩运输和保存的主要载体,2017年的销售量超过五百万单位,其2017年市场规模也达到了6.2亿美元。

[0005] 在半导体器件生产中,零缺陷光罩是实现芯片制造高良率的关键因素之一,光罩的使用环境要求极低污染。这对光罩盒提出了严苛的要求,因为光罩95%的时间是放置在光罩盒内保存,而光罩盒的污染物尤其是挥发性有机污染(英文:volatile organic contamination)会使污染物从光罩盒材料表面通过物理接触和空气触媒扩散到光罩表面,形成缺陷并最终降低了晶圆厂的良率,因为光罩上的缺陷或图案位置错误会被复制到产品晶圆(比如8寸或12寸晶圆)的数以万计的芯片上。

[0006] 按照目前主流的生产工艺,光罩盒的主要原材料中必须添加固化剂。固化剂是指即能使高聚物分子间产生交联的物质,可以增加产品的不溶性和不熔性。主要是胺类、有机酸酐类和脂肪酸类等。固化剂的作用是使低分子聚合物或单体化合物经化学反应生成高分子化合物;或使线型高分子化合物交联成体型高分子化合物,从而使粘接具有一定的机械强度和稳定性。固化剂的种类随基料品种不同而异(如:脲醛胶黏剂选用乌洛托品或苯磺酸;环氧树脂胶黏剂选用胺;酸酐或咪唑类等)。

[0007] 化学固化剂虽然只占光罩盒器件总重量的0.2%左右,当分解成气态小分子有机

物,其体积为光罩盒器件总体积的3.2倍左右。当有机固化剂随着时间的推移慢慢渗透到光罩盒表面,并有可能通过物理接触光罩的背面,或者通过空气传播到光罩的正面,从而在光罩表面形成有机污染或缺陷,导致光罩无法使用或者需要返工清除缺陷,增加了生产成本和降低了晶圆生产线的产能。

[0008] 另外,传统热塑成型工艺有一定几率会造成光罩盒表面形成“银丝”缺陷,需要通过后续工艺来去除。银丝也有叫银纹或料花的,是在制品表面沿着流向出现类似银色之发白的丝状条纹的现象。银丝缺陷表现为表面形貌的凸起或者裂纹,黄色灯光下操作员凭肉眼以45度角观察可以发现,或者通过手指触摸来确认银丝缺陷。造成缺陷的主要原因是气体(主要有水汽、分解气、溶剂气、空气)的干扰。主要原因是树脂材料预备干燥不充分,或者原材料混入其他杂料,以及脱模剂和固化剂的使用引起的。目前生产线上通过人工排查已完成部件的方式,人力成本高,耗时长,提高了光罩盒生产成本。

[0009] 现有光罩盒的生产工艺如下:

- [0010] 1. 树脂处理;
- [0011] 1) 过滤,
- [0012] 2) 混合并搅拌均匀,
- [0013] 3) 静置;
- [0014] 2. 注入成型;
- [0015] 3. 脱模冷却;
- [0016] 4. 部件固化;
- [0017] 1) 100摄氏度真空排气箱固化48小时,
- [0018] 2) 无尘室中静置排气5天(120小时),
- [0019] 5. 部件清洗;
- [0020] 6. 光罩盒单个部件尺寸检测;
- [0021] 7. 光罩盒主要部件组装;
- [0022] 8. 连接部件组装;
- [0023] 9. 开关门组装;
- [0024] 10. 门部件开关测试;
- [0025] 11. 光罩盒整体组装;
- [0026] 12. 包装并转移至仓储。

[0027] 以上流程中,步骤1是树脂处理,目的是将树脂与碳材料混合均匀以备下一步的注入成型。但是碳材料为憎水性材料,而树脂为亲水性材料,为了让两者混合均匀,必须在上一步骤1树脂处理的过程中使用有机固化剂,其亲水基团(固化剂功能团)随着时间的推移慢慢渗透到光罩盒表面,并有可能通过物理接触光罩的背面,或者通过空气传播到光罩的正面,从而在光罩表面形成有机污染或缺陷,导致光罩无法使用或者需要返工清除缺陷,增加了生产成本和降低了晶圆生产线的产能。

[0028] 目前光罩盒生产线上的光罩盒部件固化和排气工艺需时非常长,能耗高,对光罩盒的产能和产品的质量造成负面影响,具体如下:

[0029] 1. 前述标准光罩生产流程第一步的树脂处理中加入了有机固化剂,加快了高分子交联固化的速度;但也给光罩盒引入了有机物杂质,有机物杂质在运输或存放过程中会缓

慢释放到光罩盒表面,通过直接接触或者空气扩散的方式,对光罩盒中盛装的光罩造成挥发性有机物污染问题(volatile organic contamination)。

[0030] 2.前述标准光罩生产流程的第四步是部件固化,目前生产线需要2个步骤来清除有机物污染,步骤繁杂,工艺耗时达到7天或者168小时;

[0031] 3.目前所使用固化排气的温度约为100摄氏度,持续加热48小时,高温长时间的加热过程对光罩盒材料(主要为聚碳酸酯)造成了损坏,造成光罩盒的使用寿命减少;

[0032] 4.目前所使用的材料配方和热塑成型工艺会造成部件表面的银丝缺陷,通过人工检测方式排查每一晚个光罩盒需要7天或144小时;

[0033] 5.目前所使用的真空排气箱,功率大,每小时能耗超过五千瓦,另外真空泵维护成本高,两者都增加了产品的生产成本;而且真空排气箱存在交叉污染问题,在有些情况下真空排气工艺增加了有机物杂质的浓度,有机物污染更严重了。

[0034] 综上,目前光罩盒生产工艺中,其固化工艺需要使用有机固化剂并因此造成光罩盒的有机物污染,因而需要额外的排气工艺来减少挥发性有机物污染。固化和排气均各自独立进行,包括至少两个步骤:一是使用高温气化固化剂残余,二是静置清除挥发性有机污染物。上述工艺因流程较长,导致工作效率较低,挥发性有机物杂质去除效果不好。目前生产条件下,有机物的污染浓度经过7天降低了16%,经过30天的时间降低了36%。

发明内容

[0035] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种基于微波处理的光罩盒固化工艺,避免引入挥发性有机物杂质,固化速度快,效率高,能耗低,均匀性好,安全性高,能有效去除热塑成型工艺造成的部件表面缺陷;本发明同时提供其装置。

[0036] 本发明所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,向树脂材料中加入碳材料,进行热注入成型工艺制成光罩盒,然后降至室温,将光罩盒移动到微波处理炉内,启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;使用热气流喷射光罩盒,喷射完毕后,排气,处理完成。

[0037] 其中:启动微波电源进行固化中微波电源的功率为2000W-5000W;使用热气流喷射光罩盒中的热气流温度为150-220℃,热气流喷射的速度为5L/min-25L/min,热气流喷射时间持续20s。本发明使用150-220℃热气流喷射光罩盒,热气流喷射的速度为5L/min-25L/min,利用此种热气流喷射光罩盒,能够消除光罩盒表面的银丝缺陷。热气流喷射的速度在5L/min-25L/min之间,如果热气流喷射速度低于5L/min,则不能100%清除光罩盒内部的银丝缺陷,如果热气流喷射速度高于25L/min,会造成光罩盒在传送带上移位。热气流温度为150-220℃之间,能够控制光罩盒表面温度在80℃-120℃之间,如果光罩盒表面温度超过120℃,会接近材料的玻璃化温度,造成光罩盒形变,如果光罩盒表面温度低于80℃,则无法有效清除银丝缺陷。

[0038] 碳材料与树脂材料的重量比介于1/1000和1/200之间;树脂材料为聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙稀或聚四氟乙烯的一种或多种;碳材料为碳黑、碳纳米管或碳纤维中的一种或多种。

[0039] 作为一种优选的技术方案,本发明所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺,包括以下步骤:

- [0040] (1) 向树脂材料中加入碳材料,进行热注入成型工艺制成光罩盒;
- [0041] (2) 将光罩盒的温度冷却到室温;
- [0042] (3) 将光罩盒放置于微波处理炉内;
- [0043] (4) 启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;
- [0044] (5) 打开进气口,使用150-220℃的热气流喷射光罩盒,并利用气体流量控制器监控气流情况,热气流的喷射速度为5L/min-25L/min,热气流喷射时间持续20s;
- [0045] (6) 关闭热气流,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度,光罩盒表面温度随时间升高,在50s达到稳定值 $80\pm 5^{\circ}\text{C}$,排气完成。
- [0046] 步骤(4)为:启动微波电源进行固化,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;加热开始后,光罩盒表面温度随时间升高,在120s达到稳定值 $65-80^{\circ}\text{C}$,根据红外温度传感器的回馈,温度稳定28-118分钟后,关掉微波电源,加热完成。
- [0047] 本发明排气完成后,传送带将光罩盒传送至流水线下一步,即检测和组装。一般过程为:光罩盒单个部件尺寸检测、光罩盒主要部件组装、连接部件组装、开关门组装、门部件开关测试、光罩盒整体组装、包装并转移至仓储。
- [0048] 本发明还提供一种实现所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺的装置,包括微波处理炉炉体,微波处理炉炉体为隧道形状,微波加热器通过微波波导连接微波处理炉炉体,产品传送带穿过隧道形状的微波处理炉炉体,产品传送带上放置光罩盒,微波处理炉炉体上设有红外温度传感器,在微波处理炉炉体的侧面设有进气门,进气门还通过进气管连接加热器。
- [0049] 其中:
- [0050] 进气管与传送带移动方向垂直。
- [0051] 产品传送带下部设置传送带轴承,微波处理炉炉体底部设置支撑架。
- [0052] 优选地,微波加热装置设置3-6个。
- [0053] 加热器还连接鼓风机。
- [0054] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:
- [0055] (1) 本发明能有效催化高分子材料的交联固化,适合规模生产结构稳定,孔径均匀的高聚物部件,同时避免了使用有机固化剂,因此从源头上解决了光罩盒的挥发性有机物污染问题;简化了生产步骤,用一道工序替代了目前的两道工序。
- [0056] (2) 本发明能够延长光罩盒的使用寿命,寿命延长时间在14%以上。
- [0057] (3) 本发明效率高,通过电磁波振动的方式进行热能传输到碳纳米管,间接加热树脂达到快速固化效果,光罩盒固化速度是隧道加热炉的168倍,光罩盒固化产能从每台设备102个/天增加到每台设备8000个/每天,设备产能为隧道加热炉的78倍。
- [0058] (4) 本发明能耗低,每单位产出的电力消耗仅为热风排气的1/50左右。
- [0059] (5) 本发明安全性高,解决了电弧放电和局部过热等问题。
- [0060] (6) 本发明控温精度高,安全可靠,工艺参数调整方便;通过红外温度传感器准确监控光罩盒的温度,光罩盒表面温度精确、稳定和均匀,避免了由于光罩盒局部温度过高而对光罩盒性能产生影响。
- [0061] (7) 本发明同时还具有清除光罩盒有机物杂质的效果。
- [0062] (8) 本发明使用热气流喷射光罩盒,本发明使用150-220℃热气流喷射光罩盒,热

气流喷射的速度为5L/min-25L/min,利用此种热气流喷射光罩盒,能够消除光罩盒表面的银丝缺陷。热气流喷射的速度在5L/min-25L/min之间,如果热气流喷射速度低于5L/min,则不能100%清除光罩盒内部的银丝缺陷,如果热气流喷射速度高于25L/min,会造成光罩盒在传送带上移位。热气流温度为150-220℃之间,能够控制光罩盒表面温度在80℃-120℃之间,如果光罩盒表面温度超过120℃,会接近材料的玻璃化温度,造成光罩盒形变,如果光罩盒表面温度低于80℃,则无法有效清除银丝缺陷。

[0063] (9) 本发明还提供一种实现所述的基于微波处理的光罩盒固化工艺的装置,结构简单,操作维护方便,基本免维护,适合工业化大生产;能够实现树脂分子的交联固化并形成高聚物稳定结构,用于半导体行业光罩盒器件的固化和排气,该微波处理装置用一道工序取代目前的加热固化和静置排气两道工序,跟工业界的主流技术比,该发明对光罩盒器件的固化速度快,均匀性好,产能高,能耗低。

附图说明

[0064] 图1是基于微波处理的光罩盒固化装置的正面方向的结构示意图;

[0065] 图2是基于微波处理的光罩盒固化装置的侧面方向的结构示意图;

[0066] 图3是光罩盒的原材料碳纳米管的外观图片、碳纳米管的化学结构图和碳纳米管和树脂的共混物图片;

[0067] 图4是实施例1制备得到的光罩盒的照片;

[0068] 图5是采用对比例1和2工艺处理后的光罩盒的表面银丝缺陷图;

[0069] 图6是采用对比例1制备得到的光罩盒材料的热重分析结果图;

[0070] 图7对采用实施例1制备得到的光罩盒材料的热重分析结果图;

[0071] 图8是对比例1制备的光罩盒有机物污染随时间的衰减趋势图;

[0072] 图9是光罩盒表面温度随微波处理时间的变化图;

[0073] 图10是微波加热排气前和微波加热排气后的机械拉伸强度对比图;

[0074] 图11是微波加热排气前的部件结构的扫描电镜图;

[0075] 图12是微波加热排气后的部件结构的扫描电镜图片。

[0076] 图中:1-微波加热器,2-微波波导,3-微波处理炉炉体,4-产品传送带,5-传送带轴承,6-支撑架,7-红外温度传感器,8-光罩盒,9-进气门,10-进气管,11-加热器。

具体实施方式

[0077] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0078] 实施例1

[0079] 一种基于微波处理的光罩盒固化工艺:

[0080] (1) 向树脂材料中加入碳材料,树脂材料为聚碳酸酯酸,碳材料为碳纳米管,碳材料与树脂材料的重量比为0.05%,进行热注入成型工艺制成光罩盒;原材料碳纳米管的外观图片、碳纳米管的化学结构图和碳纳米管和树脂的共混物图片见图3。

[0081] (2) 将光罩盒的温度冷却到室温;

[0082] (3) 将光罩盒部件通过传送带移动到微波处理炉内;

[0083] (4) 启动微波电源进行加热固化,微波电源功率为2000W,并利用红外温度传感器

监控光罩盒表面温度;加热开始后,光罩盒表面温度随时间升高,在120s达到稳定值80℃,根据红外温度传感器的回馈,温度稳定28分钟后,关掉微波电源,加热完成;

[0084] (5) 打开进气口,使用150℃的热气流喷射光罩盒,并利用气体流量控制器监控气流情况,热气流的喷射速度为5L/min,热气流喷射时间持续20s;

[0085] (6) 关闭高压喷射气流,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度,光罩盒表面温度随时间升高,在50s达到稳定值80℃,排气完成;

[0086] (7) 光罩盒部件固化排气完成,传送带将光罩盒传送至流水线下一步进行检测和组装,得到的光罩盒见图片4。

[0087] 一种实现上述工艺的装置,如图1-2所示,包括微波处理炉炉体3,微波处理炉炉体3为隧道形状,微波加热器1通过微波波导2连接微波处理炉炉体3,产品传送带4穿过隧道形状的微波处理炉炉体3,产品传送带4上放置光罩盒8,微波处理炉炉体3上设有红外温度传感器7,在微波处理炉炉体3的侧面设有进气门9,进气门9还通过进气管10连接加热器11;进气管10与产品传送带4移动方向垂直;产品传送带4下部设置传送带轴承5,微波处理炉炉体3底部设置支撑架6。

[0088] 实施例2

[0089] (1) 向树脂材料中加入碳材料,树脂材料为聚醋酸乙烯酯,碳材料为碳纤维,碳材料与树脂材料的重量比为0.05%,进行热注入成型工艺制成光罩盒;

[0090] (2) 将光罩盒的温度冷却到室温;

[0091] (3) 将光罩盒部件通过传送带移动到微波处理炉内;

[0092] (4) 启动微波电源进行加热固化,微波电源功率为400W,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度;加热开始后,光罩盒表面温度随时间升高,在120s达到稳定值65℃,根据红外温度传感器的回馈,温度稳定118分钟后,关掉微波电源,加热完成;

[0093] (5) 打开进气口,使用180℃的热气流喷射光罩盒,并利用气体流量控制器监控气流情况,热气流的喷射速度为15L/min,热气流喷射时间持续20s;

[0094] (6) 关闭高压喷射气流,并利用红外温度传感器监控光罩盒表面温度,光罩盒表面温度随时间升高,在50s达到稳定值80℃,排气完成;

[0095] (7) 光罩盒部件固化排气完成,传送带将光罩盒传送至流水线下一步进行检测和组装。

[0096] 实施例2所采用的装置与实施例1相同。

[0097] 对比例1

[0098] 一种基于微波处理的光罩盒固化工艺,采用目前生产线上使用的真空排气技术和传统固化技术,包括以下步骤:

[0099] (1) 向树脂材料中加入碳材料和有机固化剂,采用的树脂材料和碳材料与实施例1相同,碳材料与树脂材料的重量比为0.05%,固化剂占有所有原料总重量的0.2%,进行热注入成型工艺制成光罩盒;

[0100] (2) 将光罩盒的温度冷却到室温;

[0101] (3) 固化:在100摄氏度真空排气箱内固化48小时;

[0102] (4) 排气:固化完毕后在无尘室中静置排气7天;

[0103] (4) 送至下一步进行检测和组装。

[0104] 对比例2

[0105] 一种基于微波处理的光罩盒固化工艺,采用与实施例1相同的工艺和装置,不同点在于步骤(5)为打开进气口,启动鼓风机,使用常温气流喷射光罩盒,并利用气体流量控制器监控气流情况,喷射速度为3L/min,喷射时间持续20s。

[0106] 为了验证本发明的效果,对光罩盒进行以下实验。

[0107] 1、采用实施例1工艺处理后的光罩盒,表面没有银丝缺陷,光罩盒图片见图4;采用对比例1工艺处理后的光罩盒,表面有银丝缺陷,光罩盒的银丝缺陷图见图5左侧图,采用对比例2工艺处理后的光罩盒,表面有银丝缺陷,光罩盒的银丝缺陷图见图5右侧图。

[0108] 2、对采用对比例1中现有固化技术制备得到的光罩盒材料进行热重分析,结果见图6。对采用本发明实施例1制备的光罩盒材料进行热重分析,结果见图7。

[0109] 当温度从25摄氏度升至500摄氏度,材料共损失了0.8%的重量。其中25摄氏度到100摄氏度重量损失为0.2%,对应的是光固化剂的气化和扩散过程;100摄氏度到500摄氏度重量损失为0.6%,对于的是树脂的分解和气化过程。超净室工作环境中,光罩盒的使用温度通常在50摄氏度以下,因此可以认为光罩盒的污染源主要是来自光固化剂中的挥发性有机物。

[0110] 对采用本发明实施例1制备的光罩盒材料进行热重分析,结果见图7。当温度从25摄氏度升至500摄氏度,材料的重量损失少于0.01%,因此可以证明处理后的碳纳米管材料不含挥发性有机物杂质,从源头上解决了超净室工作环境中光罩的有机物污染问题。

[0111] 3、对采用对比例1中现有固化技术制备得到的光罩盒材料进行有机物污染的浓度检测,图8为对比例1制备的光罩盒有机物污染随时间的衰减趋势图。

[0112] 目前的固化工艺中,光罩盒经过隧道加热炉100摄氏度加热48小时,然后静置在无尘室。这里用气相色谱质谱测试仪来监控光罩盒的有机物浓度,其有机物浓度在30天后降低了38%。定量分析如下:

[0113] (1) 2天的隧道加热工艺降低了11.6%的有机物浓度;

[0114] (2) 5天静置降低了4.4%的有机物浓度;

[0115] (3) 28天静置降低了26.4%的有机物浓度。

[0116] 4、为了验证表面温度随微波处理时间变化的关系,实验如下:

[0117] 在微波加热过程中,本发明用红外温度传感器来监控光罩盒的表面温度,微波处理的同时使用载气。

[0118] (1) 微波加热过程使用恒定功率加热,功率为1500W;

[0119] (2) 光罩盒表面温度随微波处理时间的变化图如图9所示,微波处理过程中光罩盒部件的表面温度可以控制在120℃以下。

[0120] 5、为了测试本发明微波处理工艺对光罩盒尺寸的影响情况,对本发明和现有光罩盒固化排气工艺对光罩盒尺寸的影响进行对比实验。

[0121] 光罩盒尺寸变化的计算公式为 $\Delta T = (T_{\text{pre}} - T_{\text{post}}) \times 100\%$ 。

[0122] 其中: ΔP 是产品厚度变化百分率, T_{pre} 是微波处理前产品厚度, T_{post} 是微波处理后产品厚度。对1000个光罩盒进行尺寸测试,测试结果见表1。

[0123] 表1微波处理前后光罩盒的厚度

[0124]

技术类别	光罩盒厚度 (mm)	误差比率 (%)
处理前	21.84±0.68	-
对比例1(目前固化技术)	21.52±0.90	0.15%
本发明实施例1	21.67±0.84	0.08%

[0125] 由上表可以看出,对比例1采用目前固化技术,平均会造成光罩盒厚度变化约为0.15%;而采用本发明实施例1的工艺,可以把厚度误差比率降低到0.08%。

[0126] 光罩盒的结构稳定性能决定了其使用寿命,因此光罩盒生产商也努力解决材料老化导致的尺寸变化问题。由上述实验可以说明本发明微波处理工艺对光罩盒寿命影响较低。

[0127] 6、为了测试本发明对光罩盒有机物污染的效果,对本发明实施例1和对比例1制备得到的光罩盒进行有机物杂质浓度分析测试。采用对比例1制备得到的光罩盒的有机物杂质浓度见表2,采用实施例1制备得到的光罩盒的有机物杂质浓度见表3。

[0128] 表2采用对比例1制备得到的光罩盒的有机物杂质浓度表

有机物名称	化学分子式	CAS 号码	浓度 (µg/L)
异丁烯	C ₄ H ₈	115-11-7	0.018
环己烷	C ₆ H ₁₂	110-82-7	0.095
Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene	C ₇ H ₈	2422-86-8	0.057
乙苯	C ₈ H ₁₀	100-41-4	0.052
[0129] 邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	95-47-6	0.066
萘	C ₁₀ H ₈	91-20-3	0.003
Carbonic acid, bis (2-ethylhexyl) ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	14858-73-2	0.059
Di-n-decylsulfone	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ S	111530-37-1	0.107
			合计: 0.457

[0130] 表3采用实施例1制备得到的光罩盒的有机物杂质浓度表

[0131]

有机物名称	化学分子式	CAS 号码	浓度 ($\mu\text{g/L}$)
异丁烯	C_4H_8	115-11-7	0.0070
丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	67-64-1	0.0013
环己烷	C_6H_{12}	110-82-7	0.0024
Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene	C_7H_8	2422-86-8	0.0023
乙苯	C_8H_{10}	100-41-4	0.0021
邻二甲苯	C_8H_{10}	95-47-6	0.0020
萘	C_{10}H_8	91-20-3	0.0011
Cyclohexene, 1-methyl-3-vinyloxy-	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	100144-30-7	0.0070

[0132]

2,4-二甲基己烷	C_8H_{18}	589-43-5	0.0023
Benzenebutanal, .gamma.,4-dimethyl-	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$	857105-06-0	0.0070
			合计: 0.028

[0133] 由表2和表3可以看出,本发明使用微波处理设备处理后,有机物杂质浓度从0.457降低到0.028,减少了93.9%;采用微波处理没有增加有机物污染,也没有造成碳化现象。

[0134] 7、测试本发明固化排气工艺对过滤部件的机械强度的影响。

[0135] 采用实施例1所述的工艺,步骤(4)中微波加热时间为10小时,远超过实际的微波加热时间,以全面评估本发明的潜在影响。

[0136] 微波加热排气前和微波加热排气后的机械拉伸强度对比图见图10,左边为微波加热排气前的机械拉伸强度图,右边为微波加热排气后的机械拉伸强度图。

[0137] 结论如下:

[0138] (1) 采用本发明工艺微波加热固化排气前后样品的机械性能保持稳定;

[0139] (2) 两个样品的断裂拉伸力差别 $<15\%$,处于设备的误差范围内,断裂应力在 70.2N/mm^2 – 74.8N/mm^2 之间;

[0140] (3) 两个样品的延展性差别 $<3\%$,最大拉伸长度在 1.72mm – 1.76mm 之间。

[0141] 微波固化排气处理对部件机械性能的影响是通过测量部件的拉伸强度来评估的,由以上测试可以看出,采用本发明工艺微波加热固化排气前后,部件的机械强度没有明显变化。

[0142] 8、研究本发明微波固化排气工艺对光罩盒部件性能的影响。

[0143] 采用实施例1所述的工艺,步骤(4)中微波加热时间为10小时,远超过实际的微波加热时间,以全面评估本发明的潜在影响。

[0144] 用扫描电镜对光罩盒部件的微观结构进行观察,对比微波处理前后的光罩盒部件的微观结构:

[0145] 微波加热排气前的部件结构的扫描电镜图片如图11,微波加热处理10小时排气后的部件结构的扫描电镜图片如图12,两个图的比例分别为 $\times 5000$ 。

[0146] 结论如下:

[0147] (1) 组成部件的高聚物多孔结构的尺寸在本发明微波处理工艺前后不受影响(1.6 μm vs 1.4 μm),多孔纤维结构的孔径也不受影响(0.92 μm vs.0.96 μm);

[0148] (2) 长时间(10小时)的微波处理没有造成部件结构变形;

[0149] (3) 没有迹象表明有纤维发生碳化,红外温度传感器数据表明部件表面温度始终低于120摄氏度。

[0150] 综上所述,对比本发明工艺微波处理前后的扫描电镜图片,可以看出部件的微结构不受本发明微波处理工艺的影响。

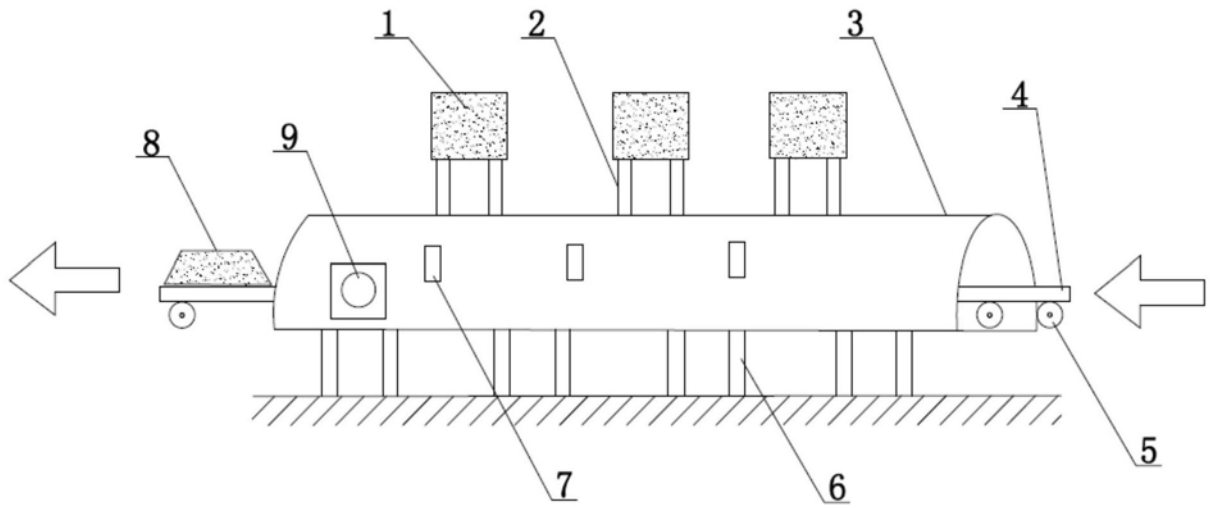


图1

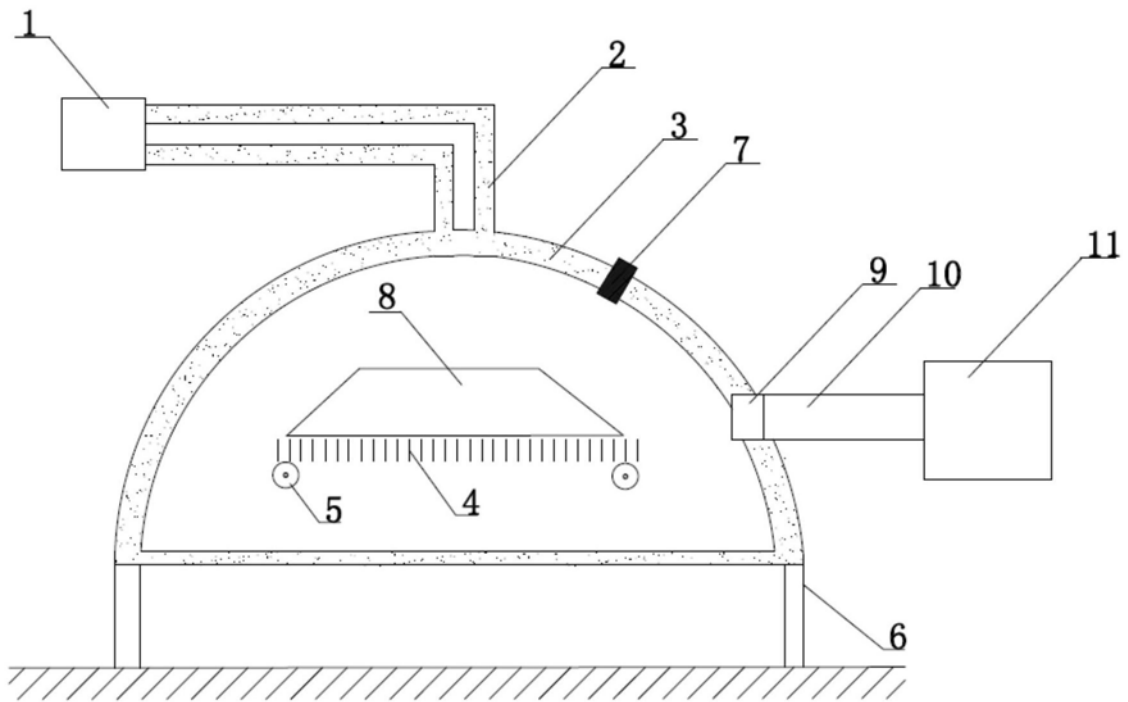
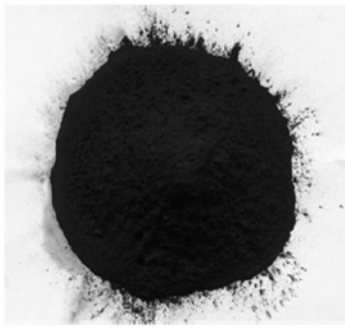
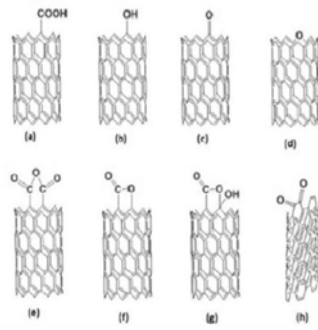


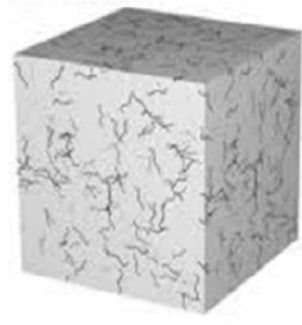
图2



碳纳米管（粉末）的外观



碳纳米管的分子结构



碳纳米管和树脂的共混物模型

图3



图4

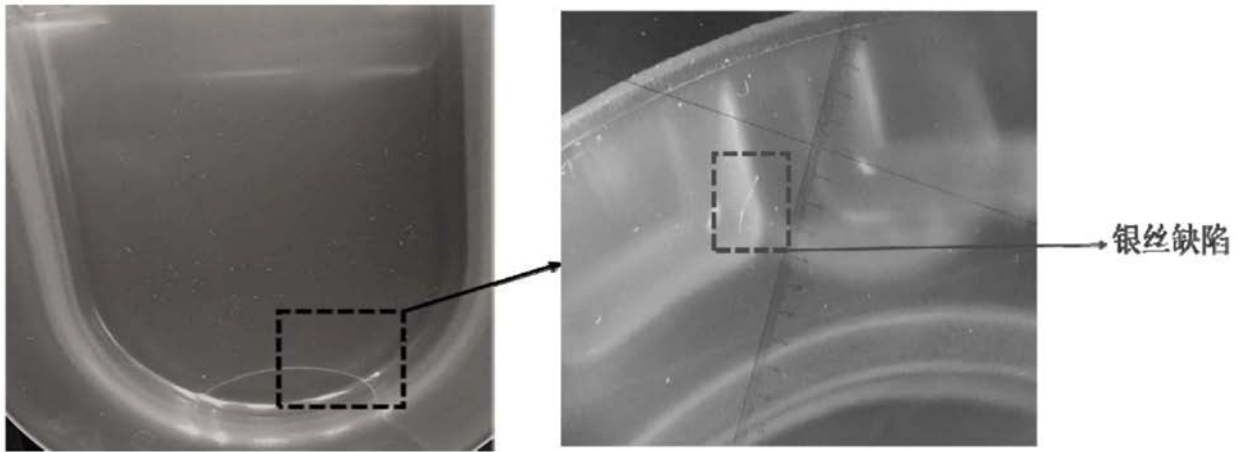


图5

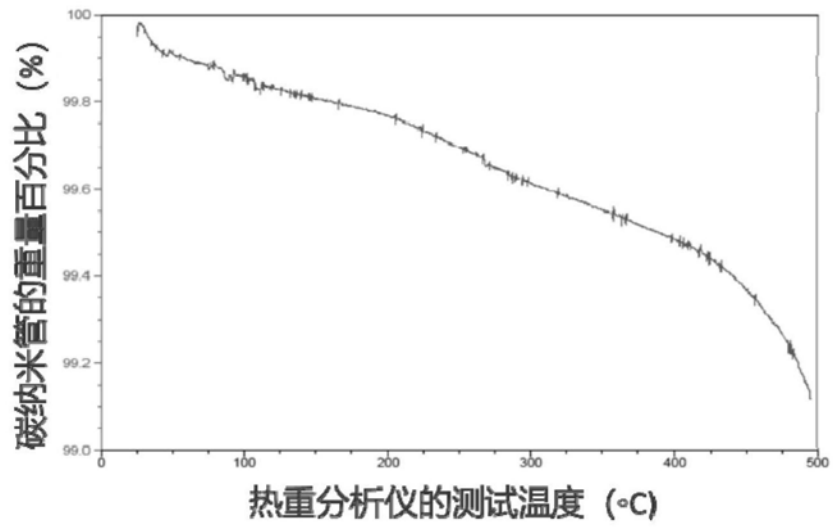


图6

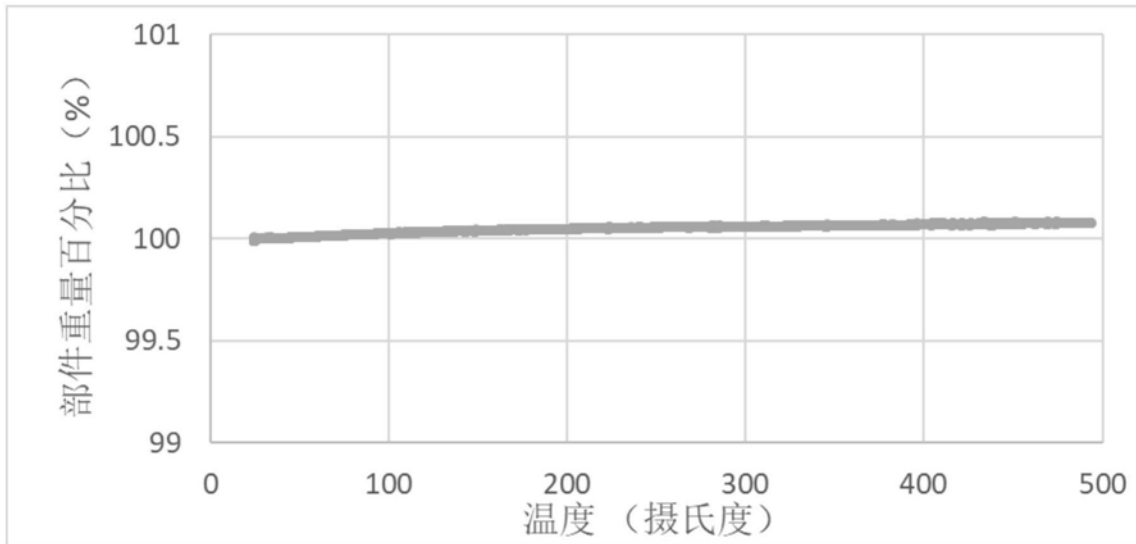


图7

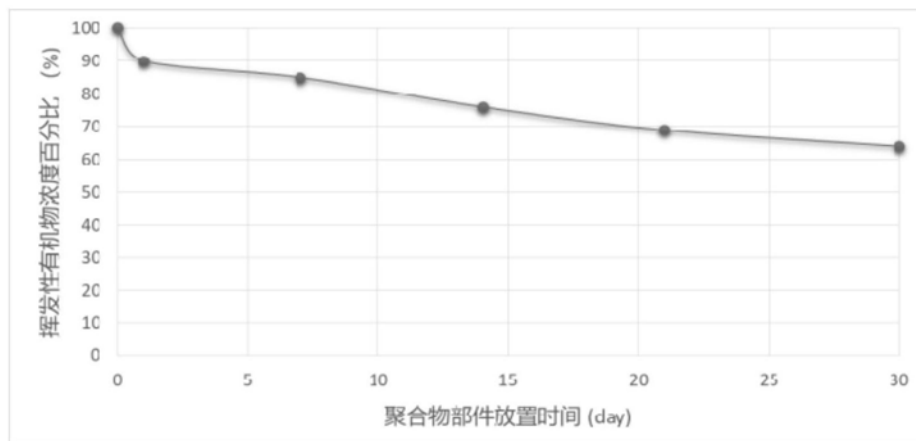


图8

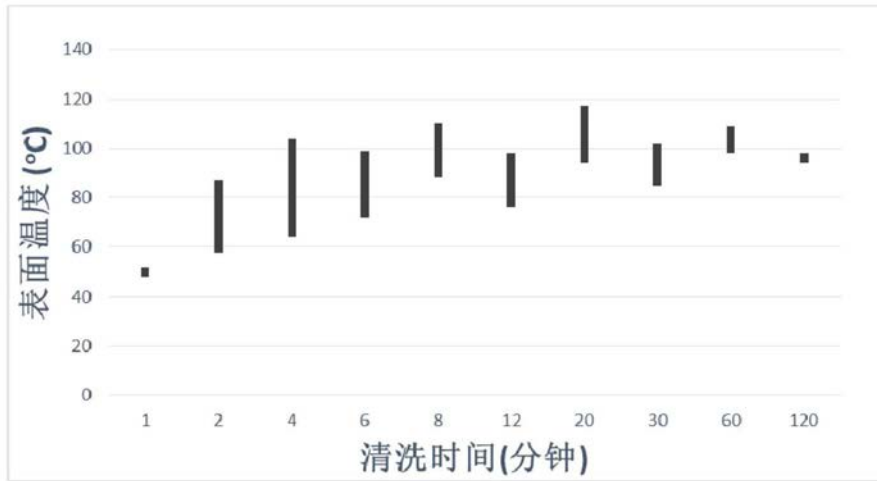


图9

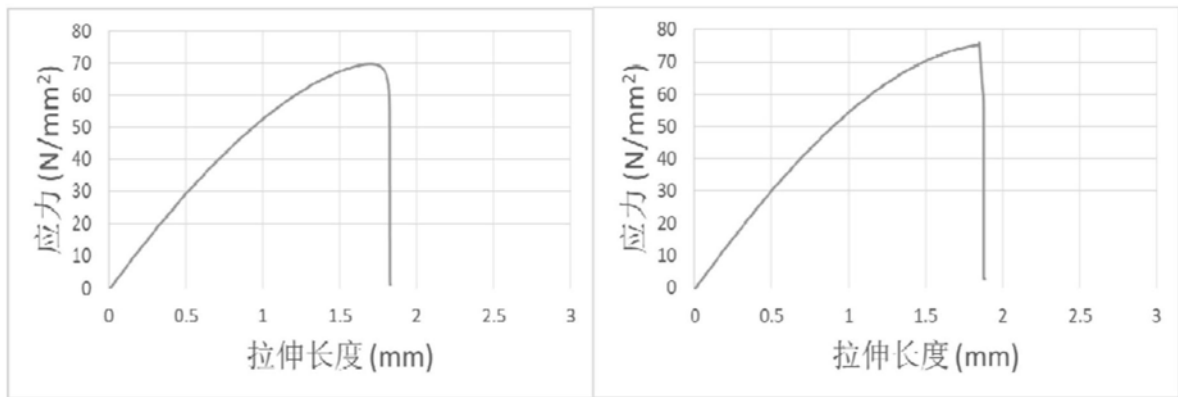


图10

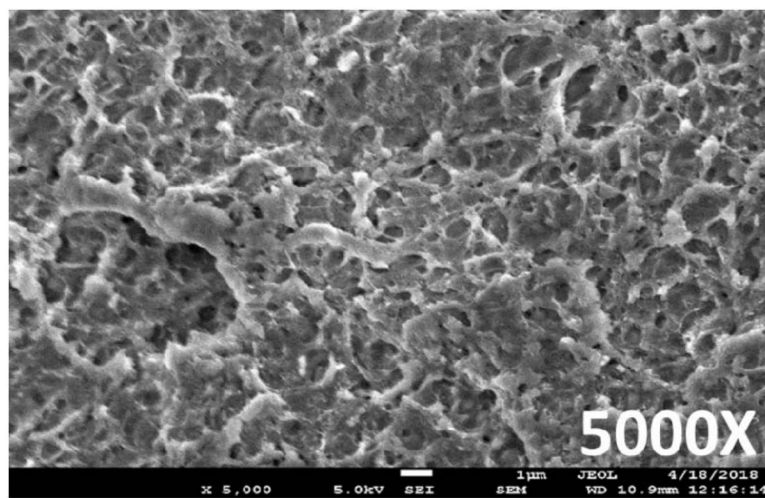


图11

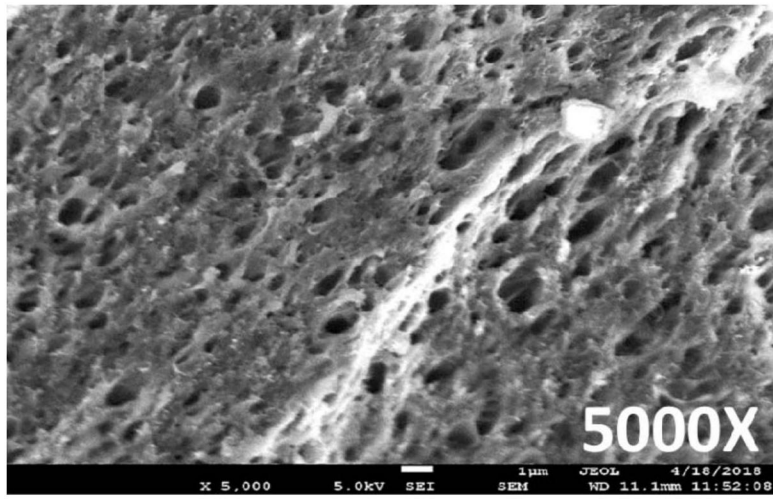


图12