



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98109443.0

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103626C

[22] 申请日 1998.4.10 [21] 申请号 98109443.0

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 11 [33] FR [31] 9704500

[71] 专利权人 拉贝勒公司

地址 法国勒邦德克莱克斯

[72] 发明人 T·拉德里奇 G·奎尼里

H·杜菲

[56] 参考文献

EP754491A 1997.01.22

GB2058596A 1981.04.15

US4823987A 1989.04.25

US5522660A 1996.06.04

审查员 李广峰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

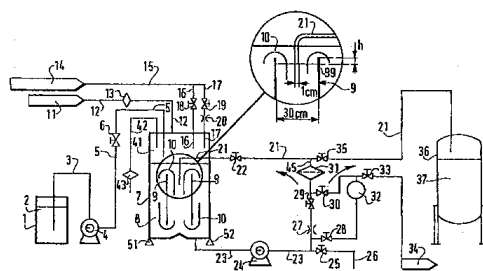
代理人 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 对意图在微电子工业中使用的超纯
化学品进行稀释的系统

[57] 摘要

本发明涉及一种对意图在微电子工业中使用的超纯化学品进行稀释的系统。为此目的,具有与微电子工业要求纯度相符的预定纯度 P 的浓缩化学品通过使用纯度至少与 P 相等的水稀释,并在稀释罐内再循环稀释过的化学品来调节溶液的滴度,优选方式为然后取出稀释化学品的样品,以便核查其滴度预先验证过的稀释化学品的纯度。



1. 一种对意图在微电子工业中使用的超纯化学品进行稀释的系统，其特征在于，它包括第一个罐，该罐装有浓缩形式的所述化学品，该化学品具有与微电子工业中使用该化学品的操作将要进行时要求的纯度相符的预定纯度 P ；纯度至少等于 P 的超纯水的供应器；用于混合浓缩化学品和超纯水的第二个罐，由此可以得到稀释的化学品溶液，其纯度至少等于 P ，这样调整稀释化学品溶液的滴度：在预定量超纯水和纯度为 P 的浓缩化学品混合之后，测定稀释溶液的滴度，以便获得大于所需稀释化学品最终浓度的化学品浓度，向混合物内添加附加量的超纯水，该附加量最多等于获得所需滴度所必需的理论量，然后搅拌稀释过的溶液一段时间，以便稀释化学品自身再循环至少3次，以确保稀释化学品充分均匀而且在稀释化学品的整个容积中滴度基本上恒定，在该化学品贮藏在第三个罐中之前，最终检查稀释化学品溶液的滴度。

2. 根据权利要求1的系统，其特征在于，如果在搅拌操作后稀释溶液的滴度不在所需的容许范围内，则该滴度通过如下方法来调节：添加超纯水或浓缩化学品，重复搅拌与第一次搅拌相似的一段时间。

3. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，搅拌稀释溶液一段时间，以便稀释过的化学品再循环最多200次。

4. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，搅拌稀释溶液一段时间，使稀释过的化学品再循环10-50次。

5. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，搅拌稀释溶液一段时间，使稀释过的化学品再循环10-20次。

6. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，搅拌是在第二个罐中进行。

7. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，浓缩化学品在密闭罐中稀释，使用喷射器搅拌。

8. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，所需量的超纯水通过

称重或任何其它容积法计量。

9. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，在不与其样品物理接触的情况下测定溶液的滴度。

10. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，通过测定混合物样品的密度来测定稀释化学品溶液的滴度，该样品在稀释化学品所在的罐上的闭路管道内循环，在不与样品直接物理接触的情况下进行所说的测定。

11. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，通过电导法进行所说的测定，而不与样品直接物理接触。

12. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，通过测定声波通过样品的传播速度进行所说的测定，而不与样品物理接触。

13. 根据权利要求1或2的系统，其特征在于，在对浓缩化学品的每个稀释操作之前，通过使用纯度大于P的去离子水预校准过的测定系统测定滴度。

对意图在微电子工业中使用的 超纯化学品进行稀释的系统

本发明涉及一种对意图在微电子工业中使用的超纯化学品进行稀释的系统。更具体说是涉及超纯浓缩化学品的稀释，以获得它们在半导体制造的不同步骤过程中使用时所需的纯度。

在集成电路制造过程中，对开发半导体制作方法的人们来说通常非常关注的是污染问题。在现代半导体制造过程中，许多步骤由各种清洗步骤构成。这些清洗步骤可能在于去除有机污染物、金属污染物、蚀刻过程中使用的光刻胶，或来自这些产物的无机残余物、电路蚀刻残余物、初生氧化物，例如 SiO_2 型等。目前，建造并开始使用一个半导体加工厂的花费一般约为十亿美元，在这种花费中的大部分涉及各种半导体加工步骤中的各种测量，即用于控制颗粒、清洗和控制污染。

主要的污染源由化学品加工中的杂质组成。假定清洗操作频繁且必不可少，则必须严格避免因化学清洗造成的污染。

半导体加工中使用许多不同的化学品，例如氨水、盐酸、氢氟酸、硅烷等。例如以氢氧化铵形式存在的氨水广泛用于所谓“RCA”方法的标准清洗过程中的各种清洗步骤。该方法包括不同的步骤，具体地说，首先，使用四氯乙烯或这类溶剂进行溶剂清洗，以除去大多数有机物质，接着使用过氧化氢、氢氧化铵和超纯水的溶液进行碱清洗，一般其体积比分别为约 1/1/5 或 1/2/7，最后，使用过氧化氢和盐酸的超纯水溶液进行酸清洗，一般其体积比分别为约 1/1/6 或 1/2/8。

关于这些各种清洗步骤的更进一步的详细资料，可参照例如 W. RUNYAN 和 K. BEAN 的著作，题目为“半导体集成电路加工技术 (Semiconductors integrated circuit processing technology) ” (1990) 。

这些各种化学品经常以“大批”的形式运到工厂门口，这些具有高浓度和常用工业纯度的化学品不适于微电子工业所必需的纯度，即所说的浓缩或稀释形式的产品需经提纯，以便得到与微电子工业标准相符的超纯化学品。

通过专利 US5,552,660 可知一种设备，用于混合和控制浓缩化学品在稀释剂内的浓度，其缺点具体说是考虑到输送过来的溶液不均匀而多次测定稀释化学品的浓度。

本发明涉及由已具有“电子”纯度（即它们已是能够用于微电子工业的超纯形式）的浓缩化学品生产稀释溶液，而且该浓缩化学品需要稀释至精确浓度或所需的滴度，以便在半导体加工过程中使用时的所需条件下得到使用。

根据本发明的系统，其特征在于，它包括第一个罐，该罐装有浓缩形式的所述化学品，该化学品具有与微电子工业中使用该化学品的操作将要进行时要求的纯度相符的预定纯度 P ；纯度至少等于 P 的超纯水的供应器；用于混合浓缩化学品和超纯水的第二个罐，由此可以得到稀释的化学品溶液，其纯度至少等于 P ，这样调整稀释化学品溶液的滴度：在预定量超纯水和纯度为 P 的浓缩化学品混合之后，测定稀释溶液的滴度，以便获得大于所需稀释化学品最终浓度的化学品浓度，然后向混合物内添加附加量的超纯水，该附加量最多等于获得所需滴度所必需的理论量，然后搅拌稀释过的溶液一段时间，以便稀释化学品自身再循环至少约 3 次，以确保稀释化学品充分均匀而且在稀释化学品的整个容积中滴度基本上恒定，在该化学品贮藏在第三个罐中或直接送到使用地之前，最终检查稀释化学品溶液的滴度。

优选地，本发明系统的特征在于，如果在搅拌操作后稀释溶液的滴度不在所需的容许范围内，该滴度通过如下方法来调节：添加超纯水或浓缩化学品，重复搅拌与第一次搅拌相似（一般相同或更长）的一段时间。

根据一个优选实施方案，本发明系统的特征在于，在送到第三个罐之前，取出稀释化学品的样品，用于分析所述稀释化学品的纯度，以便可以把分析得到的稀释化学品的精确组成展示给顾客/用户。

优选地，搅拌稀释溶液一段时间，以便稀释化学品再循环最多约 200 次，优选所述稀释化学品再循环 10–50 次之间，非常优选相应于化学品再循环 10–20 次之间的时间。

优选地，搅拌是在第二个罐中进行。

根据本发明的一个实施方案，本发明的特征在于浓缩化学品在密闭罐内稀释，使用喷射器搅拌。

优选地，所需超纯水的量通过称重或任何其它容积法计量。

稀释化学品溶液的滴度优选通过测定混合物样品的密度来测定，该样品在稀释化学品所在的罐上的闭路管道内循环，在不与样品直接物理接触的情况下进行该测定。这样，避免了任何由于测定引起的污染危险。这些本身为公知并且可以进行测定而不与样品物理接触的方法，例如为电导法（在放置于含有液体的导管外面的两个电极之间产生电场或磁场，并且测定电阻的方法）、使用超声波的测定、密度测定等。

同样优选地，在对浓缩化学品每个稀释操作之前，通过使用纯度大于 P 且相对密度为 1 的去离子水预校准过的光密度计测定稀释化学品的浓度，来测定滴度。

根据本发明的另一实施方案，通过使用光密度计对得到的样品进行密度测定，然后弃掉样品以避免任何稀释化学品的污染。

本发明的系统可以实现稀释溶液滴度或浓度达到 10^{-4} 或 0.01 % 的数量级或更好的精度，这对于稀释用于开发所谓“光刻胶”的光敏树脂或其它用于稀释氢氟酸的化学品正是所需要的。现有技术的稀释设备不能用于实现这种稀释的精度高于与该稀释化学品的滴度相关的精度，而且通常使用的容积或称重分析法不可能希望实现好于 5×10^{-3} 或 0.5 % 的精度。

借助以下通过非限制实施例给出的图示实施方案，与附图一起更清楚地理解本发明，附图说明如下：

图 1 为本发明稀释系统的图示实施方案；

图 2 为化学品稀释罐填充的流程图；

图 3 为纯化学品稀释过程的流程图。

图 1 中，待稀释的超纯化学品 (2) 的圆筒 (1) 通过管道 (3) 与

化学品计量泵（4）或用于计量待稀释的化学品的容器相连，计量泵或计量容量经过管道（5）和阀（6）将纯化学品送进入装有稀释过的液体（8）的混合罐（7）中。罐（7）配置使化学品自身在罐（7）内按图中箭头（10）所示进行有效搅拌和再循环的喷射器（9）。罐（7）保持在高纯度氮气或空气（41）（具体说每种金属具有少于10ppt金属杂质的水平）的轻度超压下，以避免任何稀释过的液体（8）的污染。罐（7）还包括管道（42），该管道经过排气过滤器（43）把罐（7）中液体（8）上部的气体空间（41）与大气连通。该过滤器让液体（8）上面的压力保持基本恒定：当压力不足时，空气经过滤并通过（43）吸入，并使压力重新设定。如上所述，罐（7）还经过管道（12）和过滤器（13）与超纯氮气或空气供应器（11）相连，并且与用于稀释来自圆筒（1）的超纯化学品（2）的超纯水供应器（14）相连。在将超纯水供应器（14）连接至罐（7）的管道（15）的末端，并联排列带有阀（18）使超纯水高速喷入罐（7）的管道（16），和带有与校准孔板（20）相连的阀（19）使超纯水低速喷入的管道（17）。

稀释过的化学品可以在贮存于稀释化学品（37）的贮藏罐（36）之前，经过管道（21）和阀（22）和（35）取样。

在罐（7）的底部有管道（23），该管道借助泵（24）和阀（25），使所述罐（7）通过清洗管道（26）得到清洗。

稀释过的化学品（8）可以通过管道（45）、过滤器（31）和阀（30）、（29）和（28）取样用于分析（当（22）打开而（35）关闭时），以便优选通过密度测定、或电导法或超声波法测定装置（32）中的浓度，但是在所有测定情况下不与液体化学品直接接触。校准孔板（27）使液体分成两个支流（28和29）。阀（33）通过排放器（34）使得回路得到清洗。

图1所示，在其底部左侧，有一由管（21）组成的喷射器的放大部分，该管例如具有直径为1cm，在喷射器（9）的外管（99）的上平面以下插入深度为h，该喷射器的直径为例如30cm。深度h优选约几毫米。

图2和3分别为解释罐（7）填充时的操作（填充模式-图2）和设

备按稀释模式操作（稀释模式 - 图 3）时的示图。

现在借助图 2 和 3 解释图 1 的系统的操作。

1) 填充模式:

首先，用超纯去离子水填充罐（7）。可以通过控制一个阀的容积计量器或通过称重或通过液位测定或任何其它能使精确量的水送入罐（7）中的适当装置来控制填充操作的结束。随着阀 18 打开，高速填充该罐，然后在打开阀（19）之前关闭阀（18），并低速填充，如图 2 作的清楚解释。然后进行稀释化学品的步骤。

2) 稀释模式:

打开泵，然后把过程分析仪调整到 0。接下来，向罐内加入固定量的化学品，然后，在罐内借助喷射器通过循环的方式搅拌溶液以便化学品再循环约 20 次后，测定所得到的溶液的滴度。该状态总是其中待稀释的浓缩化学品处于过量的状态。下面，通过随后加入少量水 - 来自罐的去离子水来调整溶液的滴度，直到得到所需的滴度，通过分析仪来指示该滴度的实现，所说的分析仪把其输入传送给自动控制装置，由后者关闭阀门。

接下来，例如，通过约 10 min 的剧烈搅拌来稳定稀释溶液的滴度。如图 1 所述，这种使用喷射器的搅拌可以由液体借助于喷射器差不多完全自身再循环至少 3 次组成，以便得到良好的均化。这种均化操作过程通常不长于化学品自身再循环最多 200 次所必需的时间，优选 10 - 50 次。通常最佳选择化学品自身再循环在 10 - 20 次之间。在该伴随着搅拌的稳定步骤后，如果测定的滴度显示该值在所需的容许范围内，则送化学品到贮藏罐（36），并且当后者满时，如果需要，取出该稀释溶液（37）的样品用于溶液组成的常规分析，例如通过 ICP - MS。如果相反，滴度不在所需的容许范围内，则若滴度太高就加水，或者若滴度太低就加浓缩化学品，并且继续进行调节、搅拌等过程（回到图中的 I. S.）。

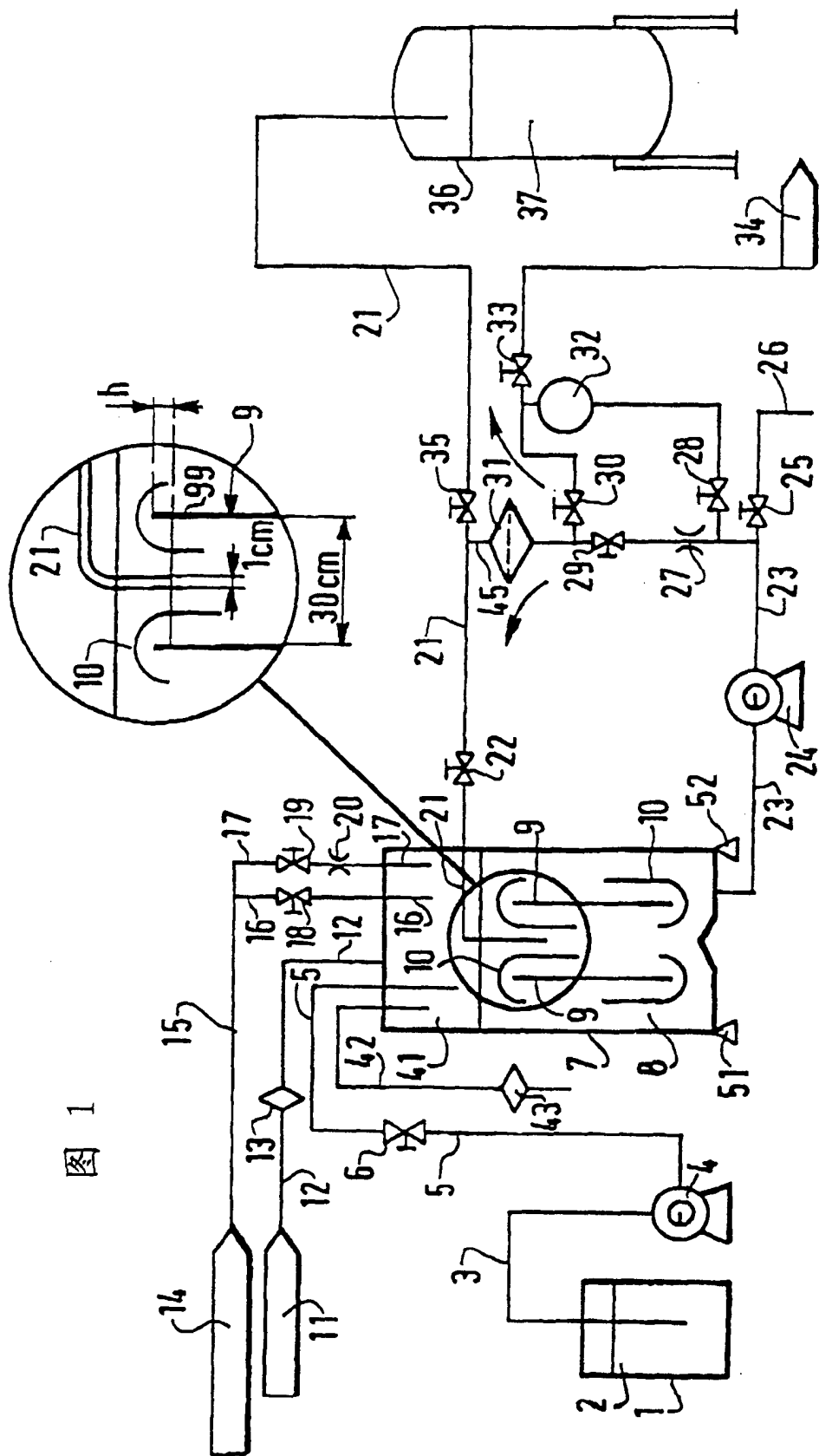


图 1

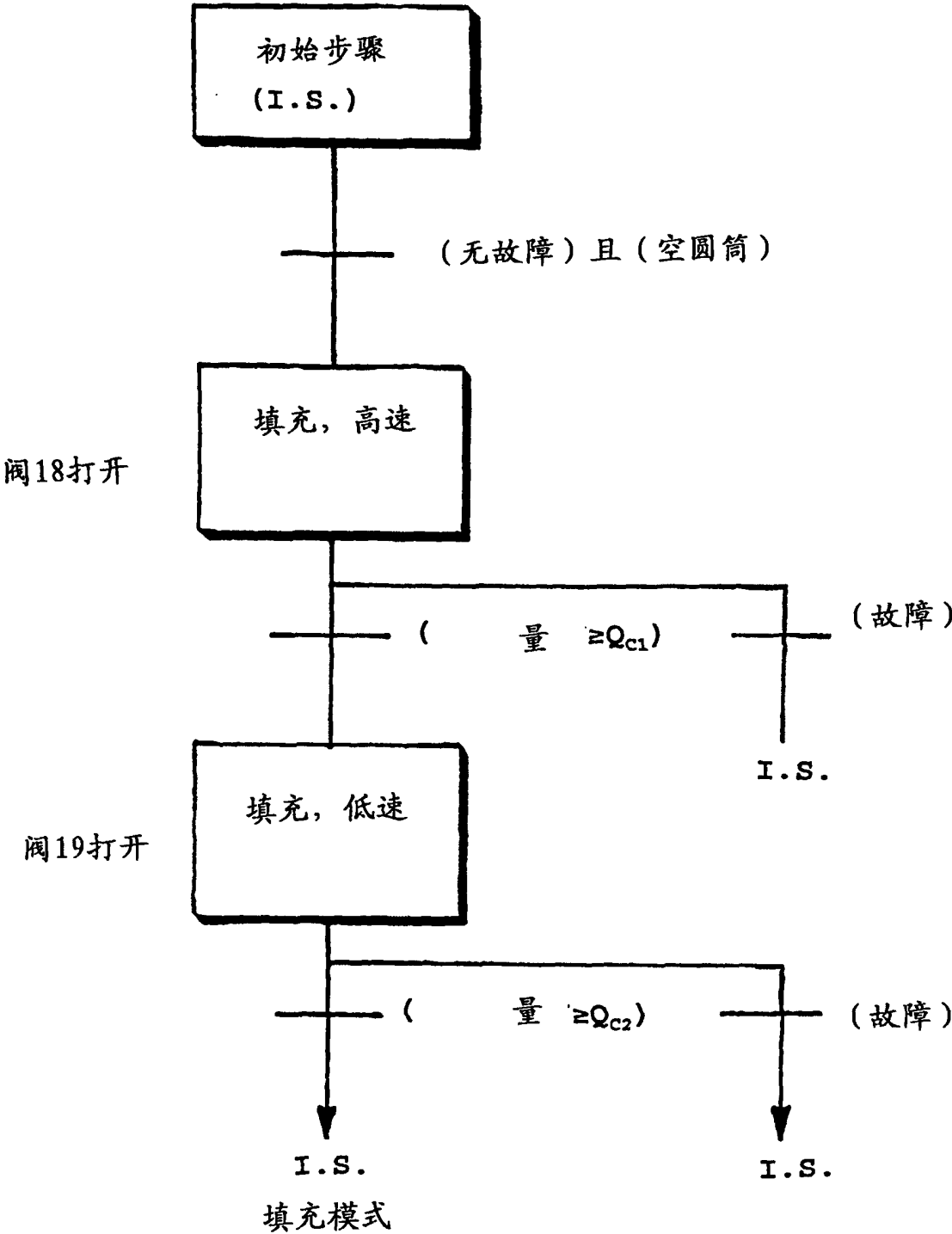


图 2

