

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B08B 7/04
B01D 1/00
C01B 7/19

(45) 공고일자 2003년06월 19일
(11) 등록번호 10-0379886
(24) 등록일자 2003년03월31일

(21) 출원번호	10-1997-0708706	(65) 공개번호	특 1999-0022227
(22) 출원일자	1997년 12월 02일	(43) 공개일자	1999년 03월 25일
번역문제출일자	1997년 12월 02일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/10388	(87) 국제공개번호	WO 1996/39266
(86) 국제출원일자	1996년 06월 05일	(87) 국제공개일자	1996년 12월 12일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 북한 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국		

(30) 우선권주장 PCT/US95/07649 1995년 06월 05일 WIPO(WO) 08/499,427 1995년 07월 07일 미국(US)

(73) 특허권자 스타텍 벤처스, 인코포레이티드

미국 캘리포니아 92028 폴브룩, 인더스트리얼웨이 520

(72) 발명자

조 지. 호프만

미국, 캘리포니아 92007, 카디프, 오리엔트 드라이브 2140, 스위트 애프 알. 스코트 클라크

(74) 대리인

미국, 캘리포니아 92028, 폴브룩, 파랜드 로드 1327
안성탁, 나영환, 이상섭

심사관 : 김철휘

(54) 반도체공정용 초순도 완충 HF의 온-사이트(on-site) 발생 시스템

명세서

배경기술

- <1> 본 발명은 반도체 제조를 위한 초순도의 완충 HF(완충된 불화 수소산) 및/또는 불화 암모늄(NH₄F)을 공급하는 장치 및 방법에 관한 것이다.
- <2> <배경 기술: IC 제조시의 오염>
- <3> 집적 회로 제조에 있어서 오염은 대단히 중요하게 고려된다. 현대의 집적 회로 제조에 있어서 공정의 대부분은 한 가지 종류 또는 다른 종류의 세정 공정이다; 이러한 세정 공정에서는 유기 오염, 금속 오염, 포토레지스트(또는 그의 무기 잔류물), 에칭 부산물, 자연 산화물 등을 제거할 필요가 있다.
- <4> 1995년에 새로운 프론트 엔드(집적 회로 웨이퍼 제조 설비)의 비용은 통상 10억 달러(\$1,000,000,000)를 상회하였으며, 이러한 비용의 대부분은 미립자 제어, 세정 및 오염 제어용 조치를 위한 것이었다.
- <5> 중요한 오염원의 한가지로는 공정 화학 약품 내의 불순물이 있다. 세정은 빈번하게 행해지고, 매주 중요하기 때문에, 세정 화학 작용에 기인하는 오염은 매우 바람직하지 못한 것이다.
- <6> 반도체 제조에 요구되는 고순도 레벨은 산업 공정 중에서 드물거나 독특한 것이다. 이와 같은 고순도 레벨에서, 화학 약품 처리는 본질적으로 바람직하지 않다(물론, 완전히 배제될 수는 없지만). 초순도 화학 약품의 공기에 대한 노출(특히, 작업자가 함께 존재하는 환경에서는)은 최소화되어야 한다. 이러한 노출은 미립자를 도입하여 오염을 초래하는 위험을 야기한다. 본래 제조업자 또는 사용자의 현장에 있어서 오염물의 위험성이 높기 때문에, 초순도의 약품을 밀폐 용기에 의해 출하하는 것도 여전히 이상적이지 못하다. 또한, 검출되지 않은 오염이 고가의 대량 웨이퍼를 손상시킬 우려가 있다.
- <7> 많은 부식성 및/또는 유독성 화학 약품은 흔히 반도체 공정에 통상적으로 사용되기 때문에, 시약 공급지는 통상 프론트 엔드의 작업자가 있는 장소로부터 떨어져 있다. 초고순도 가스 및 액체용의 파이프를 구축하고 관리하는 것은 반도체 산업 분야에 숙지되어 있어서, 동일 건물(또는 동일한 장소)의 임의의 장소로부터 대부분의 가스 및 액체를 웨이퍼 제조 스테이션으로 운송할 수 있다.

<8> <암모니아 정제>

<9> 본 발명의 발명자들은 반도체 웨이퍼 생산 현장에 설치된 온 사이트(on-site) 시스템에서 초고순도 암모니아를 제조하는 방법을 개발하였는데, 이 방법은 액체 암모니아 저장소로부터 암모니아 증기를 추출하고, 이 암모니아 증기를 미세 여과 필터에 통과시키며, 상기 여과된 증기를 높은 pH의 정제된 물(바람직하게는 암모니아류에 의해 평형화된 탈이온수)로 세정(scubbing)함에 의한 것이다. 이러한 발견에 의해 종래의 컬럼(column) 증류를 필요로 하지 않고 상업용 등급의 암모니아를 고순도 제조에 충분한 고순도의 암모니아로 변환할 수 있게 되었다. 공급 저장소로부터 암모니아 증기를 추출하는 것은 그 자체가 일단의 증류의 역할을 하는 것이고, 알칼리 및 알칼리성의 토류 금속 산화물, 탄산염 및 수소화물, 전이 금속 할로겐화물 및 수소화물과 고비점 탄화수소 및 할로겐화 탄소와 같은 비휘발성 및 고비점의 불순물을 제거한다. 종전에는 증류를 거쳐야만 제거된다고 생각되었던 불순물들, 즉 특정 전이 금속 할로겐화물, III족 금속 수소화물 및 할로겐화물, 특정 IV족 수소화물 및 할로겐화물, 및 할로겐과 같은, 상업용 등급의 암모니아에서 발견될 수 있는 반응성의 휘발성 불순물들이 고순도의 작업에 알맞은 정도의 세정(scubbing)에 의하여 제거될 있음이 밝혀졌다. 세정 기술은 미세 규모 보다는 대규모 불순물의 제거에 통상적으로 사용되기 때문에, 이는 매우 놀라운 발견이다.

<10> <습식 대 건식 공정>

<11> 반도체 공정에 오랫동안 사용되어온 기술적 이행 중 하나는 건식과 습식 공정간의 변화(및 시도된 변화)이다. 건식 공정에 있어서는, 가스 또는 플라즈마상의 반응물만이 웨이퍼와 접촉한다. 습식 공정에 있어서는, 여러 가지 액체 시약이 이산화 실리콘을 에칭하거나 자연 산화층의 제거, 유기 물질이나 미량의 유기 오염물의 제거, 금속이나 미량의 유기 오염물의 제거, 질화 실리콘의 에칭, 실리콘 에칭 등의 목적을 위하여 사용된다.

<12> 플라즈마 에칭은 많은 매력적인 능력을 가지고 있지만, 세정에는 적절하지 않다. 간단히, 가장 바람직하지 않은 불순물 중 일부, 예컨대 금을 제거하는 데에 이용될 수 있는 화학 반응이 없다. 그러므로, 습식 세정 공정은 현대의 반도체 공정에 필수적이며, 당분간 계속 존속될 것이다.

<13> 플라즈마 에칭은 적절한 위치의 포토레지스트에 의하여 실행되며, 고온 공정 이 곧바로 후속되지는 않는다. 그 대신, 레지스트가 제거되고, 그 다음 세정이 필요하게 된다.

<14> 세정에 의해 제거되어야 하는 물질에는 포토레지스트 잔류물(유기 중합체), 나트륨, 알칼리 토류(예컨대, 칼슘 또는 마그네슘), 및 중금속(예컨대, 금)이 포함된다. 이중 대다수는 휘발성 할로겐화물을 형성하지 않기 때문에, 플라즈마 에칭에 의해 이들이 제거될 수는 없다. 그러므로, 습식 화학 반응을 이용한 세정이 필요하게 된다.

<15> 이 결과, 플라즈마 에칭 공정에서 화학 약품의 순도는 그만큼 중요하지 않은데, 그 이유는 이들의 고정 후에는 고온 공정이 행해지기 전에 항상 세정 공정이 후속되고, 고온 공정에 의해 위험한 오염물이 도입되어 버리기 전에 세정 공정에 의해 이들 오염물을 표면으로부터 제거할 수 있기 때문이다. 그러나, 액체 화학 약품의 순도는 더욱 중요하다. 왜냐하면, 반도체 표면에서의 충돌 속도는 플라즈마 에칭시의 충돌 속도보다 통상 백만배 이상 높고, 액체 세정 공정 후에 고온 공정이 곧바로 후속되기 때문이다.

<16> 그러나, 습식 공정에는 소위 이온 오염이라고 하는 중대한 결함이 있다. 집적 회로 구조물은 소량의 p-타입 및 n-타입 도핑 영역을 형성하기 위해 소수의 불순물 중(붕소, 비소, 인, 및 가륨은 안티몬)만을 사용한다. 그러나, 다른 많은 종류가 전기적으로 활성인 불순물이고, 매우 바람직하지 못한 오염물이다. 이러한 많은 오염물들은 10^{13} cm^{-3} 훨씬 이하의 농도에서 접합 누설의 증가와 같은 유해 작용을 가져올 수 있다.

<17> 또한, 별로 바람직하지 않은 오염물 중 일부는 응리(segregation)되어 실리콘 내로 들어가는 것이 있다. 즉, 실리콘이 수용액과 접촉하는 부분에서는 오염물의 평형 농도가 수용액중과 비교하여 실리콘 내에서 더 높게 된다. 또한, 별로 바람직하지 않은 오염물 중 일부는 매우 높은 확산 계수를 가지므로, 이러한 불순물이 실리콘 웨이퍼의 임의의 부분에 도입되면, 이들 오염물은 이러한 오염물에 의해 누설이 발생하는 접합부를 포함하여 전체적으로 확산되는 경향이 있다.

<18> 그러므로, 반도체 웨이퍼에 사용되는 모든 수용액에 대하여, 이들이 갖는 전체 금속 이온의 레벨이 극히 낮은 것이 바람직하다. 결합된 모든 금속의 농도는 300ppt(1조 분의 1) 이하인 것이 바람직하고, 임의의 1개 금속에 대해서는 10ppt이하인 것이 바람직하며, 그 이하이면 더욱 바람직하다. 또한, 음이온과 양이온 모두에 의한 오염이 제어되어야 한다(음이온 중에는 반대의 효과를 갖는 것이 있을 수 있는데, 예컨대 복합된 금속 이온에 의하여 실리콘 격자 내의 이동성 금속 원자 또는 이온을 감소시키는 것이 있을 수 있다).

<19> 프론트 엔드 설비에는 통상, 고순도의 물(탈이온수, 즉 "DI"로 표시함)을 제조하기 위해 온 사이트(on-site) 정제 시스템이 포함되어 있다. 그러나, 필요한 순도의 공정 화학 약품을 얻는 것은 더욱 어렵다.

<20> <완충 HF 및/또는 NH_4F 의 온 사이트 생성에 의해 반도체를 제조하는 혁신적인 시스템 및 방법>

<21> 본 발명은 반도체 제조 설비에 있어서 초순도 화학 약품을 온 사이트로(on-site) 제조하기 위한 장치 및 방법을 개시하고 있으며, 그 결과 상기 초순도 화학 약품들은 파이프에 의해 직접 사용 지점으로 운송될 수 있다. 여기에 개시된 장치는 프론트 엔드와 동일한 건물(또는 인접하는 건물) 내에 설치될 수 있는 매우 소형의 유닛이기 때문에, 운반이 회피된다.

<22> 초순도 수성 암모니아의 제조에 사용된 것과 유사한 방법 및 장치가 초고순도의 불화 수소산의 제조에 이용될 수 있음이 이번에 밝혀졌다.

<23> 무수 HF는 통상 형석(fluorspar) CaF_2 에 황산을 첨가하여 제조한다. 불행하게도, 많은 형석이 비소를 함유하고 있고, 이로 인하여 생성되는 HF에 오염이 유발한다. 따라서, 비소 오염은 HF 정제에 있어

서 최대의 문제이다. (중국으로부터의)한가지 공급원은 최소의 비소(As)를 함유하고 초고순도의 HF 로는 최적의 원료이다. 이 원료로부터 제조된 HF는 미국의 Allied Chemical사로부터 구입할 수 있다. 종래의 시스템에서, 다른 불순물은 HF 생성 및 운반 장치에 의해 초래된다. 이들 불순물은 상기 장치의 열화에 기인하며, 상기 장치들은 반도체 산업에서보다 훨씬 덜 엄격한 용도로 설계되었다. 양호한 반도체 성능을 실현하기 위해서는 이들 오염물이 제거되어야 한다.

<24> <HF 정제 및 기화>

<25> HF 처리 공정 흐름에는 배치 프로세스의 비소 제거 및 증발 공정, 다른 대부분의 불순물을 제거하는 분별 증류관, 상기 분별 증류관에 의해 제거되지 않은 오염 물질을 억제하는 이온 정제(Ionic Purifier)관, 및 HF 또는 NH₄F 공급기(HFS 또는 NH₄FS)가 포함한다.

<26> 산화체[KMnO₄ 또는 (NH₄)₂S₂O₈]와 KHF₂와 같은 양이온 공급원을 첨가하여 염 K₂AsF₇ 을 형성함으로써 비소를 +5의 상태로 전환시키고, 증류하는 동안 증발기 내에 보존시킨다. 이러한 반응은 느리고, 증류가 수행되기 전에 충분한 시간을 제공하여 완료시켜야 하기 때문에 배치 공정이 될 것이다. 이 공정에서는 공칭 온도에서 약 1시간의 접촉 시간이 필요하다. 연속 공정에서 반응을 완료시키기 위해서는 높은 온도 및 압력(안전성에 있어서 바람직하지 않음) 또는 매우 큰 용기와 파이프 가 필요하다. 이러한 공정에서, HF는 배치 공정 증발 용기로 도입되고, 적당한 반응 시간 동안 교반하면서 산화체에 의해 처리된다.

<27> 이어서, HF는 분별 증류관에서 환류(reflux)에 의해 증류시킴으로써 대부분의 금속성 불순물을 제거한다. 이 공정에서 현저한 감소를 나타내는 원소에는

1족 (I)	Na,
2족 (II)	Ca, Sr, Ba,
3족 내지 12족 (III A- II A)	Cr, W, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn,
13족 (III)	Ga,
14족 (IV)	Sn, Pb
15족 (V)	Sb

<29> 이 포함된다.

<30> 이러한 분별 증류관은 일련의 간단한 수많은 증류 작용을 한다. 이것은 역류하는 액체류와 함께 고표면적의 재료를 증류관에 충전시킴으로써 실현될 수 있고, 그 결과, 하강하는 액체와 상승하는 증기 사이에서 완전한 평형이 보장된다. 부분 응축기만이 상기 분별 증류관에 설치되어 환류(reflux)를 일으키고, 정제된 가스상태의 HF가 HF 이온 정제기(HF IP)에 도입된다. 이러한 공정에서의 HF는 비소 처리 약품의 캐리 오버(carry over)가 일어날 수 있다는 것, 또는 이러한 약품을 제거하는데에 담금질(quenching)이 필요하다는 것을 제외하면 표준적인 기준에서 볼 때 순수하다.

<31> HF IP는 HF 가스를 공급기 장치에 도입하기 전에 추가적인 순도 보증 수단으로서 이용된다. 이러한 원소들은 처리 용액에 존재하거나 IP 내에 도입되어 HF 흐름에 전달된 황산염을 흡수한다. 다음의 원소들에 대하여, HF 가스류의 오염에 있어서 현저한 감소가 일어났음이 IP 시험에 의하여 나타났다.

2족 (II)	Sr, Ba
6족 내지 12족 (VI A- II A)	Cr, W, Cu
13족 (III)	B
14족 (IV)	Pb, Sn
15족 (V)	Sb

<33> 이러한 원소들의 대다수는 비소(As) 오염의 억제를 행하는 데에 유용하다. 비소(As) 처리시 이들 원소의 과잉으로 인하여 발생하는 분별 증류관에서의 어떠한 캐리 오버도 이 공정에서 정류될 수 있다.

<34> 비소가 충분히 낮은 HF를 얻을 수 있다면, 배치(batch)의 비소 제거 공정을 생략할 수 있음에 주의한다. 1995년에 이와 같은 원료는 미국 Allied Chemical사에 의해 시판되고 있다.

- <35> <초순도의 완충 HF 및 NH₄F의 온 사이트 제조>
- <36> 상기와 같이, 불화 수소산(HF)은 반도체 제조 공정에서 대단히 중요한 화학 처리 약품이며, 이것은, 산성 용액이 에칭 부산물에 의해 장입될 때의 pH의 변동을 감소시키기 위해 흔히 완충된 형태로 사용된다(HF와 실리콘의 반응에 의해 플루오실리실릭산이 생성되고, 이러한 강한 산은 용액의 pH를 변동시켜 에칭 속도를 변화시킨다). 이러한 이유로, 산을 완충시키는 것은 익히 공지된 것이지만, 초고순도 화학 약품에 있어서 완충화를 요구하는 것은 또 다른 문제점을 야기한다. 왜냐하면, 완충제 역시 오염원이고, 장치를 열화시키지 않을 정도로 충분히 순수하여야 하기 때문이다.
- <37> 완충된 불화 수소산(완충된 HF)에 있어서, 산성 용액의 완충은 암모늄 성분에 의해 제공된다. 개시된 발명에 대한 실시예에 따르면, 암모니아를 기포화시켜 산성 용액 중에 제공함으로써 완충된 불화 수산을 제조할 수 있다.
- <38> 이러한 공정에는 완충된 HF와 불화암모늄이 모두 포함되고, 공정상의 유일한 차이는 NH₃와 HF의 몰비이다. NH₄F 용액은 1.00의 몰비를 갖는 반면에, 완충된 HF에서의 몰비에서는 HF가 과잉이다.
- <39> 소망하는 몰비를 얻기 위하여 농도 계측의 목표치를 설정하는 것을 제외하고는 동일한 장치를 양쪽 용액에 사용하고 있다.
- <40> 개시된 발명을 도면을 참조하여 설명한다. 도면은 본 발명의 중요한 실시예를 나타내는 것으로서, 본 명세서에 참조로써 포함된다.

도면의 간단한 설명

- <41> 도 1은 초순도 암모니아 생산 유닛의 실시예를 나타내는 공학적인 흐름도.
- <42> 도 2는 도 4의 발생기가 결합될 수 있는 반도체 제조 라인의 블록도.
- <43> 도 3A는 불화 수소산에 초순도 암모니아를 도입하여 완충된 HF를 생성하는 생성 유닛에 있어서의 공정 흐름에 대한 개략도.
- <44> 도 3B1 내지 도 3B3는 도 3A의 공정 흐름이 실시예에 대한 상세한 P&ID를 나타내는 도면.
- <45> 도 4는 개시된 발명의 실시예에 따른 온 사이트 HF 정제기를 나타내는 도면.

실시예

- <46> 본 출원의 발명에 관한 복수의 특징은 현시점에서의 바람직한 실시예를 참조하여(제한이 아닌 예시의 방식으로) 설명될 것이다.
- <47> <NH₃의 정제>
- <48> 본 발명에 따르면, 액체 암모니아 공급 저장소내의 증기 공간으로부터 암모니아 증기가 최초로 추출된다. 이러한 방식의 증기 추출은 일단의 증류의 역할을 수행하는 것이고, 임의의 고체 및 고비점의 불순물을 액체 상태로 남겨두게 된다. 공급 저장소로는 종래의 공기 탱크이거나 암모니아를 수용하기에 적당한 기타의 저장소일 수 있으며, 상기 암모니아는 무수물의 형태 또는 수용액의 형태가 가능하다. 저장소는 대기압으로 유지되거나, 필요한 경우 장치를 통과하는 암모니아의 흐름을 증가시키기 위하여 대기압 이상의 압력으로 유지될 수 있다. 저장소는 열 제어되는 것이 바람직하며, 그 결과 온도가 약 10°C 내지 약 50°C의 범위, 바람직하게는 약 15°C 내지 약 35°C의 범위, 더욱 바람직하게는 약 20°C 내지 약 25°C의 범위에 있다.
- <49> 증기상으로부터 암모니아를 추출함으로써 제거되는 불순물에는 주기율표의 I 족 및 II 족 금속뿐만 아니라, 암모니아와 접촉함으로써 형성되는 이들 금속의 아민화된 형태가 포함된다. 또한, 제거되는 물질로는 이러한 금속의 산화물과 탄산염뿐만 아니라, 수소화 베릴륨 및 수소화 마그네슘과 같은 수소화물과, III족 원소 및 그들의 산화물뿐만 아니라, 수소화물의 암모늄 부가물 및 이들 원소의 할로겐화물, 전이 금속 수소화물 및 중탄화수소와 펌프 오일과 같은 할로겐화 탄소가 있다.
- <50> 저장소로부터 추출된 암모니아를 여과 유닛에 통과시켜 증기에 동반된 어떠한 고형체도 제거한다. 정밀 여과 필터, 한외 여과 필터 및 막은 시판되고 있으며 사용 가능하다. 필터의 등급 및 종류는 필요에 따라서 선택된다. 현재의 양호 실시예에서는, 그로스 필터 다음에 0.1 마이크론 필터가 연속된 것을 이온 정제기의 앞에서 사용되고, 이온 정제기 이후에는 여과가 일어나지 않는다.
- <51> 여과된 증기는 세정기(scrubber)에 통과시키고, 여기서 상기 증기를 고-pH 정제수(바람직하게는 탈이온수)로 세정된다. 고-pH 용수는 암모니아 수용액인 것이 바람직하며, 상기 암모니아 수용액의 농도는 세정기를 통한 재순환에 의하여 포화될 때까지 상승한다. 상기 세정기는 역류 방식의 종래의 세정관으로서 용이하게 동작될 수 있다. 동작 온도는 그리 중요하지는 않으나, 상기 관은 약 10°C 내지 약 50°C의 온도 범위에서 동작되는 것이 바람직하고, 약 15°C 내지 약 35°C의 온도 범위에서 동작되는 것이 더욱 바람직하다. 마찬가지로, 동작 압력이 중요하지는 않지만, 약 대기압 정도의 압력 내지 대기압 보다 약 30psi 이상의 압력에서 동작되는 것이 바람직하다. 통상, 상기 관에는 액체와 가스간에 고도의 접촉을 제공하기 위한 통상의 관 충전물이 포함되거나, 바람직하게는 김서림(mist) 제거부가 포함된다.
- <52> 본 발명의 양호한 실시예에서, 상기 관은 약 3 피트(0.9m)의 총진 높이와 약 7 인치(18 cm)의 내경을 갖는 0.84 입방 피트(24 ℓ)의 총진 체적을 실현하고, 약 0.3 인치 물의 압력 강하(0.075 kPa) 및 10 % 미만의 범람원(flood)에서 동작하며, 20 %의 범람원에서 공칭 약 2.5 갤론/분(0.16 리터/초) 또는 갤론/분(0.32 리터/초)의 재순환률을 가지고, 총진물 아래에 가스 입구가 있으며, 상기 총진물의 위쪽이지만 김서림 제거부 아래쪽에는 액체 입구가 구비되어 있다. 여기서 설명하는 관에 대한 양호한 총진 재료로는 관 직경이 1/8 이하의 공칭 크기를 갖는 재료이다. 상기 관의 김서림 제거부는 유사하거나 보다 밀한 총

진물을 가지고 있고, 기타 구조에 있어서는 종래의 것과 같다. 이 단락에서의 설명 및 치수들은 예시적인 것으로만 이해되어야 하며, 장치의 각 파라미터는 변경될 수 있다.

- <53> 통상의 동작은 최초로 암모니아로 탈이온수를 포화시켜 출발 세정제로 사용되는 용액을 형성함으로써 시동된다. 상기 세정기가 작동하는 동안, 관의 집수조(ump)내의 소량의 액체를 주기적으로 배출함으로써 축적된 불순물을 제거한다.
- <54> 세정기에 의해 제거되는 불순물로는 실란(SiH₄) 및 아르신(AsH₃)과 같은 반응성 휘발물; 인, 비소, 안티몬의 할로겐화물 및 수산화물; 일반적인 전이 금속의 할로겐화물; 및 III족 및 IV족 금속의 할로겐화물 및 수산화물이 있다.
- <55> 지금까지 설명된 유닛은 배치 방식 또는 연속적 또는 반연속적인 방식으로 동작될 수 있으며, 연속적 또는 반연속 동작이 바람직하다. 암모니아 정제 시스템의 체적 처리율은 임계치가 아니며 대폭적으로 변경될 수 있다. 그러나, 본 발명이 사용되는 대부분의 동작에 있어서, 장치를 통과하는 암모니아의 유량은 약 200cc/h 내지 수천 l/h의 범위 내일 것이다.
- <56> 경우에 따라서는, 세정기에서 나온 암모니아는 그 암모니아가 정제되는 제조 공정의 특정 종류에 따라 사용하기 전에 더 정제될 수 있다. 예컨대, 암모니아가 화학 기상 증착법에 사용되는 경우, 탈수 유닛과 증류 유닛을 장치 내에 포함시키는 것이 바람직하다. 분별 증류관도 배치 방식, 또는 연속적 또는 반연속적인 방식으로 동작될 수 있다. 배치 동작에서, 통상의 동작 압력은 배치 크기가 100파운드(45.4kg)인 경우, 절대 평방 인치당 300파운드(2.068kPa)가 될 수 있다. 본 실시예에서의 증류관은 직경이 8 인치(20 cm)이고, 높이가 72인치(183 cm)이며, 30%의 범람원에서 동작하고, 증기 속도가 0.00221 피트/초(0.00067m/s)이며, 이론상 1.5인치(3.8 cm)의 판으로 48개 판의 높이이다. 이 실시예에서 보일러의 크기는 직경이 약 18 인치(57.7 cm)이고 길이가 27 인치(68.6 cm)이며, 환류율은 0.5이고, 재순환하는 냉각수는 60° F(15.6°C)로 유입되어 90° F(32.2°C)에서 유출된다. 다시 한번, 이것은 단지 예시일 뿐이다. 분별 증류관은 구조가 대폭 변화될 수 있으며, 동작 파라미터가 사용될 수 있다.
- <57> 그 용도에 따라, 증류 공정이 있는 경우이든 또는 없는 경우이든, 정제된 암모니아는 정제 가스 또는 수용액으로 사용될 수 있으며, 이 경우 정제된 암모니아는 정제된 물(바람직하게는 탈이온수)에 용해된다. 혼합 비율 및 혼합 수단은 종래와 같다.
- <58> 본 발명에 따른 암모니아 정제 유닛의 일 실시예를 나타내는 플로우 차트가 도 1에 도시되어 있다. 액체 암모니아는 저장소(11)에 저장되어 있다. 암모니아 증기(12)는 상기 저장소 내의 기체 공간에서 추출되어, 차단 밸브(13)를 통과한 후, 필터(14)를 거친다. 여과된 암모니아 증기(15)는 그의 흐름이 압력 조절기(16)에 의해 제어된 다음, 충전부(18) 및 감서럼 제거 패드(19)를 포함한 세정 증류관(17)에 보내어 진다. 암모니아 증기가 위쪽 방향으로 흐를 때, 포화된 암모니아수(20)는 아래쪽 방향으로 흐르며, 액체는 순환 펌프(21)에 의해 순환되고, 액체 레벨은 제어 센서(22)에 의해 제어된다. 세정기의 하단에 남게 되는 액체로부터 폐기물(23)은 주기적으로 배출된다. 탈이온수(24)는 펌프(25)에 의해 유지되는 고압하에서 세정기(17)에 공급된다. 세정된 암모니아(26)는 3개의 루트 중 하나에 보내진다. 이 3개의 루트는 다음과 같다.
- <59> 1) 암모니아가 추가로 정제되는 분별 증류관(27). 증류된 암모니아(28)는 사용 지점으로 보내어 진다.
- <60> 2) 암모니아를 탈이온수(30)와 결합하여, 사용 지점으로 보내어 지는 수용액(31)을 형성하는 용해 유닛(29). 복수의 사용 지점을 갖는 플랜트(plant) 조작의 경우, 수용액을 보낸 탱크 내에 모을 수 있고, 상기 탱크로부터 암모니아를 꺼내어 동일한 플랜트의 복수의 사용 지점의 목적지로 향하는 각각의 라인으로 보낸다.
- <61> 3) 가스 형태의 암모니아를 사용 지점으로 운반하는 운송 라인(32),
- <62> 분별 증류관(27)을 이용하지 않는 제2, 제3 루트는 임의의 금속성 불순물이 100 ppt(parts per trillion) 이하인 암모니아를 생산하는 데 적당하다. 그러나, 특수한 용도로는, 분별 증류관(27)을 포함하는 것이 양호하다. 실시예는 노(furnace) 또는 화학 기상 증착법(CVD)에서 암모니아를 사용하는 경우이다. 예컨대, 암모니아가 CVD에 사용된 경우, 분별 증류관은 산소 및 질소와 같은, CVD에 방해가 될 수 있는 비응축성 물질을 제거한다. 또한, 세정기(17)에 나온 암모니아는 물로 포화되어 있기 때문에, 증류관의 특성 및 효율에 따라 장치 내의 세정기(17)와 증류관(27) 사이에 탈수 유닛을 선택적으로 포함시킬 수 있다.
- <63> 상기 방법들에 있어서, 발생하는 흐름은 가스상의 암모니아이거나 수용액으로서, 2개 이상의 분기 흐름으로 분할되며, 각각은 상이한 사용 장소에 보내어 지고, 그 결과 정제 유닛으로부터 정제된 암모니아는 복수의 사용 장소에 동시에 공급될 수 있다.
- <64> <HF의 정제>
- <65> 도 4는 개시된 본 발명의 실시예에 따른 온사이트 HF 정제기를 도시한다.
- <66> HF 정제는 처음에 비소를 산화시켜 +5의 산화 상태로 만들고, 정류하여 As⁺⁵와 금속성 불순물을 제거함으로써 수행된다. 본 명세서에 참조로써 통합된 미국 특허 제4,929,435호를 참조하기 바란다. 문헌에 개시된 바와 같이, 이러한 목적을 위하여 여러 가지 산화제가 사용되고 있다. 예를 들면, 본 명세서에 참조용으로 인용된 다음의 특허 및 특허 출원을 참조하기 바란다. 미국 특허 제3,685,370호; 캐나다 특허 제81-177347s호; 유럽 특허 제351,107호; 일본 특허 제61-151,002호; 캐나다 특허 제74-101216호; 캐나다 특허 제78-23343호; 미국 특허 제5,047,226호; 소련 특허 제379,533호; 캐나다 특허 제81-177348t호; 미국 특허 제4,954,330호; 미국 특허 제4,955,430호; 유럽 특허 제276,542호; 미국 특허 제4,083,441호; 및 캐나다 특허 제98-P200672f호.
- <67> 다른 간행물에 의하면 불소(F₂)가 작용하는 것으로 나타나고 있으며, 현재 바람직한 태양인 것은

로 여겨지고 있다. F2는 고가의 배관 작업 및 안전 장치를 필요로 하지만, 실시 가능한 것으로 개시되고 있다.

- <68> 제2 양호한 실시예에서는 초고순도로 용이하게 입수할 수 있는 과황산 암모늄((NH₄)₂S₂O₈)을 사용한다.
- <69> 통상, 금속 원자가 주입되지 않은 산화제가 바람직하고, 그 밖에 H₂O₂와 O₃가 있다.
- <70> 그 다음으로 바람직한 산화제로는 카로(Caro) 산(과황산, H₂SO₅ : 용액 중에 H₂O₂를 생성시킴)이 있다. 또 다른 것으로는 ClO₂가 있지만, 이것은 폭발성이라는 심각한 단점을 갖고 있다. 그 밖에는 HNO₃ 및 Cl₂가 있지만, 이들은 모두 분리되어야 하는 음이온을 주입한다. (비금속성 음이온의 감소는 금속 양이온의 감소만큼 중요하지는 않지만, 1ppb 또는 그 이하의 음이온 레벨을 획득하는 것이 바람직하다. 따라서, 초기에 음이온을 도입하면 이온 정제 공정에서의 부하가 증가한다.)
- <71> 본 발명자와 공동 연구한 Allied Signal사는 Geismar La에 소재한 공장에서 초기 As 산화 공정을 이용하여 초순도 HF의 성공적인 제조를 증명하였다. 이 공정의 모든 단계를 본 발명자가 알지는 못했지만, 이에 관한 Allied사의 성공으로 인하여 개시된 발명의 실시 가능성이 더욱 확인되었다.
- <72> KMnO₄는 대표적인 산화제이며, 개시된 이온 정제 및 HF 스트립핑 공정을 초정제 다음에 연속시킬 경우, 초정제에 사용될 가능성이 있는 것으로 예상된다. 그러나, 이 시약에 의해 양이온의 실질적인 부담이 정제기에 부과되기 때문에 무금속의 산화제가 바람직하다.
- <73> 다른 실시예에서, 본질적으로 비소를 포함하지 않는 고순도의 49% HF가 사용될 수 있다. 이러한 저비소 물질은 1995년 3/4분기에 Allide사로부터 입수 가능한 것으로 예측되며, 비소 산화 시약을 포함하지 않는 온 사이트(on-site) 이온 정제 공정과 결합되어 사용됨으로써 초순도의 HF를 온 사이트로 생산할 수 있다.
- <74> HF 처리 공정에는 배치 공정의 비소 제거 및 증발 공정, 대부분의 다른 불순물을 제거하는 정류관, 상기 정류관에 의해 제거되지 않은 오염물을 억제하기 위한 이온 정제기(ionic Purifier column) 및 HF 공급기(HFS)를 포함한다.
- <75> 산화제(KMnO₄ 또는 (NH₄)₂S₂O₈) 및 K₂AsF₇ 와 같은 양이온원을 첨가하여 염 K₂AsF₇를 형성하므로써 비소를 +5의 상태로 전환시키고 증류하는 동안 증발기 내에 유지시킨다. 이러한 반응이 느리고, 증류가 행해지기 전에 충분한 시간을 허용하여 완료시켜야 하기 때문에 배치 공정이 될 것이다. 이 공정은 공칭 온도에서 약 1시간의 접촉 시간을 필요로 한다. 연속 공정에서 완료 반응을 얻기 위해서는 고온 및 고압(안전성에 대해서는 바람직하지 않음) 또는 매우 큰 용기 및 파이프 연결을 필요로 한다. 이러한 공정에서, HF는 배치 공정의 증발 용기로 도입되어 적당한 반응 시간 동안 교반하면서 산화제로 처리된다.
- <76> 이어서, HF는 정류관 내에서 환류(reflux)에 의해 증류되고, 그 결과 대부분의 금속성 불순물이 제거된다. 이 공정에서 현저하게 감소하는 원소는 아래와 같다.

1족 (I)	Na
2족 (II)	Ca, Sr, Ba
3족 내지 12족 (IIIA- IIA)	Cr, W, Mo, Mn, Fe, Cu, Zn
13족 (III)	Ga
14족 (IV)	Sn, Pb
15족 (VII)	Sb

- <78> 이러한 분별 증류관은 일련의 간단한 수많은 증류 작용을 한다. 이것은 역류하는 액체류와 함께 고표면적의 재료를 증류관에 충전시킴으로써 실현될 수 있고, 그 결과, 하강하는 액체와 상승하는 증기 사이에서 완전한 평형이 보장된다. 부분 응축기만이 상기 분별 증류관에 설치되어 환류(reflux)를 일으키고, 정제된 가스상태의 HF가 HF 이온 정제기(HF IP)에 도입한다. 이러한 공정에서의 HF는 비소 처리 약품의 캐리 오버(carry over)가 일어날 수 있다는 것, 또는 이러한 약품을 제거하는데에 담금질(quenching)이 필요하다는 것을 제외하면 표준적인 기준에서 볼 때 순수하다.
- <79> HF IP는 HF 가스를 공급기 장치에 도입하기 전에 추가적인 순도 보증 수단으로서 이용된다. 이러한 원소들은 처리 용액에 존재하거나 IP 내에 도입되어 HF 흐름에 전달된 황산염을 흡수한다. 다음의 원소들에 대하여, HF 가스류의 오염에 있어서 현저한 감소가 일어났음이 IP 시험에 의하여 나타났다.

2족 (II)	Sr, Ba
6족 내지 12족 (VIA-ⅡA)	Cr, W, Cu
13족 (Ⅲ)	B
14족 (Ⅳ)	Pb, Sn
15족 (Ⅴ)	Sb

- <82> 이러한 원소들의 대다수는 비소(As) 오염의 억제를 행하는 데에 유용하다. 비소(As) 처리시 이들 원소의 과잉으로 인하여 발생하는 분별 증류관에서의 어떠한 캐리 오버도 이 공정에서 정류될 수 있다.
- <83> 농도 제어 루프는 필요하다면 다양하게 수정(음속 대신에 전도성 등을 이용하는 등)될 수 있다.
- <84> 개시된 발명의 다른 실시예에서, 비소가 환원된 고순도의 불화 수소산을 벌크 개시 물질로서 온 사이트 정제기에 사용할 수 있다. 이 실시예에서 산화 공정은 필요하지 않다.
- <85> <완충된 HF의 생성>
- <86> 도 3A는 초순도 암모니아가 불화 수소산에 도입되어 완충된 HF를 생성하는 발생 유닛에서의 공정 흐름의 개요를 도시하고, 도 3B1 내지 도 3B3는 도 3A의 공정 흐름을 구현한 실시예의 P&ID 도면을 상세하게 도시한 것이다.
- <87> 본 발명의 양호 실시예에서, 암모니아 정제기의 액체 부피는 10ℓ 이고 최대 가스 유량은 약 10 표준 ℓ/min이다. 세정 액체는 적어도 24 시간에 한번 충분히 반전되도록 연속적으로 또는 증가시켜가면서 충분히 정제시킨다.
- <88> (양쪽 생성 공정에서의) 생성물의 농도는 농도 측정용 음속 측정 장비(Mesa Labs사의 제품)를 사용하여 측정되었지만, 선택적으로 전도율, 밀도, 굴절률 또는 IR 분광 분석법을 사용하여 측정될 수도 있다.
- <89> 개시된 발명의 다른 실시예에서, 온 사이트 정제기는 벌크 개시 물질로서 비소가 환원된 고순도 불화 수소산을 사용할 수 있다. 이 실시예에서 산화 공정은 필요하지 않다.
- <90> 상기 공정을 설정하기 위해서는, 물에 용해되는 HF 및 NH₃의 총 농도를 결정해야 한다. 예컨대, 1kg 중 40 중량%의 암모니아, 불화물 용액에는 400g의 NH₄F과 600g의 초순도 물이 포함된다. 순수한 NH₄F에 대한 HF와 NH₃의 물비는 1:1 이기 때문에, 400g의 NH₄F는 216g의 무수 HF와 184g의 무수 NH₃가 포함한다(NH₄F의 분자량 = 237, HF의 분자량 = 20, NH₃의 분자량 = 17).
- <91> HF 생성 사이클이 완료되면, 216g의 HF가 600g의 물에 용해되거나 또는 26.5 중량% 이다. 이들 농도에 HF를 부가하도록 온 보드 기기가 설정된다. 또한, 49%의 HF가 이 농도에 희석될 수 있다.
- <92> 26.5%의 HF 용액을 형성한 후, 189g의 NH₃를 첨가하여 40%의 NH₄F 용액을 형성한다.
- <93> 농도 계측을 조정함으로써 다른 용도를 위한 농도 계측에 의해 다른 농도 및 물비를 설정할 수 있다.
- <94> <웨이퍼 세정>
- <95> 종래의 반도체 제조 라인에서의 몇 개의 세정 스테이션이 도 2에 도시되었다. 세정 라인에서의 제1 유닛은 레지스트 제거 스테이션(41)으로서, 여기에서는 과산화수소(42)와 황산(43)을 결합시켜 반도체 표면에 제공함으로써 레지스트를 제거한다. 여기에 행굼 스테이션(44)이 연속되고, 여기에서는 탈이온수를 가하여 제거 용액을 행굼어 낸다. 행굼 스테이션(44)의 하향 스트림에는 세정 스테이션(45)이 있고, 여기에서는 암모니아 수용액과 과산화수소를 가한다. 이 용액은 2가지 방식 중 하나로부터 공급된다. 첫째, 암모니아 수용액(31)을 과산화수소(46)와 혼합시키고, 생성된 혼합물(47)을 세정 스테이션(45)으로 공급한다. 둘째, 순수한 가스상의 암모니아(32)를 과산화수소 수용액(48) 중에서 기포화시켜 비슷한 혼합물(49)을 생성하고, 마찬가지로 세정 스테이션(45)에 공급된다. 일단 암모니아/과산화수소 혼합물에 의해 세정된 반도체는 제2의 행굼 스테이션(50)으로 보내어지는데, 여기에서는 탈이온수를 가하여 세정 용액을 제거한다. 다음 스테이션은 또 하나의 세정 스테이션(54)으로서, 여기에서는 염산(55)과 과산화수소(56)의 수용액을 혼합시켜 반도체 표면에 가함으로써 다시 세정한다. 이 스테이션에 최후의 행굼 스테이션(57)이 연속되며, 여기에서는 탈이온수를 가하여 HCl 및 H₂O₂를 제거한다. 광택 방지(deglaze) 스테이션(59)에서는 희석된 완충 HF를 웨이퍼에 가한다(자연 산화막 또는 다른 산화막을 제거하기 위한 것임). 희석된 완충 불화 수소산은 발생기(70)로부터 밀폐된 파이프를 통해 직접 공급된다. 상술한 바와 같이, 저장소(72)에는 무수 HF가 저장되어 있고, 이곳으로부터 가스상의 HF 스트림이 이온 정제기(71)를 통해 발생기(70)로 공급된다. 바람직하게는, 가스상의 암모니아를 발생기(70) 내에서 기포화시켜 완충 용액을 생성하고, 소망하는 희석을 실현하기 위해서 초순도의 탈이온수를 가한다. 이어서, 초순도의 탈이온수에 의해 행굼어지고[스테이션(60)], 스테이션(58)에서 건조된다. 웨이퍼 또는 웨이퍼 배치(61)는 웨이퍼 지지부(52)상에 지지되어 하나의 워크스테이션에서 다음 워크스테이션으로 로봇(63) 또는 다른 종래의 순차적 처리 수단에 의해 운반된다. 운반 수단으로는 완전 자동, 부분 자동 또는 완전 비자동 운반 수단이 모두

가능하다.

- <96> 도 2에 도시된 장치는 반도체 제조용 세정 라인의 일예에 지나지 않는다. 통상, 고정도 제조를 위한 세정 라인은 도시된 유닛의 하나 또는 그 이상의 유닛을 제거 또는 추가하거나 도시되지 않은 유닛을 대체함으로써, 도 2에 도시된 바로부터 대폭 변경될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 고순도 암모니아를 온 사이트로 제조한다는 개념은 이러한 모든 시스템에 적용될 수 있다.
- <97> 도 2에 도시된 세정 스테이션(45)과 같은 워크스테이션에 있어서, 반도체 세정제로서 암모니아와 과산화수소를 사용하는 것은 당업계에 널리 공지되어 있다. 비율은 변화되지만, 공칭의 장치에는 탈이온수, 29 중량%의 수산화 암모늄과 30 중량%의 과산화수소가 6:1:1의 체적비로 혼합되어 있다. 이 세정제를 사용하여 유기 잔유물 제거하고, 약 1MHz의 주파수에서의 초음파 교반을 함께 실행하여 서브미크론 크기까지의 범위에 있는 입자를 제거한다.
- <98> 한 종류의 실시예에 있어서, 정제(또는 정제 및 발생) 장치를 제조 라인에서 초순도 시약의 사용 지점 근방에 배치함으로써, 정제 유닛과 제조 라인간의 이동거리를 짧게 만든다. 또한, 복수의 사용 지점을 갖는 플랜트의 경우, 정제(정제 및 발생) 유닛으로부터의 초순도 화학 약품은 사용 지점에 도달하기 전에 중간 보존 탱크를 통과한다. 그리고, 각각의 사용 지점에 개별 출구 라인에 의해 상기 보존 탱크로부터 공급할 수 있다. 따라서, 어느 경우이든 포장하거나 운반하는 일 없이, 또는 인라인형의 작은 저장소를 제외하면 저장하는 일 없이, 즉 제조 설비의 외부의 장소에서 사용하기 위하여 약품을 제조하고 조제할 때에 통상 발생하는 잠재적인 오염원과 접촉하는 일 없이, 초순도의 약품을 반도체 기판에 직접 가할 수 있다. 이러한 종류의 실시예에서, 초순도 화학 약품이 정제 장치에서 나오는 지점과 제조 라인에서 상기 초순도 화학 약품이 사용되는 지점과의 거리는 일반적으로 수미터 이하이다. 정제 장치가 2개 이상의 사용 스테이션에 배관되는 플랜트 규모의 중앙 시스템인 경우, 이 거리는 더욱 길어지고, 2천 피트 또는 그 이상이 될 수 있다. 이동은 오염을 일으키지 않는 재료로 이루어진 초순도의 이동 라인을 통하여 행해질 수 있다. 대부분의 용도에 있어서, 스테인레스 강 또는 고밀도의 폴리 에틸렌 또는 불소화 중합체와 같은 중합체가 양호하게 이용될 수 있다.
- <99> 정제 유닛이 제조 라인에 근접하고 있기 때문에, 유닛에 사용되는 물은 반도체 제조 표준에 따라 정제될 수 있다. 이들 표준은 반도체 산업에 있어서 일반적으로 이용되는 것으로서, 당해 기술 분야에 정통하거나 이 산업에서의 실무 및 표준에 숙련된 사람들 사이에 잘 알려져 있다. 이러한 표준에 따라 물을 정제하는 방법에는 이온 교환 및 역삼투 방식을 포함된다. 이온 교환 방법에는 통상적으로 다음 유닛의 대부분 또는 전부가 포함된다; 유기체를 죽이기 위한 염소 처리와 같은 화학 처리기; 입자 제거를 위한 모래 여과기; 염소 및 유기 물질의 흔적을 제거하기 위한 활성탄 여과기; 규조토 여과기; 강하게 이온화된 산을 제거하기 위한 음이온 교환기; 추가의 이온을 제거하기 위한 것으로서, 양이온 및 음이온 교환수지 전부를 포함한 혼상식 연마기; 염소화 또는 자외선광을 포함한 살균기; 0.45 미크론 이하의 필터를 통한 여과기. 역삼투 방식에는 이온 교환 공정에서의 하나 또는 그 이상의 유닛 대신에, 다수의 용해 또는 부유 물질은 통과되지 않는 선택적 투과막을 통해 가압 하에서 물을 통과시키는 것이 포함된다. 이러한 공정으로부터 생성된 물의 순도에 대한 통상의 표준은 25°C에서 적어도 약 15 M Ω -cm(통상적으로는 25°C에서 18 M Ω -cm)의 저항율과, 약 25ppb 이하의 전해질과, 약 150/cm³ 이하의 미립자 함유량과 0.2 미크론 이하의 입자 크기와, 약 10/cm³ 이하의 미생물 함유량, 및 100ppb 이하의 전체 유기성 탄소이다.
- <100> 본 발명의 방법 및 장치에 있어서, 기지의 기기 및 계측을 사용하여 정밀하게 감시 및 계측함으로써 생성물의 농도 및 이로 인한 유량에 대한 고도의 제어를 행할 수 있다. 이러한 제어를 수행하는 편리한 수단으로는 음속 감지를 들 수 있다. 다른 방법들은 이미 당업자에게 알려져 있을 것이다. 필요하다면, 농도 제어 푸르(음속 대신에 전도율 등을 이용함)를 다양하게 변형시켜 구현할 수 있다.
- <101> <변형 및 응용예>
- <102> 당해 분야의 정통한 자에 의하여 인식된 바와 같이, 상당히 넓은 범위의 용도에 대하여 본 출원에서 설명된 발명의 개념을 개량하고 변형시킬 수 있으며, 결국 특허되는 주체의 범위는 주어진 어떠한 구체예의 교시에 의해서도 한정되지 않는다.
- <103> 예를 들면, 개시된 발명의 기술은 집적 회로의 제조에 엄밀하게 제한되지 않으며, 광전자 소자 및 전력 장치와 같은 개별 반도체 소자 제조에도 적용될 수 있다.
- <104> 다른 실시예에 있어서, 개시된 발명이 기술은 박막 자기 헤드 및 능동 매트릭스 액정 디스플레이와 같은 집적 회로 제조 방법이 적용되는 다른 제조 기술에도 적용될 수 있지만, 집적 회로 제조에 주로 응용되고, 개시된 기술을 다른 분야에 적용하는 것은 부차적인 것이다.
- <105> 다른 실시예에 있어서, 액체 증기 접촉을 실행하기 위해 세정기를 굳이 사용해야 할 필요는 없다. 즉, 가스/액체 접촉의 효율이 낮기 때문에 그다지 바람직하지 못하지만, 세정기 대신에 발포기(bubbler)가 사용될 수도 있다.
- <106> 선택적으로 다른 여과 또는 여과 공정을 개시된 정제 장치와 결합시킬 수 있다.
- <107> 본 발명의 양호 실시예에서 실행되진 않았지만, 필요하다면 정제된 물에 첨가제를 투입할 수도 있다는 것에 주의하기 바란다.
- <108> 상술한 바와 같이, 주요한 실시예는 온 사이트 정제 장치이다. 선택적으로, 대체 실시예에서, 개시된 정제 장치가 초고순도의 약품을 운송용으로 생성하기 위한 제조 유닛의 일부로서 동작하도록 적합화될 수 있다. 그러나, 이러한 대체 실시예는 상술한 온 사이트 정제의 이점을 제공하지 않는다. 이러한 용도에 있어서는 상술한 바와 같이, 초고순도의 약품을 운반하는 데에 본질적인 위험이 발생하지만, 개시된 발명은 포장된 약품을 (동반되는 운반과 함께) 희망하는 고객에 대해서 적어도 다른 기술에 의해 얻을 수 있는 순도보다 높은 초기 순도를 실현하는 방법을 제공한다. 다시 말해서, 이러한 용도에 있어서, 이온 정제 후에 건조 공정을 사용할 수 있다.
- <109> 상술한 바와 같이, 주요 실시예는 반도체 제조에 있어 가장 중요한 초순도 수성 화학 약품을 제

공하는 것에 관한 것이다. 그러나, 개시된 장치 및 방법의 실시예들은 정제된 가스 스트림을 공급하기 위해 사용될 수 있다(여러 경우, 정제기의 하류에 건조기를 사용하지만, 이 경우에 유용하다).

<110>

반도체 프론트 엔드로 초순도 화학 약품을 전달하는 파이프 연결에 인라인형 저장소 또는 압력 저장소가 포함될 수 있음에 유의한다. 그러므로, 청구범위에서 "직접" 파이프 연결한다는 표현은 이러한 저장소의 사용을 배제하는 것이 아니고, 제어되지 않은 분위기에 노출되는 것을 배제한다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

반도체 장치의 제조 설비에 있어서, 반도체 제조 작업에 초고순도의 완충 불화 암모늄 또는 불화 수소산을 제공하는 온 사이트(on-site) 서브시스템에 있어서,

HF 원을 수용하여 HF 증기의 흐름을 제공하도록 연결되는 제1 증발원과;

암모니아 액체원을 수용하여 암모니아 증기의 흐름을 제공하도록 연결되는 제2 증발원을 포함하고;

상기 HF 증기의 흐름은 상기 HF 증기의 흐름과 접촉하여 고농도 HF를 함유한 재순환하는 고순도 물을 제공하는 제1 이온 정제 유닛을 통과하도록 연결되고, 상기 제1 이온 정제 유닛은 정제된 HF 가스를 통과시키고;

상기 암모니아 증기의 흐름은 상기 암모니아 증기의 흐름과 접촉하여 고농도 수산화 암모늄을 함유한 재순환하는 고순도 물을 제공하는 제2 이온 정제 유닛을 통과하도록 연결되고, 상기 제2 이온 정제 유닛은 정제된 암모니아 가스를 통과시키고;

상기 제1 이온 정제 유닛으로부터 상기 HF 가스를 수용하고, 상기 HF 가스를 고순도의 산성 탈이온수와 결합시켜 초순도의 불화 수소산을 생성하도록 연결되며, 또한 가벼운 불순물로 오염된 순수하지 않은 HF 가스의 상단 스트림을 통과시키는 제1 발생 유닛을 포함하는데;

상기 초순도 불화 수소산과 상기 암모니아 증기의 흐름은 상기 암모니아 증기를 상기 초순도의 불화 수소산에 혼합시켜 제어된 농도의 초순도 완충 불화 수소산을 생성하기 위한 제2 발생기를 통과하도록 연결되고;

상기 수용액을 반도체 장치 제조 설비 내의 사용 지점에 보내는 파이프 연결을 포함하는 것을 특징으로 하는 온 사이트 서브시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 HF 원은 무수 HF로 이루어지는 것을 특징으로 하는 온 사이트 서브시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 재순환하는 고순도의 물은 어떠한 첨가물도 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 온 사이트 서브시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 HF 원은 본질적으로 비소를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 온 사이트 서브시스템.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 HF 원은 비소를 함유하지 않은 초순도의 수성 HF를 사용하는 것을 특징으로 하는 온 사이트 서브시스템.

요약

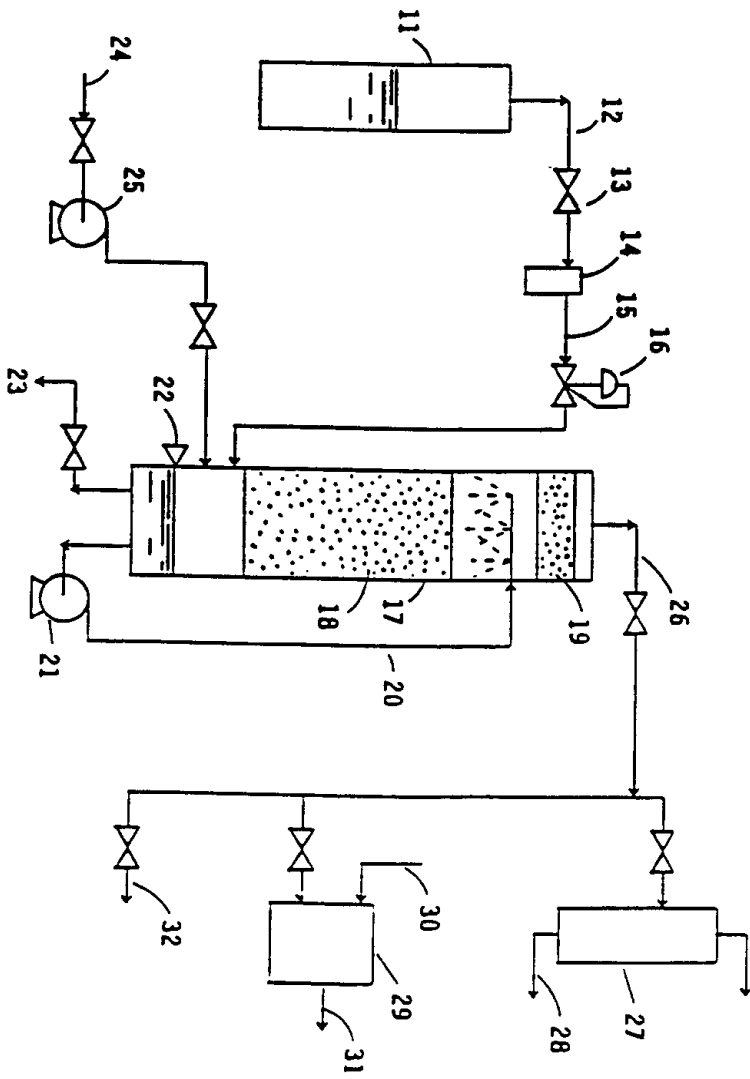
본 발명은 반도체 제조 설비에서 초순도의 완충 불화 수소산의 온 사이트 제조 공정에 관한 것이다. 무수 암모니아는 세정기(17)에 의해 높은 pH 액체로 정제되어, 유사한 공정에 의해 정제된 고순도 수성 HF와 결합된다. 상기 생성은 pH와 그 완충이 정확하게 제어되는 산을 생성하기 위해 밀도 측정으로써 모니터링된다.

대표도

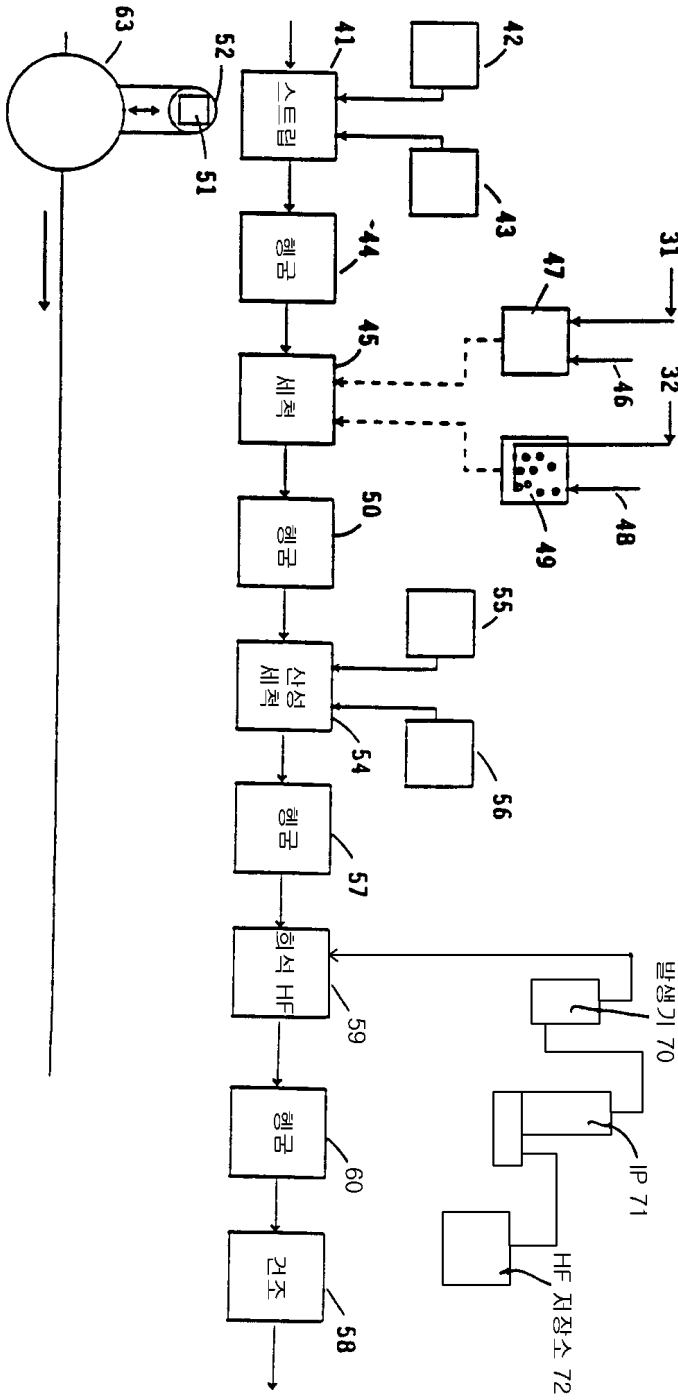
도1

도면

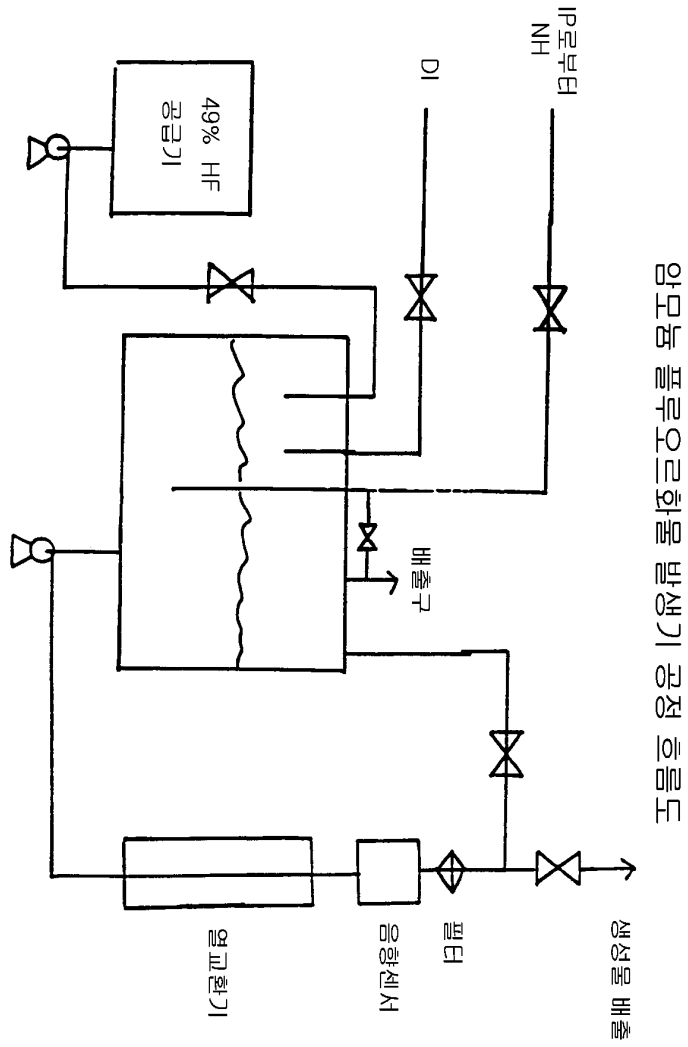
도면1



도면2

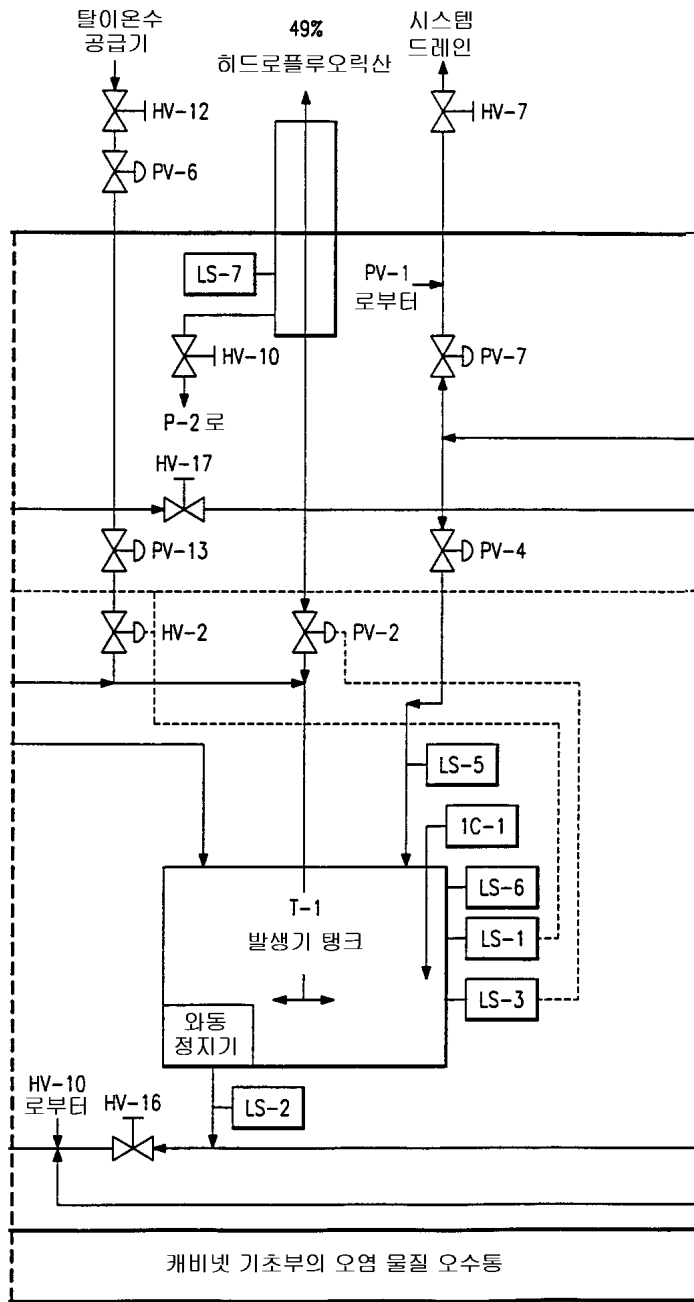


도면3A

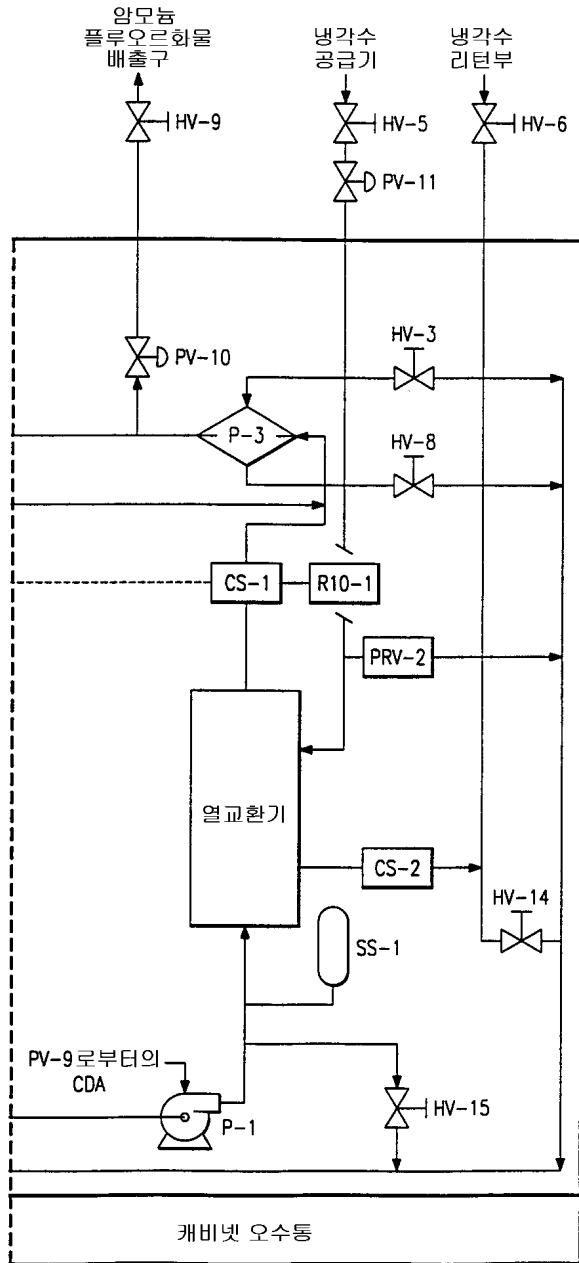


암모늄 플루오르화물 발생기 공정 흐름도

도면 382



도면383



도면4

