

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-518468

(P2006-518468A)

(43) 公表日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
GO 1 N 1/10 (2006.01)	GO 1 N 1/10	C 2 GO 4 1
GO 1 N 1/22 (2006.01)	GO 1 N 1/22	L 2 GO 5 2
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62	A
	GO 1 N 27/62	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

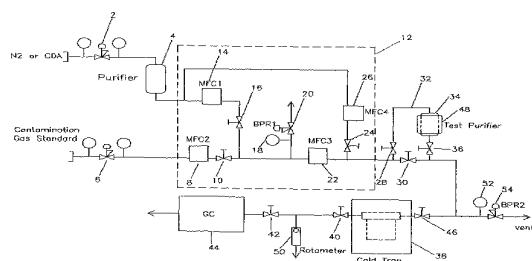
(21) 出願番号	特願2006-503693 (P2006-503693)	(71) 出願人	506022865 インテグリス・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ミネソタ州55318, チ ヤスカ ライマン ブルバード3500
(86) (22) 出願日	平成16年2月20日 (2004.2.20)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(85) 翻訳文提出日	平成17年10月13日 (2005.10.13)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/004845	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(87) 國際公開番号	W02004/077015	(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真
(87) 國際公開日	平成16年9月10日 (2004.9.10)	(74) 代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(31) 優先権主張番号	60/449,284		
(32) 優先日	平成15年2月21日 (2003.2.21)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プロセス流体流中の汚染物質の分析方法

(57) 【要約】

本発明は、流体精製デバイスを用いる製造プロセスにおける汚染物質濃度の監視に関する。本発明は、全プロセスにわたりプロセス流体流中に含まれる汚染物質を吸着させるために精製材料を用いるプロセス流体流中の汚染物質濃度を分析するための高感度方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 全プロセス流体流を精製材料中に通して前記精製材料に汚染物質を吸着させること、前記精製材料を前記プロセス流体流から単離すること、
- b) 前記精製材料を前記プロセス流体流から単離すること、
- c) 前記精製材料から前記汚染物質を脱着させること、
- d) 前記精製材料から脱着させた汚染物質を同定し、プロセス流体流の全容積中の汚染物質濃度と相関している前記汚染物質の濃度を測定することを含むプロセス流体流中の汚染物質濃度の分析方法。

【請求項 2】

10

精製材料が汚染物質を破壊的に除去する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

精製材料が汚染物質を破壊的に除去するが、オリジナル汚染物質種は脱着により識別され得る請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

プロセス流体流から除去される汚染物質が有機化合物、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、水素化物、水素、ハロゲン化物、ハロゲン、金属、酸素、水、耐火性化合物及びその組合せからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

20

有機化合物が C_{1-20} 炭化水素からなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

窒素含有化合物が NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NH_3 、有機アミンまたは NX_3 （ここで、X はハロゲン原子である）からなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

硫黄含有化合物が SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、有機チオールまたはチオエーテルからなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

水素化物が BH_3 、 AlH_3 、 SiH_4 、 GeH_4 、 NH_3 、 PH_3 または AsH_3 からなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

30

ハロゲン化物が HF 、 HCl 、 HBr 、フルオロカーボン、クロロカーボン、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 NF_3 、 SF_6 または有機ハライドからなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

金属が Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Ti 、 Zr 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn または Hg からなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】

耐火性化合物がシリカサン、ホウ素またはリン化合物からなる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 12】

汚染物質の脱着が熱脱着、代替ガスの使用またはその組合せからなる請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

等温脱着を用いる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

熱脱着温度を直線的に上昇させる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

熱脱着温度を複数の等温点まで徐々に上昇させる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

代替ガスが汚染物質化合物及び / または精製材料に対して化学的に不活性である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

50

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に酸化性である請求項12に記載の方法。

【請求項18】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に還元性である請求項12に記載の方法。

【請求項19】

代替ガスが水素である請求項12に記載の方法。

【請求項20】

まず特定の汚染物質を熱脱着により精製材料から除去し、次いで他の汚染物質を代替ガスの化学的または物理的作用により精製材料から除去する請求項12に記載の方法。

10

【請求項21】

汚染物質の検出がGC/FID、GC/MSまたはGC/APIMSからなる請求項1に記載の方法。

【請求項22】

オリジナル汚染物質の濃度がオンライン分析デバイスの検出限界以下であるプロセスガスまたは液体を非破壊的精製材料と接触させて前記汚染物質を前記精製材料から非破壊的に除去した後、流出ガス流を分析することにより前記汚染物質を測定する前記ガスまたは液体中の歴史的汚染物質濃度の測定方法。

【請求項23】

オリジナル汚染物質の濃度が約10ppb、好ましくは約5ppb、より好ましくは約1ppbである請求項22に記載の方法。

20

【請求項24】

オリジナル汚染物質の濃度が約1ppb未満、好ましくは約0.1ppb未満、より好ましくは約0.01ppb未満である請求項22に記載の方法。

【請求項25】

汚染物質を熱脱着により精製材料から除去する請求項22に記載の方法。

【請求項26】

熱脱着が等温脱着である請求項25に記載の方法。

【請求項27】

熱脱着温度を直線的に上昇させる請求項25に記載の方法。

30

【請求項28】

熱脱着温度を複数の等温点まで徐々に上昇させる請求項25に記載の方法。

【請求項29】

除去ステップが更に代替ガスの化学的または物理的作用の使用を含む請求項22に記載の方法。

【請求項30】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に不活性である請求項29に記載の方法。

【請求項31】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に酸化性である請求項29に記載の方法。

40

【請求項32】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に還元性である請求項29に記載の方法。

【請求項33】

代替ガスが水素である請求項32に記載の方法。

【請求項34】

まず特定の汚染物質を熱脱着により精製材料から除去し、次いで他の汚染物質を代替ガスの化学的または物理的作用により精製材料から除去する請求項22に記載の方法。

【請求項35】

50

分析が G C / F I D 、 G C / M S または G C / A P I M S からなる請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

各種の化学、医学及び製薬、並びに製造プロセス、特にリソグラフィー、エピタキシー及び薄膜プロセッシングのようなマイクロ電子工学において使用するために高純度のガス及び液体に対する要望が絶えず増えつつある。今日の高純度ガス及び液体使用者が直面している難題の 1 つはプロセスガス中の汚染物質の測定である。1兆分の部 (p p t) 濃度のような少量で存在する汚染物質がプロセスに対して悪影響を及ぼす恐れがあり、特に長期間慢性的に暴露したときに悪影響を及ぼす恐れがある。汚染物質は衝動的または偶発的事象で生じ得、応答時間またはランダム性を監視する機器による測定及び封じ込めを妨げている。オンラインで精製することにより、衝動的事象は緩和され得、低レベル～検出不能レベルの汚染物質は精製器において濃縮される。

【0002】

汚染レベルが p p t 及びそれ以下では、連続プロセス監視は現在の分析方法及び技術では実現不可能である。直接注入方法は不正確または不正確であったり、法外なコストがかかることがある。連続的に汚染物質を監視し得る直接注入方法の例は米国特許第 6,547,861 号明細書に記載されており、ここには 25 p p t に達し得る A P I M S 検出方法が記載されている。米国特許第 6,550,308 号明細書、同第 6,397,660 号明細書、同第 6,418,781 号明細書及び同第 5,304,796 号明細書を参照されたい。しかしながら、このシステムは大きくて高価であり、専門の分析化学者または技術者が操作しなければならない。より長期間にわたり汚染物質を監視するためにしばしば濃縮方法が用いられている。この方法は、熱脱着管 (T D T) のような濃縮デバイスをプロセス流体と接触させて配置することを含む。ある時間経過後、 T D T をプロセスから外し、検査のために分析ラボに送る。 T D T 方法はプロセスにおける慢性汚染を低コストで分析するが、多くの欠点もある。 T D T は通常ある種の汚染物質（通常、炭化水素）に対して特異的であり、しばしば汚染物質の収容能力が小さいためにサンプリング時間を短縮させ、頻繁に取り替えなければならない。 T D T は通常精製器の効率及び収容能力の要件を満たしていない。 T D T は超高純度 (U H P) 流体デリバリーシステムと適合しないことが多い。 T D T は流体デリバリーシステムの必要な素子でなく、よって流体デリバリーシステムのコスト及び複雑さを高める。 T D T をプロセス流体デリバリー・ラインと平行に設置すると、 T D T はプロセス流体からガスをブリードさせ、よってガスの使用が増え、十分なガス抜きが必要である。 T D T は設置及びプロセス流体ラインからの除去中に簡単に相互汚染される。多くの T D T のトラッピング効率は余り高くなく、検出限界は 100 p p t という低さである。

【0003】

工業的プロセス中の考えられる汚染源は多くある。原料ガス及び液体が多く汚染物質を含んでいることがある。システムの漏れは環境汚染をもたらす恐れがある。ツール材料、主にプラスチック、セラミック及びステンレス鋼の排ガス及び透過性はシステム汚染源であり得る。汚染物質は、例えばホトリソグラフィーの場合 U V 光誘発反応またはデリバリー路における反応の副生成物から生じ得る。この可能性ある汚染物質源及びその製造プロセスに対する影響がユースポイント (p o i n t - o f - u s e) 精製器の使用への刺激となっている。

【0004】

P O U 精製器の例は、ゼオライト、シリカ、アルミナ及び遷移金属を主成分とする吸着剤を含めた無機吸着剤；パラジウムセル；吸着剤材料を埋め込んでもよい有機ポリマー；及び当業者に公知の他のものを含む。 P O U 精製器の例は米国特許第 6,391,090 号明細書、同第 6,361,696 号明細書、同第 6,241,995 号明細書及び同第 6,059,859 号明細書に教示されているものである。 P O U 精製器は、精製器を通過

10

20

30

40

50

するガスまたは液体の原料及びプロセス中に通常存在する汚染物質に依存して選択される。具体的な汚染の問題点はガスと液体間及び異なる種類のガスまたは液体間で大きく異なり得る。例えば、軽質炭化水素（LHC）は通常不純源ガスに由来する。窒素含有不純物、水分及び有機溶媒蒸気は通常クリーンルーム中に存在しているが、表面上で凝縮したり、原料液体中に溶解し得る。重質炭化水素及び耐火性化合物（例えば、シロキサン）は通常ツール中に使用されているプラスチック、潤滑剤及びシールに由来する。酸素（O₂）及び二酸化炭素（CO₂）は通常環境に由来する。すなわち、流体デリバリーシステム中に漏れている。いろいろな汚染物質がプロセス中の異なるポイントから生ずる傾向にあるので、精製器に吸着された被験汚染物質を検査すればプロセス中の汚染源が分かる。通常こうした分析により得られた情報がプロセス制御を改善するために使用され得る。汚染源が同定されれば、プロセスへの影響を調べるステップを分離することができる。

10

【0005】

多くの精製器が汚染物質を除去するが、殆どの場合、汚染物質分子は除去されるとき破壊されるか、さもなければ変性される。よって、汚染物質分子は精製材料から放出され得ないか、または識別可能な形態または再現可能な濃度で放出されない。すべての炭化水素汚染物質が二酸化炭素と水に変換されるかまたはすべての硫黄含有汚染物質がSO₂またはH₂Sとして放出されるならば、精製材料に吸着された汚染物質の真の種類は識別不能である。例えば、非蒸発性ゲッターは、窒素を吸着して金属窒化物を形成し、酸素を吸着して金属酸化物を形成し、水素を吸着して金属水素化物を形成し、炭化水素を吸着して金属カーバイドを形成し、これらの形成物はいずれも表面からゲッター合金のバルクに移行し得ると考えられている。この場合、汚染物質種はガスまたは液体流中に見られる状態と同一の化学的状態で精製器から脱着され得ない。更に、ちょうどオリジナル汚染物質種の化学的関係のように、多分上記及び多くの他の精製材料中で起こる固体拡散プロセスの結果として精製材料からの汚染物質の脱着は高温を必要とし、不正確であり、危険な状態を伴う。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、流体精製デバイスを用いる製造プロセス中に生ずる汚染物質の監視に関する。より具体的には、本発明は、ガスまたは液体精製材料を用いる製造プロセスにおける汚染物質濃度を分析するための高感度方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

最も広い態様において、本発明はプロセスガスまたは液体中に存在する汚染物質の情報を得る方法である。この態様では、前記方法はプロセス流体流（例えば、流体流の全容積）を精製材料に通して、汚染物質がその一体性を維持する及び/または汚染物質の濃度レベルを変化させないように該汚染物質を精製器に吸着させること；精製材料をプロセス流体流から単離すること；精製材料から汚染物質を脱着させること；精製材料から脱着させた汚染物質を同定し、分析手段を用いて汚染物質の濃度を測定することを含み、前記した汚染物質濃度はプロセス流体流の全容積中の汚染物質濃度に相關している。

40

【0008】

本発明は、精製器によりガスまたは液体流から除去した汚染物質を調べるための、製造プロセス中で使用されるガスまたは液体精製器の分析方法を提供する。ガスまたは液体流をある時間接触させた後、精製器を分析機器（例えば、ガスクロマトグラフィー/水素炎イオン化検出器（GC/FID）またはガスクロマトグラフィー/質量分光計（GC/MS））に接続し、精製材料に結合した生成物を放出させるべく、例えば加熱、真空または代替ガスの添加により汚染物質を脱着させる条件に精製器を曝す。脱着は汚染物質を別々に放出させるべく段階的に実施してもよい。脱着流を分析して、存在する汚染物質及びその濃度を調べる。特定精製器及びプロセス条件からのデータを用いて、プロセスに関する情報を外挿し得る。この情報はプロセス制御を改善するために使用することができる。

50

【0009】

代替ガスの化学的または物理的作用を用いて精製材料から汚染物質を除去することができる。1つの実施態様では、代替ガスは汚染物質及び／または精製材料に対して化学的に不活性である。別の実施態様では、代替ガスは汚染化合物及び／または精製材料に対して化学的に酸化性である。更に別の実施態様では、代替ガスは汚染化合物及び／または精製材料に対して化学的に還元性である。特に好ましい実施態様では、代替ガスは水素である。

【0010】

本発明は、精製器の通常操作によりプロセスガスまたは液体から除去された、製造プロセスにおいて通常使用されるか当業者に公知の分析機器の検出限界以下である濃度を有する汚染物質を同定及び定量するための方法及び装置である。検出限界は汚染物質により異なり、分析機器は製造プロセスにより異なるが、好ましい実施態様では約0.01～1,000 ppm、好ましくは0.1～500 ppmの範囲の汚染物質濃度を外挿することができる。

10

【0011】

本発明の方法では、脱着ガス流を分析した後に得たデータはプロセスガスまたは液体中の汚染物質濃度を定量的に反映している。プロセスガスまたは液体中の実際の汚染物質濃度を得るためにには、あるプロセス特定情報を知ることが必要である。この情報には、プロセスガスまたは液体の流速、精製器の全使用時間及び精製器の必要サイクルが含まれる。特殊製造プロセスの作業者はこの情報を通常知っており、よって当業者ならばこの情報を容易に得ることができる。

20

【0012】

本発明の方法では、汚染物質を精製器から非破壊的に脱着させるかまたは識別可能な形態（例えば、非破壊的）で脱着させなければならない。例えば、酸素は精製材料により化学吸着させて酸化物層を形成し、前記酸化物層は還元後水として精製材料から放出され得る。この場合、酸素濃度は脱着流中の水濃度を監視することにより識別され得る。更に、全酸素汚染物質濃度及び全水汚染物質濃度を別々に、例えばまず水を非還元条件下で脱着させた後還元処理して化学吸着した酸素を放出させることにより分析することができる。

30

【0013】

本発明は、精製器から脱着させた汚染物質を分析するための装置である。この装置は、精製器と当該装置の間での交換を制限しながら精製器をデバイスに接続するためのバルブまたは他のコントローラを有するコネクター；精製材料の温度を調節するためのヒーター及びサーモスタット；ガス源と当該装置の間での交換を制限しながら当該装置にガス源を接続するためのコントローラを有するコネクター及びガス源；及び脱着させた汚染物質を検出するための分析機器を含む。好ましくは、前記装置は放出した汚染物質の量を測定するための定量分析機器を含む。更に、前記装置はマスフローコントローラー及びバルブ、汚染物質を収集するための脱着管及び／または冷トラップ、及びデータ分析のために使用され得るコンピューターまたは他の論理ツールを含み得る。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は以下の詳細説明を参照するとより十分に理解されるであろう。以下の説明は添付図面を参照してなされている。

40

【0015】

図1は本発明の好ましい具体例を表す本発明の装置の概略図である。
 図2は水素炎イオン化検出法により検出した空気中の6成分炭化水素混合物のガスクロマトグラフである。分析物は液体窒素で冷却した冷トラップを用いてサンプリングした。
 図3はユースポイント精製器から熱脱着させ、水素炎イオン化検出法により検出した空気中の6成分炭化水素混合物のガスクロマトグラフである。
 図4は空気中の異なる6成分炭化水素混合物濃度に関するFID応答のプロット、すなわち希釈レベルから計算した入口濃度に対する検出濃度である。前記プロットは、試験精製

50

器から熱脱着させた検定標準物質を精製器をバイパスさせたときの同一標準物質と比較している。

【0016】

高純度ガスに対する需要が増えているので、ガス精製を監視する方法及び汚染を抑えるための方法の最適化に対する需要が増えている。1兆分の部 (p p t) または p p t 以下の濃度の汚染物質を分析するためには非常に高感度の方法が必要であり、このため検出及び分析装置はより複雑になり、より高価となる。本発明は、高純度ガスまたは液体中の 0 . 1 p p m 以下の濃度の汚染物質の分析方法である。この方法では、オンラインにおいてプロセス流体流から汚染物質を除去する精製器を含み、オフラインにおいて精製器から脱着させた汚染物質を検出する。

10

【0017】

本発明の作用効果は、本方法が通常検出不能なレベルの汚染物質を含むプロセス流体流を監視するために使用され得ることである。本発明によると、精製器中の吸着汚染物質の濃度がずっと検出可能レベルに達するように汚染物質の統合 (i n t e g r a t i v e) サンプリング (すなわち、すべての流体流を精製材料を通過させる) を用いてプロセス流体流中の汚染物質の濃度を確認することができる。周期的サンプリングした場合には、汚染物質レベルは検出不能である。統合サンプリング時間は精製材料の耐用寿命期間またはプロセスの全寿命期間であり得る。これは、プロセス流体流の全部ではなくプロセス流体流の一部を T D T に流す従来の熱脱着管を使用したときに比してかなり有利である。

20

【0018】

更に、本発明によると、エンドユーザーは高価な分析機器を購入する必要なく精製器により脱着させた汚染物質を高感度で分析することができる。本発明は更に、精製器から脱着させた汚染物質に基づいて製造プロセスを分析して、製造プロセスを最適にすることを含む。

20

【0019】

本発明の方法においては、精製器は製造プロセスを用いる流体デリバリーライン中に設置される。精製器は通常流体デリバリーライン中に、特にユースポイント精製器は小型電子プロセスツールを用いるライン中に設置されるので、本発明を実施するためにエンドユーザーが追加の機器または機能入力を必要としない。精製器の特定される寿命であったり主要なシステムの不調後のようなプロセス中の特定の時点であり得る所望の時点で、精製器は製造プロセスから分離される。これは、流体デリバリーラインから精製器を物理的に外したり、バルブ、マスフローコントローラ及び他の機械的デバイスの集合体の場合のように精製材料中の流体の流れを閉じることにより達成され得る。この時点で、エンドユーザーによる必要な入力は満たされる。その後、脱着ガスを精製器を介して流し、脱着された汚染物質を含む流出物は適当な分析デバイスにより監視される。プロセス期間にわたる汚染物質の分析及び定量は精製材料を再生する前になされ得る。

30

【0020】

本発明の方法は吸着及び / または脱着の特殊メカニズムにより限定されないが、本発明では汚染物質を識別し得る方法で除去する特殊な精製材料を使用しなければならない。好ましくは、汚染物質は精製器により非破壊的に除去されるが、特定の精製材料に特有の他の吸着メカニズムも本発明の方法に従って識別可能と見做される。本発明の方法に特に適した精製材料はマサチューセッツ州ビルリカに所在の My k r o l i s C o r p o r a t i o n から市販されている G a t e K e e p e r (商標) ユースポイント (p o i n t - o f - u s e) 精製器である。いろいろなタイプの精製器と組み合わせた各種汚染物質の正確な吸着 / 脱着メカニズムは公知でなく、推論的であるが、プロセス汚染物質濃度と本発明の方法により検出される汚染物質の分析関係の要件は精製材料により満たされる。

40

【0021】

本発明の 1 実施態様では、精製器のエンドユーザは定期的または問題が生じた時点で装置に接続されている精製器を分離し、プロセスガスまたは液体中の汚染物質を測定するた

50

めに製造業者または他の専門分析者に送る。或いは、精製器はバイパスラインにより接続されている装置から効果的に取り外され得る。精製器及び分析機器の位置にかかわらず、汚染物質濃度を分析する方法は同じである。

【0022】

精製器は分析機器、例えばGC/FIDまたはGC/MSに接続され、精製器は汚染物質を脱着させる条件にかけられる。前記条件には加熱、真空、代替ガスへの暴露またはその組合せが含まれるが、これらに限定されない。加熱は、吸着剤との相互作用の程度により別々に脱着される汚染物質を分離するために勾配が付されるかまたは段階が付され得る。媒体に結合した生成物を物理的及び/または化学的に放出させるために代替ガスの添加を使用し得る。例えば、媒体に吸着された酸素を水として放出するために水素を注入し得る。脱着方法は当業者に公知である。熱脱着の場合、温度は複数の等温点まで直線的に上昇させても徐々に上昇させてもよい。

【0023】

汚染物質含有流が存在する汚染物質及びその濃度を測定するために分析される。流体流から除去される汚染物質には有機化合物（例えば、C₁ - C₂₀炭化水素）、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素含有化合物（例えば、NO、NO₂、N₂O、NH₃、有機アミンまたはNX₃（ここで、Xはハロゲン原子である））、硫黄含有化合物（例えば、SO₂、SO₃、H₂S、有機チオールまたはチオエーテル）、水素化物（例えば、BH₃、AlH₃、SiH₄、GeH₄、NH₃、PH₃またはAsH₃）、水素、ハロゲン化物（例えば、HF、HCl、HBr、フルオロカーボン、クロロカーボン、SiF₄、SiCl₄、NF₃、SF₆または有機ハライド）、ハロゲン（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、金属（例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、ZnまたはHg）、酸素、水、耐火性化合物（例えば、シリカ、ホウ素またはリン化合物）及びその組合せが含まれるが、これらに限定されない。耐火性化合物は、光を屈折または回折させることができる化合物である。

【0024】

汚染物質は各種方法により同定され得る。これらの方法にはGC保持時間、MS断片化パターン及び赤外（IR）分光法が含まれるが、これらに限定されない。分析のために、汚染物質は脱着管、冷トラップまたは当業者に公知の他の方法を用いて流出流中で更に濃縮され得る。濃縮すると、方法の検出限界が向上し、異種汚染物質を分離する方法が提供される。

【0025】

特定の精製器の分析中に得られたデータ及び使用したプロセス条件を用いて、プロセスに関する情報が外挿され得る。例えば、特定の汚染物質の脱着時間及び温度を公知の脱着特性の関数として関連させるために数学アルゴリズムを使用して、吸着方法に関する情報（例えば、時間または精製器の有効範囲）を外挿することができる。この情報はプロセス制御を改善するために使用され得る。

【0026】

汚染物質及びその濃度は該汚染物質の脱着温度及び時間の関数としてプロットされ得る。こうすると、汚染プロセスに関する情報が得られる。最初に脱着される汚染物質は吸着剤に最後に吸着されたかまたは吸着剤に最弱に結合しているものである。この情報はプロセス中の特定時間（例えば、原料ガスまたは液体の変化）、ツール誤作動または運転（例えば、一時的な材料交換または運転）、プロセスステップ（例えば、分子ビームエピタキシー（MBE）またはホトリソグラフィーツールにおける基板交換）または施設における競合プロセスステップに関連し得るのでプロセス制御のために利用し得る。

【0027】

得られたデータは、汚染物質源、流入ガス品質、システムの保全性、材料の脱ガスまたはプロセス-製品分解を同定するために使用され得る。この情報は、製造プロセスを最適化するために使用され得る。よって、本発明は、半導体ウェハ中のフィルム疊りとしての顕著な欠陥または所望しないドーピングのようなシステムの不調が起こった後のプロセス

分析に特に適している。

【0028】

精製器から脱着した汚染物質を分析するための装置は、分析しようとする精製器及び使用するプロセスに基づいて必要な検出レベル及び疑われる汚染物質に応じて複数のアナライザーを含み得る。前記装置は、精製器と装置間の交換を制限しながら精製器を当該装置に接続するためのバルブまたは他のコントローラを有するコネクタ；精製材料の温度を調節するためのヒータ及びサーモスタット；ガス源と当該装置間の交換を制限しながらガス源を装置に接続するためのコントローラを有するコネクタ及びガス源；及び脱着された汚染物質を検出するための分析機器を含み得る。

【0029】

好みしくは、前記装置は放出された汚染物質を定量するための定量分析機器を含む。好みしい器具はGC/APIMS（常圧イオン化質量分光計）であり、この機器は汚染物質をその沸点に従って分離し、その質量及び断片化パターンに従って同定し、そのピーク強度により定量する。現在利用可能なGC/APIMSの検出限界は20 pptに達し得る。総有機含量（TOC）、総硫黄含量（TSC）を測定するために余り複雑でない分析ツール、水分デテクタ及び赤外分光計も使用し得る。検出器具（類）の選択は設計事項である。こうした選択は当業者にとって日常的な仕事である。

【0030】

前記装置は、マスフローコントローラ及びバルブ、汚染物質を収集するために脱着管及び／または冷トラップ、並びにデータ分析のために使用され得るコンピュータまたは他の論理ツールを含み得る。脱着データからのプロセス情報を外挿するためのアルゴリズムを含むソフトウェアを用いて脱着結果を分析してもよい。

【0031】

図1に示す好みしい具体例では、精製器の分析において多数のこれら部品が使用される。脱着ガスの空気は圧力レギュレータ2を介して装置に入り、精製器4により炭水化物汚染物質を1 ppt未満まで精製する。この精製ステップは任意であり、できるだけ最高純度の脱着ガスを用いることが望ましい。なぜならば、バックグラウンド汚染は分析を妨害し、検出を制限する恐れがあるからである。公知のガス標準物質は圧力レギュレータ6を介して装置に入る。2つのガス流を、MFC2 8、MFC1 14、バルブ16、圧力計18、背圧レギュレータ30、MFC3 22、バルブ24及びMFC4 26からなる二重希釈マニホールド12において合わせる。二重希釈マニホールドは任意であるが、利用可能なガス標準物質及びマスフローコントローラー操作パラメーターの制限によりしばしば必要とされる。次いで、ガスはバルブ30を介して送られるが、バルブ28, 36を開じることにより試験精製器34を含むバイパスループが離される。ガスはバルブ46を介して収集デバイス38に入るが、ロタメータ50を介しガス抜きされる。前記収集デバイスは、好みしくは冷トラップであるが、TDTまたは類似のデバイスであってもよい。圧力計52及び背圧レギュレータ54により、サンプル収集中に過剰のガスが冷トラップを介してガス抜きされないようになる。一定の収集期間後、ガスは収集デバイス38を介して放出され、バルブ40, 42を介して定量分析デバイス44に流れる。前記定量分析デバイスは、好みしくは適当なデテクタを取り付けたガスクロマトグラフである。デテクタとして、例えば炭化水素に対してはFID、無機物に対してはPFPD、大気または任意の汚染物質に対してはMSである。

【0032】

分析デバイスを検定した（この検定ステップは本方法の必須ステップではないが、理想的な試験条件下では好みしいステップである）後、バルブ28, 36を開き、バルブ30を開じ、試験精製器を脱着ガスに曝す。上記したように、脱着はいろいろな方法で実施し得る。この好みしい実施態様では、すべての流出物が収集される所望温度まで素子48を加熱することにより34を加熱する等温脱着が有利である。図1の装置を用いる別の実施態様では、34の温度を経時的に例えば直線的、指数的または徐々に上昇させ、各種の流出フラクションを脱着プロセスの異なる時間に収集する勾配熱脱着を利用する。図1の装置

を改変する必要がある別の実施態様では汚染物質の脱着を助けるために代替ガスを使用する。この実施態様の1つの僅かな改変は脱着ガスとして空気の代わりに水素を用いることである。34の流出物は36, 46を介して流れ、38に入る。38は好ましくは冷トラップであるが、TDTまたは類似のデバイスであってもよい。一定の収集期間後、ガスは38から放出され、40, 42を介して44に流れる。44は、好ましくは適当なデテクタを取り付けたガスクロマトグラフである。デテクタとして、例えば炭化水素に対してはFID、無機物に対してはPFPD、大気または任意の汚染物質に対してはMSである。

【0033】

図2～4は、図1の装置を用いて得たデータを示す。図2は、1pptに希釈し、冷トラップ/GC/FID法により分析した10ppm 6成分(ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレン)のガスクロマトグラフである。図3は、すべての炭化水素を<1ppt出口純度まで除去した25分間の精製サイクル及び300で空気を用いる5分間の脱着サイクルの後に試験精製器から脱着させた1ppb 6成分炭化水素ガス標準物質をプロットする。トレース60は、試験精製器をバイパスしたときに冷トラップ/GC/FID法により直接サンプリングした100ppt

炭化水素混合物である。トレース62は試験精製器から脱着させ、冷トラップ/GC/FID法により分析した同一混合物である。試験精製器は、試験プロセスガス流から当初除去された汚染物質のすべてを非破壊的に脱着する。より長い脱着時間またはより高い温度を使用すると、定量的脱着を実施し得る。図4は、試験精製器を同一の6成分炭化水素混合物に総入口暴露及び300の脱着ガスに5分間暴露した後の総脱着汚染物質のプロットである。図2～4を総合的に勘案して、本発明の方法に従う炭化水素分析は非常に低い検出限界で容易に実施され得、外挿により慢性であろうと衝動的であろうとプロセスガスまたは液体流中の非常に低濃度の汚染物質が検出される。慢性汚染と衝動的汚染を区別するには、特定方法、場合により特定流体デリバリーシステムの歴史に関する知識が必要である。しかしながら、この情報がなくても、従来方法では入手できない汚染物質情報が得られる。

【0034】

本発明をその好ましい具体例を参照して詳細に記載乃至説明してきたが、当業者ならば請求の範囲により規定される本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく各種の改変及び細部を加えることができることを理解するであろう。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の好ましい具体例を表す本発明の装置の概略図である。

【図2】水素炎イオン化検出法により検出した空気中の6成分炭化水素混合物のガスクロマトグラフである。分析物は液体窒素で冷却した冷トラップを用いてサンプリングした。

【図3】ユースポイント精製器から熱脱着させ、水素炎イオン化検出法により検出した空気中の6成分炭化水素混合物のガスクロマトグラフである。

【図4】空気中の異なる6成分炭化水素混合物濃度に関するFID応答のプロット、すなわち希釈レベルから計算した入口濃度に対する検出濃度である。前記プロットは、試験精製器から熱脱着させた検定標準物質を精製器をバイパスさせたときの同一標準物質と比較している。

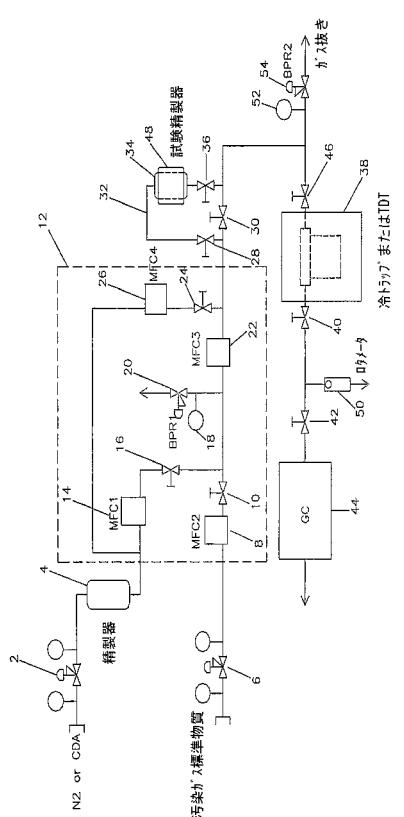
10

20

30

40

【図1】



【 図 2 】

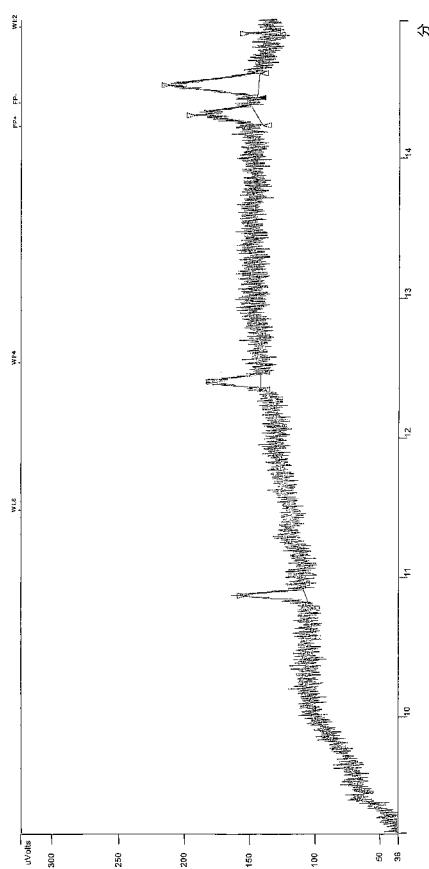


FIG. 2.

【 図 3 】

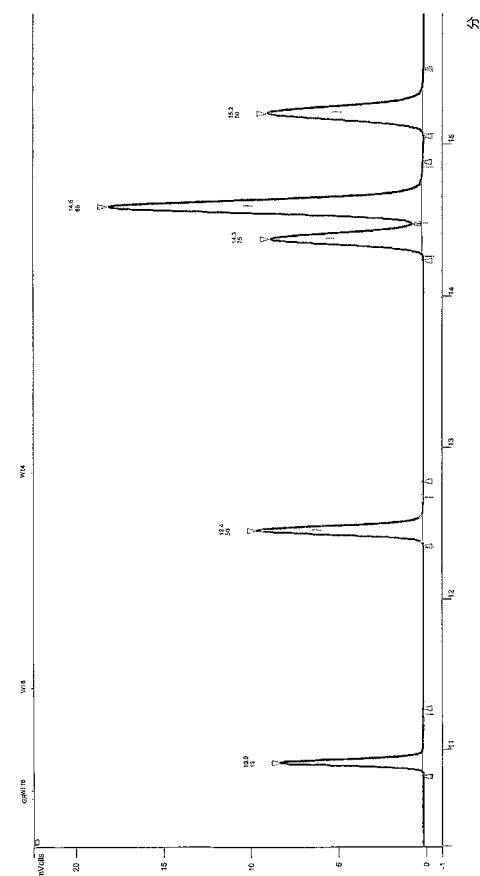


FIG. 3

【 図 4 】

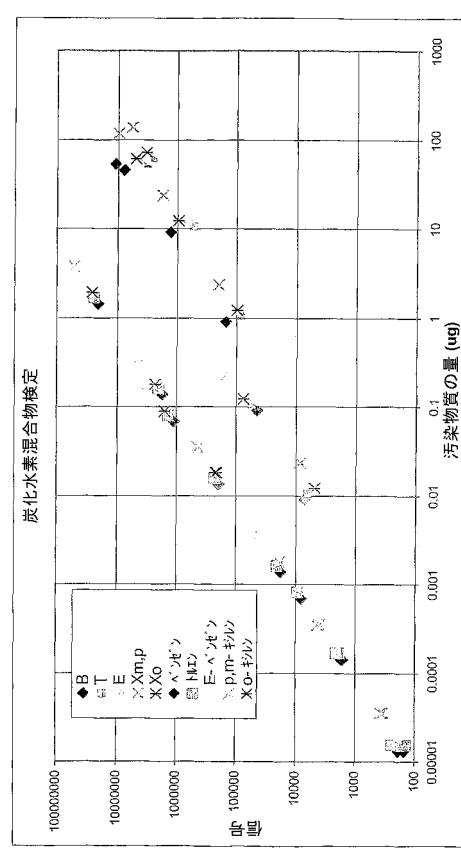


FIG. 4

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月10日(2005.1.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 全プロセス流体流を精製材料中に通して前記精製材料に汚染物質を吸着させること

、
b) 前記精製材料を前記プロセス流体流から単離すること、

c) 前記精製材料から前記汚染物質を脱着させること、

d) 前記精製材料から脱着させた汚染物質を同定し、プロセス流体流の全容積中の汚染物質濃度と相關している前記汚染物質の濃度を測定すること

を含むプロセス流体流中の汚染物質濃度の分析方法。

【請求項2】

精製材料が汚染物質を破壊的に除去する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

精製材料が汚染物質を破壊的に除去するが、オリジナル汚染物質種は脱着により識別され得る請求項1に記載の方法。

【請求項4】

プロセス流体流から除去される汚染物質が有機化合物、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、水素化物、水素、ハロゲン化物、ハロゲン、金属、酸素、水、耐火性化合物及びその組合せからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】

有機化合物が C_{1-20} 炭化水素からなる請求項4に記載の方法。

【請求項6】

窒素含有化合物が NO 、 NO_2 、 N_2O 、 NH_3 、有機アミンまたは NX_3 （ここで、Xはハロゲン原子である）からなる請求項4に記載の方法。

【請求項7】

硫黄含有化合物が SO_2 、 SO_3 、 H_2S 、有機チオールまたはチオエーテルからなる請求項4に記載の方法。

【請求項8】

水素化物が BH_3 、 AlH_3 、 SiH_4 、 GeH_4 、 NH_3 、 PH_3 または AsH_3 からなる請求項4に記載の方法。

【請求項9】

ハロゲン化物が HF 、 HCl 、 HBr 、フルオロカーボン、クロロカーボン、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 NF_3 、 SF_6 または有機ハライドからなる請求項4に記載の方法。

【請求項10】

金属が Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Ti 、 Zr 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn または Hg からなる請求項4に記載の方法。

【請求項11】

耐火性化合物がシリカ、ホウ素またはリン化合物からなる請求項4に記載の方法。

【請求項12】

汚染物質の脱着が熱脱着、代替ガスの使用またはその組合せからなる請求項1に記載の方法。

【請求項13】

等温脱着を用いる請求項12に記載の方法。

【請求項14】

熱脱着温度を直線的に上昇させる請求項12に記載の方法。

【請求項15】

熱脱着温度を複数の等温点まで徐々に上昇させる請求項12に記載の方法。

【請求項16】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に不活性である請求項12に記載の方法。

【請求項17】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に酸化性である請求項12に記載の方法。

【請求項18】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に還元性である請求項12に記載の方法。

【請求項19】

代替ガスが水素である請求項12に記載の方法。

【請求項20】

まず特定の汚染物質を熱脱着により精製材料から除去し、次いで他の汚染物質を代替ガスの化学的または物理的作用により精製材料から除去する請求項12に記載の方法。

【請求項21】

汚染物質の検出がGC/FID、GC/MSまたはGC/APIMSからなる請求項1に記載の方法。

【請求項22】

a) 非破壊的精製材料を含み、プロセスガスまたは液体をオリジナル汚染物質濃度から最終汚染物質濃度まで汚染除去し得る精製器を用いて、プロセス流体流を汚染除去すること、

b) 汚染物質を前記精製器から非破壊的に除去すること、

c) 前記精製器から汚染物質を除去して生じた流出ガスを分析して、プロセス流体流中の歴史的汚染物質濃度を測定すること

を含むプロセス流体流中の歴史的汚染物質濃度の測定方法。

【請求項23】

オリジナル汚染物質の濃度が約10ppb、好ましくは約5ppb、より好ましくは約1ppbである請求項22に記載の方法。

【請求項24】

オリジナル汚染物質の濃度が約1ppb未満、好ましくは約0.1ppb未満、より好ましくは約0.01ppb未満である請求項22に記載の方法。

【請求項25】

汚染物質を熱脱着により精製材料から除去する請求項22に記載の方法。

【請求項26】

熱脱着が等温脱着である請求項25に記載の方法。

【請求項27】

熱脱着温度を直線的に上昇させる請求項25に記載の方法。

【請求項28】

熱脱着温度を複数の等温点まで徐々に上昇させる請求項25に記載の方法。

【請求項29】

除去ステップが更に代替ガスの化学的または物理的作用の使用を含む請求項22に記載の方法。

【請求項30】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に不活性である請求項29に記載の方法。

【請求項31】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に酸化性である請求項

29に記載の方法。

【請求項32】

代替ガスが汚染物質化合物及び／または精製材料に対して化学的に還元性である請求項29に記載の方法。

【請求項33】

代替ガスが水素である請求項32に記載の方法。

【請求項34】

まず特定の汚染物質を熱脱着により精製材料から除去し、次いで他の汚染物質を代替ガスの化学的または物理的作用により精製材料から除去する請求項22に記載の方法。

【請求項35】

分析がGC/FID、GC/MSまたはGC/APIMSからなる請求項22に記載の方法。

【請求項36】

除去ステップが別のプロセス流体流において再使用するために精製材料の再生を含む請求項22に記載の方法。

【請求項37】

オリジナル汚染物質濃度の最終汚染物質濃度に対する比が少なくとも1000である請求項22に記載の方法。

【請求項38】

プロセス流体流が化学、医学、製薬及び製造プロセス流体流の少なくとも1つである請求項22に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

図2～4は、図1の装置を用いて得たデータを示す。図2は、1pptに希釈し、冷トラップ/GC/FID法により分析した10ppm 6成分（ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレン）のガスクロマトグラフである。図3は、すべての炭化水素を<1ppt出口純度まで除去した25分間の精製サイクル及び300で空気を用いる5分間の脱着サイクルの後に試験精製器から脱着させた1ppb 6成分炭化水素ガス標準物質をプロットする。図4は、試験精製器を同一の6成分炭化水素混合物に総入口暴露及び300の脱着ガスに5分間暴露した後の総脱着汚染物質のプロットである。トレース60は、試験精製器をバイパスしたときに冷トラップ/GC/FID法により直接サンプリングした100ppt炭化水素混合物である。トレース62は試験精製器から脱着させ、冷トラップ/GC/FID法により分析した同一混合物である。試験精製器は、試験プロセスガス流から当初除去された汚染物質のすべてを非破壊的に脱着する。より長い脱着時間またはより高い温度を使用すると、定量的脱着を実施し得る。図2～4を総合的に勘案して、本発明の方法に従う炭化水素分析は非常に低い検出限界で容易に実施され得、外挿により慢性であろうと衝動的であろうとプロセスガスまたは液体流中の非常に低濃度の汚染物質が検出される。慢性汚染と衝動的汚染を区別するには、特定方法、場合により特定流体デリバリーシステムの歴史に関する知識が必要である。しかしながら、この情報がなくても、従来方法では入手できない汚染物質情報が得られる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図4】

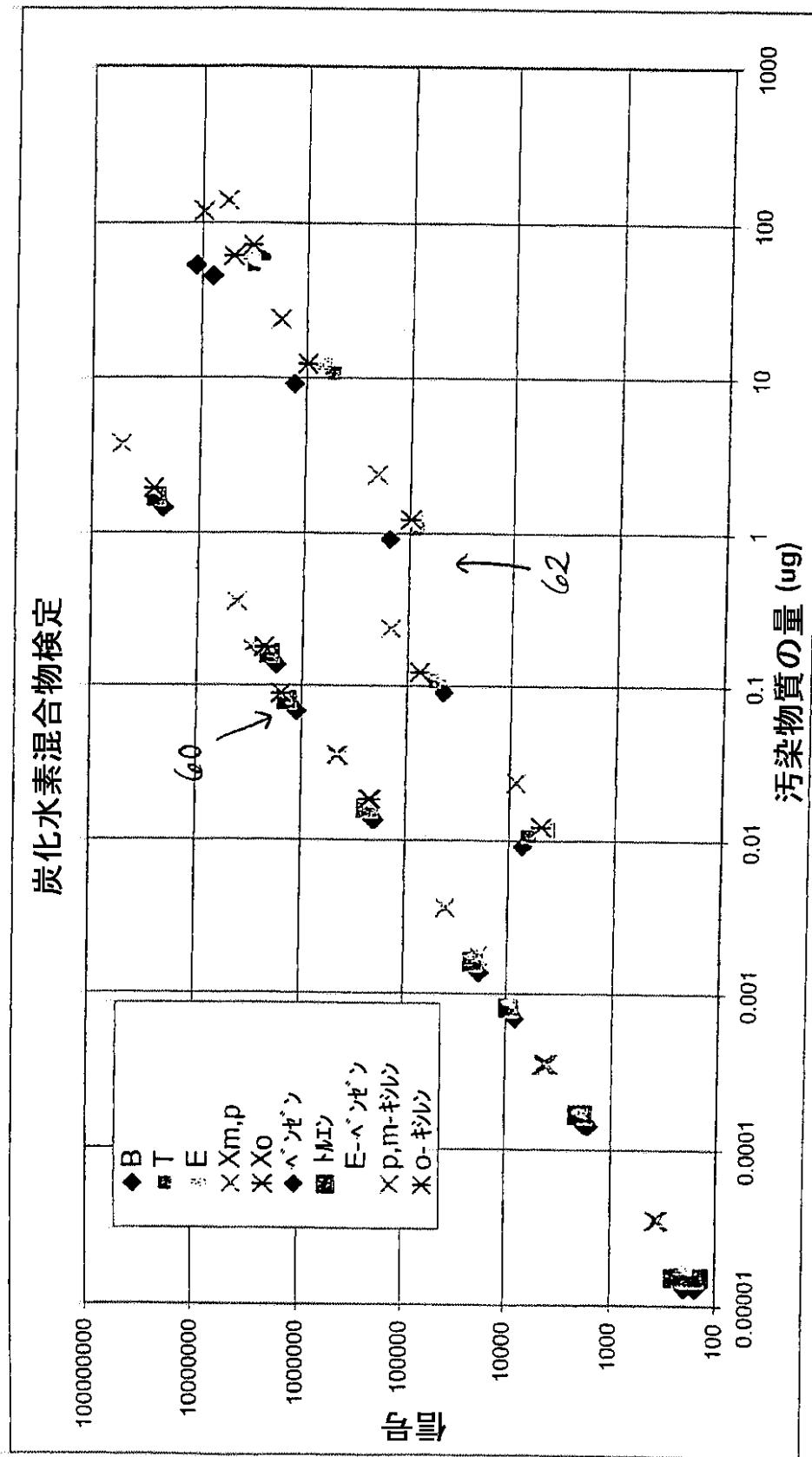


FIG. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US2004/004845
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G01N1/22 G01N1/34 G01N33/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 651 247 A (OHMI TADAHIRO) 3 May 1995 (1995-05-03) column 5, line 27 - column 7, line 20 -----	1-4, 12-16, 21-30,35
A	WO 96/01423 A (MILLIPORE INVEST HOLDINGS) 18 January 1996 (1996-01-18) pages 34,35; figures 1,2 -----	1-11, 22-24
A	US 5 511 409 A (KNAEBEL KENT S) 30 April 1996 (1996-04-30) column 2, lines 17-35 ----- -/-	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
G document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
24 September 2004	15/10/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hodson, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/004845

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIANG X ET AL: "PHOTOLITHOGRAPHY ADVANCES PUSH PURGE-GAS PURIFICATION" SOLID STATE TECHNOLOGY, COWAN PUBL.CORP. WASHINGTON, US, vol. 45, no. 11, November 2002 (2002-11), pages 53-54,56, XP001132199 ISSN: 0038-111X page 56, right-hand column -----	1-21
X	CASTELLO G ET AL: "AUTOMATED GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER SCIENCE, NL, vol. 710, no. 1, 25 August 1995 (1995-08-25), pages 61-70, XP000520321 ISSN: 0021-9673 abstract -----	22-35
A	US 6 393 894 B1 (DASGUPTA PURNENDU K ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) columns 2,6-8; figure 7 -----	1-21
X	US 6 361 696 B1 (ALVAREZ JR DANIEL ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) cited in the application -----	22-35
A		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/004845

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0651247	A	03-05-1995	JP	4353761 A		08-12-1992
			EP	0651247 A1		03-05-1995
			US	5447053 A		05-09-1995
			WO	9221966 A1		10-12-1992
WO 9601423	A	18-01-1996	US	5583282 A		10-12-1996
			CN	1130423 A		04-09-1996
			EP	0720739 A1		10-07-1996
			JP	9502810 T		18-03-1997
			WO	9601423 A1		18-01-1996
US 5511409	A	30-04-1996		NONE		
US 6393894	B1	28-05-2002	AU	6362700 A		13-02-2001
			CA	2380477 A1		01-02-2001
			CN	1375057 T		16-10-2002
			EP	1203231 A2		08-05-2002
			JP	2003530539 T		14-10-2003
			WO	0107903 A2		01-02-2001
US 6361696	B1	26-03-2002		NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100113332

弁理士 一入 章夫

(72)発明者 スピーゲルマン, ジエフリー・ジエイ

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92130、サン・ディエゴ、メドース・デル・マー・5289

(72)発明者 アルバレス, ダニエル, ジュニア

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92126、サン・ディエゴ、ブラック・マウンテン・ロード・10908・ナンバー・1

(72)発明者 トラム, アラン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92126、サン・ディエゴ、プレーリー・シャドウ・ロード・7745

F ターム(参考) 2G041 CA01 CA04 DA17 DA18 EA03 EA06 FA02 FA07 FA16 HA01
JA17

2G052 AA03 AB07 AB08 AB12 AB26 AB27 AC23 AD02 AD06 AD22
AD26 BA03 CA04 EB11 ED03 ED09 GA24 GA27 HC03 HC17
HC22 JA09