

(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2008-507397

(P2008-507397A)

(43) 公表日 平成20年3月13日(2008.3.13)

(51) Int.Cl.

B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

F 1

B01D 53/02
B01J 20/06
B01J 20/08
B01J 20/10
B01J 20/28

Z
A
A
A
Z

テーマコード(参考)

4 D 0 1 2
4 G 0 6 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-522659 (P2007-522659)
(86) (22) 出願日 平成17年7月19日 (2005.7.19)
(85) 翻訳文提出日 平成19年3月15日 (2007.3.15)
(86) 國際出願番号 PCT/US2005/025608
(87) 國際公開番号 WO2006/014655
(87) 國際公開日 平成18年2月9日 (2006.2.9)
(31) 優先権主張番号 60/589,695
(32) 優先日 平成16年7月20日 (2004.7.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

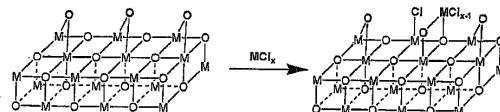
(71) 出願人 505307471
インテグリス・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ミネソタ州55318, チ
ヤスカ ライマン ブールバード3500
(74) 代理人 100062007
弁理士 川口 義雄
(74) 代理人 100114188
弁理士 小野 誠
(74) 代理人 100140523
弁理士 渡邊 千尋
(74) 代理人 100119253
弁理士 金山 賢教
(74) 代理人 100103920
弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高純度ガスからの金属汚染物の除去

(57) 【要約】

本発明は、金属が、敏感な装置上に堆積せず、デバイスの故障を引き起こさないための、高表面積の無機酸化物を含む浄化材料を使用した、超高純度ガスから金属化合物を除去するための方法および装置である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

超高純度ガス流れを、バルク酸素原子より小さな配位数を有する表面酸素原子を含有する高表面積無機酸化物を含む精製材料と接触させることにより、超高純度ガス流れから金属汚染物質を除去するための方法。

【請求項 2】

超高純度ガス流れが不活性ガスを含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

不活性ガスが、窒素、ヘリウム、およびアルゴンの少なくとも 1 種を含む、請求項 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触する前に、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 0 0 0 体積 ppm 未満の濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触する前に、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 体積 ppm を超える濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触する前に、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 体積 ppb を超える濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 7】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触した後で、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 0 0 体積 ppt 未満の濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触した後で、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 0 体積 ppt 未満の濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

超高純度ガス流れが、精製材料と接触した後で、少なくとも 1 種の金属汚染物質を約 1 体積 ppt 未満の濃度で含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

超高純度ガス流れが、水の存在下において腐食性であるガスを含む、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 11】

腐食性ガスが、HF、HCl、HBr、BCl₃、SiCl₄、GeCl₄、またはオゾン(O₃)である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

腐食性ガスがO₃である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

ガス流れが酸化性のガスを含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

酸化性ガスが、F₂、Cl₂、Br₂、酸素(O₂)、またはオゾン(O₃)である、請求項 13 に記載の方法。 40

【請求項 15】

ガス流れが水素化物ガスを含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

水素化物ガスが、水素(H₂)、ボラン(BH₃)、アンモニア(NH₃)、ホスフィン(PH₃)、アルシン(AsH₃)、シラン(SiH₄)、またはゲルマン(GeH₄)である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

高表面積無機酸化物が、約 4 以下の配位数を有する表面酸素原子を含有する、請求項 1 に記載の方法。 50

【請求項 1 8】

高表面積無機酸化物が、約4以上 の S i / A l 比を有する高シリカゼオライトを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 9】

高表面積無機酸化物が、ジルコニア、チタニア、バナジア、クロミア、酸化マンガン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化銅、ランタナ、セリア、サマリア、アルミナまたはシリカを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 2 0】

精製材料が、約 $2\,0\,m^2/g$ を超える表面積を有する、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【背景技術】**【0 0 0 1】**

金属不純物は、電子デバイス、例えば、半導体、液晶ディスプレイ、およびオプトエレクトロニクスおよびホトニックデバイスなどの製造において特に問題となる。電気的性質、例えば、電気伝導率、抵抗、誘電率、およびフォトルミネセンスは、これらのデバイスの性能にとって決定的である。金属は、一般に、デバイス材料よりも導電性が大きいので、低濃度の金属不純物が、フェルミ準位においてまたは個々の電荷キャリアとして、これらの性質に深い影響を及ぼす。多くの半導体材料の電気的性質に及ぼす金属濃度の影響は、刊行された文献において広範囲にわたって研究されている。

【0 0 0 2】

電気的性質に加えて、金属不純物は、また、これらのデバイスで使用されている材料の機械的性質にも悪影響を及ぼす。硬度、可塑性、および耐腐食性などの性質は、しばしば金属濃度により影響される。半導体回路の寸法が縮小しているので、1つの重要な要因は、デバイス上に作られる構造物の形を制限することである。構造の形は、製造工程、例えば、エッチングおよび酸化によって制限される。半導体のエッチングおよび酸化においては、反応性ガス、エッチング剤または酸化剤、が薄膜と反応し、層における原子を除去または酸化する。金属は、エッチング、酸化、およびその他のプロセスにおいて薄膜の局所的な腐食を触媒することが知られている。この局所腐食は、当業者には公知の望ましくない特性である、薄膜の「ピッティング（pitting）」を引き起こす。より希ではあるが、時として同じように有害な問題は、局所硬化であり、局所硬化は、追加層の構築に悪影響を及ぼす隆起または孤立した島を表面上に作る。ゲート構造のトップおよびボトムの丸まりの影響は、当業者には公知の別の望ましくない特性である。

20

【0 0 0 3】

ある金属は、半導体デバイスの薄膜層内にしばしば故意に組み込まれ、一組の電子的および物理的特性を満たす材料を生み出すようにされる。制御された濃度で存在する場合は、金属およびメタロイド元素は、半導体のゲート構造における必要なドーパントである。金属およびメタロイドのある化合物は、誘電体層、例えば窒化タンゲステンまたは窒化チタン、として優れた特性を有する。あるオプトエレクトロニクスデバイスにおいては、金属および金属化合物は、デバイスの光学特性を担う。例えば、液晶またはフラットパネルディスプレイにおいて使用される蛍光体の多くは、遷移金属化合物である。しかし、金属の濃度が厳密に制御されていない場合は、金属汚染によりデバイス性能に欠陥が生じる。

30

【0 0 0 4】

国際半導体技術ロードマップ専門委員会（I T R S）は、普通のエッチングガス、例えば、H C l 、C l ₂ 、およびB C l ₃ における全金属濃度は、1 0 0 0 (p p b) 、重量基準で1 0 0 0 (p p b w) 、超高度に有害な金属に依存しているある工程では、1 0 p p b w を超えるべきではないと言明している。この明細書は、現在の技術ノードに対するものであり、将来の技術ノードに対しては、個々の金属について1 p p b w まで減少することが期待される。エッチングの比較的汚れた工程を除いて、I T R Sは、気相において空気で運ばれる分子の汚染（A M C）として、0 . 1 5 p a r t s - p e r - t r i l l i o n (p p t) 未満の全金属汚染（p p t M）を明記している。この許容限界は、技術

40

50

の進歩につれて、<0.07 ppmまで減少するはずである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、汚染に影響されやすいデバイスの生産において使用される超高純度ガスの精製のための方法である。特に、本発明は、汚染に影響されやすいデバイスの製造において使用される超高純度プロセスガスから金属汚染を除去する方法を提供する。本発明における例示的な、汚染に敏感なデバイスには、これらに限らないが、ファイバ光学、オプトエレクトロニクスデバイス、ホトニクスデバイス、半導体およびフラットパネルまたは液晶ディスプレイ（LCDs）が含まれる。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の方法においては、高表面積無機酸化物を超高純度ガス流れに接触させ、ガスから金属含有汚染物を除去する。高表面積無機酸化物は、特定の元素組成物に限定されないが、効果的な金属除去剤であるためには、一定の他の要件を満たさなければならない。高表面積無機酸化物は、バルク材料内の酸素原子（「バルク酸素原子」）の最高配位数未満の配位数を有する、表面上の酸素原子（「表面酸素原子」）を含有する。この配位数は、好ましくは約4未満、より好ましくは約3未満である。本発明の表面酸素原子は、精製材料の細孔の外面および内面に存在しうる。高表面積無機酸化物の例には、これらに限らないが、ジルコニア、チタニア、バナジア、クロミア、酸化マンガン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ニッケル、ランタナ、セリア、サマリア、アルミナまたはシリカなどの金属酸化物がある。一実施形態においては、高表面積金属酸化物は、約4を超えるかこれに等しいSi/A1比を有する高シリカゼオライトを含む。

20

【0007】

ある実施形態においては、超高純度ガス流れは、窒素（N₂）、ヘリウム（He）またはアルゴン（Ar）などの不活性ガスを含む。別の実施形態においては、超高純度ガス流れは、水の存在下で腐食性のガスを含む。腐食性ガスの例には、HF、HCl、HBr、BCl₃、SiCl₄、GeCl₄、またはオゾン（O₃）が含まれる。好ましくは、腐食性ガスは、O₃である。

30

【0008】

別の実施形態においては、超高純度ガス流れは、F₂、Cl₂、Br₂、酸素（O₂）、またはオゾン（O₃）などの酸化性のガスを含む。さらに別の実施形態においては、ガス流れは、ボラン（BH₃）、ジボラン（B₂H₆）、アンモニア（NH₃）、ホスフィン（PH₃）、アルシン（AsH₃）、シラン（SiH₄）、ジシラン（Si₂H₆）またはゲルマン（GeH₄）などの水素化ガスを含む。本発明の目的のためには、水素（H₂）もまた水素化ガスと考えられるべきである。

【0009】

本発明の別の実施形態においては、超高純度ガスは、精製材料に接触される前には、体積で約1000 ppm未満の濃度で、1種以上の金属汚染物質を含む。あるいは、または加えて、超高純度ガスは、精製媒質に接触される前には、体積で1 ppm、または体積で1 ppbを超える濃度で1種以上の金属汚染物質を含む。

40

【0010】

本発明の方法において、ガス流れ中の全金属汚染は、100 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、より好ましくは1 ppb未満にまで低減される。

【0011】

本発明は、汚染に敏感なデバイス、特に半導体、を製造するのに使用される超高純度ガスが、金属汚染を免れ、関係する産業界内部で明記されている限界内に収まることを確実にするための手段を提供する。このようにして技術の進歩が可能になり、不良品が最小限になり、製品安定性が増大する。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0012】

本発明の方法は、金属化合物によって汚染された超高純度ガスを、ガスから金属化合物を除去する精製材料 (purification material) (本明細書においては浄化材料 (purifier material) とも呼ぶ) と接触させること、および実質的に金属汚染を免れている精製材料との接触からガスを取り出すことを含む。精製材料と接触した後では、全金属汚染は、製造工程用に明記されているものより低い水準まで低減される。本発明の方法を使用して、ガス流れ中の全金属汚染は、100体積ppm未満、好ましくは10体積ppm未満、より好ましくは1体積ppm未満に低減される。

【0013】

精製材料に接触させられるガスは、敏感なデバイスの製造において使用される任意の超高純度ガスである。「超高純度ガス」という用語は、99.9999% (6N) またはこれ以上に良好な純度であるガスを意味することが、産業界において認められている。一般に、このようなガスは、製造業者によって超高純度水準にまで精製され、明記された不純物を除去する製造設備において、体積を基準として、parts-per-million (ppm) またはparts-per-billion (ppb) の範囲の水準にまで、しばしば、さらに精製される。

【0014】

したがって、本発明のいくつかの実施形態においては、超高純度ガスは、ガスが、本明細書に記載の1種以上の金属酸化物精製媒質と接触させられる前には、1種以上の金属汚染物質を、約1000体積ppm未満の濃度で含む。あるいは、または加えて、超高純度ガスは、ガスが金属酸化物精製媒質と接触させられる前には、1種以上の金属汚染物質を、約1体積ppm超、または約1体積ppb超の濃度で含む。

【0015】

本発明の方法によって精製されたガスは、汚染に影響されやすいデバイスの加工処理において使用されるガスのすべてを包含する。2003年に編集されたITRSの「生産管理 (Yield Management)」の章には、通常のガスならびに表114aおよび114bに記載のガスに関する精製の課題が挙げられている。本発明の好ましい実施形態においては、金属汚染から精製されたガスは、エッティング剤または酸化剤の広い分類の分野に入るガスである。これらの分類の範囲内で、多くのガスは、さらに工程の特定のグループ、例えば、洗浄、ストリッピング、灰化、および修繕用のガスに入る。本発明によって脱汚染される特に好ましいガスは、ハロゲン化合物およびオゾンである。

【0016】

本発明は、半導体およびその他の敏感なデバイスの製造に関わるさまざまな工程において使用されるガスの多くの精製に適用することができる。ハロゲンガスが、金属汚染に関して特に問題があることは、当業者には公知である。このことは、特に多くのハロゲン化合物化合物を収容している表1における沸点から、容易に理解することができる。ハロゲンガスは、通常使用されるハロゲン化合物およびハロゲン化水素、ならびに半導体処理における特殊なガスと考えられるその他のガスを含む。例えば、これらのガスは、三ハロゲン化窒素、特にNF₃；テトラ、ペンタ、およびヘキサハロゲン化硫黄、特にSF₆；SiC₁₄などの四ハロゲン化ケイ素、およびハロゲン化ゲルマニウムを含む。

【0017】

ハロゲン化合物に次いで、高度に酸化性の他のガスは、金属汚染の危険が大きいことを示す。高度に酸化性、腐食性であり金属汚染を受けやすいと考えられる通常のプロセスガスの注目に値する例は、オゾン(O₃)である。オゾンは、半導体を製造する際に酸化、ストリッピング、および洗浄工程において通常使用される。ハロゲン化水素ガスと同様に、オゾンは、湿気を含むとガス供給システムを腐食するようになる。オゾンガスは腐食性および酸化性の性質を有するので、揮発性および非揮発性の金属汚染物質を、ガス流れによって容易に運ばれるようにさせる。

【0018】

10

20

30

40

50

あるガスは、金属化合物およびその他の金属含有不純物が、ガス流れの中で安定化されるキャリア効果を示すことが知られている。いくつかの場合は、流体流れにおけるこのエントレインメントの原因は比較的よく知られているが、他の場合は理解されていない。したがって、本発明の方法による精製から利益を受けるガスの、第3の重要な種類は、このキャリア特性を示すガスである。これらのガスには、アンモニア、ホスフィン、湿った不活性ガス、および湿ったCDA（清浄な乾燥空気）が含まれる。

【0019】

これらの理由から、腐食性および酸化性ガスから金属汚染物を除去することは、本発明の好ましい実施形態である。これらのガスを本発明の方法によって精製した後、金属汚染物は、100体積ppt未満、好ましくは10体積ppt未満、およびより好ましくは1体積ppt未満に低減される。

10

【0020】

本発明において使用する精製材料は、配位数が、材料のバルクにおける酸素原子の配位数より低い、表面酸素原子を有する高表面積無機酸化物である。いくつかの精製材料は、本発明の方法の金属除去を引き起こすことが分かっている。本発明によって包含される精製材料に共通することは、高表面積金属酸化物の表面上に、低配位数の酸素原子が存在することである。

【0021】

本発明の高表面積浄化材料は、好ましくは約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、およびより好ましくは約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を有するが、より大きな表面積でも許容しうる。材料の表面積は、内側および外側両方の表面積を考慮にいれなければならない。本発明の浄化材料の表面積は、業界標準により、通常はBrunauer-Emmett-Teller法(BET法)を使用して、測定することができる。簡単には、BET法は、固体の外部表面および接触可能な内部細孔表面を、吸着質の完全な単分子層で覆うのに必要とされる吸着質または吸着ガス(例えば、窒素、クリプトン)の量を測定する。この単分子層の容量を、BET式を用いて吸着等温線から計算することができ、次いで、表面積を、吸着質分子の寸法を用いて単分子層の容量から計算することができる。

20

【0022】

本発明の精製材料において使用される金属酸化物の種類には、これらに限らないが、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩酸化物(時にはゼオライトと呼ばれる。)、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化ニッケル、および酸化銅が含まれる。いくつかの例では、これらの金属酸化物は、アルミナまたはシリカなどの高表面積基体上に堆積される。一般に、酸素の結合特性は、金属の電気的陽性の性質が存在することにより高められる。したがって、より電気的陽性の金属を利用した酸化物は、汚染物質を引きつけるための、より良好な性能の精製材料としての役割を、一般に果たすことができる。

30

【0023】

特定の高表面積金属酸化物の一様は、表面酸素原子が、バルク材料における酸素原子の配位数よりも低い配位数を持つことである。表面酸素原子の平均配位数は、約4未満か約4に等しく、好ましくは約3未満か約3に等しい。例えば、ゼオライトアルミノケイ酸塩ネットワークにおける酸素の平均配位数は、4と6との間にありうるのであり、一方、ゼオライト構造物において普通に見られる表面ヒドロキシル基は、約2の配位数を有する。酸化マンガンにおいては、8までの配位数が普通であるが、表面酸化物は、4未満かこれに等しい配位数を、しばしば持つことになる。発明者らは、本発明をいかなる特定のメカニズムにも限定するつもりはないが、金属含有不純物を除去することのできる低配位数表面酸素原子の能力を説明する、一般的なメカニズムの概念を議論の基礎として仮定することができる。この一般的なメカニズムの概念は図1に図示されている。図1において示される表面酸素原子は、平均CN(配位数)=2を有する。ある場合は、表面酸素原子は、水素原子と結合され、配位圏内に1つ少ない金属原子を持つことができ、この場合、そ

40

50

れは表面ヒドロキシル基である。

【0024】

本発明により精製されたガスから除去された金属化合物は、これらに限らないが、表1に含まれるものと含む。表1は、超高純度ガス配送システムにおいてしばしば遭遇する条件下において、気相として存在しうるのに十分な蒸気圧を有するいくつかの金属化合物の沸点を列挙している。

【0025】

【表1】

表1. 金属化合物の沸点は、常に高いわけではない

TiCl ₄	136 °C	[TaF ₅] ₄	229 °C	ReF ₇	73.7 °C
TiBr ₃	230 °C	TaCl ₅	233 °C	FeCl ₃ ·6H ₂ O	280 °C
TiBr ₄	234 °C	CrF ₅	117 °C	[RuF ₅] ₄	227 °C
ZrBr ₄	250 °C	CrO ₃	250 °C	RuO ₄	130 °C
VF ₄	昇華する	MoF ₅	213 °C	OsF ₆	46 °C
VF ₅	48.3 °C	MoF ₆	34 °C	OsO ₄	130 °C
VCl ₄	148 °C	MoCl ₅	268 °C	IrF ₆	53 °C
VI ₃	80-100 °C	WF ₆	17 °C	NiBr ₂	昇華する
[NbF ₅] ₄	234 °C	ReF ₅	221 °C	PtF ₆	69 °C
NbCl ₅	247 °C	ReF ₆	33.7 °C	Hg ₂ I ₂	140 °C
AlCl ₃	180 °C	GeCl ₄	87 °C	PbCl ₄	50 °C
[AlBr ₃] ₂	255 °C	GeBr ₂	150 °C	SbF ₅	141 °C
Ga ₂ Cl ₆	201 °C	GeBr ₄	186 °C	SbCl ₃	223 °C,
GaBr ₃	279 °C	GeH ₄	-88 °C	SbBr ₃	288 °C
Ga ₂ H ₆	0 °C	Ge ₂ H ₆	31 °C	SbH ₃	-17 °C
GeF ₂	130 °C	SnCl ₄	114 °C	BiF ₅	230 °C
GeF ₄	-36.5 °C	SnBr ₄	202 °C	BiH ₃	17 °C

【0026】

金属ハロゲン化物、金属水素化物および金属酸化物などの揮発性金属化合物は、これらが容易にガス流れに浮遊されて運ばれるので、特に問題である。揮発性金属化合物は、製造工程において普通に見つかる条件 - 温度および圧力 - の下で気相として存在することができる。温度は、通常、約0から約300の範囲に、圧力は約0.1ミリトルから約10メガトルの範囲に入る。金属の揮発性分子化合物に加えて、その他の金属種はプロセスガスを汚染すると考えられている。これらの種が伴出されるようになるメカニズムは未知であるが、配位化合物およびクラスタは、ガス流れの中で安定化されて比較的均一な混合物を形成することができ、これはこれらの化合物を可溶化して均一な液体混合物を形成する相互作用に類似していると考えられる。従来技術の工程においては、金属不純物の許容量が大きかったので、これらの相互作用は重要ではなかったと考えられる。しかし、それぞれ10^{1~2}のガス分子当たり、わずか100または10の金属原子しか許容されない場合は、比較的取るに足らない相互作用が重要になりうる。

【0027】

本発明の好ましい実施形態においては、浄化材料は、ガスによる化学的および物理的劣化に対して耐久性のある形態のキャニスターの中に、配設される。入口および出口を有するキャニスターハウジングを図示している図2を参照されたい。例えば、0.2raなどの最小限度の表面粗さを有する、316Lステンレスなどの高純度ステンレス鋼キャニスターは、1つの特に好ましい容器である。腐食性、酸化性、または他の状態の反応性ガスが使用される、ある実施形態においては、容器は、操業条件下で安定な材料から選択されることになる。容器用の適切な材料を選択することは、当業者にとって理に適ったことである。

【0028】

図2を参照すると、本発明においては、耐腐食性ハウジングまたはキャニスター30内部

10

20

30

40

50

に浄化材料を収容させることが最も好都合である。例えば、テフロンベースの、または裏打ちされた、キャニスターを使用することは、いくつかの実施形態において好ましく利用される。通常は、キャニスター30は、ガスフローラインに接続するためのガスポート32および33を含む。通常は、さまざまな普通のガス流れのフローラインに関して、約1～300標準リットルのガス/分(s1m)の範囲のガス流量および24箇月の範囲の所望の平均寿命を取り扱うことになる。ガスの操業温度は、-80から+100の範囲におけるものであり、キャニスター30への最大入口圧力は、普通、約0psiから3000psi(20700kPa)の範囲である。便利な、どの容器でも使用することができるが、約3～12インチ(6～25cm)の範囲の直径と4～24インチ(8～60cm)の長さを有するシリンダ状キャニスター30が好ましい。金属汚染物質を100ppm未満の水準にまで除去するために、デバイス30内で十分な滞留時間を持つことが必要であるので、キャニスターの寸法は、ガスの流量および体積、浄化材料の活性、および除去されるべき水の量、に依存することになる。

10

【0029】

ある実施形態においては、キャニスター30は、ステンレス鋼または耐腐食性のある他の金属から作製された壁34を有する。別の実施形態においては、壁34の内表面は、耐腐食性被膜36によって被覆されうる。大抵の場合、これら被膜は、脱水された特定の材料による、耐腐食性のある単なる不活性材料である。しかし、容器30の壁34の内面上に、テフロン(登録商標)、Sulfineert、または同様のポリマー材料で、被膜36を作製することが望ましい。

20

【0030】

(実施例)

以下の実施例は、本発明のいくつかの実施形態の特別な態様を説明することを意味する。実施例は、使用される本発明のいかなる特定の実施形態の範囲をも限定することは、意図されていない。

【実施例1】

【0031】

銅配管システムからの10種の金属汚染物の精製

別々のシリコンウェハの対を3つの異なった環境に曝露し、引き続き、気相分解・誘導結合プラズマ質量分光法(VPD-ICP-MS)を用いて、10種類の選択された金属汚染物質の存在について分析した。シリコンウェハのそれぞれの対を、窒素ガス流れに当て、プラスチックバッグおよびクリーンルームテープで三重に密封された高純度配送カセットに、使用するまで貯蔵した。

30

【0032】

最初のウェハの対は、貯蔵カセットから取り出した直後に、VPD-ICP-MSを使用して金属汚染物質を検査した。

【0033】

2番目のウェハの対を、クラス100の層流フード内に置いた。高純度窒素ガスを、数百フィートの銅配管システムに通した。引き続き、ガスを、精製材料が二酸化ケイ素支持体上に埋め込まれたニッケル/酸化ニッケルであるガス精製装置に、60標準リットル/分(s1m)未満の体積流量で通過させた。精製装置から離れた窒素を、ステンレス鋼配管により運び、ウェハの対に当てた。

40

【0034】

シリコンウェハの第3の対を、高純度窒素ガスがガス精製装置を通過させられていないことを除き、2番目の対と同じ銅配管システムを通過させられた高純度窒素ガスに当てた。

【0035】

シリコンウェハの3つの対すべてについて、第三者である製造供給元(Chemtralce Corp.、フリーモント、カリフォルニア)によるVPD-ICP-MSが実施された。シリコンウェハを酸に曝し、金属不純物を含有する液体試料を形成した。液体試

50

料を大気圧アルゴンプラズマ中に噴霧した。溶液に溶解された固体を蒸発させ、解離させ、イオン化させ、次いで、四極子型質量分析装置の中へ抽出して、10種の選択された金属汚染物質の存在を検出した。10⁻¹⁰ 原子 / cm² 未満の汚染物質の水準を、この装置によって検出することができる。

【0036】

表2は、3つのウエハの対に関する、V P D - I C P - M S の結果を示す。特定の金属汚染物質の水準を、ウエハ試料に当てられたガスの体積を基準として、part per billion (ppb) で報告しているが、この水準はV P D - I C P - M S の結果から逆算される。

【0037】

【表2】

表2: シリコンウエハ上の金属汚染の結果

金属汚染物	カセットで包まれた ウエハ上の汚染水準 (ppb)		精製装置を用いたN ₂ に 曝露されたウエハ上の 汚染水準(ppb)		精製装置を用いないN ₂ に 曝露されたウエハ上の 汚染水準(ppb)	
	ウエハ1	ウエハ2	ウエハ1	ウエハ2	ウエハ1	ウエハ2
カルシウム	0.5	0.5	0.5	0.5	3.1	1.2
カリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	11.0	1.1
ナトリウム	0.5	0.5	0.5	2.2	11.0	0.9
アルミニウム	0.5	0.5	0.5	1.0	16.0	1.6
鉄	0.1	0.1	0.1	0.6	6.5	4.2
クロム	0.05	0.05	0.05	0.05	1.0	0.8
ニッケル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.5
亜鉛	0.2	0.2	0.2	0.2	2.0	0.2
マグネシウム	0.2	0.2	0.2	0.2	4.8	0.3
銅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1

【0038】

表2の結果は、銅配管システムを通って輸送され、精製装置を使用しない窒素ガスに曝露されたウエハは、カセット包装から直接取り出されたウエハより、かなり高水準の金属汚染を有することを示す。さらに、銅配管システムを通って輸送され、続いて、Ni/Ni - 酸化物精製装置内基質に接触させられた窒素ガスにウエハを曝露することにより、曝露する窒素ガスを浄化するのに精製装置内基質を利用しなかったウエハの汚染水準より、各汚染物質の汚染水準が一般にかなり低い結果となる。したがって、精製装置材料は、窒素ガス流れから金属汚染物質を除去するために働く。

【実施例2】

【0039】

窒素ガス流れからの塩化鉄(III)の除去

窒素ガス流れからFeCl₃を汚染除去する浄化材料の能力を評価するために実験を実施した。実験は、図3に概略のダイアグラムが示されている試験装置300を用いて行った。

【0040】

窒素ガスを、ライン310を通して装置300に供給した。塩化鉄(III)約40mLをハウジング320内に満たし、窒素の試験流れ中に伴出するFeCl₃の供給源を用意した。ハウジング320の周囲を加熱マントルで包み、200℃に加熱してFeCl₃が窒素流れに伴出するのを助けた。

【0041】

3つのテフロントラップボトル2組(341、342)を、ハウジング320の出口ラ

10

20

30

40

50

インに平行に取り付けた。それぞれのテフロントラップボトルを、予め洗浄し、金属不純物を捕捉するために2%の希硝酸溶液を充填した。各組のボトルを直列に配列した。バルブ361、362は、FeCl₃が伴出された窒素ガスが、それぞれライン351および352に流れる流量を制御した。ライン351および352はFeCl₃伴出窒素ガスを、トラップボトル341、342の組に導き、このボトル中で、ガスは底を通って上方へバーリングされ、金属不純物はボトルの中に残留した。

【0042】

ボトルの一組（ボトルセットA）341を、FeCl₃伴出窒素ガスから汚染物質を捕捉するために使用し、窒素ガス中の汚染水準の値を提示した。ボトルの別の組（ボトルセットB）342を、窒素ガスからFeCl₃汚染物を除去するために使用した精製装置330の下流に設置した。精製装置330は、二酸化チタンおよびシリカアルミニ酸塩ゼオライトの組合せを精製材料として使用していた。理論に縛られないで、TiO₂の酸素配位数が、金属汚染物質を抽出する精製材料の活性を生み出すと考えられる。10

【0043】

FeCl₃伴出窒素ガスがライン351を通って導かれ、ライン352を通過することが許可されない場合は、窒素の約1.0 s l mの流量が、ボトルセットAを通して1平方インチ当たり30ポンドのゲージ圧（psig：ゲージpsi）で利用される。FeCl₃伴出窒素ガスが、ライン352を通って導かれ、ライン351を通過することが許可されない場合は、窒素の約0.54 s l mの流量が、ボトルセットBを通って60 psigの圧力で利用される。それぞれ特定のテスト運転ごとに、すなわち、1つの特定のボトルセットから汚染物質を収集するごとに、ガスは24時間の間ボトルセットを通って流れた。テスト運転が完了すると、捕捉ボトルの特定の組を密封し、含有量を分析した。第三者製造供給元（Chemtrace Corp.、フリーモント、カリフォルニア）により誘導結合プラズマ質量分光法（ICP-MS）を実施して、34の金属種の、存在している金属汚染の量を定量した。検出された個々の金属に応じて、金属種の検出下限は、収集したガスの体積を基準として、約5から約50 parts per trillion (ppt) の範囲にある。正確な限界は、検出された個々の金属種および分析されたガスの量に依存する。20

【0044】

表3は、ボトル中で精製装置が使用されていないボトルセットAから汚染物質を捕捉したことから得たICP-MSの結果を示す。表4は、ボトル中で精製装置が使用されているボトルセットBから汚染物質を捕捉したことから得たICP-MSの結果を示す。それぞれの表は、検出されたそれぞれ特定の金属種の検出濃度限界およびボトルを通ってバーリングされたガスの体積を基準としたppbで表した、それぞれの金属種の検出濃度を示す。30

【0045】

【表3】

表3：ボトルセットAにおいて捕捉された金属汚染物質の濃度

	元素		検出限界(ppbv)	濃度(ppbv)
1.	アルミニウム	(Al)	0.0008	0.0092
2.	アンチモン	(Sb)	0.0002	3.7
3.	ヒ素	(As)	0.0004	0.79
4.	バリウム	(Ba)	0.00002	0.00007
5.	ベリリウム	(Be)	0.002	<0.002
6.	ビスマス	(Bi)	0.00005	0.00094
7.	ホウ素	(B)	0.015	0.17
8.	カドミウム	(Cd)	0.00015	0.032
9.	カルシウム	(Ca)	0.004	0.0051
10.	クロム	(Cr)	0.0004	0.10
11.	コバルト	(Co)	0.0002	0.00031
12.	銅	(Cu)	0.0004	0.040
13.	ガリウム	(Ga)	0.00005	8.0
14.	ゲルマニウム	(Ge)	0.0002	0.068
15.	金	(Au)	0.0002	0.010
16.	鉄	(Fe)	0.003	170
17.	鉛	(Pb)	0.0001	0.00057
18.	リチウム	(Li)	0.002	<0.002
19.	マグネシウム	(Mg)	0.0006	0.0025
20.	マンガン	(Mn)	0.0002	0.0012
21.	モリブデン	(Mo)	0.0002	21
22.	ニッケル	(Ni)	0.0004	0.00063
23.	ニオブ	(Nb)	0.0001	0.014
24.	カリウム	(K)	0.004	<0.004
25.	銀	(Ag)	0.0001	0.0017
26.	ナトリウム	(Na)	0.0015	0.0036
27.	ストロンチウム	(Sr)	0.00005	0.00019
28.	タンタル	(Ta)	0.0001	<0.0001
29.	タリウム	(Tl)	0.00005	<0.00005
30.	錫	(Sn)	0.0002	0.21
31.	チタン	(Ti)	0.0002	0.17
32.	バナジウム	(V)	0.0002	2.7
33.	亜鉛	(Zn)	0.0004	0.013
34.	ジルコニウム	(Zr)	0.0004	<0.0015
			合計	207

【0046】

【表4】

表4: ボトルセットBにおいて捕捉された金属汚染物質の濃度

	元素	検出限界(ppbv)	濃度(ppbv)
1.	アルミニウム (Al)	0.002	0.0130
2.	アンチモン (Sb)	0.0005	<0.0005
3.	ヒ素 (As)	0.001	<0.001
4.	バリウム (Ba)	0.00005	<0.00005
5.	ベリリウム (Be)	0.004	<0.004
6.	ビスマス (Bi)	0.0001	<0.0001
7.	ホウ素 (B)	0.025	0.03
8.	カドミウム (Cd)	0.0003	<0.0003
9.	カルシウム (Ca)	0.006	0.014
10.	クロム (Cr)	0.001	<0.001
11.	コバルト (Co)	0.0005	<0.0005
12.	銅 (Cu)	0.001	<0.001
13.	ガリウム (Ga)	0.0001	<0.0001
14.	ゲルマニウム (Ge)	0.0005	0.001
15.	金 (Au)	0.0005	<0.0005
16.	鉄 (Fe)	0.005	0.010
17.	鉛 (Pb)	0.0001	0.00042
18.	リチウム (Li)	0.004	<0.004
19.	マグネシウム (Mg)	0.001	<0.001
20.	マンガン (Mn)	0.0005	<0.0005
21.	モリブデン (Mo)	0.0003	<0.0003
22.	ニッケル (Ni)	0.001	<0.001
23.	ニオブ (Nb)	0.0002	<0.0002
24.	カリウム (K)	0.01	<0.01
25.	銀 (Ag)	0.0001	0.00087
26.	ナトリウム (Na)	0.003	<0.003
27.	ストロンチウム (Sr)	0.0001	<0.0001
28.	タンタル (Ta)	0.0002	<0.0002
29.	タリウム (Tl)	0.0001	<0.0001
30.	錫 (Sn)	0.0003	<0.0003
31.	チタン (Ti)	0.0005	<0.0005
32.	バナジウム (V)	0.0003	<0.0003
33.	亜鉛 (Zn)	0.001	<0.001
34.	ジルコニウム (Zr)	0.001 合計	<0.001 0.1018

【0047】

表3に示されるように、恐らくFeCl₃源由来の鉄のかなりの量、170ppb、が、ボトルセットAに存在していた。その上、アンチモン、ヒ素、ガリウム、モリブデン、錫、およびバナジウム汚染物質のかなりの量も、この実験において自然発生していた。表4は、精製装置の下流のボトル内に収集された鉄の量が、精製装置を使用しないで収集された量より約5桁低いことを示す。その上、アンチモン、ヒ素、ガリウム、モリブデン、錫およびバナジウム汚染物質濃度は、個々の金属種の検出限界に近い値にまで、すべて低減された。最後に、表3と表4との金属汚染物質の全濃度を比較すると、精製装置を使用した場合は4桁減少していることが分かる。

【0048】

本発明は、これらの好ましい実施形態を参照して具体的に示され、記述されたが、当業者は、添付の特許請求の範囲により包括される本発明の範囲を逸脱することなく、形態および詳細のさまざまな変更を行いうることを理解するはずである。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0049】

【図1】高表面積無機酸化物上の、低配位数表面酸素原子による揮発性金属捕捉の一般的な機構を示す図である。

【図2】本発明において使用する浄化材料を収容するためのキャニスターを示す、部分的に切断された、斜投影法の図である。

【図3】 TiO_2 / モレキュラーシーブ精製材料による、ガス流れから $FeCl_3$ を抽出する試験に使用されるガス工程を示す概略図である。

【図1】

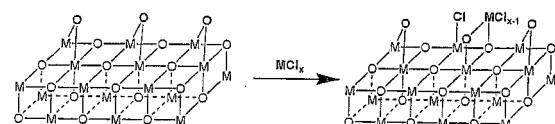


FIG. 1

【図2】

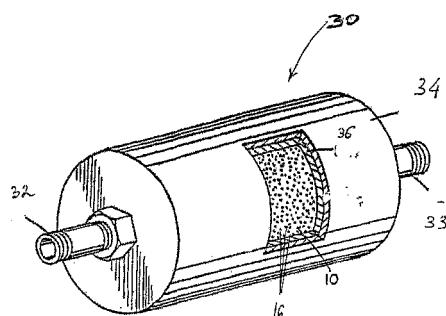


FIG. 2

【図3】

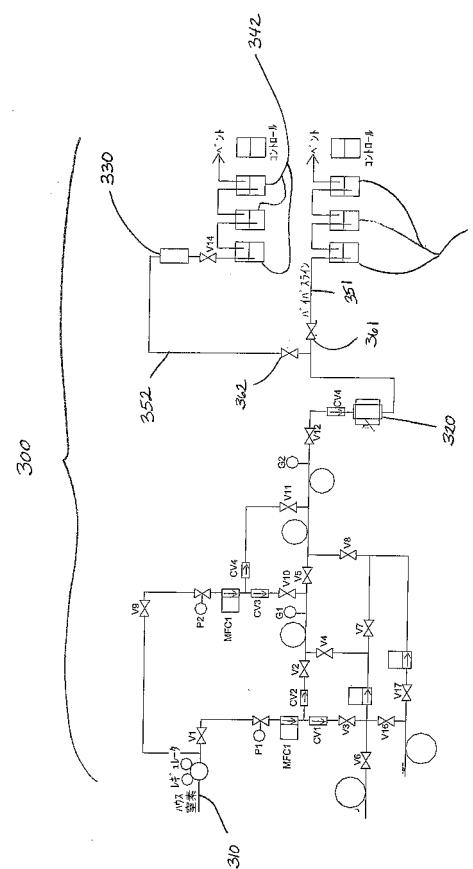


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2005/025608															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/02 C01B3/56 C01B6/34 C01B25/06 C01B33/04 C01B35/02																	
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 B01D C01B																	
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																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5 635 148 A (SHADMAN ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 6, lines 40-42 column 7, lines 16-21 column 7, line 60 - column 8, line 13 column 8, lines 20-23; claims; example 3 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2002/139247 A1 (ALVAREZ DANIEL ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) pages 1-2, paragraph 14 page 2, paragraph 24 page 5, paragraph 55 page 5, paragraphs 58,59 -----</td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 4 671 803 A (SUGGITT ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) claims -----</td> <td style="padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">-----</td> <td style="padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5 635 148 A (SHADMAN ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 6, lines 40-42 column 7, lines 16-21 column 7, line 60 - column 8, line 13 column 8, lines 20-23; claims; example 3 -----	1-20	X	US 2002/139247 A1 (ALVAREZ DANIEL ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) pages 1-2, paragraph 14 page 2, paragraph 24 page 5, paragraph 55 page 5, paragraphs 58,59 -----	1-20	X	US 4 671 803 A (SUGGITT ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) claims -----	1-20		-----	-/-
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 5 635 148 A (SHADMAN ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 6, lines 40-42 column 7, lines 16-21 column 7, line 60 - column 8, line 13 column 8, lines 20-23; claims; example 3 -----	1-20															
X	US 2002/139247 A1 (ALVAREZ DANIEL ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) pages 1-2, paragraph 14 page 2, paragraph 24 page 5, paragraph 55 page 5, paragraphs 58,59 -----	1-20															
X	US 4 671 803 A (SUGGITT ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) claims -----	1-20															
	-----	-/-															
<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																	
Date of the actual completion of the international search 18 October 2005		Date of mailing of the International search report 31/10/2005															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5000 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gruber, M															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/025608

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indicator, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2005/009593 A (MYKROLIS CORPORATION; ALVAREZ, DANIEL, JR; SPIEGELMAN, JEFFREY, J; COO) 3 February 2005 (2005-02-03) claims 1-3,6,7,15,18,19	1-20
P,X	WO 2005/000449 A (MYKROLIS CORPORATION; ALVAREZ, DANIEL, JR; LEV, DANIEL, A; SPIEGELMAN,) 6 January 2005 (2005-01-06) page 7, lines 11-18; claims	1-20
A	US 2003/097929 A1 (WATANABE TADAHARU ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) the whole document	1-20
A	US 6 241 955 B1 (ALVAREZ, JR. DANIEL) 5 June 2001 (2001-06-05) the whole document	
A	US 6 059 859 A (ALVAREZ, JR. ET AL) 9 May 2000 (2000-05-09) claims	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No	
PCT/US2005/025608	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5635148	A	03-06-1997	NONE		
US 2002139247	A1	03-10-2002	US	6391090 B1	21-05-2002
US 4671803	A	09-06-1987	NONE		
WO 2005009593	A	03-02-2005	NONE		
WO 2005000449	A	06-01-2005	NONE		
US 2003097929	A1	29-05-2003	WO	03037485 A1	08-05-2003
US 6241955	B1	05-06-2001	AU	6267599 A	26-04-2000
			JP	2002526369 T	20-08-2002
			WO	0020330 A1	13-04-2000
US 6059859	A	09-05-2000	JP	2000093734 A	04-04-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 01 J 20/18 (2006.01) B 01 J 20/18 E

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,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,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,L,S,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(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、ブラツク・マウンテン・ロード
・10908・ナンバー・1

(72) 発明者 スコギンス, トロイ・ビー

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92121、サン・ディエゴ、フランダース・ドライブ・69
75

(72) 発明者 グエン, トラム・ドアン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・92653、ウエストミンスター、ミラージュ・9402

(72) 発明者 大屋敷 靖

千葉県習志野市谷津5丁目10-5

F ターム(参考) 4D012 BA01 CA20 CB05 CE03 CF05 CG01 CG02

4G066 AA12B AA15B AA18B AA20B AA22B AA23B AA25B AA26B AA27B AA61B
BA26 BA38 CA21 CA29 CA31 CA32 CA37 CA38 CA41 DA05