



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

B01D 53/02 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0043792

C01B 6/34 (2006.01)

(43) 공개일자 2007년04월25일

C01B 3/56 (2006.01)

C01B 6/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7001361

(22) 출원일자 2007년01월19일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/025608

(87) 국제공개번호 WO 2006/014655

국제출원일자 2005년07월19일

국제공개일자 2006년02월09일

(30) 우선권주장 60/589,695 2004년07월20일 미국(US)

(71) 출원인 엔테그리스, 아이엔씨.
미국, 55318 미네소타, 차스카, 라이만 볼리바드 3500

(72) 발명자
알바레즈, 다니엘, 주니어
미국 92126 캘리포니아주 샌 디에고 블랙 마운틴 로드 #1 10908
스코긴스, 트로이, 비.
미국 92121 캘리포니아주 샌 디에고 플랜더즈 드라이브 6975
엔구엔, 트램, 도안
미국 92653 캘리포니아주 웨스트민스터 미라쥐 9402
오야시끼, 야스시
일본 치바 나라시노-시 야쿠 5-초메 10-5

(74) 대리인
장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 초고순도 기체로부터 금속 오염물의 제거

(57) 요약

본 발명은 금속이 민감성 디바이스 상에 침착하여 디바이스 고장을 일으키는 것을 방지하도록, 고표면적 무기 산화물을 포함하는 정제 물질을 사용하여 초고순도 기체로부터 금속 화합물을 제거하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

초고순도 기체 스트림을 벌크 산소 원자보다 낮은 배위수를 갖는 표면 산소 원자를 함유하는 고표면적 무기 산화물을 포함하는 정제 물질과 접촉시켜 초고순도 기체 스트림으로부터 금속 오염물을 제거하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 초고순도 기체 스트림이 불활성 기체를 함유하는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 불활성 기체가 1종 이상의 질소, 헬륨, 및 아르곤을 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시키기 전 초고순도 기체 스트림이 약 1000 부피ppm 미만의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시키기 전 초고순도 기체 스트림이 약 1 부피ppm 초과의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시키기 전 초고순도 기체 스트림이 약 1 부피ppb 초과의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시킨 후 초고순도 기체 스트림이 약 100 부피ppt 미만의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시킨 후 초고순도 기체 스트림이 약 10 부피ppt 미만의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 정제 물질에 접촉시킨 후 초고순도 기체 스트림이 약 1 부피 ppt 미만의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함하는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 초고순도 기체 스트림이 물의 존재하에서 부식성인 기체를 함유하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 부식성 기체가 HF, HCl, HBr, BCl₃, SiCl₄, GeCl₄, 또는 오존(O₃)인 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 부식성 기체가 O₃인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 기체 스트림이 산화 기체를 함유하는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 산화 기체가 F₂, Cl₂, Br₂, 산소(O₂), 또는 오존(O₃)인 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 기체 스트림이 히드라이드 기체를 함유하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 히드라이드 기체가 수소(H₂), 보란(BH₃), 암모니아(NH₃), 포스핀(PH₃), 아르신(AsH₃), 실란(SiH₄), 또는 게르만(GeH₄)인 방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, 고표면적 무기 산화물이 배위수가 약 4 이하인 표면 산소 원자를 함유하는 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 고표면적 무기 산화물이 Si/Al 비율이 약 4 이상인 실리카 고함량 제올라이트를 포함하는 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 고표면적 무기 산화물이 지르코니아, 티타니아, 바나디아, 크로미아, 산화망간, 산화철, 산화아연, 산화니켈, 산화구리, 란타나, 세리아, 사마리아, 알루미나, 또는 실리카를 포함하는 방법.

청구항 20.

제1항에 있어서, 정제 물질의 표면적이 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 방법.

명세서

배경기술

금속 불순물은 반도체, 액정 디스플레이, 및 광전자 및 광 디바이스와 같은 전자 디바이스의 제조시 특히 문제가 된다. 전기적 특성, 예를 들어 전도성, 저항, 유전 상수, 및 발광성은 이들 디바이스의 성능에 중요하다. 페르미 준위에서 또는 개별 전하 캐리어로서, 금속은 디바이스 물질보다 일반적으로 보다 전도성이기 때문에, 적은 농도의 금속성 불순물은 이들 특성에 심각한 영향을 미친다. 많은 반도체 물질의 전기적 특성에 대한 금속 농도의 효과는 출판된 문헌에 집중적으로 연구되어 있다.

전기적 특성 이외에, 금속 불순물은 이들 디바이스에 사용된 물질의 기계적 특성에 또한 영향을 미친다. 경도, 가소성, 및 내식성과 같은 특성은 금속 농도에 의해 종종 영향을 받는다. 반도체 회로 치수가 감소함에 따라, 중요한 요소는 디바이스 상에 구축된 구조의 형상을 제어하는 것이다. 구조의 형상은 제작 공정, 예를 들어 에칭 및 산화에 의해 제어된다. 반도체 에칭 및 산화 시, 에칭제 또는 산화제인 반응성 기체가 필름과 반응하여 층 내의 원자를 제거하거나 또는 산화시킨다. 금속은 에칭, 산화 및 다른 공정 시 박막의 국부적 부식을 촉매화시키는 것으로 공지되어 있다. 상기 국부적 부식은 필름의 "파팅(pitting)"을 유발하고, 이는 당업자에게 바람직하지 않은 특성으로 공지되어 있다. 보다 덜 통상적이나, 종종 동등하게 불리한 문제는 국부적 경화인데, 이는 표면 상에 추가의 층의 구축에 영향을 미치는 범프(bump) 또는 섬(island)을 생성한다. 게이트 구조의 상부 및 하부의 라운딩 효과는 당업자에게 널리 공지되어 있는 또 다른 바람직하지 않은 특성이다.

전기적 특성 및 물리적 특성의 세트를 만족시키는 물질을 생성하기 위해 반도체 디바이스 중의 박막 층으로 특정 금속을 종종 고의적으로 혼입한다. 제어된 농도로 존재하는 경우, 금속성 및 반금속성 원소는 반도체의 게이트 구조 내에 필요한 도핑제이다. 금속 및 반금속의 특정 화합물, 예를 들어 텅스텐 또는 티타늄 질화물은 유전체 층으로서 우수한 특성을 갖는다. 특정 광전자 디바이스에서, 금속 및 금속 화합물은 디바이스의 광학적 특성에 기여한다. 예를 들면, 액정 또는 평판 디스플레이에 사용된 대부분의 인광체는 전이금속 화합물이다. 그러나, 금속 농도가 엄격하게 제어되지 않는 경우, 금속 오염물은 결함이 있는 디바이스 성능을 유발한다.

문헌 [International Technology Roadmap for Semiconductors(ITRS)]에는 통상의 에칭 기체, 예를 들어 HCl , Cl_2 , 및 BCl_3 중의 총 금속 농도가 1000 중량ppb(ppbw)(고도로 불리한 금속에 의존하는 특정 공정의 경우에는 10 ppbw로 특정됨)를 초과하지 않아야 함을 언급하고 있다. 이 기준은 현재 기술에 대한 것이고 미래의 기술에서는 개별 금속에 대해 1 ppbw로 감소할 것으로 예상된다. 비교적 불순한 에칭 공정을 벗어나면, 문헌 [ITRS]에 중기 상 중의 풍매(airborne) 분자 오염물(AMC)로서 0.15 ppt 미만의 총 금속 오염물(pptM)을 명시하고 있다. 상기 허용 오차 한계는 진보된 기술에 의해 0.07 pptM 미만으로 감소할 것이다.

<발명의 개요>

본 발명은 오염 민감성 디바이스의 제조에 사용되는 초고순도 기체의 정제 방법에 관한 것이다. 구체적으로는, 본 발명은 오염 민감성 디바이스의 제작에 사용되는 초고순도 공정 기체로부터 금속 오염물을 제거하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명에서 예시적인 오염 민감성 디바이스는 광섬유, 광전자 디바이스, 광 디바이스, 반도체 및 평판 또는 액정 디스플레이 (LCD)를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 방법에서, 고표면적 무기 산화물이 초고순도 기체 스트림에 접촉하여 기체로부터 금속 함유 오염물을 제거한다. 고표면적 무기 산화물은 특정 원소 조성물로 제한되지는 않으나 효과적인 금속 제거제가 되기 위해서는 다른 특정 요건을

만족시켜야 한다. 고표면적 무기 산화물은 이의 표면 상에 벌크 물질 중의 산소 원자("벌크 산소 원자")에 대한 최대 배위수 미만의 배위수를 갖는 산소 원자("표면 산소 원자")를 함유해야 한다. 상기 배위수는 바람직하게는 약 4 미만, 보다 바람직하게는 약 3 미만이다. 본 발명의 표면 산소 원자는 정제 물질의 공극의 외면 및 내면 상에 존재할 수 있다. 고표면적 무기 산화물의 예로는 지르코니아, 티타니아, 바나디아, 크로미아, 산화망간, 산화철, 산화아연, 산화니켈, 란타나, 세리아, 사마리아, 알루미나 또는 실리카와 같은 금속 산화물이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 실시양태에서, 고표면적 금속 산화물은 Si/Al 비율이 약 4 이상인 실리카 고함량 제올라이트를 포함한다.

한 실시양태에서, 초고순도 기체 스트림은 질소(N_2), 헬륨(He) 또는 아르곤(Ar)과 같은 불활성 기체를 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 초고순도 기체 스트림은 물의 존재하에서 부식성인 기체를 함유한다. 부식성 기체의 예는 HF, HCl, HBr, BCl_3 , $SiCl_4$, $GeCl_4$, 또는 오존(O_3)을 포함한다. 바람직하게는, 부식성 기체는 O_3 이다.

또 다른 실시양태에서, 초고순도 기체 스트림은 F_2 , Cl_2 , Br_2 , 산소(O_2), 또는 오존(O_3)과 같은 산화 기체를 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 기체 스트림은 보란(BH_3), 디보란(B_2H_6), 암모니아(NH_3), 포스핀(PH_3), 아르신(AsH_3), 실란(SiH_4), 디실란(Si_2H_6) 또는 게르만(GeH_4)과 같은 히드라이드 기체를 함유한다. 본 발명의 목적을 위해, 수소(H_2)도 또한 히드라이드 기체로 여겨진다.

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 초고순도 기체는 정제 물질에 접촉시키기 전에 약 1000 부피ppm 미만의 농도로 1종 이상의 금속 오염물을 포함한다. 별법으로 또는 추가로, 정제 매질에 접촉시키기 전에 초고순도 기체는 1종 이상의 금속 오염물을 1 부피ppm, 또는 1 부피ppb 초과의 농도로 포함한다.

본 발명의 방법에서, 기체 스트림 중의 총 금속 오염은 100 ppt 미만, 바람직하게는 10 ppt 미만, 보다 바람직하게는 1 ppt 미만으로 감소된다.

본 발명은 오염 민감성 디바이스, 특히 반도체의 제조 시 사용되는 초고순도 기체가 금속 오염물을 함유하지 않고 오염물이 관련 산업에 명시된 한도 내인 것을 확실히 하기 위한 수단을 제공한다. 상기 방식으로, 기술적 진보가 가능하고, 결함이 있는 제품을 최소화하며, 제품 안정성이 증가한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 금속 화합물로 오염된 초고순도 기체를 기체로부터 금속 화합물을 제거하는 정제 물질(본원에서 정제 물질로도 또한 지칭됨)과 접촉시키고, 정제 물질과 접촉시키는 것으로부터 실질적으로 금속 오염물을 함유하지 않는 기체를 제거하는 것을 포함한다. 정제 물질과 접촉시킨 후, 총 금속 오염은 제조 공정에 명시된 것들 미만의 수준으로 감소된다. 본 발명의 방법을 사용하여, 기체 스트림 중의 총 금속 오염은 100 부피ppt 미만, 바람직하게는 10 부피ppt 미만, 보다 바람직하게는 1 부피ppt 미만으로 감소된다.

정제 물질에 접촉되는 기체는 민감성 디바이스의 제조에 사용되는 임의의 초고순도 기체일 수 있다. 용어 "초고순도 기체"는 99.9999%(6N) 이상의 순도인 기체를 의미하는 것으로 당업계에서 인식된다. 일반적으로, 이러한 기체는 제조업자에 의해 초고순도 수준으로 정제되고 종종 제조 시설에서 추가로 정제되어 부피 기준으로 백만분의 일(ppm) 또는 십억분의 일(ppb) 범위의 수준으로 특정 불순물을 제거한다.

따라서, 본 발명의 일부 실시양태에서, 초고순도 기체는 기체를 본원에 기술된 1종 이상의 금속 산화물 정제 매질에 접촉시키기 전에, 1종 이상의 금속 오염물을 약 1000 부피ppm 미만의 농도로 포함한다. 별법으로 또는 추가로, 초고순도 기체는 기체를 금속 산화물 정제 매질에 접촉시키기 전에, 1종 이상의 금속 오염물을 약 1 부피ppm 초과, 또는 약 1 부피ppb 초과의 농도로 포함한다.

본 발명의 방법에 의해 정제된 기체는 오염 민감성 디바이스의 처리에 사용되는 모든 기체를 포함한다. 문헌 [ITRS, 2003 ed.]의 "Yield Management" 장에는 통상의 기체 및 이들 기체에 관련된 정제 시도가 표 114a 및 114b에 나열되어 있다. 본 발명의 바람직한 한 실시양태에서, 금속 오염물이 정제된 기체는 에칭제 또는 산화제의 넓은 분류에 속하는 기체이다. 많은 기체, 예를 들어 세정, 스트립핑(striping), 애싱(ashing), 및 수선(repairing)에 사용되는 기체가 추가의 특정 공정 군 하에서 상기 분류 내에 속한다. 본 발명에 의해 정제되기에 특히 바람직한 기체는 할로겐 화합물 및 오존이다.

본 발명은 반도체 및 다른 민감성 디바이스의 제조에 연관된 각종 공정에 사용된 대부분의 기체의 정제에 적용된다. 금속 오염과 관련하여 할로겐 기체가 특히 문제가 된다는 것이 당업자에게 널리 공지되어 있다. 이는 특히 많은 수의 할라이드 화합물을 함유하는 표 1의 비점으로부터 쉽게 알 수 있다. 할로겐 기체는 통상적으로 사용되는 할라이드 및 수소 할라이드 기체뿐만 아니라, 반도체 처리에서 특수 기체로 간주되는 다른 기체를 포함한다. 예를 들면, 이들 기체는 질소 트리할라이드, 특히 NF_3 ; 황 테트라할라이드, 웬타할라이드, 및 헥사할라이드, 특히 SF_6 ; $SiCl_4$ 와 같은 규소 테트라할라이드; 및 게르마늄 할라이드를 포함한다.

할로겐 화합물 다음으로, 다른 고도의 산화 기체가 금속 오염의 위험성이 높다. 고도로 산화성이고, 부식성이며, 금속 오염 민감성인 것으로 여겨지는 통상의 공정 기체의 주목할 만한 예는 오존(O_3)이다. 오존은 반도체 제조시 산화, 스트립핑, 및 세정 공정에 통상적으로 사용된다. 수소 할라이드 기체와 같이, 오존은 습윤 상태인 경우 기체 전달 시스템에 대해 부식성이 된다. 오존 기체의 부식 및 산화 특성은 휘발성 및 비-휘발성 금속 오염물이 기체 스트림에 의해 용이하게 운반되게 한다.

특정 기체는 금속성 화합물 및 다른 금속-함유 불순물을 기체 스트림 중에서 안정화시키는 캐리어 효과를 나타내는 것으로 공지되어 있다. 일부 경우에, 유체 스트림 중의 상기 비말동반(entrainment)의 원인은 비교적 잘 공지되어 있고, 다른 경우에는 이해되지 않는다. 따라서, 본 발명의 방법에 의한 정제로부터 이득을 취하는 3번째 중요한 기체의 부류는 상기 캐리어 특성을 나타내는 기체이다. 이들 기체는 암모니아, 포스핀, 습윤 불활성 기체, 및 습윤 CDA(청정 무수 공기)를 포함한다.

이들 이유 때문에, 부식성 및 산화 기체로부터 금속 오염물을 제거하는 것이 본 발명의 바람직한 실시양태이다. 본 발명의 방법으로 이들 기체를 정제한 후, 금속 오염은 100 부피ppt 미만, 바람직하게는 10 부피ppt 미만, 보다 바람직하게는 1 부피ppt 미만으로 감소된다.

본 발명에 사용하기 위한 정제 물질은 물질의 벌크 중의 산소 원자의 배위수보다 배위수가 낮은 표면 산소 원자를 갖는 고표면적 무기 산화물이다. 본 발명자들은 다수의 정제 물질이 본 발명의 방법의 금속 제거에 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 본 발명에 포함된 정제 물질 중의 통상의 특징은 고표면적 금속 산화물의 표면 상의 낮은 배위수의 산소 원자의 존재이다.

본 발명의 고표면적 정제 물질의 표면적은 바람직하게는 약 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 보다 바람직하게는 약 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 초과이고, 보다 큰 표면적도 가능하다. 물질의 표면적은 내면 및 외면 모두를 고려해야 한다. 본 발명의 정제 물질의 표면적은 산업 표준에 따라, 전형적으로는 브루나우어-에미트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법(BET 방법)을 사용하여 결정할 수 있다. 간략하면, BET 방법은 고체의 외면 및 접근 가능한 내부 기공 표면을 완전한 흡착물 단일층으로 피복하는데 필요한 흡착물 또는 흡착성 기체(예를 들어, 질소, 크립톤)의 양을 측정하는 방법이다. 상기 단일층 용량을 BET 방정식에 의한 등온 흡착으로부터 계산한 후, 흡착물 분자의 크기를 사용하여 단일층 용량으로부터 표면적을 계산할 수 있다.

본 발명의 정제 물질에 사용되는 금속 산화물의 종류는 산화규소, 산화알루미늄, 알루미노실리케이트 산화물(종종 제올라이트로 지칭됨), 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화하프늄, 산화란탄, 산화세륨, 산화바나듐, 산화크롬, 산화망간, 산화철, 산화루테늄, 산화니켈, 및 산화구리를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 경우에, 이들 금속 산화물은 알루미나 또는 실리카와 같은 고표면적 기질 상에 침착된다. 일반적으로, 산소의 결합 특성은 금속의 전기양성 특성의 존재에 의해 증진된다. 따라서, 보다 전기양성인 금속을 이용하는 산화물이 오염물을 유인하기 위한 보다 양호한 성능의 정제 물질로서 일반적으로 작용할 수 있다.

고표면적 금속 산화물의 특별한 일면은 표면 산소 원자의 배위수가 벌크 물질 중의 산소 원자의 배위수 보다 낮다는 것이다. 표면 산소 원자의 평균 배위수는 약 4 이하, 바람직하게는 약 3 이하이다. 예를 들면, 제올라이트 알루미노실리케이트 네트워크 중의 산소의 평균 배위수는 4 내지 6일 수 있지만, 제올라이트 구조에서 통상적인 표면 히드록실기의 배위수는 약 2일 수 있다. 산화망간의 배위수는 8 이하인 것이 통상적이나, 표면 산화물의 배위수는 종종 4 이하이다. 본 발명자들은 임의의 특정 기작으로 본 발명을 제한하는 것을 의도하지 않으나, 낮은 배위수의 표면 산소 원자가 금속 함유 불순물을 제거하는 능력을 설명하는 일반적인 기작 개념을 가정할 수 있다. 상기 일반적인 기작 개념을 도 1에 도시하였다. 도 1에 나타낸 표면 산소 원자의 평균 CN은 2이다. 특정 경우에, 표면 산소 원자는 수소 원자에 결합될 수 있고 그들의 배위구(coordination sphere) 내에 1개 미만의 금속 원자를 가질 수 있으며, 이러한 경우에 이는 표면 히드록실기이다.

본 발명에 의해 정제된 기체로부터 제거된 금속 화합물은 표 1에 함유된 것들을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 하기 표 1에는 초고순도 기체 전달 시스템 중에 종종 조우하는 조건 하에서 기체 상 중에 존재하도록 충분한 증기압을 갖는 다수의 금속 화합물의 비점이 나열되어 있다.

[표 1]

금속성 화합물의 비점이 반드시 높지는 않다.

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	승화	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	승화
[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

금속 할라이드, 히드라이드 및 산화물과 같은 휘발성 금속 화합물은 이들이 기체 스트림 중에 용이하게 비말동반되기 때문에 특히 문제가 된다. 휘발성 금속 화합물은 제조 공정에서 통상적으로 발견되는 온도 및 압력의 조건 하에서 기체 상중에 존재할 수 있다. 온도는 통상적으로 약 0 °C 내지 약 300 °C의 범위 내에 있고 압력은 약 0.1 mTorr 내지 약 10 mTorr의 범위 내에 있다. 금속의 휘발성 분자 화합물 이외에도, 다른 금속 종이 공정 기체를 오염시키는 것으로 판단된다. 이들 종을 비말동반하는 기작은 공지되어 있지는 않으나, 배위 화합물 및 클러스터(cluster)가 이들 화합물을 용해시켜 균질한 액체 혼합물을 형성하는 상호 작용과 유사하게 기체 스트림 중에 안정화되어 비교적 균질 혼합물을 형성한다고 여겨진다. 금속 불순물 오차 허용도가 보다 높아지므로, 이들 상호 작용은 종래 기술에서는 중요하지 않은 것으로 여겨졌다. 그러나, 각각 10¹²개의 기체 분자 당 100 또는 10개의 금속 원자만 허용되는 경우, 비교적 극소한 상호 작용이 중요해질 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 정제 물질은 기체에 의한 화학적 및 물리적 분해에 저항성이 있는 형태로 캐ニ스터 내에 배치된다. 주입구 및 배출구를 갖는 캐ニ스터 하우징을 도시하는 도 2를 참고하기 바란다. 예를 들면, 0.2 ra와 같은 최소 표면 조도를 갖는 316L 스테인레스강과 같은 고순도 스테인레스강 캐ニ스터가 특히 바람직한 용기이다. 부식성, 산화성, 또는 달리 반응성 기체가 사용되는 특정 실시양태에서, 용기는 공정 조건 하에서 안정한 물질로부터 선택될 것이다. 용기에 적합한 물질을 선택하는 것은 당업자에게 용이하다.

도 2를 참고하면, 본 발명에서 정제 물질이 내식성 하우징 또는 캐ニ스터 (30) 내에 담기는 것이 가장 편리하다. 예를 들면, 바람직하게는 텤플론 기재, 또는 라이닝된 캐ニ스터가 일부 실시양태에서 이용된다. 전형적으로는, 캐ニ스터 (30)는 기체 흐름 라인에 부착시키기 위한 기체 포트 (32 및 33)을 포함한다. 전형적으로는, 각종 통상의 기체 스트림을 위한 흐름 라인에서, 분 당 기체 약 1 내지 300 표준 리터(slm)의 범위의 기체 유속 및 24개월 범위의 목적하는 수명으로 취급할 것이다. 기체의 공정 온도는 -80 °C 내지 +100 °C 범위이고 캐ニ스터 (30)으로의 주입구 최대 압력은 통상적으로 약 0 psig 내지 3000 psig(20,700 kPa)의 범위일 수 있다. 임의의 편리한 용기가 사용될 수 있으나, 직경이 약 3 내지 12 인치(6 내지 25 cm)이고 길이가 4 내지 24 인치(8 내지 60 cm)인 실린더형 캐ニ스터 (30)가 바람직하다. 100 ppt 미만의 수준으로 금속 오염물을 제거하도록 디바이스 (30) 내에 충분한 체류 시간을 가질 필요가 있기 때문에, 캐ニ스터 크기는 기체 유속 및 부피, 정제 물질의 활성도, 및 제거되어야 하는 물의 양에 따라 좌우될 것이다.

일 실시양태에서, 캐ニ스터 (30)은 스테인레스강 또는 내식성이 있는 다른 금속으로 제조된 벽 (34)를 갖는다. 또 다른 실시양태에서, 벽 (34)의 내면은 내식성 코팅 (36)으로 코팅될 수 있다. 대부분의 경우에, 이들 코팅은 탈수되는 특정 물질에 의한 부식에 대해 저항성이 있는 불활성 물질일 것이다. 그러나, 텤플론(Teflon)[®], 살피너트(Sulfinert), 또는 유사한 중합체 물질로부터 용기 (30)의 벽 (34)의 내면에 코팅 (36)을 형성하는 것이 바람직할 수 있다.

실시예

하기 실시예는 본 발명의 일부 실시양태의 특정 면을 예시하는 것을 의미한다. 실시예는 이용되는 본 발명의 임의의 특정 실시양태의 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

실시예 1 : 구리 파이프 시스템으로부터 10종의 금속 오염물의 정제

개별 규소 웨이퍼 쌍을 3개의 상이한 환경에 노출시키고, 후속적으로 유도 커플링 플라즈마 질량 분광법(inductively coupled plasma mass spectrometry)(VPD-ICP-MS)에 의한 증기 상 분해를 사용하여 10종의 선택된 금속 오염물의 존재에 대해 분석하였다. 각 규소 웨이퍼 쌍에 질소 기체 스트림을 충돌시키고 고순도 운송(shipping) 카세트 중에 저장하고, 사용 전에 플라스틱 백 및 클린룸 테이프로 3중 밀봉하였다.

제1 웨이퍼 쌍을 저장 카세트로부터 제거한 직후 VPD-ICP-MS를 사용하여 금속 오염물에 대해 시험하였다.

제2 웨이퍼 쌍을 클래스 100 층류 후드(Class 100 laminar flow hood) 중에 배치하였다. 고순도 질소 기체를 수백 피트의 구리 파이프 시스템에 통과시켰다. 후속적으로, 정제 물질이 분당 60 표준 리터(slm) 미만인 부피 유속으로 이산화규소 지지체 상에 개재된 니켈/니켈-산화물인 기체 정제 장치를 통해 기체를 통과시켰다. 정제를 떠나는 질소를 스테인레스강 파이프로 운반하고 웨이퍼 쌍에 충돌시켰다.

제3 규소 웨이퍼 쌍을 기체가 기체 정제를 통과하지 않는 것을 제외하곤 제2 쌍과 같은 동일한 구리 파이프 시스템을 통과하는 고순도 질소 기체에 노출시켰다.

VPD-ICP-MS를 제3 벤더(켐트레이스 코포레이션(Chemtrace Corp.), 미국 캘리포니아주 프레몬트 소재)에 의해 모든 3 쌍의 규소 웨이퍼에 대해 수행하였다. 규소 웨이퍼를 산에 노출시켜 금속 불순물을 함유하는 액체 샘플을 형성하였다. 액체 샘플을 분위기 아르곤 플라즈마로 분무하였다. 용액 내 용해된 고체를 증기화하고, 해리시키고 이온화시킨 후 4극(quadrupole) 질량 분광계로 추출하여 10종의 선택된 금속 오염물의 존재를 검출하였다. 10^{10} 원자/cm² 미만의 오염물 수준이 시스템에 의해 검출될 수 있다.

하기 표 2에 3쌍의 웨이퍼에 대한 VPD-ICP-MS 결과를 나타내었다. 특정 금속 오염물의 수준이 웨이퍼 샘플 상에 충돌하는 기체의 부피를 기준으로 ppb로 보고되어 있고, 수준은 VPD-ICP-MS 결과로부터 역계산한 것이다.

[표 2]

규소 웨이퍼 상의 금속 오염의 결과

금속 오염물	카세트 저장 웨이퍼의 오염 수준 (ppb)		정제 장치를 사용하고 N_2 에 노출된 웨이퍼 의 오염 수준 (ppb)		정제 장치를 사용하지 않고 N_2 에 노출된 웨이퍼의 오염 수준 (ppb)	
	웨이퍼 1	웨이퍼 2	웨이퍼 1	웨이퍼 2	웨이퍼 1	웨이퍼 2
칼슘	0.5	0.5	0.5	0.5	3.1	1.2
칼륨	0.5	0.5	0.5	0.5	11.0	1.1
나트륨	0.5	0.5	0.5	2.2	11.0	0.9
알루미늄	0.5	0.5	0.5	1.0	16.0	1.6
철	0.1	0.1	0.1	0.6	6.5	4.2
크롬	0.05	0.05	0.05	0.05	1.0	0.8
니켈	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.5
아연	0.2	0.2	0.2	0.2	2.0	0.2
마그네슘	0.2	0.2	0.2	0.2	4.8	0.3
구리	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1

상기 표 2의 결과는 정제를 사용하지 않고 구리 파이프 시스템을 통해 이송된 질소 기체에 노출된 웨이퍼가 카세트에서 막 제거된 웨이퍼보다 금속 오염 수준이 실질적으로 보다 높음을 나타내었다. 뿐만 아니라, 구리 파이프 시스템을 통해 이송되고 후속적으로 Ni/Ni-산화물 정제 물질 기질에 접촉시킨 질소 기체에 웨이퍼를 노출시키면, 각 오염물에 대해 노출 질소 기체 세정에 정제 물질 기질을 이용하지 않은 웨이퍼의 오염 수준보다 일반적으로 실질적으로 낮은 오염 수준을 초래하였다. 따라서, 정제 물질은 질소 기체 스트림으로부터 금속 오염물을 제거하는 작용을 하였다.

실시예 2: 질소 기체 스트림으로부터 철(III) 클로라이드의 제거

정제 물질이 질소 기체 스트림으로부터 FeCl_3 를 정제하는 능력을 평가하는 실험을 수행하였다. 도 3에 모식적으로 도시된 시험 시스템 (300)을 사용하여 실험을 수행하였다.

질소 기체를 라인 (310)을 통해 시스템 (300)으로 공급하였다. 약 40 mL의 철(III) 클로라이드를 하우징 (320)에 충전하고, FeCl_3 의 공급원을 제공하여 질소 시험 스트림 내에 비말동반시켰다. 가열 맨틀을 하우징 (320) 주위에 감싸서 200°C 이하로 가열하여 질소 스트림으로 FeCl_3 의 비말동반을 보조하였다.

3개의 테플론 트랩 병 2 세트 (341, 342)를 하우징 (320)의 배출 라인에 병렬로 부착하였다. 각 테플론 트랩 병을 미리 세정하고 금속성 불순물을 포획하기 위해 2% 희석 질산 용액으로 충전하였다. 각 세트의 병은 직렬로 배열하였다. 벨브 (361, 362)는 라인 각각 (351 및 352)으로의 FeCl_3 비말동반된 질소 기체의 흐름을 제어하였다. 라인(351 및 352)은 FeCl_3 비말동반된 질소 기체를 트랩 병 (341, 342) 쪽으로 향하게 하고, 여기서 기체는 하부를 통해 버블링되고 금속 불순물은 병에 남는다.

한 세트의 병(병 세트 A) (341)을 사용하여 FeCl_3 비말동반된 질소 기체로부터 오염물을 포획하고, 질소 기체 중 오염 수준에 대한 값을 생성한다. 다른 세트의 병(병 세트 B) (342)를 정제 (330)의 하류에 위치시키고, 이를 사용하여 질소 기체로부터 FeCl_3 오염물을 제거하였다. 정제 (330)은 정제 물질로서 이산화티타늄 및 실리카 알루미네이트 제올라이트의 조합물을 이용하였다. 이론에 얹매일 생각은 없지만, TiO_2 의 산소 배위는 정제 물질에 활성을 제공하여 금속 오염물을 추출하는 것으로 여겨진다.

FeCl_3 비말동반된 질소 기체가 라인 (351)을 향하고, 라인 (352) 통과를 허용하지 않는 경우, 병 세트 A를 통해 약 1.0 slm의 유속의 질소를 제곱 인치 게이지 당 30 파운드의 압력(psig)으로 적용하였다. FeCl_3 비말동반된 질소 기체가 라인 (352)를 향하고, 라인 (351) 통과를 허용하지 않는 경우, 병 세트 B를 통해 약 0.54 slm의 유속의 질소를 60 psig의 압력으로 적용하였다. 각 특정 시험 시행을 위해, 즉 하나의 특정 병 세트로부터 오염물을 수집하기 위해 기체를 24시간 동안 병 세트를 통해 흐르게 하였다. 시험 시행을 완료한 후, 특정 세트의 포획 병을 밀봉하고 내용물을 분석하였다. 유도 커플링 플라즈마 질량 분광법(ICP-MS)을 제3 벤더(肯트레이스 코포레이션, 미국 캘리포니아주 프레몬트 소재)에 의해 수행하여 34개의 금속 종에 대해 존재하는 금속 오염물의 양을 측정하였다. 검출된 특정 금속에 따라, 금속 종의 검출 하한은 수집된 기체의 부피를 기준으로 약 5 내지 약 50 ppt의 범위 내이다. 정확한 한계는 검출된 특정 금속 종 및 분석된 기체의 양에 따라 좌우된다.

표 3은 정제를 이용하지 않은 병 세트 A로부터 포획한 오염물로부터의 ICP-MS 결과를 나타내었다. 표 4는 정제를 이용한 병 세트 B로부터 포획한 오염물로부터의 ICP-MS 결과를 나타내었다. 각 표는 검출된 각 특정 금속 종의 검출 농도 한계 및 병을 통해 버블링된 기체의 부피를 기준으로 ppb로 나타낸 각 금속 종의 검출된 농도를 나타내었다.

[표 3]

병세트 A 중에 포획된 금속 오염물의 농도

원소		검출 한계 (ppbv)	농도 (ppbv)
1. 알루미늄	(Al)	0.0008	0.0092
2. 안티모ן	(Sb)	0.0002	3.7
3. 비소	(As)	0.0004	0.79
4. 바륨	(Ba)	0.00002	0.00007
5. 베릴륨	(Be)	0.002	<0.002
6. 비스무트	(Bi)	0.00005	0.00094
7. 봉소	(B)	0.015	0.17
8. 카드뮴	(Cd)	0.00015	0.032
9. 칼슘	(Ca)	0.004	0.0051
10. 크롬	(Cr)	0.0004	0.10
11. 코발트	(Co)	0.0002	0.00031
12. 구리	(Cu)	0.0004	0.040
13. 갈륨	(Ga)	0.00005	8.0
14. 제르마늄	(Ge)	0.0002	0.068
15. 금	(Au)	0.0002	0.010
16. 철	(Fe)	0.003	170
17. 납	(Pb)	0.0001	0.00057
18. 리튬	(Li)	0.002	<0.002
19. 마그네슘	(Mg)	0.0006	0.0025
20. 망간	(Mn)	0.0002	0.0012
21. 몰리브덴	(Mo)	0.0002	21
22. 니켈	(Ni)	0.0004	0.00063
23. 니오븀	(Nb)	0.0001	0.014
24. 칼륨	(K)	0.004	<0.004
25. 은	(Ag)	0.0001	0.0017
26. 나트륨	(Na)	0.0015	0.0036
27. 스트론튬	(Sr)	0.00005	0.00019
28. 탄탈	(Ta)	0.0001	<0.0001
29. 탈륨	(Tl)	0.00005	<0.00005
30. 주석	(Sn)	0.0002	0.21
31. 티타늄	(Ti)	0.0002	0.17
32. 바나듐	(V)	0.0002	2.7
33. 아연	(Zn)	0.0004	0.013
34. 지르코늄	(Zr)	0.0004	<0.0015
계			207

[표 4]

병세트 B 중에 포획된 금속 오염물의 농도

원소		검출 한계 (ppbv)	농도 (ppbv)
1. 알루미늄	(Al)	0.002	0.0130
2. 안티몬	(Sb)	0.0005	<0.0005
3. 비소	(As)	0.001	<0.001
4. 베륨	(Ba)	0.00005	<0.00005
5. 베릴륨	(Be)	0.004	<0.004
6. 비스무트	(Bi)	0.0001	<0.0001
7. 봉소	(B)	0.025	0.03
8. 카드뮴	(Cd)	0.0003	<0.0003
9. 칼슘	(Ca)	0.006	0.014
10. 크롬	(Cr)	0.001	<0.001
11. 코발트	(Co)	0.0005	<0.0005
12. 구리	(Cu)	0.001	<0.001
13. 갈륨	(Ga)	0.0001	<0.0001
14. 게르마늄	(Ge)	0.0005	0.001
15. 금	(Au)	0.0005	<0.0005
16. 철	(Fe)	0.005	0.010
17. 납	(Pb)	0.0001	0.00042
18. 리튬	(Li)	0.004	<0.004
19. 마그네슘	(Mg)	0.001	<0.001
20. 망간	(Mn)	0.0005	<0.0005
21. 몰리브덴	(Mo)	0.0003	<0.0003
22. 니켈	(Ni)	0.001	<0.001
23. 니오븀	(Nb)	0.0002	<0.0002
24. 칼륨	(K)	0.01	<0.01
25. 은	(Ag)	0.0001	0.00087
26. 나트륨	(Na)	0.003	<0.003
27. 스트론튬	(Sr)	0.0001	<0.0001
28. 탄탈	(Ta)	0.0002	<0.0002
29. 탐륨	(T)	0.0001	<0.0001
30. 주석	(Sn)	0.0003	<0.0003
31. 티티늄	(Ti)	0.0005	<0.0005
32. 바나듐	(V)	0.0003	<0.0003
33. 아연	(Zn)	0.001	<0.001
34. 지르코늄	(Zr)	0.001	<0.001
계			0.1018

표 3에 나타낸 바와 같이, 상당한 양, 즉 170 ppb의 철이 병 세트 A 중에 존재하였고, 이는 FeCl_3 공급원으로부터 유래된 것으로 추정된다. 뿐만 아니라, 상당한 양의 안티몬, 비소, 갈륨, 몰리브덴, 주석 및 바나듐 오염물이 또한 실험시 자발적으로 생성되었다. 표 4는 정제로부터 하류의 병에 수집된 철의 양이 정제를 사용하지 않고 수집된 양보다 약 10^5 배 더 낮음을 보여준다. 뿐만 아니라, 안티몬, 비소, 갈륨, 몰리브덴, 주석 및 바나듐 오염물 농도도 모두 개별 금속 종의 검출 한계에 근접한 값으로 감소하였다. 마지막으로, 표 3 및 표 4 간의 금속 오염물 총 농도의 비교는 정제를 이용할 경우 10^4 정도의 감소를 나타내었다.

본 발명은 이들의 바람직한 실시양태를 참조로 구체적으로 나타내고 기술되어 있으나, 첨부된 특허청구범위에 포함된 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 형태 및 세부 사항의 각종 변형이 본원에서 가능함을 당업자는 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

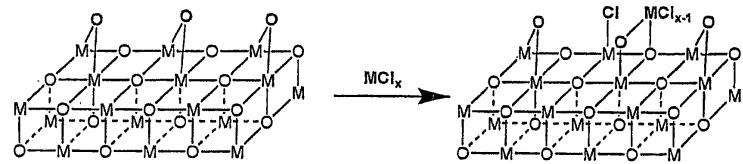
도 1은 고표면적 무기 산화물 상의 낮은 배위수의 표면 산소 원자에 의한 휘발성 금속 포획의 일반적인 기작을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 사용하기 위한 정제 물질을 담는 캐니스터의 부분 절취 사시도이다.

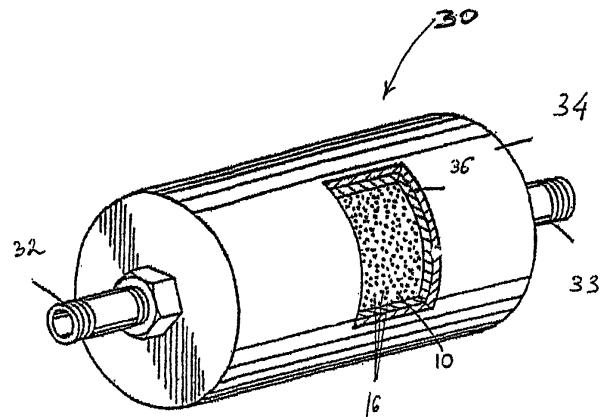
도 3은 TiO_2 /분자체(molecular sieve) 정제 물질로 기체 스트림으로부터 FeCl_3 의 추출을 시험하는데 사용되는 기체 공정의 모식도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

