

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

G01N 33/00

G01N 1/22

G01N 1/34

(11) 공개번호 10-2005-0103946

(43) 공개일자 2005년11월01일

(21) 출원번호 10-2005-7015353

(22) 출원일자 2005년08월19일

번역문 제출일자 2005년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/004845

국제출원일자 2004년02월20일

(87) 국제공개번호 WO 2004/077015

국제공개일자 2004년09월10일

(30) 우선권주장 60/449,284 2003년02월21일 미국(US)

(71) 출원인 마이크롤리스 코포레이션
미국 매사추세츠 (우편번호 01821-4600) 빌레리카 콘코드로드 129(72) 발명자 스피에겔만, 제프레이, 제이.
미국 92130 캘리포니아주 산 디에고 미도우스 텔마르 5289
알바레즈, 다니엘, 주니어
미국 92126 캘리포니아주 산 디에고 블랙 마운틴 로드 #1 10908
트램, 알랜
미국 92126 캘리포니아주 산 디에고 프라이리에 웨도우 로드 7745(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 정화제 정보 탐색 시스템

요약

본 발명은 유체 정화 장치를 이용하는 제조 공정에서 오염물의 농도를 모니터링하는 것에 관한 것이다. 본 발명은 전 공정에 걸쳐, 함유된 오염물을 흡착하는 정화 물질을 이용하여 공정 유체 스트림에서 오염물 농도를 분석하는 민감한 방법을 제공한다.

색인어

오염물, 정화제, 공정 스트림, 열 탈착

명세서

<관련 출원>

본원은 2003년 2월 21일 출원된 미국 가출원 60/449,284의 우선권을 주장한다. 상기 출원의 전체 기재는 본원에 참조로 포함된다.

배경기술

다양한 화학적, 의약적 및 제약학적 제조 공정에서 사용하기 위한, 특히 리소그래피, 에피택시 및 박막 처리와 같은 마이크로일렉트로닉스에서 사용하기 위한 고순도 기체 및 액체에 대한 수요가 증가하고 있다. 현재의 고순도 기체 및 액체 사용자가 직면한 문제 중 하나는 공정 기체에서 오염물을 측정하는 것이다. 1조분의 일 (ppt) 농도와 같이 소량으로 존재하는 오염물은 특히 만성적으로 노출되는 오랜 기간에 걸쳐 상기 공정에 악영향을 끼칠 수 있다. 오염물은, 장치 모니터링 반응 시간 또는 랜덤 특성이 측정 및 역제를 방해하는 임의의 경우 또는 간헐적으로 발생할 수 있다. 라인상에 정화 단계를 제공함으로써, 일시적 충격이 완화될 수 있고, 검출불가능할 정도로 낮은 수준의 오염물이 정화제 내에서 농축된다.

ppt 및 서브 ppt 수준에서, 연속적 공정 모니터링에는 현존 분석 방법 및 기술이 적당하지 않다. 직접 주사 방법은 부정확하고, 부정밀하고 또는 고가이다. 연속적 오염물 모니터링 가능한 직접 주사법의 예는, 25 ppt에 도달가능한 APIMS 검출 방법을 기재한 US 6,547,861에서 발견할 수 있다. US 6,550,308, 6,397,660, 6,418,781 및 5,304,796 참조. 그러나, 이들 시스템은 대형이고, 고가이고, 숙련된 분석화학자 또는 기술자가 작업하기를 요구한다. 농축 방법은 빈번히 보다 긴 시간에 걸쳐 오염물을 모니터링하기 위해 사용된다. 이 방법은, 열 탈착 튜브 (TDT)와 같은 농축 장치를 공정 유체와 접촉시키는 것을 포함한다. 일정 시간후, TDT는 상기 공정으로부터 제거되어 테스트를 위해 분석 랩으로 보내어진다. TDT 방법이 공정에서 만성적인 오염에 대한 저가의 분석을 제공하는 반면에, 많은 단점을 나타낸다. TDT는 일반적으로 특정 부류의 오염물, 통상적으로 탄화수소에만 특유하고, 빈번히 오염물에 대한 낮은 용량을 나타내어 샘플링 시간을 감소시키고 빈번한 교체를 요구한다. TDT는 일반적으로 정화제의 효율 및 용량 요건을 만족하지 않는다. TDT는 빈번히 초고순도 (UHP) 유체 이송 시스템과 비호환성이다. TDT는 유체 이송 시스템의 요소를 요구되지 않아, 임의의 유체 이송 시스템의 비용 및 복잡성을 증가시킨다. 공정 유체 이송 라인에 평행하게 설치될 때 TDT는 공정에서 기체가 새어나와 기체의 사용량을 증가시키고 적절한 유출을 요구한다. TDT는 설치 및 공정 유체 라인으로부터의 제거 동안 용이하게 교차오염된다. 다수의 TDT의 트랩핑 효율은 매우 높지 않아, 100 ppm의 보다 낮은 검출 한계를 야기한다.

산업 공정동안 다수의 가능한 오염원이 있다. 기체원 및 액체원은 오염물을 함유할 수 있다. 시스템의 누출은 환경적 오염물을 생성할 수 있다. 오프-개성 및 도구 재료 (주로 플라스틱이나 세라믹 및 스테인레스 스틸일 수 있음)의 투과도가 시스템 오염원일 수 있다. 오염물의 이송 경로에서의 반응, 또는 UV 광유도된 반응 (예컨대 포토리소그래피)의 부생성물로부터 생성될 수 있다. 그러한 잠재적인 오염원 및 이들의 제조 공정상의 효과는 포인트-오브-유즈 (POU) 정화제를 사용하기 위한 동기를 제공한다.

POU 정화제의 예로는, 무기 흡착제 (제올라이트, 실리카, 알루미늄 및 전이금속계 흡착제); 팔라듐 셀; 흡착제 재료를 포함할 수 있는 유기 고분자; 및 당업자에게 공지된 기타의 것들이 포함된다. 예시적인 POU 정화제는 US 6,391,090; 6,361,696; 6,241,955; 및 6,059,859에 개시된 것들이다. 선택된 상기 POU 정화제는 정화제를 통해 통과될 기체원 또는 액체원 및 상기 공정에서 통상적으로 존재하는 오염원에 따라 좌우된다. 특정 오염 유출물은 상이한 부류의 기체 또는 액체사이 뿐만 아니라, 액체와 기체 사이에 매우 폭넓게 변화할 수 있다. 예컨대, 경성 탄화수소 (LHC)는 일반적으로 불순한 원료 기체로부터 발생한다. 질소성 오염, 습기 및 유기용매 증기는 일반적으로 클린룸에 존재하나, 표면상에 응축되거나 원료 액체에 용해될 수 있다. 중성 탄화수소 및 내화 화합물 (예컨대, 실록산)은 일반적으로 플라스틱, 윤활제, 도구에서 사용되는 밀봉제로부터 발생한다. 산소 (O_2) 및 이산화탄소 (CO_2)는 통상적으로 환경, 즉 유체 이송 시스템에서의 누출로부터 발생한다. 상이한 오염물이 공정에서 상이한 곳에서 발생하는 경향이 있으므로, 정화제에 의해 흡착된 오염물을 검사하는 것은 공정에서의 오염원을 나타낸다. 그러한 분석에 의해 생성된 정보는 공정 제어를 개선하기 위해 사용될 수 있다. 오염원의 식별은 공정상에 대한 효과를 측정하기 위한 단계의 분리를 가능하게 한다.

많은 정화제가 오염물을 제거하지만, 대부분의 경우 오염물 분자는 파괴되거나 그렇지 않으면 제거될 때 변질된다. 그 점에서, 오염물 분자는 정화제 물질로부터 방출될 수 없거나 식별할 수 있는 형태 또는 재생산할 수 있는 농도로 방출되지 않는다. 모든 탄화수소 오염물이 이산화 탄소와 물로 전환되는 경우 또는 모든 황-함유 오염물이 SO_2 또는 H_2S 로 방출되는 경우, 정화제 물질에 의해 흡착될 때의 오염물의 실제 특성은 식별하기 어렵다. 예컨대, 비증발성 게터는 질소를 흡착하여 금속 질화물을, 산소와 흡착하여 금속 산화물을, 수소와 흡착하여 금속 수소화물을, 탄화수소와 흡착하여 금속 카바이드를 형성하며, 이들 각각은 표면으로부터 게터 합금의 벌크 안으로 이동할 수 있다고 여겨진다. 이 경우, 오염물 중은 기체 또

는 액체 스트림에서 발견된 것과 동일한 화학적 상태에서 정화제로부터 탈착될 수 없다. 또한, 최초 오염물 종의 화학적 관계물로서조차도, 아마도 이들 그리고 다수의 기타 정화제 물질에서 발생하는 고체상 확산 현상의 결과로서, 정화제 물질로부터 오염물의 탈착은 고온을 요구하고, 부정확하고, 유해 조건을 포함한다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명은 유체 정화 장치를 사용하는 제조 공정에서 발생하는 오염물의 모니터링에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 기체 또는 액체 정화제 물질을 사용하는 제조 공정에서 오염물 농도를 분석하기 위한 민감한 방법을 제공한다.

가장 넓은 실시태양에서 본 발명은 공정 기체 또는 액체에 존재하는 오염물에 대한 정보를 얻기 위한 방법이다. 이 실시태양에서, 상기 방법은, 공정 유체 스트림 (예컨대 유체 스트림의 전체 부피)을 정화제 물질을 통해 통과시켜 오염물을 정화제에, 오염물이 그 본래의 모습을 유지하고(하거나) 오염물의 농도 수준을 변화시키지 않는 방식으로 흡착시키는 단계; 공정 유체 스트림으로부터 정화제 물질을 분리하는 단계; 정화제 물질로부터 오염물을 탈착시키는 단계; 및 정화제 물질로부터 탈착된 오염물을 식별하고 분석적 수단을 사용하여 그의 농도를 측정하는 단계를 포함하며, 여기서 농도는 공정 유체 스트림의 전체 부피에서의 오염물 농도에 연관된다.

본 발명은 정화제에 의해 기체 또는 액체 스트림으로부터 제거된 오염물을 측정하기 위하여, 제작용공정에서 사용된 기체 또는 액체 정화제를 분석하기 위한 방법을 제공한다. 일정 시간 동안 기체 또는 액체 스트림과 접촉한 후, 정화제는 분석 장치, 예컨대 기체 크로마토그래피/화염 이온화 검출기(GC/FID) 또는 기체 크로마토그래피/질량 분광법(GC/MS)에 연결되고, 상기 정화제는 오염물이 탈착되는 조건 (예컨대, 가열, 진공 또는 대체 기체의 첨가)하에 놓여져 정화제 물질에 결합된 생성물을 방출한다. 탈착은 단계적 방식으로 행해져 오염물을 별개로 방출할 수 있다. 탈착 스트림은 존재하는 오염물 및 그의 농도를 측정하기 위해 분석된다. 특정 정화제 및 공정 조건으로부터의 데이터를 사용하여 상기 공정에 대한 정보가 외삽된다. 상기 정보는 공정 제어를 개선하기 위해 사용될 수 있다.

대체 기체의 화학적 또는 물리적 작용은 정화제 물질로부터 오염물을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 일 실시태양에서, 대체 기체는 오염물 및(또는) 정화 물질에 화학적으로 불활성이다. 또다른 실시태양에서, 대체 기체는 오염 화합물 및(또는) 정화 물질에 화학적으로 산화성이다. 또다른 실시태양에서, 대체 기체는 오염 화합물 및(또는) 정화 물질에 화학적으로 환원성이다. 특히 바람직한 실시태양에서, 대체 기체는 수소이다.

본 발명은 정화제의 정상 작동에 의해 공정 기체 또는 액체로부터 제거된 오염물의 식별 및 정량화를 위한 방법 및 장치로서, 상기 오염물의 농도는 제조 공정에서 일반적으로 사용되거나 당업자에게 공지된 분석 장치의 검출 한계 미만이다. 검출 한계는 오염물에 따라 변화하고, 분석 장치는 제조 공정에 따라 변하지만, 바람직한 실시태양에서, 약 0.01-1,000ppt, 바람직하게는 0.1-500 ppt의 범위의 오염물 농도의 외삽이 가능하다.

본 발명의 방법에서, 탈착 기체 스트림을 분석한 후 얻어진 데이터는 정량적으로 공정 기체 또는 액체에서의 오염물 농도를 반영한다. 공정 기체 또는 액체에서의 실제 오염물 농도를 얻기 위해, 일정한 공정 특정 정보가 알려져야 한다. 이 정보는 공정 기체 또는 액체의 유속, 정화제 사용의 총시간, 및 정화제의 듀티 사이클 (duty cycle)을 포함한다. 이 정보는 통상적으로 특정 제조 공정의 작업자에 의해 공지되며, 따라서 당업자에 의해 용이하게 얻어질 수 있다.

본 발명의 방법은 비파괴적으로 정화제로부터 오염물이 탈착되는 것 또는 식별가능 형태 (예컨대 비파괴성)로 정화제로부터 탈착되는 것을 요구한다. 예컨대, 산소는 정화제 물질에 의해 화학적 흡착되어 산화물층을 형성하고, 산화물층의 환원 후 물로서 정화제 물질로부터 방출될 수 있으며, 이 경우 산소 농도는 탈착 스트림에서 물의 농도를 모니터링함으로써 식별가능하다. 또한, 총 산소 오염물 농도 및 총 물오염물 농도는, 예컨대 첫째로 비환원성 조건하에서의 물을 탈착시킨 후 환원성 처리하여 화학적 흡착된 산소를 방출함으로써 별도로 분석될 수 있다.

본 발명은 정화제로부터 탈착된 오염물의 분석용 장치이다. 그러한 장치는 정화제와 장치 사이에 교환을 억제하는 한편 장치에 정화제를 부착시키기 위한 밸브 또는 기타 컨트롤러를 가진 컨넥터; 정화제 물질의 온도를 조절하기 위한 히터 및 온도 조절 장치; 기체원과 장치사이에 교환을 억제하는 한편 장치에 기체원을 부착시키기 위한 컨트롤러를 가진 컨넥터 및 기체원; 및 탈착된 오염물을 검출하기 위한 분석 장치를 포함한다. 상기 장치는 바람직하게는 방출된 오염물의 양을 측정하기 위한 정량적 분석 장치를 함유한다. 또한, 상기 장치는 질량 플로우 컨트롤러와 밸브, 탈착 튜브 및(또는) 오염물을 수집하기 위한 냉각 트랩, 및 데이터 분석에 사용될 수 있는 컴퓨터 또는 기타 논리 도구를 바람직하게 포함할 수 있다.

<도면의 간단한 설명>

본 발명의 이하의 자세한 기재를 고려할 때 더 잘 이해될 것이다. 그러한 기재는 첨부된 도면을 참조로 한다.

도 1은 바람직한 실시태양을 나타내는 본 발명의 장치의 개략도이다.

도 2는 화염 이온화 검출에 의해 검출된 공기 중의 6성분 탄화수소 혼합물의 기체 크로마토그래프이다. 분석물은 액체 질소로 냉각된 냉각 트랩으로 샘플링하였다.

도 3은 포인트-오브-유즈 정화제로부터 열적 탈착되고 화염 이온화 검출에 의해 검출된 공기중의 6성분 탄화수소 혼합물의 기체 크로마토그래프이다.

도 4는 공기중 6성분 탄화수소 혼합물의 농도의 변화에 대한, 회석 수준으로부터 계산된, FID 반응 (즉 검출된 농도) 대 유입 농도의 그래프이다. 상기 그래프는 정화제가 우회될 때 동일한 표준에 테스트 정화제로부터 열적 탈착된 캘리브레이션 표준을 비교한다.

<바람직한 실시태양의 상세한 기술>

고순도 기체에 대한 요구가 증가됨에 따라, 기체 정제의 모니터링 방법 및 오염물을 감소시키기 위한 방법의 최적화에 대한 요구가 증가되어 왔다. ppt 및 서브-ppt 오염물 농도의 분석에 요구되는 좀더 민감한 방법이 요구되어, 검출 및 분석장치가 더욱 복잡하고 고가가 되게 하였다. 본 발명은 고순도 기체 또는 액체에서 서브 0.1ppm 농도의 오염물 분석 방법이다. 상기 방법은, 동작 동안 공정 유체로부터 오염물을 제거하는 정화제 및 동작하지 않는 동안 정화제로부터 탈착된 오염물의 검출을 포함한다.

본 발명의 장점은, 상기 방법은 정상적으로 검출불가능한 수준의 오염물을 함유하는 공정 유체 스트림을 모니터링하기 위해 사용될 수 있다는 것이다. 본 발명은, 오염물의 통합적 샘플링 (즉, 모든 유체 스트림이 정화제 물질을 통해 통과함)을 사용하여 공정 유체 스트림 중의 오염물 농도를 확인할 수 있게 하여, 정화제 중 흡착된 오염물의 농도가 시간에 걸쳐 검출 가능한 수준에 이르게 한다 (오염물 수준이 검출불가능한 주기적 샘플링에 대비). 통합적 샘플링 기간은 정화제 물질의 가용 수명 또는 상기 공정의 전체 수명일 수 있다. 이는 전체 공정 유체 스트림보다 TDT를 통해 공정 유체 스트림의 일부만이 통과하는 열 탈착 튜브의 종래 사용에 비해 상당한 장점을 제공한다.

본 발명은 또한 고가의 분석 장치를 구입할 필요 없이 정화제에 의해 흡착된 오염물의 고감도 분석에 대한 최종 사용자의 접근성을 더 제공한다. 본 발명은 상기 제조 공정의 최적화를 가능하게 하는 정화제로부터 탈착된 오염물에 기초한 제조 공정의 분석을 더 포함할 수 있다.

본 발명의 방법에서, 정화제는 제조 공정을 보수하는 유체 이송 라인에 설치된다. 정화제, 특히 마이크로일렉트로닉스 공정 도구를 보수하는 라인에서의 포인트-오브-유즈 정화제가 유체 이송 라인에 통상적으로 설치되므로, 부가적인 장치 또는 기능적 입력이 본 발명을 실시하기 위해 최종 사용자에게 의해 요구되지 않는다. 특정된 정화제 수명 또는 주요시스템 업셋 후와 같은 공정에서의 특정 지점일 수 있는 원하는 시점에서, 정화제는 제조 공정으로부터 분리될 수 있다. 이는 밸브, 질량 플로우 컨트롤러 및 기타 기계적 장치의 조립체의 경우에서와 같이, 정화제 물질을 통해 유체의 흐름을 폐쇄함으로써 또는 유체 이송 라인으로부터 정화제의 물리적 분리에 의해 수행될 수 있다. 이 점에서, 최종 사용자에게 의해 요구되는 입력은 완료된다. 이어서, 탈착 기체는 정화제를 통해 흐르게 되고, 탈착된 오염물을 함유하는 유출물은 적절한 분석 장치에 의해 모니터링된다. 공정 기간에 걸친 오염물의 분석 및 정량화는 정화제 물질을 재생성하기 전에 행해질 수 있다.

본 발명의 방법이 임의의 특정 흡착 및(또는) 탈착 메커니즘에 한정되는 것은 아니지만, 본 발명은 식별가능한 방식으로 오염물을 제거하는 특정 정화제 물질의 사용을 요구한다. 바람직하게는, 오염물은 비파괴적으로 정화제에 의해 제거되나, 특정 정화제 물질에 특정한 어떤 기타 흡착 메커니즘은 본 발명의 방법에 따라 식별가능할 것으로 간주될 것이다. 본 발명의 방법에 특히 적합한 정화제 물질은 Mykrolis Corporation (Billerica, MA 소재)로부터 입수가능한 게이트 키퍼 (등록상표) 포인트-오브-유즈 정화제이다. 이들 다양한 타입의 정화제와 결합하는 다양한 오염물의 정확한 흡착/탈착 메커니즘은 알려져 있지 않고 불확실하지만, 공정 오염물 농도와 본 발명의 방법에 의해 검출된 오염물사이의 분석적 관계의 요건은 이들 정화제 물질에 의해 만족된다.

본 발명의 일 실시태양에서, 일정한 간격에서 또는 문제가 발생될 때 정화제의 최종 사용자는 정화제를, 정화제가 부착된 장치에서 분리하고, 이를 제작자 또는 기타 자격있는 분석자에게 보내어 공정 기체 또는 액체 중 오염물을 측정하게 한다. 다르게는 정화제는 우회 라인에 의해 부착된 장치로부터 효과적으로 분리될 수 있다. 정화제 및 분석 장치의 위치에 관계 없이, 오염물 농도를 분석하는 방법은 동일하다.

정화제는 분석 기구, 예컨대 GC/FID 또는 GC/MS에 부착되고, 정화제는 가열, 진공, 대체 기체에의 노출 또는 이들의 조합을 비롯한 (그러나 이에 한정되지는 않음) 오염물을 탈착시키는 조건에 처해진다.

가열은 흡착제와의 상호작용의 힘에 의해 탈착되는 오염물을 분리하기 위해 경사식으로 또는 단계식으로 할 수 있다. 대체 기체의 첨가는 매질에 결합된 산물을 물리적 및/또는 화학적으로 방출시키기 위해 이용될 수 있다 (예를 들어, 수소의 첨가는 매질에 흡착된 산소를 물로 방출시킨다). 탈착의 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. 열 탈착을 위해, 온도는 선형으로 증가하거나 단계적으로 다수의 등온점까지 증가할 수 있다.

오염물 함유 스트림은 존재하는 오염물 및 그들의 농도를 결정하기 위해 분석된다. 유체 스트림으로부터 제거된 오염물은 유기 화합물 (예컨대 C_1 - C_{20} 탄화수소), 이산화탄소, 일산화탄소, 질소-함유 화합물 (예컨대, NO, NO₂, N₂O, NH₃, 유기 아민 또는 NX₃ (X는 할로겐 원자)), 황-함유 화합물 (예컨대, SO₂, SO₃, H₂S, 유기 티올 또는 티오에테르), 수소화 화합물 (예컨대, BH₃, AlH₃, SiH₄, GeH₄, NH₃, PH₃, 또는 AsH₃), 수소, 할라이드 화합물 (예컨대, HF, HCl, HBr, 플루오르화 탄소, 클로르화 탄소, SiF₄, SiC₄, NF₃, SF₆, 또는 유기 할라이드), 할로젠 (예컨대, 불소, 염소, 브롬, 요오드), 금속 (예컨대, Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn or Hg), 산소, 물, 내화 화합물 (예컨대, 실록산, 붕소 또는 인 화합물) 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 내화 화합물은 빛의 굴절 또는 회절에 영향을 주는 능력을 가진 화합물이다.

오염물은 GC 체류 시간, MS 단편 패턴, 및 적외선 (IR) 분광을 비롯한 (이에 한정되지는 않음) 방법에 의해 식별될 수 있다. 분석의 목적으로, 오염물은 탈착 튜브, 냉각 트랩, 또는 기타 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 유출 스트림에서 더 농축될 수 있다. 농축은 상기 방법의 검출 한계를 향상시키고 비유사 오염물을 분리하는 방법을 제공한다.

구체적인 정화제의 분석 및 그것이 이용되는 공정 동안 획득된 데이터를 이용하여, 공정에 대한 정보가 외삽될 수 있다. 예를 들어, 수학적 알고리즘이 탈착 시간과 구체적 오염물의 온도를 그의 알려진 흡착 특성의 함수로서 연관시킴으로써, 그것의 흡착의 방식에 대한 정보 (예컨대 시간 또는 정화제 범위)를 외삽하는데 이용할 수 있다. 이 정보는 공정 제어를 향상시키는데 이용될 수 있다.

오염물 및 그들의 농도는 그들의 탈착 온도 및 시간의 함수로 도출될 수 있다. 이는 오염의 공정에 대한 정보를 제공한다. 탈착된 최초 오염물은 마지막에 흡착되거나 또는 흡착제에 의해 가장 덜 단단히 결합된 것들이다. 이 정보는 공정 제어에 유용할 수 있는데, 그것이 공정, 예컨대 소스 기체 또는 액체의 변경의 구체적 시간; 도구 고장 또는 서비스, 예컨대 일시적인 물질 교체 또는 서비스; 공정 단계, 예컨대 분자 빔 에피택시 (MBE) 또는 포토리소그래피 도구에서 기관의 변경; 또는 설비에서 공정 단계의 충돌과 관련될 수 있기 때문이다.

얻어진 데이터는 오염물원, 입력 기체 질, 시스템 통합성, 물질 아웃-개성, 또는 공정 산물 분해를 식별하는데 이용될 수 있다. 이 정보는 제조 공정을 최적화하는데 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 특히 시스템 고장, 예컨대 필름 헤이징 또는 원치않는 도핑처럼 반도체 웨이퍼 내의 심각한 결함이 일어난 후의 공정 분석에 특히 적합하다.

정화제로부터 탈착된 오염물의 분석을 위한 장치는 분석할 정화제 및 그것이 사용되는 공정에 기초하여, 요구되는 검출 수준 및 의심되는 오염물에 따라 임의의 수의 분석기를 포함할 수 있다. 그러한 기기들은, 정화제와 기기간의 교환을 제한하면서도 정화제를 장치에 부착하기 위한, 밸브 또는 기타 컨트롤러를 갖는 커넥터; 정화제 물질의 온도를 조절하기 위한 히터 및 온도 조절 장치; 기체원 및 기체원과 기기간의 교환을 제한하면서도 상기 기체원을 기기에 부착하기 위한 컨트롤러를 갖는 커넥터; 및 탈착된 오염물을 검출하기 위한 분석 기구를 포함한다.

상기 기기는 바람직하게는 방출된 오염물의 양을 측정하기 위한 정량 분석 기구를 포함한다. 바람직한 기구의 예는 GC/APIMS (대기압력 이온화 질량 분광계)로, 이것은 오염물을 비점에 따라 분리하고 질량 및 단편 패턴에 따라 식별하고 피

크 세기에 의해 정량화한다. 현재 이용가능한 GC/APIMS 기구는 20 ppt의 검출 한계에 이를 수 있다. 보다 덜 복잡한 분석 도구도 역시 총 유기물 함량 (TOC), 총 황 함량 (TSC), 습기 검출기 및 적외선 분광계를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 검출 기구 또는 기구의 선택은 선택의 문제다. 그러한 선택은 당업자에게 통상적인 것이다.

상기 기기는 질량 플로우 콘트롤러 및 밸브, 오염물을 수집하기 위한 탈착 튜브 및/또는 냉각 트랩, 및 데이터 분석에 이용될 수 있는 컴퓨터 또는 다른 논리 도구를 포함할 수 있다. 탈착 데이터로부터 공정 정보를 외삽하기 위한 알고리즘을 포함하는 소프트웨어는 탈착 결과를 분석하기 위해 이용될 수 있다.

도 1에 나타난 바람직한 실시태양에서, 다수의 이들 구성요소들이 정화제의 분석에 이용된다. 탈착 기체 (공기)가 압력 조절기 (2)를 통해 들어가고 정화제 (4)에 의해 < 1 ppt 탄화수소 오염물로 정화된다. 이 정화 단계는 선택적이지만, 백그라운드 오염이 분석을 방해하고 검출을 제한할 수 있기 때문에 가능한 가장 높은 순도의 탈착 기체를 이용하는 것이 바람직하다. 기체의 기체 표준이 압력 조절기 (6)을 통해 들어간다. 두개의 기체 스트림이 MFC2 (8), MFC1 (14), 밸브 (16), 압력 게이지 (18), 후방 압력 조절기 (20), MFC3 (22), 밸브 (24), 및 MFC4 (26)를 포함한 이중 회석 매니폴드 (12)에서 합쳐진다. 이중 회석 매니폴드는 선택적이지만, 종종 이용가능한 기체 표준 및 질량 플로우 콘트롤러 작동 파라미터의 제한에 의해 요구된다. 테스트 정화제 (34)를 함유하는 우회 루프 (32)가 차단 밸브 (28) 및 (36)에 의해 분리되는 동안, 기체는 밸브 (30)을 통해 보내진다. 이 기체는 밸브 (46)을 통해 수집 장치 (38)에 들어가고 (이는 바람직하게는 냉각 트랩이지만 TDT 또는 유사한 장치일 수도 있다), 로타미터 (50)을 통해 배출된다. 압력 게이지 (52) 및 후방 압력 조절기 (54)는 과량의 기체의 배출이 샘플 수집 동안 냉각 트랩을 통해 지나가지 않도록 한다. 일정 수집 시간 후에, 기체는 수집 장치 (38)로부터 방출되고 밸브 (40) 및 (42)를 통해 정량 분석 장치 (44) (바람직하게는 적당한 검출기, 예컨대 탄화수소용 FID, 무기물용 PFPD, 또는 대기 또는 임의의 오염물을 위한 MS를 갖춘 기체 크로마토그래프)로 흐른다.

분석 장치의 캘리브레이션 (본 방법의 반드시 필수적인 단계는 아니지만 이상적인 시험 조건하에서는 바람직함) 후, 밸브 (28) 및 (36)이 열리고, 밸브 (30)이 닫히며, 테스트 정화제 (34)는 탈착 기체에 노출된다. 언급한 바와 같이 탈착은 여러가지 방식으로 이루어질 수 있다. 이 바람직한 실시태양은 등은 탈착에 유리한데, 이때 (34)는 모든 유출물이 수집되는 바람직한 온도로 구성 요소 (48)을 가열함으로써 가열된다. 도 1의 기기를 이용하는 또 다른 실시태양은 경사식 열탈착을 이용하는데, 이때 (34)의 온도는 (48)에 의해 시간 경과에 따라 예컨대 선형으로, 지수형으로 또는 단계형으로 증가하고 상이한 유출물 분획들이 탈착 공정의 상이한 시간에서 수집된다. 도 1의 기기의 변형을 요하는 또 다른 실시태양은 오염물의 탈착을 보조하는 대체 기체의 이용을 수반한다. 이 실시태양을 포함하는 한가지 약간의 변형은 탈착 기체로서 공기 대신 수소로 치환하는 것이다. (34)의 유출물은 (36) 및 (46)을 통해 흘러서 (38) (바람직하게는 냉각 트랩이지만 TDT 또는 유사한 장치일 수도 있음)에 들어간다. 일정 수집 시간 후에, 기체는 (38)에서 방출되어 (40) 및 (42)를 통해 (44) (바람직하게는 적당한 검출기, 예컨대 탄화수소용 FID, 무기물용 PFPD, 또는 대기 또는 임의의 오염물을 위한 MS를 갖춘 기체 크로마토그래프)로 흐른다.

도 2 내지 4는 도 1의 기기를 이용하여 획득한 데이터를 보여준다. 도 2는 1 ppt로 회석되고 냉각 트랩/GC/FID 방법에 의해 분석된 10 ppm 6-성분 (벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 오르토-, 메타-, 및 파라-자일렌)의 기체 크로마토그래프이다. 도 3은 25분 정제 사이클 (이 시간 동안 모든 탄화수소는 < 1 ppt 배출 순도로 제거됨) 및 300 °C에서 공기로의 5 분 탈착 사이클 후에 테스트 정화제로부터 탈착된 1 ppb 6-성분 탄화수소 기체 표준을 도시한다. 표시 (60)은 테스트 정화제가 우회될 때 냉각 트랩/GC/FID 방법에 의해 직접 채취된 100 ppt 탄화수소 혼합물이다. 표시 (62)는 테스트 정화제로부터 탈착되고 냉각 트랩/GC/FID 방법에 의해 분석된 동일 혼합물이다. 원래 테스트 정화제는 테스트 공정 기체 스트림으로부터 원래 제거된 모든 오염물을 비파괴적으로 탈착시킨다. 만일 더 긴 탈착 시간 또는 더 높은 온도가 이용되면, 정량적 탈착이 효과적일 것이다. 도 4는 탈착 기체에 300 °C에서 5 분간 노출 후 동일한 6-성분 탄화수소 혼합물과 총 탈착 오염물에 대한 테스트 정화제의 총 유입 노출의 도표이다. 도 2-4의 조합으로부터, 본 발명의 방법에 따른 탄화수소 분석이 매우 낮은 검출한계로, 그리고 외삽에 의해, 만성적인 또는 갑작스런 공정 기체 또는 액체 스트림에서 극히 낮은 오염물 검출로 용이하게 달성된다는 것을 알 수 있다. 만성적 및 갑작스런 오염간의 구분은 구체적인 공정의 지식, 및 어떤 때는 구체적인 유체전달 시스템의 내력을 요한다. 그러나, 이 정보가 없더라도, 본 방법은 선행 기술 방법을 이용해서는 접근할 수 없었을 오염물 정보를 제공한다.

본 발명이 구체적으로 나타나고 그것의 바람직한 실시태양들을 참조하여 기술되었지만, 당업자는 형태 및 세부사항의 다양한 변화가 첨부된 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범위 및 취지에서 벗어나지 않고 만들어질 수 있음을 이해할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 전체 공정 유체 스트림을 정화제 물질을 통과시킴으로써 오염물을 정화제 물질상에 흡착시키고, 공정 유체 스트림으로부터 정화제 물질을 분리하는 단계;

b) 공정 유체 스트림으로부터 정화제 물질을 분리하는 단계;

c) 정화제 물질로부터 오염물을 탈착하는 단계; 및

d) 정화제 물질로부터 탈착된 오염물을 식별하고 그것의 농도를 결정하는 단계 (이때, 상기 농도는 공정 유체 스트림의 전체 부피중의 오염물 농도와 관련됨)

를 포함하는, 공정 유체 스트림중의 오염물 농도를 분석하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 정화제 물질이 비파괴적으로 오염물을 제거하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 정화제 물질이 오염물을 파괴적으로 제거하지만, 원 오염물종이 탈착에 의해 구별가능한 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 유체 공정 스트림에서 제거되는 오염물이 유기 화합물, 이산화탄소, 일산화탄소, 질소-함유 화합물, 황-함유 화합물, 수소화 화합물, 수소, 할라이드 화합물, 할로젠, 금속, 산소, 물, 내화 화합물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 유기 화합물이 C_1-C_{20} 탄화수소를 포함하는 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 질소-함유 화합물이 NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , 유기 아민, 또는 NX_3 (X는 할로젠 원자)을 포함하는 방법.

청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 황-함유 화합물이 SO_2 , SO_3 , H_2S , 유기 티올 또는 티오에테르를 포함하는 방법.

청구항 8.

제4항에 있어서, 상기 수소화 화합물이 BH_3 , AlH_3 , SiH_4 , GeH_4 , NH_3 , PH_3 또는 AsH_3 를 포함하는 방법.

청구항 9.

제4항에 있어서, 상기 할라이드 화합물이 HF, HCl, HBr, 플루오르화 탄소, 클로르화 탄소, SiF₄, SiCl₄, NF₃, SF₆ 또는 유기 할라이드를 포함하는 방법.

청구항 10.

제4항에 있어서, 상기 금속이 Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Ti, Zr, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn 또는 Hg를 포함하는 방법.

청구항 11.

제4항에 있어서, 상기 내화 화합물이 실록산, 붕소 또는 인 화합물을 포함하는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 오염물의 탈착이 열 탈착, 대체 기체의 사용 또는 이들의 조합을 포함하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 등은 탈착을 이용하는 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 열 탈착의 온도가 선형으로 증가하는 방법.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 열 탈착의 온도가 단계적으로 다수의 등온점까지 증가하는 방법.

청구항 16.

제12항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 불활성인 방법.

청구항 17.

제12항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 산화성인 방법.

청구항 18.

제12항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 환원성인 방법.

청구항 19.

제12항에 있어서, 상기 대체 기체가 수소인 방법.

청구항 20.

제12항에 있어서, 먼저 특정 오염물을 열 탈착에 의해 정화 물질로부터 제거하고, 다음으로 다른 오염물을 대체 기체의 화학적 또는 물리적 작용에 의해 정화 물질로부터 제거하는 방법.

청구항 21.

제1항에 있어서, 상기 오염물을 검출하는 것이 GC/FID, GC/MS, 또는 GC/APIMS를 포함하는 방법.

청구항 22.

공정 기체 또는 액체가 비파괴적인 정화제 물질과 접촉한 후에 상기 기체 또는 액체중의 변천 오염물 농도를 측정하고, 상기 기체 또는 액체중의 원 오염물 농도는 오염물을 정화제 물질에서 비파괴적 방식으로 제거하여 유출 기체 스트림의 분석에 의해 측정하는 작동하는 분석 장치의 검출 한계 미만인, 변천 오염물 농도의 측정 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 원 오염물 농도가 약 10 ppb, 바람직하게는 약 5 ppb, 더욱 바람직하게는 약 1 ppb인 방법.

청구항 24.

제22항에 있어서, 원 오염물 농도가 약 1 ppb 미만, 바람직하게는 약 0.1 ppb 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.01 ppb 미만인 방법.

청구항 25.

제22항에 있어서, 상기 오염물이 열 탈착에 의해 정화 물질로부터 제거되는 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 열 탈착이 등온 탈착인 방법.

청구항 27.

제25항에 있어서, 상기 열 탈착 온도가 선형으로 증가하는 방법.

청구항 28.

제25항에 있어서, 상기 열 탈착 온도가 단계적으로 다수의 등온점까지 증가하는 방법.

청구항 29.

제22항에 있어서, 상기 제거 단계가 대체 기체의 화학적 또는 물리적 작용의 이용을 더 포함하는 방법.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 불활성인 방법.

청구항 31.

제29항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 산화성인 방법.

청구항 32.

제29항에 있어서, 상기 대체 기체가 오염 화합물 및/또는 정화 물질에 화학적으로 환원성인 방법.

청구항 33.

제32항에 있어서, 상기 대체 기체가 수소인 방법.

청구항 34.

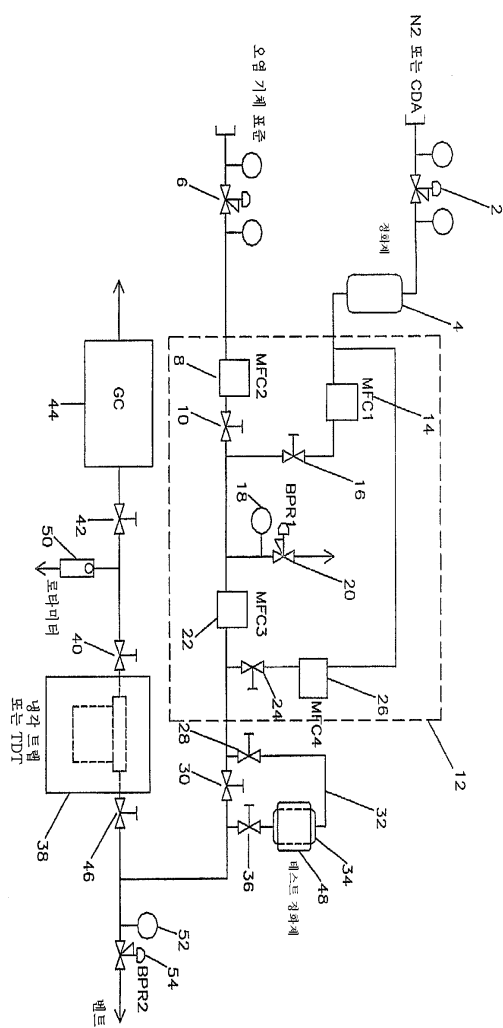
제22항에 있어서, 먼저 특정 오염물을 열 탈착에 의해 정화 물질로부터 제거하고, 다음으로 다른 오염물을 대체 기체의 화학적 또는 물리적 작용에 의해 정화 물질로부터 제거하는 방법.

청구항 35.

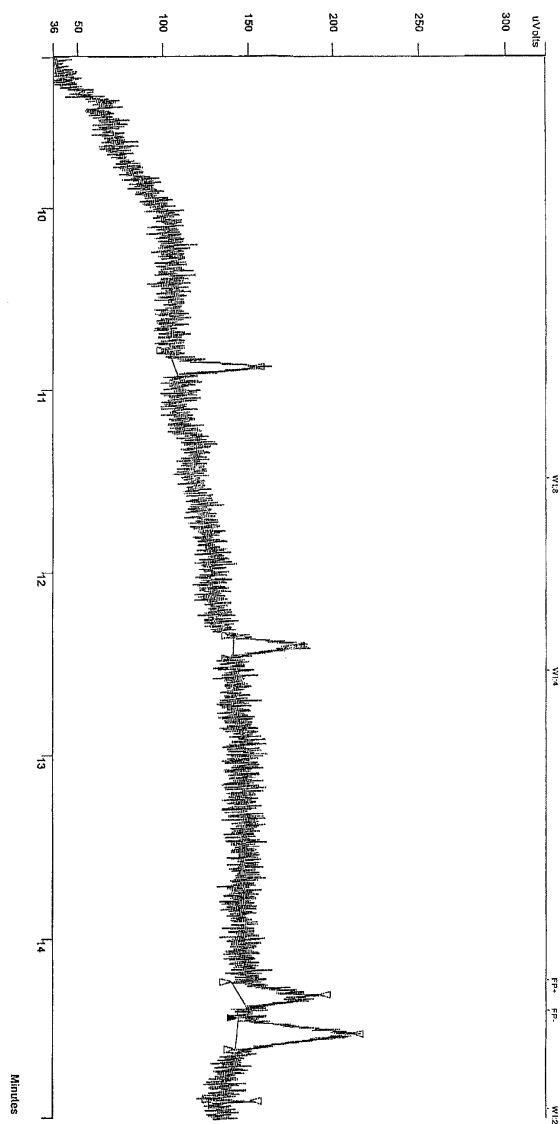
제22항에 있어서, 상기 분석이 GC/FID, GC/MS 또는 GC/APIMS를 포함하는 방법.

도면

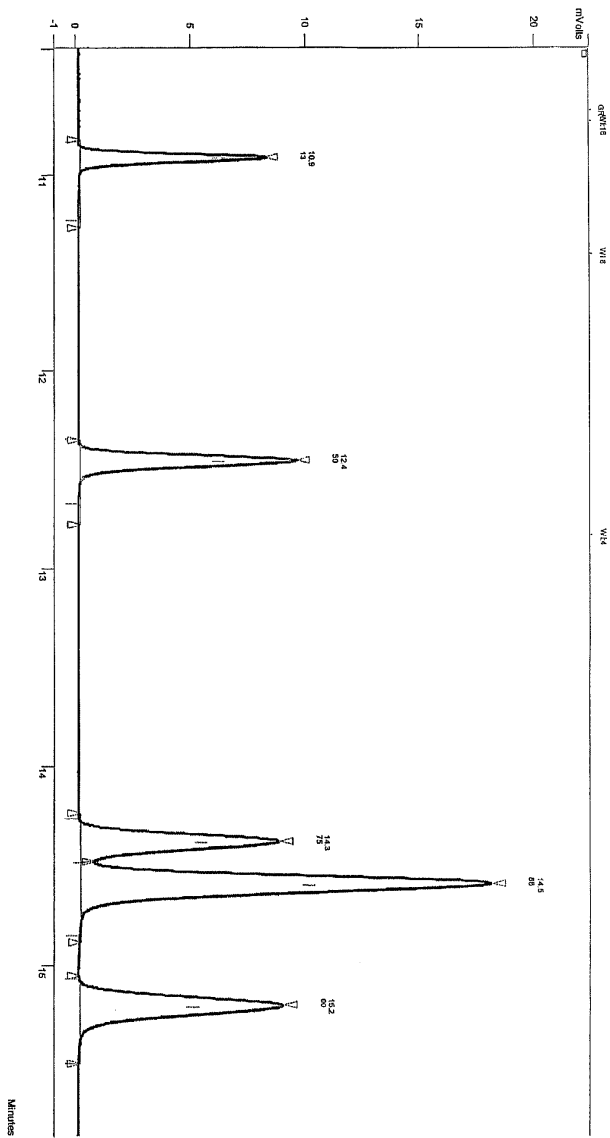
도면1



도면2



도면3



도면4

