

## 明 細 書

## 清浄装置、フィルタ及びその製造方法

## 5 技術分野

この発明は、例えば半導体素子（L S I）や液晶ディスプレイ（L C D）の製造に好適に利用されるクリーンルームやクリーンベンチなどといった、空気雰囲気  
の調湿機能と空気雰囲気中のガス状有機不純物と粒子状不純物の除去機能を有  
する清浄装置に関し、更に、そのような清浄装置において使用される、雰囲気中  
10 のガス状有機不純物を除去するためのフィルタ及びその製造方法に関する。

## 背景技術

今日、L S IやL C Dの製造にクリーンルームその他の清浄装置が広く利用さ  
れている。例えばベアウェハ（シリコンウェハ）から1 M D R A Mチップを製造  
15 するまでに至る半導体製造ラインは約200程度の工程を含んでおり、また、素  
ガラス（L C D基板）から9.4型T F Tを製造するまでに至るL C Dパネル製  
造ラインは約80程度の工程を含んでいる。これらの製造ラインにおいて、ウェ  
ハやL C D基板を各プロセスに常に連続的に流すことは困難である。例えば、T  
F T-L C Dの製造ラインでは、前工程で回路が一通り形成された半製品基板は、  
20 後工程に移送されるまでに数時間～数十時間の間、搬送容器（キャリア）や保管  
庫（ストック）の中において、清浄雰囲気に曝されながら待機させられる。

このように、ウェハやL C D基板を通常の清浄装置雰囲気中に長時間放置する  
と、それら基板の表面には清浄雰囲気由来の有機物が付着する。そして、例えば  
ウェハに有機物が付着した場合には、次のような不都合を生じる。即ち、有機物  
25 が付着した状態でウェハ表面に絶縁酸化膜（S i O<sub>2</sub>）を形成すると、有機物中  
の炭素成分が絶縁酸化膜中に取り込まれることにより、絶縁酸化膜の絶縁耐圧が

大幅に低下し、リーク電流も大幅に増大するといった問題を生ずる。また、ウェハ表面への有機物の吸着により、レジスト膜の密着性が悪くなり、露光・エッチング不良を起こし、正確なパターン形成ができなくなる恐れがある。加えて、表面に絶縁膜が形成されたウェハの表面抵抗率が上昇してウェハの帯電が生じやすくなり、5 気中に浮遊している微粒子が更にウェハ表面に静電吸着しやすくなって、より絶縁破壊が起きやすくなる。また、清浄装置雰囲気中に含まれた有機不純物に光学機器の紫外線が照射されると、その清浄装置中において光CVD反応が起こり、その生成物が露光装置などの光学系レンズやミラー等の表面に付着して曇りが生じ、光学効率が低下してしまう。

10 また、雰囲気由来の有機物がLCD基板であるガラス基板に付着した状態でその表面上に薄膜トランジスタ(TFT)用のアモルファスシリコン(a-Si)を成膜した場合は、LCD基板とa-Si膜の密着不良を生じてしまう。このように、清浄雰囲気由来の有機物は、LSIやLCDの製造に悪影響を及ぼす。

一方、基板の表面に付着した有機物を、例えば紫外線/オゾン洗浄などの洗浄15 技術によって除去することも可能である。しかし、基板一枚当たりの洗浄時間は数分間も要し、頻繁に洗浄することは生産性の低下を招く。このように、特に最近では、金属不純物やパーティクルによる基板の汚染に加えて、清浄雰囲気中に存在する有機不純物が半導体製造に及ぼす影響が問題視されている。例えば、米国のSEMATECHが1995年5月31日に発表したTechnology20 Transfer #95052812A-TR「Forecast of Airborne Molecular Contamination Limits for the 0.25 Micron High Performance Logic Process」には、表1に示すようなウェハ表面の有機物汚染制御レベル(表面汚染の許容値)が記載されている。この記載によると、25 1998年には前工程で $5 \times 10^{13}$ 炭素原子個数/cm<sup>2</sup>、後工程で $1 \times 10^{15}$ 炭素原子個数/cm<sup>2</sup>の制御が必要とされている。

表 1

| 要求水準 (年)                                 | 1995 | 1998 | 2001 | 2004  | 2007  | 2010  |
|------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 設計寸法 $\mu\text{m}$                       | 0.35 | 0.25 | 0.18 | 0.13  | 0.1   | 0.07  |
| 前工程 有機物<br>(atoms of C/cm <sup>2</sup> ) | 1E14 | 5E13 | 3E13 | 1E13  | 5E12  | 3E12  |
| 後工程 有機物<br>(atoms of C/cm <sup>2</sup> ) | 1E15 | 1E15 | 1E15 | <1E15 | <1E15 | <1E15 |

そこで従来より、清浄雰囲気中に含まれるガス状有機不純物を除去するための手段として、活性炭を用いてガス状の有機不純物を吸着して除去するケミカルフィルタが使用されている。そして、活性炭を用いたケミカルフィルタの最も簡素な形式として、所定のケースなどに粒状活性炭を詰め込んだ構成の充填塔が知られている。また、その他の形式として、繊維状活性炭を低融点ポリエステルやポリエステル不織布のバインダと複合してフェルト状にした構成のケミカルフィルタや、粒状活性炭をウレタンフォームや不織布に接着剤で強固に付着させたブロック形状およびシート形状のケミカルフィルタも知られている。

例えば、天井面が清浄空気の吹き出し面となっているクリーンルームの場合についていえば、天井に取り付けられている粒子除去用フィルタの上流側にケミカルフィルタを配置することが、クリーンルームの空気雰囲気中のガス状有機不純物を除去するために極めて有効な手段である。しかし、活性炭は日本の消防法において指定された可燃物であり、火気には厳重な注意が必要である。このため、防災上の観点から、活性炭を使用したケミカルフィルタは天井に配置し難い。

また、LSIやLCDの製造に利用される清浄装置は、通常、温度23～25℃、相対湿度(45±10)%の雰囲気中に保たれる。しかし、活性炭は弱い疎水性であるから、ガス状有機不純物のみならず空気中の水分も相当に吸着する。しかも活性炭は、相対湿度が少し増加するだけで空気中の水分吸着量も急激に増加する。例えば、水分をほとんど吸着していない未使用の活性炭を内部が乾燥雰囲気の中

器に保管しておき、その活性炭をいきなり温度 23～25℃、相対湿度 50% のクリーンルーム雰囲気曝すと、活性炭が吸着飽和に達するまで空気中の水分を多量に吸着することになってしまう。このため、清浄装置への給気側に未使用の活性炭を添着したケミカルフィルタを取り付けた場合は、ケミカルフィルタの上

5 流側において所定の相対湿度に調節しても、ケミカルフィルタに使用されている活性炭が空気中の水分を多量に吸着するので、清浄装置内の相対湿度が所定の値よりも低くなってしまふ。湿度の低下は静電気の発生を容易にし、LSIやLCDの製造に支障をきたす。この問題を解決するためには、活性炭を添着したケミカルフィルタの製造業者は、このケミカルフィルタの出荷先である顧客のクリー

10 ンルーム雰囲気の温湿度を出荷前に調査し、その温湿度に見合った水分をわざとケミカルフィルタの活性炭に吸着させ、密封梱包の上出荷するという面倒な作業をする必要がある。

そして、充填塔形式の従来のケミカルフィルタは、有機物の吸着効率は高いが、圧力損失（通気抵抗）が高いという欠点を有する。一方、フェルト状やシート形状のケミカルフィルタは通気性に優れ、吸着効率も充填塔とさほど劣らないが、

15 濾材（例えば不織布）や、活性炭をシートに付着させている接着剤（例えば、ネオプレン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂など）や、濾材を周囲のフレームに固着するために用いるシール材（例えばネオプレンゴムやシリコンゴム等）などから発生したガス状有機不純物がケミカルフィルタ通過

20 後の空気中に含まれてしまい、半導体の製造に悪影響を与える可能性がある。さらに、これらフェルト状やシート形状のケミカルフィルタは、クリーンルーム雰囲気中に含まれるppbオーダの極微量有機不純物を一旦は除去しておきながら、再びケミカルフィルタ自身から発生したガス状有機不純物を通過空気中に混入させてしまふ。

25 また、吸着層の下流側に設けられた粒子状不純物を除去するフィルタには、従来、ガス状有機不純物を発生する素材を構成要素として含むため、粒子状不純物



を除去するフィルタ自身がガス状有機不純物を発生するという不具合もあった。

この種の基板表面汚染防止のためのケミカルフィルタに転用可能なフィルタとして特開昭61-103518号や特開平3-98611号に示されるものがある。前者は悪臭除去用に開発され、粉末活性炭とエマルジョン型接着剤と固体酸を含む水溶液をウレタンフォームからなる基材に含浸させた後に乾燥させたフィルタであるが、エマルジョン型接着剤として示される合成ゴムラテックスやその他の水分散系の有機接着剤から、また基材であるウレタンフォーム自体からもガス状有機物の脱離が生じる。また、後者は健康被害をもたらす有害ガスや悪臭の除去用に開発され、吸着剤に有機バインダを併用することを必須要件とするが、この有機バインダとしてポリエチレンその他の有機物が示され、フィルタ自身からのガス状有機物の脱離が免れない。

その他、この種のフィルタに関連して、特開昭63-310636号（特許第2579767号）及び国際公開WO91/16971号（日本特許第2579767号）には、小透孔を有するハニカムマトリックスの表面にゼオライト等の吸着剤を水ガラスや無機バインダーを使用して担持させたフィルタが開示されている。

本発明の目的は、防災に優れ、かつ湿度の低下が無く、さらにフィルタ自身からのガス状有機不純物の脱離がなく、しかも処理対象空気中に含まれる微量のガス状有機不純物を除去して同有機物による基板などの表面汚染を防止できるフィルタを提供することにある。更に、本発明はそのようなフィルタの製造方法と清浄装置を提供する。

#### 発明の開示

先ず、本発明は、湿度が調節された空気を循環させる機構を備えた清浄装置において、前記空気の循環経路に、疎水性ゼオライトを備えた通気性を有するフィルタと、該フィルタの下流側に配された粒子状不純物を除去する粒子除去フィル

タを設けたことを特徴とする。この清浄装置によれば、清浄装置内において循環している空気中のガス状有機不純物を、湿度を低下させることなく除去することが可能となる。この清浄装置は、可燃物である活性炭を使用していないので防災に優れており、前記フィルタと粒子除去フィルタを、清浄装置の天井部に配置することができるようになる。なお、防災性を更に向上させるために、前記フィルタは可燃物を含まない素材のみで構成するのがよい。また、前記フィルタは、ガス状有機不純物を発生しない素材のみで構成することが好ましい。

なお、前記フィルタの好ましい構成としては、ハニカム構造体の表面に疎水性ゼオライトを固着させたものが提供される。この場合、前記固着は、疎水性ゼオライトの粉末を分散させた懸濁液にハニカム構造体を含浸させた後、該ハニカム構造体を乾燥する方法、接着剤によってなされる方法などによって行うことができる。また、前記ハニカム構造体は、無機繊維を必須成分としそれ以外の成分として粘土鉱物又は珪酸カルシウムのいずれかを含有する不燃性の構造体とすることが好ましい。更に、前記疎水性ゼオライトの有効細孔径は、7オングストローム以上とすることが好ましい。また、前記粒子除去フィルタも、ガス状有機不純物を発生しない素材のみで構成するのがよい。

次に、本発明によれば、支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて固着させて吸着層を形成したことを特徴とするフィルタが提供される。

また、支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを無機物をバインダとして用いて固着させて第1の吸着層を形成し、該第1の吸着層の表面に、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物を固着させて第2の吸着層を形成したことを特徴とするフィルタが提供される。このフィルタにおいて、第1の吸着層の形成に用いたバインダとしての無機物は前記ゼオライトの有効細孔

径よりも大きな有効細孔径を有しても良い。

また、支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて造粒したペレットを固着させたことを特徴とするフィルタが提供される。

また、支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを、無機物をバインダとして用いて造粒してペレットとし、さらに該ペレットの周囲を、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をコーティングして形成したペレットを、固着させたことを特徴とするフィルタが提供される。

これらのフィルタにあっては、例えば有効細孔径が8オングストロームのゼオライトを利用する場合、雰囲気中に含まれる例えばBHTやシロキサンなどといったゼオライトでは吸着できない分子径が8オングストロームよりも大きいようなガス状有機不純物は、8オングストロームよりも大きな有効細孔径を有する無機物により除去し、例えばDOPやDBPなどといった分子径が8オングストロームよりも小さいガス状有機不純物はゼオライトにより除去することができるようになる。なお、「バインダ」は、ゼオライトと支持体を固着するほか、ゼオライト同士を一つの層として結合する作用を有する。

これらのフィルタにおいて、前記支持体は、例えばハニカム構造体とすることができる。その場合、前記ハニカム構造体は、無機繊維を必須成分とする支持体であることが好ましい。この支持体のみならず、吸着剤であるゼオライトやそれを支持体表面に固着させるために用いるバインダも無機物とすることにより、本発明のフィルタを構成する材料からはガス状有機物の脱離がない。なお、本明細書において、ハニカム構造体とは、いわゆる蜂の巣構造に限らず、断面が格子状、波形状などであっても良い。また、支持体の構造はハニカム構造体に限らず、その他の空気が構造体の内部を通過できるような種々の構造であっても良い。例え

ばロックウールなどの三次元網目構造体もまた支持体として好適に利用できる。

この場合には後述するように、網目構造の平面方向のみならず奥行き方向にも本発明の吸着剤であるゼオライトを固着させることができる。支持体表面への吸着剤の固着の方法には、無機物のバインダにより固着する方法や、吸着剤であるゼ

5   オライトを無機物をバインダとして用いて造粒してペレットにし、このペレットを支持体表面に接着する方法がある。

また、本発明によれば、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて造粒したペ  
10   レットを、ケーシング内に充填して構成したことを特徴とするフィルタが提供される。

また、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを無機物をバインダとして用いて造粒してペレットとし、さらに該ペレットの周囲を、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな  
15   有効細孔径を有する無機物をコーティングして形成したペレットを、ケーシング内に充填して構成したことを特徴とするフィルタが提供される。

これらのフィルタにあっても同様に、例えば有効細孔径が8オングストロームのゼオライトを利用する場合、雰囲気中に含まれる例えばBHTやシロキサンなどといったゼオライトでは吸着できない分子径が8オングストロームよりも大きい  
20   ようなガス状有機不純物は、8オングストロームよりも大きな有効細孔径を有する無機物により除去し、例えばDOPやDBPなどといった分子径が8オングストロームよりも小さいガス状有機不純物はゼオライトにより除去することができるようになる。また、空気流路の形状・面積、フィルタの設置条件に応じて、ケーシングの形状・大きさ、ペレットの充填量を適宜選択し得るという設計上の  
25   融通性が得られる。

ここで、前記ゼオライトは疎水性であっても親水性であっても良い。疎水性ゼ

オライトは、空気中の水分吸着量が親水性ゼオライトに比べて少ないため、ゼオライト多孔質構造が有する本来の吸着容量が水分吸着によって目減りすることがない。したがって、フィルタの寿命は親水性ゼオライトよりも長いといった利点がある。一方、親水性ゼオライトは疎水性ゼオライトに比べて価格が安いという

5 利点がある。

また、前記ゼオライトの有効細孔径が7オングストローム以上であり、かつガス状有機不純物を吸着する性質を有し、該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する前記無機物において、15～300オングストロームの範囲に分布する細孔の総容積が該無機物重量当たり0.2cc/g以上であるか、または該無機物の細孔の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。そのような前記ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する前記無機物の主成分は、具体的には、多孔性粘土鉱物、けいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、活性アルミナ、珪酸アルミニウム、多孔質ガラスのいずれかもしくはそれらの混合物である。そして、前記多孔性粘土鉱物は、セピ  
15 オライトやバリゴルスカイト等のリボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、酸性白土、活性ベントナイト、アルミノ珪酸金属塩の微結晶とシリカ微粒子の複合物のいずれかもしくはそれらの混合物であるのが良い。いずれにせよ、前記ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有するバインダとして用いた前記無機物は、前記ゼ  
20 オライトの粉末を支持体表面に機械的に担持する能力または前記ゼオライトをペレットに造粒する際の結合剤としての能力と、前記ゼオライトでは吸着不可能な前記ゼオライトの有効細孔径よりも大きな分子径を有するガス状有機不純物を吸着する能力を合わせ持つ。なお、前記フィルタを、ガス状有機不純物を発生しない素材のみから構成し、前記フィルタを、可燃物を含まない素材のみで構成する  
25 ことが好ましい。

また、前記無機物には無機系固着補助剤を含んでいてもよい。その場合、無機

系固着補助剤は珪酸ソーダ、シリカ又はアルミナの少なくとも一つを含むことが好ましい。

また、本発明によれば、支持体を、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトの粉末と、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオ  
5 ライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有するバインダとして用いる無機物の粉末を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥することで、前記支持体の表面に吸着層を形成することを特徴とするフィルタの製造方法が提供される。

また、支持体を、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトの粉末とバインダとして用いる無機物を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥す  
10 ることで、前記支持体の表面に第1の吸着層を形成し、更に、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物の粉末を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥することで、前記第1の吸着層の表面に第2の吸着層を形成することを特徴とするフィルタの製造方法が提供される。

15 これらのフィルタの製造方法によれば、前記フィルタをガス状有機不純物を発生しない素材のみから構成することができる。また実質的に、前記フィルタは可燃物を含まない素材のみで構成されることになる。なお、これらの製造方法においては、前記支持体の表面に第1の吸着層を形成したり、さらに第1の吸着層の上に第2の吸着層を形成する際に、前記無機物の懸濁液にゾル状態の無機系固着  
20 補助剤を混入した場合、前記無機物は無機系固着補助剤を含むことになる。

また、本発明によれば、湿度が調節された空気を循環させる機構を備えた清浄装置において、前記空気の循環経路に、前記本発明のいずれかのフィルタと、該吸着層の下流側に配された粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタを設けた清浄装置が提供される。この清浄装置によれば、清浄装置内において循環している  
25 空気中のガス状有機不純物を、湿度を低下させることなく除去することが可能となる。この清浄装置は、可燃物である活性炭を使用していないので防災に優れて

おり、従って、前記フィルタと粒子除去フィルタを、清浄装置の天井部に配置することができるようになる。

- 次に、本発明によれば、合成ゼオライトを備えた通気性を有する第1のフィルタ部の上流側又は下流側に隣接させて、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、
- 5    かつ前記合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤を備えた通気性を有する第2のフィルタ部を配置したことを特徴とするフィルタが提供される。このフィルタは、可燃物である活性炭を使用していないので防災に優れている。このフィルタによれば、清浄装置内において循環している空気中のガス状有機不純物を、湿度を低下させることなく除去することが可能となる。
- 10    このフィルタにおいて、前記第1のフィルタ部が、支持体の表面に合成ゼオライトを固着させた構成であり、前記第2のフィルタ部が、支持体の表面に前記無機吸着剤を固着させた構成であっても良い。この場合、例えば前記第1のフィルタ部が、前記合成ゼオライトを分散させた懸濁液に支持体を含浸させた後に乾燥することで支持体表面に合成ゼオライトを固着させた構成であり、前記第2のフ
- 15    ィルタ部が、前記無機吸着剤を分散させた懸濁液に支持体を含浸させた後に乾燥することで支持体表面に無機吸着剤を固着させた構成である。

また、前記第1のフィルタ部が、合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを支持体に固着させた構成であり、前記第2のフィルタ部が、前記無機吸着剤の粉末で形成したペレットを支持体に固着させた構成であっても良い。

- 20    更に、通気性を有する支持体を、該支持体の通気方向と交差する境界面を境にして2つの領域に分割し、一方の領域において支持体の表面に合成ゼオライトもしくは合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを固着させて第1のフィルタ部を形成し、他方の領域において支持体の表面に無機吸着剤もしくは無機吸着剤の粉末で形成したペレットを固着させて第2のフィルタ部を形成した構成とするこ
- 25    ともできる。

また、前記支持体の表面に合成ゼオライトもしくは合成ゼオライトの粉末で形

成したペレットを固着させるに際し、及び／又は、前記支持体の表面に無機吸着剤もしくは無機吸着剤の粉末で形成したペレットを固着させるに際し、タルク、カオリン鉱物、ベントナイト、珪酸ソーダ、シリカ又はアルミナの少なくとも1種からなる固着補助剤を使用することが好ましい。

- 5 前記第2のフィルタ部の無機吸着剤は、例えばけいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス、リボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、活性ベントナイトの少なくとも1種からなっていることも良い。

- また、前記合成ゼオライトの有効細孔径が7オングストローム以上であり、かつ前記第2のフィルタ部の無機吸着剤において、15～300オングストロームの範囲に分布する細孔の総容積が重量当たり0.2cc/g以上であるか、又は該無機吸着剤の細孔の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であっても良い。

前記支持体は、ハニカム構造体とすることが出来る。この場合、前記ハニカム構造体は、無機繊維を必須成分とする構造体であることが好ましい。

- 15 また、前記合成ゼオライトのペレットをケーシング内に充填して前記第1のフィルタ部を構成し、前記無機吸着剤のペレットを別のケーシング内に充填して前記第2のフィルタ部を構成しても良い。更に、前記合成ゼオライトは疎水性であることが好ましい。

## 20 図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明の第1の実施の形態にかかる清浄装置の構成を概略的に示す説明図である。第2図は、本発明に係わるフィルタの一例の概略的な分解組立図である。第3図は、波形シートと薄板シートを積層した吸着層の模式部分拡大図である。第4図は、山形シートと薄板シートを積層した吸着層の模式部分拡大図である。第5図は、本発明の第1の実施の形態にかかる他の清浄装置の構成を概略的に示す説明図である。第6図は、本発明の第2の実施の形態にかかるフィル



タの概略的な分解組立図である。第7図は、表面に吸着層を形成したフィルタの  
模式拡大断面図である。第8図は、表面にペレットを固着したフィルタの模式拡  
大断面図である。第9図は、本発明における吸着層断面の模式部分拡大図である。  
第10図は、本発明の第2の実施の形態にかかる他のフィルタの概略的な分解組  
5 立図である。第11図は、シリカとアルミナの含有重量比( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
とゼオライト100g当たりの水分吸着量(25℃, 相対湿度50%)の関係を  
示すグラフである。第12図は、疎水性ゼオライトと活性炭への25℃における  
水の吸着等温線図である。第13図は、本発明の他の実施の形態にかかるフィル  
タの概略的な分解組立図である。第14図は、表面に第1の吸着層と第2の吸着  
10 層を形成したフィルタの模式拡大断面図である。第15図は、第1の吸着層と第  
2の吸着層からなる複合吸着層断面の模式部分拡大図である。第16図は、本発  
明の第2の実施の形態にかかる清浄装置の構成を概略的に示す説明図である。第  
17図は、本発明の第3の実施の形態にかかるフィルタの斜視であり、(a)は  
分解図、(b)は組立図をそれぞれ示している。第18図は、第1、2のフィル  
15 タ部の概略的な分解組立図である。第19図は、第3の実施の形態にかかる他の  
フィルタの分解図である。第20図は、他の実施の形態にかかるフィルタの説明  
図である。第21図は、波形シートと薄板シートを積層したフィルタの模式部分  
拡大図である。第22図は、山形シートと薄板シートを積層したフィルタの模式  
部分拡大図である。第23図は、ケーシングを用いペレットを充填して構成した  
20 本発明の他の実施の形態にかかるフィルタを示し、(a)は(b)のA-A断面、  
(b)は(a)のB-B断面である。第24図は、ケミカルフィルタによる処理  
空気に曝されたウェハ表面の接触角の経時変化を示すグラフである。第25図は、  
本発明に従う接触角と炭素付着量の関係を示すグラフである。第26図は、洗浄  
直後の酸化膜付きシリコンウェハを3日間各種雰囲気中に曝した場合の接触角の経  
25 時変化を示すグラフである。第27図は、合成ゼオライトと活性炭への水の吸着  
等温線図である。第28図は、各種の吸着剤の表面汚染の原因となる微量有機物

の吸着性能を比較したグラフである。第29図は、疎水性ゼオライトを用いた吸着層を備えた清浄装置と従来のケミカルフィルタを備えた清浄装置のそれぞれの相対湿度の変化を示すグラフである。第30図は、従来技術の湿度制御の不具合を説明する図面である。第31図は、第30図に示した実験の結果を示すグラフである。第32図は、ケミカルフィルタによる処理空気に曝されたウェハ表面の接触角の経時変化を示すグラフである。第33図は、本発明Aの第1の吸着層と第2の吸着層の模式拡大図である。第34図は、従来例の吸着層の模式拡大図である。第35図は、本発明Bの吸着層の模式拡大図である。第36図は、本発明Cの第1の吸着層と第2の吸着層の模式拡大図である。第37図は、比較例Dの第1の吸着層と第2の吸着層の模式拡大図である。第38図は、比較例Eの第1の吸着層と第2の吸着層の模式拡大図である。第39図は、洗浄直後の酸化膜付きシリコンウェハを3日間各種雰囲気中に曝した場合の接触角の経時変化を示すグラフである。第40図は、親水性ゼオライトと活性炭への水の吸着等温線図である。第41図は、本発明によるフィルタをクリーンルーム内に置かれた保管庫の天井に取り付けた実施例の説明図である。第42図は、本発明によるフィルタの効果を示すグラフである。第43図は、本発明によるフィルタをクリーンルーム内に置かれた保管庫のクリーンルームエアの取り入れ口に取り付けた別の実施例の説明図である。

## 20 発明の実施の最良の形態

以下、添付図面を参照しながら本発明の好ましい実施の形態について説明する。

第1図は、本発明の第1の実施の形態にかかる清浄装置1の構成を概略的に示す説明図である。この清浄装置1は、具体的には、例えばクリーンルームやクリーンベンチなどである。清浄装置1は、例えばLSIやLCDなどの製造を行うための処理空間2と、この処理空間2の上下に位置する天井部（サプライプレナム）3及び床下部（レタンプレナム）4と、処理空間2の側方に位置するレタン

通路 5 から構成される。

天井部 3 には、ファンユニット 10 と通気性を有するフィルタ 11 と粒子除去  
フィルタ 12 を有するクリーンファンユニット 13 が配置されている。処理空間  
2 には、熱発生源となる例えば半導体の製造装置 14 が設置されている。床下部  
5 4 は多数の孔が穿孔されたグレーチング 15 で仕切られている。また、床下部 4  
には、半導体製造装置 14 の顕熱負荷を処理するための無結露コイル 16 が設置  
されている。無結露コイル 16 は、熱交換表面に結露を生じさせない条件で空気  
を冷却する空気冷却器を意味する。レタン通路 5 に温度センサ 17 が設置されて  
おり、この温度センサ 17 で検出される温度が所定の設定値となり、かつコイル  
10 に結露をさせず湿度を一定に保つように、無結露コイル 16 の冷水流量調整弁 1  
8 が制御される。

そして、クリーンファンユニット 13 のファンユニット 10 が稼働することによ  
って、適宜気流速度が調整されながら、清浄装置 1 内部の空気は、天井部 3 →  
処理空間 2 →床下部 4 →レタン通路 5 →天井部 3 の順に流れて循環するように構  
15 成されている。またこの循環中に、無結露コイル 16 によって冷却され、クリー  
ンファンユニット 13 内のフィルタ 11 と粒子除去フィルタ 12 によって空気中  
のガス状有機不純物と粒子状不純物が除去されて、適温で清浄な空気が処理空間  
2 内に供給されるようになっている。

フィルタ 11 は、循環空気からガス状有機物を除去するための疎水性ゼオライ  
20 トを備えている。またフィルタ 11 は、可燃物を含まない素材のみで構成され、  
かつガス状有機不純物を発生しない素材のみで構成されている。

粒子除去フィルタ 12 はフィルタ 11 の下流側に配されており、この粒子除去  
フィルタ 12 は粒子状不純物を除去することが可能な機能を有している。また、  
塵埃などを除去するための粒子除去フィルタ 12 は、ガス状有機不純物を発生し  
25 ない素材のみで構成されている。

また、清浄装置 1 の床下部 4 内には、取り入れ外気が外気経路 20 を経て適宜

供給される。この外気経路 20 には、取り入れ外気からガス状有機物を除去するための、疎水性ゼオライトを備えたフィルタ 21 が配されており、フィルタ 21 の上流側には、取り入れ外気の除塵・調温・調湿を行うユニット型空調機 22 が設けられている。また、外気経路 20 には湿度センサ 27 が配置されており、この湿度センサ 27 で検出される湿度が所定の設定値となるように、ユニット型空調機 22 の調湿部の給水圧調整弁 29 が制御される。一方、処理空間 2 内には湿度センサ 28 が設置されており、この湿度センサ 28 で処理空間 2 内の雰囲気気の湿度が検出される。

外気経路 20 から清浄装置 1 の床下部 4 に供給された取り入れ外気は、レタン通路 5 及び天井部 3 を経由して、処理空間 2 に導入される。なお、この取り入れ外気と、主として生産排気からなる排気とは、給排気量のバランスを保ち、室内圧力を一定にするよう制御される。排気は、排気口 25 から排気ガラリ 26 を介して室外に放出される。

第 2 図は、フィルタ 11 の概略的な分解組立図である。隣接する波形シート 30 の間に、凹凸のない薄板シート 31 を挟んだ構成のハニカム構造体 32 を有し、このハニカム構造体 32 の表面全体に疎水性ゼオライトが固着されている。後述するように、疎水性ゼオライトの有効細孔径は、7 オングストローム以上であることが好ましい。図示のように、フィルタ 11 は、処理空気の流通方向（図中、白抜き矢印 33 で示す方向）に開口するようにアルミニウム製の外枠 35 a, 35 b, 35 c, 35 d を筒状に組み立て、その内部空間に疎水性ゼオライトを表面に固着したハニカム構造体 32 を配置することにより構成される。吸着層 11 の外形および寸法は、設置空間に合わせて任意に設計変更することができる。

フィルタ 11 の製造方法の一例を簡単に説明する。無機繊維（セラミック繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維等）と有機材料（パルプ、熔融ビニロンの混合物）と珪酸カルシウムの 3 つの材料を 1 : 1 : 1 の等重量で配合し、湿式抄紙法により約 0.3 mm の厚みに抄造する。なお、珪酸カルシウムの代わりに、

珪酸マグネシウムを主成分とするセピオライト、アタパルジャイト等の粘土鉱物を使用してよい。この抄造シートをコルゲータによって波形加工し、出来上がった波形シート 30 を薄板シート 31 に接着剤で接着して第 2 図に示すようなハニカム構造体 32 に成形する。このハニカム構造体 32 を、電気炉に入れて、400℃、1 時間の熱処理を行い、有機質成分を全て除去し、ハニカム構造体 32 を多孔性とする。つぎに疎水性ゼオライトの粉末（数  $\mu\text{m}$ ）と無機系ゾルバインダ（シリカゾル、アルミナゾル等）を分散させた懸濁液に、多孔性ハニカム構造体を数分間浸した後、300℃、1 時間の熱処理で乾燥して、フィルタ 11 を得ることができる。こうして得られたフィルタ 11 は、構成材料に可燃物を含まないし、吸着層が熱処理される際に構成材料に含まれていた表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分が全て脱離・除去されるため、フィルタ自身からガス状有機不純物を発生することもない。

次に、フィルタ 11 の他の製造方法の一例を説明する。ハニカム構造体 32 を製作するまでは、先に説明した製造方法例と同じである。前述の例では、多孔性となったハニカム構造体 32 に疎水性ゼオライトの粉末（数  $\mu\text{m}$ ）を含浸させたが、本例では、ハニカム構造体 32 に粒状の疎水性ゼオライトを接着剤で付着させる。第 3 図は、本例における製造方法のフィルタ 11 の模式断面部分拡大図である。波形シート 30 と薄板シート 31 の表面全体に隙間なく粒状の疎水性ゼオライト 36 を難燃性接着剤で固着する。そして、このハニカム構造体 32 を、電気炉に入れて、接着剤の耐熱温度以下の 100℃で 2 時間の熱処理を行い、接着剤に含まれる表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分を全て脱離・除去することにより、フィルタ 11 を製造する。処理空気は第 3 図に示す疑似半月形の断面形状をした筒状の空間 37 を通過することになる。なお、第 4 図に示すように、山形シート 38 と薄板シート 31 を組み合わせて構成したハニカム構造体 32 の表面全体に隙間なく粒状の疎水性ゼオライト 36 を難燃性接着剤で固着することにより、フィルタ 11 を製造しても良い。この第 4 図の場合は、処理空気は三角

形の断面形状をした筒状の空間 39 を通過することになる。

このようにして製造されるフィルタ 11 は、構成材料に可燃物を含まないため、第 1 図のようにフィルタ 11 を天井部 3 に取り付けた場合、可燃物である活性炭をベースとした従来のケミカルフィルタを天井面に取り付けた場合と比較して、  
5 防災上の安全性は著しく高まる。なお、第 1 図に示した清浄装置 1 において、取り入れ外気を処理するフィルタ 21 も循環空気を処理するフィルタ 11 と同様の構成とすれば、可燃物である活性炭をベースとした従来のケミカルフィルタを外気取り入れ口に取り付けた場合と比較して、防災上の安全性は更に高まる。

粒子除去フィルタである通常の中性能フィルタや H E P A フィルタ、U L P A  
10 フィルタでは、濾材に揮発性有機物を含むバインダを使用しているのでバインダからの脱ガスがある。したがって粒子除去フィルタ 12 についてはバインダを使用しない濾材を用い、あるいはバインダを使用していても焼きだしなどの処理により揮発性有機物を除去した濾材を用い、さらに濾材をフレームに固定する手段であるシール材にも脱ガスの発生のない種類を選択したり、あるいは濾材を脱ガ  
15 スのない素材で物理的に圧着してフレームに固定することが望ましい。

次に、本発明の第 1 の実施の形態にかかる他の清浄装置 1' を第 5 図に示した。この第 5 図に示す清浄装置 1' は、疎水性ゼオライトを固着させたハニカム構造体のフィルタ 11 を清浄装置 1' の天井部 3 全面に取り付けるのではなく、所々間引いて設置している。本例では、第 1 図と比較してフィルタ 11 の設置台数を  
20 半分にした。その他の点は、先に第 1 図において説明した清浄装置 1 と同様の構成である。従って、第 5 図に示す清浄装置 1' において、先に第 1 図で説明した清浄装置 1 と同じ構成要素については同じ符号を付することにより、詳細な説明は省略する。

半導体の製造などを行う清浄装置において発生する、基板表面汚染の原因となる有機物は、シーラントから発生する有機物シロキサン、建材中の難燃剤から発生するリン酸エステル、建材中の可塑剤から発生するフタレート、レジスト密着  
25

- 剤から発生するHMD S，カセット酸化防止剤から発生するBHTなどの高沸点・高分子の有機化合物に限られる。これらの有機物の発生源はクリーンルームなどといった清浄装置の構成部材もしくは清浄装置内部に存在する製造に利用する種々の物品であり，取り入れ外気に由来するものはあまりない。したがって，
- 5 フィルタ11の役割は，主として清浄装置内部で発生する表面汚染の原因となる高沸点・高分子の有機化合物を循環空気中から除去し，清浄装置内部のこれら有機物濃度を低減することである。フィルタ11を備えた清浄装置を稼働すると，稼働初期に清浄装置内部の有機物濃度は最も高く，稼働時間の経過とともに，循環空気中からこれら有機物が逐一除去されて，濃度は低下していき，遂には清浄
- 10 装置内部の発生量と平衡する濃度で安定化する。空気が1回循環する際に除去される有機物量は，天井全面に取り付けた第1図の清浄装置1と，間引いた第5図の清浄装置1'を比較すると，2：1の関係がある。つまり，稼働初期の最高濃度から，清浄装置内部の発生量と平衡する濃度まで達するまでの時間は，間引いた第5図の清浄装置1'の場合は天井全面に取り付けた第1図の清浄装置1の場合よりも相当に長くなる。また，最終的に到達する平衡濃度も，間引いた場合は天井全面に取り付けた場合よりも少し高くなる。つまり，間引くと濃度の低減に時間がかかり，低減後の平衡濃度も間引かない場合よりも少し高くなるという短所はあるが，フィルタ11のイニシャルコストや定期的交換に伴うランニングコストを安くしたいという経済的要望から，この第5図に示す例のように，フィル
- 15 タ11の設置台数を間引くことも多い。

次に，本発明の第2の実施の形態にかかるフィルタ100を第6図において説明する。

- このフィルタ100も，先に第2図で説明したフィルタ11と概ね同様の構成を有している。但し，この第2の実施の形態にかかるフィルタ100では，ハニカム構造体112の表面全体に，粉末状のゼオライトを該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて固着させた構
- 25

成になっている点で異なる。即ち、この第2の実施の形態にかかるフィルタ100では、外枠115a, 115b, 115c, 115dの内部空間に粉末状のゼオライトを前記無機物をバインダとして用いて表面に固着した波形シート110と薄板シート111を、空気流通方向113に略平行に交互に積層することにより構成される。フィルタ100の外形や寸法などは、設置空間に合わせて任意に設計することができる。

ここで、このフィルタ100の製造方法の一例を説明する。ハニカム構造体を成形するまでの工程は、先述の方法と同じである。有機質成分が除去された後のハニカム構造体112の表面には無数のミクロンサイズの陥没穴が残るので、この陥没穴を孔とする多孔性のハニカム構造体112を製造することができる。後にこの陥没穴に吸着剤やバインダの微粒子がはまり込むことになる。次に、ゼオライトの粉末と、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有するバインダとして用いる無機物、例えば粘土鉱物、けいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス等を分散させた懸濁液に、このハニカム構造体12を数分間浸した後引き上げ、約300℃で1時間程度の熱処理で乾燥して、第7図に示すように、ハニカム構造体112を構成する波形シート110及び薄板シート111の表面にゼオライトの粉末をバインダとして用いた無機物で固着させて吸着層120を形成することにより、フィルタ100を得ることができる。前記懸濁液には無機系固着補助剤、例えば珪酸ソーダ又はシリカゾル又はアルミナゾルを少なくとも一つ含んでいてもよい。これらは先の実施の態様では無機系ゾルバインダとして作用したが、本実施の態様ではゼオライトと前記無機物（バインダ）との接合を強固にする固着補助剤として作用したり、ゼオライトの粉末とバインダとして用いる無機物が、ハニカム構造体112の表面（ハニカム構造体112の要素となるセルの内表面を含む（以下同様））に強固に固着するための補助剤として機能する。こうして得られたフィルタ100は、構成



材料に可燃物を含まないし、フィルタが熱処理される際に構成材料に含まれていた表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分がすべて脱離・除去されるため、フィルタ１００自身からガス状有機不純物を発生することもない。

また、フィルタ１００の別の製造方法を説明する。ハニカム構造体１１２を製作するまでは、前述の製造方法と同じであるので省略する。この製造方法では、ハニカム構造体１１２の表面に、ゼオライトの粉末を造粒して製造したペレットを接着剤で付着させることを特徴とする。ゼオライト粉末を造粒する際には、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をゼオライト同士のバインダとしてゼオライト粉末に混合した。ゼオライトの粉末とバインダとして用いた無機物を、適量の水と無機系固着補助剤を含んだ状態で混合すると粘土状の粘性と可塑性を示すようになり、造粒が可能となる。バインダとして用いる無機物や無機系固着補助剤の種類は先に説明した製造方法と同様である。

さらに、フィルタ１００の別の製造方法を説明する。ハニカム構造体１１２を製作するまでは、前述の製造方法と同じであるので省略する。この製造方法でも、ハニカム構造体１１２の表面に、ゼオライトの粉末を無機物のバインダと混合して造粒して製造したペレットを、接着剤で付着させることを特徴とする。ただし、無機物のバインダは、前述の製造法のように「ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する」ことを必ずしも必要としない。前述の製造法と全く異なる点は、ペレットの表面の構造である。ペレットの表面には、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物がコーティングされている。

第８図は、無機物をバインダとして用いてゼオライトを造粒したペレット１２１をハニカム構造体１１２を構成する波形シート１１０及び薄板シート１１１の表面に固着させた構成のフィルタ１００の模式断面部分拡大図である。波形のシ

- ート10と薄板シート11の表面全体に隅なく、前記無機物をバインダとして用いてゼオライトを造粒したペレット121を難燃性接着剤で固着する。なお、難燃性接着剤としては、例えばポリイミド系やポリアミドイミド系などの耐熱性接着剤等を用いると良い。処理空気は、この実施の形態では、疑似半月形の断面形状をした細い筒部117を通過することになる。そして、このようにペレット121を固着したハニカム構造体112を、電気炉に入れて接着剤の耐熱温度以下の約100℃で2時間程度の熱処理を行い、接着剤に含まれる表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分をすべて脱離・除去することにより、フィルタ100を製造することができる。
- 10      このようにして製造されるフィルタ100は、構成材料に可燃物を含まないため、フィルタ100を天井面に取り付けた場合、可燃物である活性炭をベースとした従来のケミカルフィルタを天井面に取り付けた場合と比較して、防災上の安全性は著しく高まる。なお、処理空気を通過させる空間の断面形状は、以上のような半月形状に限らず、任意の形状とすることができる。
- 15      半導体基板やガラス基板の製造を行う様々な清浄装置、例えばクリーンルーム、クリーンベンチ、クリーンチャンバ、清浄な製品を保管するための各種ストッカなど様々な規模の清浄装置や、ミニエンバイロメントと称する局所的な清浄装置においては、種々のガス状有機不純物が発生する。しかし、基板表面汚染の原因となるのは高沸点・高分子の有機化合物であるとされている。例えば、クリーン
- 20      ルームのシーラントから発生する有機物シロキサン、建材中の難燃剤から発生するリン酸エステル、建材中の可塑剤から発生するフタレート、レジスト密着剤から発生するHMD S、カセット酸化防止剤から発生するBHTなどである。ゼオライト、とりわけモレキュラーシーブと呼ばれる合成ゼオライトは均一な有効細孔径を有し、その有効細孔径よりも大きなガス分子を吸着することは不可能である。
- 25      例えば、有効細孔径が8オングストロームのゼオライトで基板表面汚染の原因となるDOPやDBPを吸着することは可能である（なぜならば、DOPやD

B Pはその大きさが8オングストロームよりも小さいからである。)。しかし、有効細孔径が8オングストロームのゼオライトで基板表面汚染の原因となるBHTやシロキサンを吸着することは不可能である（なぜならば、BHTやシロキサンはその大きさが8オングストロームよりもかなり大きいからである）。この第2の実施の形態にかかるフィルタ100では、このようにゼオライトでは吸着できないBHTやシロキサンなどを、ゼオライトのバインダとして用いる無機物の吸着作用で吸着除去することが可能となる。

また、ゼオライト結晶には自己結合性がないため、ゼオライトの粉末をペレットに成型したり、ハニカム構造体112の表面に層状に固着させるためには、バインダを添加しなければならない。従来このバインダには、タルク、カオリン鉱物、ベントナイトのような粘土鉱物が一般に利用されてきた。これら従来の各バインダの15～300オングストロームの範囲に分布する細孔の総容積（各バインダ重量当たり）はそれぞれ0.07cc/g, 0.06cc/g, 0.03cc/gであり、各バインダの細孔の比表面積はそれぞれ28m<sup>2</sup>/g, 21m<sup>2</sup>/g, 23m<sup>2</sup>/gに過ぎない。

従来使用されてきたこれらのバインダは通気性を重視し、隣接したバインダ微粒子同士または隣接したバインダ微粒子とゼオライト微粒子の間隙部分に形成される通気孔の主要な大きさは500オングストローム以上であった。つまり、通気孔は通気性は極めて良くても物理吸着を起こしにくいマクロ孔であった。また、タルク、カオリン鉱物、ベントナイトといったバインダ微粒子自体の表面にも物理吸着を起こしやすい細孔はあまり存在しなかった。これは、バインダは単にゼオライトの粉末を支持体表面に機械的に担持するために利用すべきもので、吸着能力を高めるにはゼオライトの担持量を出来得る限り多くし、バインダのゼオライトに対する含有割合は出来得る限り少ない方がよいという考えによる。つまり、バインダには、ゼオライト粉末の担持能力と、担持されたゼオライトの粉末表面に処理対象ガスが到達しやすいよう優れた通気能力が要求されており、吸着

能力は要求されていなかった。

これに対して、本実施の形態のフィルタ 100 は、隣接したバインダ微粒子同士または隣接したバインダ微粒子とゼオライト微粒子の間隙部分に形成される通気孔は従来のバインダと変わらないが、バインダ微粒子自体の表面に物理吸着を  
5 起こしやすい細孔、つまり孔径が 20 オングストローム以下の大きさの細孔であるミクロ孔や、孔径が 20 オングストローム以上 500 オングストローム以下の大きさの細孔であるメソ孔が存在するため、ゼオライトでは吸着できない BHT やシロキサンはバインダ微粒子自体の表面で吸着除去される。しかもゼオライトの粉末表面に処理対象ガスが到達しやすいよう優れた通気性も有るため、ゼオラ  
10 イトの選択吸着特性、つまりゼオライトの細孔径よりも大きな分子は吸着しないが細孔径よりも小さな分子は吸着してその吸着性能も極めて優れているという特性は従来と同様に発揮される。なお、ガス状分子の物理吸着のしやすさは、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔の順であり、マクロ孔はほとんど物理吸着に関与しないといわれている。第 9 図は、本発明におけるゼオライトの粉末を無機物のバイン  
15 ダ微粒子で支持体表面に担持した吸着層について示した吸着層断面の模式部分拡大図である。処理対象ガスは、吸着層の表面(処理対象ガスとの接触面)から、ゼオライト微粒子とバインダ微粒子との間に形成される通気孔をかいくぐるように、吸着層内部に入り込んだり、逆に吸着層内部から外部に出て行ったりする。その際、ゼオライト微粒子とバインダ微粒子のそれぞれの表面に存在する細孔にガス  
20 状有機不純物の分子が入り込んで吸着除去される。

本発明の目的を達成するためには、ゼオライトの有効細孔径よりも大きな主としてメソ孔領域又はミクロ孔領域の細孔を有する無機物をバインダとして用いてゼオライトの粉末をハニカム構造体 112 に吸着層 120 として固着させてフィルタ 100 を構成したり、同様の前記無機物のバインダによりゼオライトの粉末  
25 をペレット 121 に成型してこのペレット 121 をハニカム構造体 112 の表面に固着させてフィルタ 100 を構成する。また第 10 図に A-A 断面、B-B 断

面を示すように、ゼオライトの有効細孔径よりも大きな主としてメソ孔領域又はミクロ孔領域の細孔を有する無機物のバインダによりゼオライトの粉末をペレット121に成型し、このペレット121を側面に多数の通気口123を有する二重円筒形状のケーシング122内に充填してフィルタ100'を構成することによって、本発明の目的を達成できる。処理空気はケーシング122の内側円筒から流入し、ケーシング122内のペレット121の充填層を透過した後、ケーシング122の外側円筒と外筒124に挟まれた空間を通過して出ていく。処理空気の流通方向は矢印113で示した。

例えば、大きさが数 $\mu\text{m}$ の粉末状の細孔径8オングストロームの合成ゼオライトを、数 $\mu\text{m}$ の粉末状の酸処理モンモリナイト(活性白土)のバインダと混合してハニカム構造体112の表面に固着するか、この混合物をペレット121に成型してハニカム構造体112の表面に固着するか、ケーシング内に充填して、本発明のフィルタ100や100'を製作することができる。なお、モンモリナイトとはフランスのモンモリオンで産出した $\text{Al}_4\text{Si}_8(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ なる化学組成の粘土鉱物に付けられた名称であり、モンモリナイトを酸処理すると、細孔径が15~300オングストロームの細孔容積が約0.37cc/g、比表面積が約300 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度となる。細孔容積全体に占める細孔径が40オングストローム~600オングストロームの範囲の細孔容積の割合は22%もあり、酸処理モンモリナイト(活性白土)を細孔径8オングストロームの合成ゼオライトのバインダとして利用することで、ゼオライトでは吸着できない分子の大きさが8オングストロームよりも大きいBHTやシロキサンを該バインダの細孔内に物理吸着することができる。

粉末状ゼオライトのバインダとして従来使用されてきたタルクやカオリナイトやベントナイトは、マクロ孔域の容積は大きい、ミクロ孔域やメソ孔域の内部表面積や容積は小さく、物理吸着能力も小さい。一方、繊維状の多孔性粘土鉱物であるセピオライトの細孔は10オングストロームのミクロ孔と200オングス

トロームのメソ孔から成り、ミクロ孔域やメソ孔域の内部表面積や容積は大きく物理吸着能力も大きい。酸処理モンモリナイト(活性白土)や、合成スチブンサイトや、合成アメサイトや、合成フライポンタイトや、合成フライポンタイトのようなアルミノ珪酸金属塩の微結晶とシリカ微粒子の複合物、などの多孔性粘土鉱物も、セピオライトと同様、物理吸着能力が大きい。これらの多孔性粘土鉱物は  
5 いずれも、15オングストローム～300オングストロームの範囲に分布する単位重量当たりの細孔容積が0.2cc/g以上であり、また比表面積は100m<sup>2</sup>/g以上である。繊維状の多孔性粘土鉱物であるセピオライトやパリゴルスカイト、酸処理モンモリナイト(活性白土)、多孔性の各種合成粘土等は、後述する  
10 ように本発明の第2の吸着層としても好適に利用できる。

ここで、清浄装置内の基板表面から検出される有機汚染物のうちで最も量が多い種類はDOPとDBPである。これらは塩化ビニル素材に大量に含まれており、分子径は6オングストローム～8オングストロームの範囲にある。したがって、ゼオライトの細孔径を7オングストローム以上にすれば、基板表面有機汚染の原因となるガス状有機物のうちで最も量が多い種類のDOPとDBPはゼオライト  
15 で除去される。一方、ゼオライトの有効細孔径よりも大きな分子径のガス状有機不純物は、該ゼオライトのバイндаとして、該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物を用いることにより、除去される。

また、ゼオライト結晶の水や極性物質に対する強い吸着力は、骨格中のアルミニウム原子数に対応するカチオンの静電気力に依存する。結晶中のシリカ(SiO<sub>2</sub>)とアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の含有重量比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大きくなるに従い結晶中のカチオンの数は減少し、疎水性が増大する。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2  
20 ～5程度では親水性を示すのに対して、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が20以上無限大までのゼオライトでは親水性は減少し、疎水性が勝ってくる。

25 第11図に、含有重量比SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とゼオライト100g当たりの水の吸着量(cc/100g)の関係を示す。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が20以上で水

の吸着量は低下し、80以上ではほとんど吸着しない。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が40の疎水性ゼオライトについて、水の等温吸着線図を第12図に示す。比較のため、椰子殻を原料とした活性炭についても水の等温吸着線図を第12図に示す。相対湿度50%において、活性炭(g)への水分吸着量(cc)は0.11 cc/g、疎水性ゼオライト(g)への水分吸着量(cc)は0.03 cc/gであった。ゼオライトが水を吸着すると、ゼオライトのガス状有機物に対する吸着容量は、吸着水がない場合と比較して、吸着水の容積分だけ減ってしまうため、吸着能力が持続する時間、つまり吸着剤としての寿命がそれだけ短くなる。つまり、通常相対湿度30~60%の清浄装置内でガス状有機物を吸着除去するために使用するゼオライトは疎水性であることが望ましい。

一方、本発明では親水性ゼオライトを使用しても良い。クリーンルームやクリーンベンチの空気雰囲気中においてハンドリングされるシリコンウェハには多少の差はあっても表面に自然酸化膜が形成されており、したがってそのウェハ表面は親水性である。また、同空気雰囲気中においてハンドリングされるガラス基板もガラス自体の物性により親水性であることはよく知られている。このような自然酸化膜が形成されたシリコンウェハやガラス基板の親水性表面を汚染する空気雰囲気由来の有機物は、親水性表面とよく馴染む親水基を有している。つまり、先に説明した表面汚染の原因となる有機物は、炭素の二重結合やベンゼン環の化学構造を有する高沸点・高分子の疎水性有機物であり、当然疎水基を有している。しかし、これらの有機物は表面汚染の原因となる親水基も同時に有している。このようにシリコンウェハなどの電子材料が親水性であり、また、吸着すべき有機物が親水基を有することから、親水性ゼオライトも利用可能となる。

親水性ゼオライトではシリカ/アルミナ比は2~5程度であり、疎水性ゼオライトではシリカ/アルミナ比は20から無限大である。疎水性ゼオライトは親水性ゼオライトよりも有機物の吸着素材としての寿命が長い、疎水性ゼオライトは親水性ゼオライトを原料として酸処理による脱アルミニウム処理とその後の加

熱乾燥という工程を経て製造されるため、親水性ゼオライトよりも価格が高い。親水性ゼオライトには量産によるコストダウンが容易であるのに対して、疎水性ゼオライトのコストダウンは難しい。

- また、ゼオライトと、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きなメソ孔領域またはミクロ孔領域の有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて該ゼオライトの粉末を造粒したペレットを支持体に固着するために用意しておく態様では、該ゼオライトと該無機物の両者の粉末に例えば市水を混ぜて粘土状とし、0.3～0.8mm程度のペレットに造粒機にて造粒する。これを予め無機系かつ不燃性の接着剤を付着させた支持体に高速空気を利用して吹き付けることで第8図に示したような本発明のフィルタを製作できる。支持体としては必ずしもハニカム構造に限らず、ロックウール等の三次元網目構造体を例示できる。後者では被処理空気が網目構造体を横切って通過するため、空気抵抗は大きい、吸着剤との接触機会はハニカム構造体よりもむしろ多くなる。
- 次に、第13図は、本発明の第2の実施の形態にかかる他のフィルタ131の概略的な分解組立図である。なお、このフィルタ131において、ハニカム構造体112自体の構成は先に第6図で説明したフィルタ100の構成と同様であるため、同じ構成要素については第13図において第6図と同じ符号を付することにより詳細な説明は省略する。
- このフィルタ131では、第14図に示すように、波形シート110と薄板シート111を積層したハニカム構造体112の表面に、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いてゼオライトを固着させて第1の吸着層125を形成し、更にその表面に同様の無機物を固着させて第2の吸着層126を形成した構成になっている。なお、フィルタ131の外形や寸法などは、設置空間に合わせて任意に設計することができる。ただし、第1の吸着層125を形成する際に



使用するバインダとしての無機物は、第2の吸着層126を形成する際に使用する無機物とは異なり、必ずしもガス状有機不純物を吸着する能力を必要とはしない。また、ゼオライトの有効細孔径よりも小さな有効細孔径を有してもよい。例えば、従来使用されてきた物理吸着に関与する細孔をほとんど有さないタルク、  
5 カオリン鉱物、ベントナイトのような粘土鉱物であってもよい。また、珪酸ソーダ、シリカゾル、アルミナゾルのような無機系固着補助剤そのものであってもかまわない。第15図は、本発明における第1の吸着層と第2の吸着層からなる複合吸着層断面の模式部分拡大図である。

ここで、フィルタ131の製造方法の一例を説明する。まず、多孔性のハニカム構造体112を製造する。吸着層を形成する前までは先に説明した方法と同様  
10 であり省略する。つぎにゼオライトの粉末と、従来バインダとして使用されてきたタルク、カオリン鉱物、ベントナイトのような粘土鉱物の粉末微粒子を分散させた懸濁液に、ハニカム構造体112を数分間浸した後、約300℃で1時間程度の熱処理で乾燥して、第1の吸着層125を形成する。つぎにゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有し、かつガス状有機不純物を吸着する性質  
15 を有する無機物、例えば多孔性粘土鉱物、けいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス等の微粒子をバインダとして分散させた懸濁液に、第1の吸着層を形成した後のハニカム構造体112を数分間浸した後、約300℃で1時間程度の熱処理で乾燥して、  
20 第2の吸着層126を形成する。前記多孔性粘土鉱物としては、セピオライトやパリゴルスカイト等のリボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、酸性白土、活性ベントナイト、アルミノ珪酸金属塩の微結晶とシリカ微粒子の複合物等がある。こうして第1の吸着層125の上に第2の吸着層126をコーティングしたハニカム構造体112を得ることができる。第1の吸着層125  
25 と第2の吸着層126を形成する際に使用される無機物は無機系固着補助剤、例えば珪酸ソーダまたはシリカゾルまたはアルミナゾルを少なくとも一つ含んでい

てもよい。無機系固着補助剤の役割は、第1の吸着層125を形成しているゼオライトの粉末や無機物のバインダが、ハニカム構造体112の孔などに強固に固着するための補助剤として機能したり、さらに第2の吸着層126を形成している無機物が第1の吸着層125に強固に固着をするための補助剤として機能する。

5 こうして得られたハニカム構造体112は、構成材料に可燃物を含まないし、ハニカム構造体112が熱処理される際に構成材料に含まれていた表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分がすべて脱離・除去されるため、ハニカム構造体112自身からガス状有機不純物を発生することもない。さらに、第13図に示された外枠115の素材にはアルミニウムのようなガス状有機物を発生せずかつ可燃物

10 可燃物を含まない素材を使用することが好ましい。また、ハニカム構造体112を外枠115に固定する目的やハニカム構造体112と外枠115との間隙部分を塞ぐ目的に使用する接着剤やシール剤も、ガス状有機物を発生せずかつ可燃物を含まない特性を有するものであることが好ましい。この場合例えば、ハニカム構造体112に外枠115を取り付けて組み立てを完了したフィルタ131全体に

15 熱処理を施して、フィルタ131の構成材料である難燃性の接着剤やシール剤から表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分をすべて脱離・除去してもよい。こうして、フィルタ131全体を、可燃物を含まない素材のみで構成したり、ガス状有機不純物を発生しない素材のみから構成したりすることができる。

なお、本発明においてゼオライト等の吸着剤を固着させる支持体の構成は、先

20 に第6図や第13図などで説明したようなハニカム構造体112に限られないことはもちろんである。例えば、第6、13図では薄板シート111を挟んで配置した波形シート110の稜線の方を処理空気の流通方向（矢印113の方向）と平行に配置しているが、波形シート110の稜線の方を処理空気の流通方向（矢印113の方向）と適当な角度を持って配置しても良い。また、第6、13

25 図では隣接する波形シート110の稜線の方を互いに平行になるように配置しているが、隣接する波形シート110の稜線の方を互いに交差するように配置

させることもできる。その場合は、隣接する波形シート 110 同士の稜線がぶつかって隣接する波形シート 110 同士が密接する心配がなくなるので、薄板シート 111 を省略することもできる。なお、このように第 6, 13 図で説明したようなハニカム構造体 112 と異なる支持体を構成した場合でも、先と同様の方法によってその表面にゼオライトを固着することが可能である。

また、本発明に従う別のフィルタの製造方法を説明する。前述の製造方法で製作されるロックウールやセラミックスの成形品の三次元網目構造体を支持体として利用する。そしてこの製造方法例では、支持体の表面に、粒状のゼオライトを接着剤で付着させる。粒状のゼオライトについては、ゼオライトの粉末に無機物をバインダとして混合し、成型してペレット形状とする。該ペレットの周囲に、ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有し、ガス状有機不純物を吸着する性質を有する無機物をコーティングして被覆層を形成した被覆層付きゼオライトペレットを予め準備しておく。このペレットの製作の仕方は、無機物の被覆層を形成するため、コーティング用の無機物を分散した懸濁液にペレット形状に成型したゼオライトを浸した後、引き上げ・乾燥して行われる。被覆層の機械的強度を増すため、該懸濁液にはコーティング用の無機物とともにゾル状の無機系固着補助剤を分散させて、ペレットにコーティングされた該無機物に無機系固着補助剤が含まれるようにしてもよい。コーティングされた該無機物や無機系固着補助剤の種類は前述したとおりである。

このようにして造粒されたペレットを、予め無機系接着剤を含漬させた三次元網目構造体に高圧気流によって吹き付けることで、本発明に従うフィルタが製作できる。

第 16 図は、本発明の実施の形態にかかる清浄装置 201 の構成を概略的に示す説明図である。この清浄装置 201 は、基本的には先に図 1 で説明した清浄装置 1 と同様の構成を有している。即ち、LSI、LCD などの製造を行う処理空間 202 と、その上下に位置する天井部 203 及び床下部 204 と、側方に位置

するレタン通路 205 から構成される。天井部 203 には、ファンユニット 210 と、先に説明したフィルタ 100 もしくはフィルタ 131 のいずれかと粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタ 212 を有するクリーンファンユニット 213 が配置されている。処理空間 202 には熱発生源となる半導体製造装置 214 が設置されている。グレーチング 215 で仕切られた床下部 204 には、半導体製造装置 214 の熱負荷を処理する無結露コイル 216 が設置されている。レタン通路 205 に設置された温度センサ 217 で検出される温度が所定の設定値となり、かつコイルに結露をさせず湿度を一定に保つように、無結露コイル 216 の冷水流量調整弁 218 が制御される。そして、ファンユニット 210 が稼働することによって、適宜気流速度が調整されながら、清浄装置 201 内部の空気は、天井部 203 → 処理空間 202 → 床下部 204 → レタン通路 205 → 天井部 203 の順に流れて循環し、この循環中に、無結露コイル 216 によって冷却され、クリーンファンユニット 213 内のフィルタ 100 もしくはフィルタ 131 のいずれかと、粒子除去フィルタ 212 によって空気中のガス状有機不純物と粒子状不純物が除去される。また、清浄装置 201 の床下部 204 内には、取り入れ外気が外気経路 220 を経て適宜供給される。外気経路 220 には、取り入れ外気からガス状有機物を除去するための、親水性ゼオライトを備えたフィルタ 221 と、取り入れ外気の除塵・調温・調湿を行うユニット型空調機 222 と、湿度センサ 227 が配置され、湿度センサ 227 で検出される湿度が所定の設定値となるように、ユニット型空調機 222 の調湿部の給水圧調整弁 229 が制御される。処理空間 202 内には湿度センサ 228 が設置されており、この湿度センサ 228 で処理空間 202 内の雰囲気湿度が検出される。外気経路 220 から清浄装置 201 の床下部 204 に供給された取り入れ外気は、レタン通路 205 及び天井部 203 を経由して、処理空間 202 に導入される。そして、この取り入れ外気に見合った空気量が、排気口 225 から排気ガラリ 226 を介して室外に排気される。なお、図示はしないが、この清浄装置 201 においても、先に第 5 図で

説明した場合と同様に、フィルタ１００やフィルタ１３１を清浄装置２０１の天井部２０３全面に取り付けるのではなく、所々間引いて設置しても良い。

次に、本発明の第３の実施の形態にかかるフィルタ３１１について詳細に説明する。

- 第１７図は、本発明の実施の形態にかかるフィルタ３１１の斜視であり、（ａ）、（ｂ）は、分解図と組立図をそれぞれ示している。このフィルタ３１１は、第１７図（ａ）に示すように、通過空気中のガス状有機不純物を除去するための合成ゼオライトを含んだ第１のフィルタ部３１１ａと、この第１のフィルタ部３１１ａの合成ゼオライトでは除去できないガス状有機不純物を除去するための、前記合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤を備えた通気性を有する第２のフィルタ部３１１ｂを備えている。第１７図（ｂ）に示すように、これら第１のフィルタ部３１１ａと第２のフィルタ部３１１ｂを互いに隣接するように重ね、ガス状有機不純物の発生が少ないフッ素樹脂系パッキン３３９を間に挟んで、フランジ３３４をねじ止めすることによって両者を連結する。こうして連結されたフィルタ３１１の上流側と下流側には、図示しないダクトなどへの接続フランジ３２０が形成されている。なお、これら第１、２のフィルタ部３１１ａ、３１１ｂはいずれも、フッ素樹脂系パッキン３３９を除いて可燃物を含まない素材のみで構成され、かつガス状有機物を発生しない素材のみで構成されている。
- 第１８図は、これら第１、２のフィルタ部３１１ａ、３１１ｂの概略的な分解組立図である。第１、２のフィルタ部３１１ａ、３１１ｂはいずれも先に第２図で説明したフィルタ１１と概ね同様の構成を有している。即ち、図１８に示すように、隣接する波形シート３３０の間に、凹凸のない薄板シート３１１を挟み、処理空気の流通方向３３３に開口するようにアルミニウム製の外枠３３５ａ、３３５ｂ、３３５ｃ、３３５ｄ、およびフランジ３２０、３３４を組み立てた構造のハニカム構造体３３２によって構成される。但し、この第３の実施の形態にか

- かるフィルタ 3 1 1 では、ハニカム構造体 3 3 2 の表面全体に、第 1 のフィルタ部 3 1 1 a では合成ゼオライトが、第 2 のフィルタ部 3 1 1 b では該合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤がそれぞれ固着されている。後述するように、合成ゼオライトの有効細孔径は、7 オングストローム以上であることが好ましい。また、後述するように、無機吸着剤は、けいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス、リボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、活性ベントナイトの少なくとも 1 種からなることが好ましい。参考までに、これらの無機吸着剤の細孔物性を表 2 に示す。

10

表 2

| 粉体試料     | B E T 法にて測定<br>比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | N <sub>2</sub> ガス吸着法にて測定<br>細孔容積 (cc/g)<br>15~300 オングストローム |
|----------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| けいそう土    | 200                                     | 0.25                                                       |
| シリカゲル    | 400                                     | 0.61                                                       |
| アルミナゲル   | 250                                     | 0.60                                                       |
| 珪酸アルミニウム | 225                                     | 0.60                                                       |
| 活性アルミナ   | 300                                     | 0.30                                                       |
| 多孔質ガラス   | 400                                     | 0.15                                                       |
| セピオライト   | 295                                     | 0.33                                                       |
| 活性白土     | 300                                     | 0.37                                                       |
| 活性ベントナイト | 87                                      | 0.23                                                       |

- ここで、第 1, 2 のフィルタ部 3 1 1 a, 3 1 1 b の製造方法の一例を簡単に説明する。共に、ハニカム構造体を成形するまでの工程は先述のとおりである。
- つぎに第 1 のフィルタ部 3 1 1 a では、合成ゼオライトの粉末 (数  $\mu$ m) と無機系ゾルバインダ (シリカゾル、アルミナゾル、珪酸ソーダ等) を分散させた懸濁液に、また第 2 のフィルタ部 3 1 1 b では、該合成ゼオライトの有効細孔径より

も大きな有効細孔径を有する無機吸着剤（けいそう土、シリカ、アルミナ、シリ  
カとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス、リボ  
ン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、活性ベントナイトの少  
なくとも１種からなる）の粉末（数 $\mu\text{m}$ ）と無機系ゾルバインダ（シリカゾル、  
5 アルミナゾル、珪酸ソーダ等）を分散させた懸濁液に、多孔性ハニカム構造体 3  
3 2 を各々の側で数分間浸した後、300℃、１時間の熱処理で乾燥して、第１、  
２のフィルタ部 3 1 1 a, 3 1 1 b をそれぞれ得ることができる。ただし、シリ  
カゾルやアルミナゾルは単分散のナノメータから数十ナノメータの一次粒子を含  
む懸濁液であるが、支持体の表面に固着して乾燥した状態では、一次粒子が集合  
10 した三次元凝集体であるシリカゲルやアルミナゲルに変化する。したがって、シ  
リカゾルやアルミナゾルの無機系ゾルバインダのみの懸濁液に多孔性ハニカム構  
造体 3 3 2 を浸した後に乾燥しても、シリカゲルやアルミナゲルがハニカム構造  
体 3 3 2 の表面に固着された第２のフィルタ部 3 1 1 b を得ることができる。

これら第１、２のフィルタ部 3 1 1 a, 3 1 1 b によって構成されるフィルタ  
15 3 1 1 は、構成材料に可燃物を含まないし、フィルタが熱処理される際に構成材  
料に含まれていた表面汚染の原因となるガス状有機不純物成分が全て脱離・除去  
されるため、フィルタ自身からガス状有機不純物を発生することもない。

第１９図は、これら第１、２のフィルタ部 3 1 1 a, 3 1 1 b の別の連結の状  
態を示すための、フィルタ 3 1 1 の概略的な分解組立図である。この第１９図に  
20 示すフィルタ 3 1 1 は、第１８図で説明したものよりも長いアルミニウム製の外  
枠 3 3 5 a, 3 3 5 b, 3 3 5 c, 3 3 5 d, およびフランジ 3 2 0 を筒状に組  
み立て、その内部空間に、合成ゼオライトを表面に固着したハニカム構造体 3 3  
2 a と、該合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸  
着剤を表面に固着したハニカム構造体 3 3 2 b の両方を配置することにより構成  
25 される。この場合、ハニカム構造体 3 3 2 a, 3 3 2 b は互いに密着して配置さ  
れていてもよいし、ハニカム構造体 3 3 2 a, 3 3 2 b が共通の筒状のアルミニ

ウム製の外枠 335 a, 335 b, 335 c, 335 d の内部空間において、互いに離れた状態で配置されていてもよい。第 19 図では、ハニカム構造体 332 a と外枠 335 a ~ d で第 1 のフィルタ部 311 a が形成され、ハニカム構造体 332 b と外枠 335 a ~ d で第 2 のフィルタ部 311 b が形成される。

- 5 第 20 図は、他の実施の形態にかかるフィルタ 311 の構成を示す斜視図である。この実施の形態では、通気性有する支持体であるハニカム構造体 380 を、その通気方向 383 と交差する境界面（図ではフィルタ両端から等距離の位置）を境にして 2 つの領域に分割し、一方の領域においてハニカム構造体 380 の表面に合成ゼオライトもしくは合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを固着させて第 1 のフィルタ部を形成し、他方の領域においてハニカム構造体 380 の表面に有効細孔径が合成ゼオライトよりも大きい無機吸着剤もしくは該無機吸着剤の粉末で形成したペレットを固着させて第 2 のフィルタ部を形成している。この実施の形態では、分割されていない一体化したハニカム構造体 380 の通気方向 383 に対する上流側 381 の略半分を前記合成ゼオライトを分散させた懸濁液  
10 に含浸させた後に乾燥して、ハニカム構造体 380 の上流側 381 の表面に合成ゼオライトの無機材料層を形成し、さらにハニカム構造体 380 の通気方向 383 に対する下流側 382 の残りの略半分を該合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤（けいそう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス、リボン  
15 状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、活性ベントナイトの少なくとも 1 種からなる）を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥して下流側 382 の表面に該無機吸着剤の無機材料層を形成したものである。合成ゼオライトの無機材料層と前記無機吸着剤の無機材料層は、上流側 381 と下流側 382 の境界付近で互いに重なってもよいし、また、上流側 381 と下流側 382 の境界付近には、合成ゼオライトの無機材料層と前記無機吸着剤の無機材料層のいずれも  
20 形成されないハニカム構造体 380 の元々の下地が剥き出しになっていてもかま



わない。このハニカム構造体 380 を、第 19 図と同様に、筒状のアルミニウム製の外枠で囲めば、本発明によるフィルタ 311 が形成される。外枠で囲まれたハニカム構造体 380 の上流側 381 の部分が第 1 のフィルタ部 311 a に相当し、外枠で囲まれたハニカム構造体 380 の下流側 382 の部分が第 2 のフィルタ部 311 b に相当する。この例においても、合成ゼオライトを含む第 1 のフィルタ部 311 a と前記無機吸着剤を含む第 2 のフィルタ部 311 b はフィルタ 311 の通気方向に対してどちらを上流側に配置してもよい。

本発明者らの知見によれば、後述するように、支持体の表面に合成ゼオライトの無機材料層を第 1 の吸着層として設け、さらにその上に重ねるように、前記無機吸着剤の無機材料層を第 2 の吸着層として設ける構造は、それぞれの吸着層を第 1 のフィルタ部 311 a と第 2 のフィルタ部 311 b に分ける構造よりも、よりコンパクトな構造で同等の有機不純物除去性能を得ることができる。

また、フィルタ部 311 a, 311 b の製造方法は上記に限られず、ペレットに加工した合成ゼオライトまたは前記無機吸着剤をシート（支持体）に付着させることもでき、その方法は前記のとおりである。

第 23 図（a）（b）は、いずれもケーシングを用いペレットを充填して構成した本発明の他の実施の形態にかかるフィルタ 370 を示し、（a）は（b）の A-A 断面、（b）は（a）の B-B 断面である。この実施の形態にかかるフィルタ 370 では、図示のように、合成ゼオライトのペレット 371 a を、内外側面に多数の通気口 373 を有する中空円筒形状のケーシング 372 a に充填して第 1 のフィルタ部 370 a を形成し、前記無機吸着剤のペレット 371 b を、同様に内外側面に多数の通気口 373 を有する中空円筒形状のケーシング 372 b に充填して第 2 のフィルタ部 370 b を形成している。ただし、ケーシング 372 a の下面とケーシング 372 b の上面は塞がれているので、処理空気はケーシング 372 a の内側から外側に向かって流出する際に、ケーシング 372 a 内のペレット 371 a の充填層を通過する。つぎに、処理空気は、ケーシング 372

aの外側円筒と外筒374に挟まれた空間を通過して、ケーシング372bの外側円筒からペレット371bの充填層に流入する。その後、ケーシング372bの内側に流入し、フィルタ370の下方に流出する。なお、処理空気の流通方向は第23図(b)において、矢印375で示した。なお、第23図においては、  
5 第1のフィルタ部370aを上流側に配置し、第2のフィルタ部370bを下流側に配置したが、この順序を逆にしたものも本発明の実施の形態である。

ペレットを用いたフィルタおよびその製造方法には次のようなものも例示できる。すなわち、ペレットを予め無機系かつ不燃性の接着剤を付着させた支持体に高速空気を利用して吹き付けることで第21、22図に示したような本発明のフ  
10 イルタを製作できる。支持体としては必ずしもハニカム構造に限らず、ロックウール等の三次元網目構造体を例示できる。後者では被処理空気が網目構造体を横切って通過するため、空気抵抗は大きい。前記合成ゼオライトや前記無機吸着剤のペレットとの接触機会はハニカム構造体よりもむしろ多くなる。合成ゼオライトや前記無機吸着剤の粉末を無機系ゾルバインダと混合して造粒したペレット  
15 を支持体に固着する場合、該粉末と該無機系ゾルバインダの混合物に例えば市水を混ぜて粘土状とし、0.3~0.8mm程度のペレットに造粒機にて造粒する。

このようにして製造されるフィルタ311や370は、構成材料に可燃物を含まないため、フィルタ311や370をクリーンルームやクリーンベンチの天井面に取り付けた場合、可燃物である活性炭をベースとした従来のケミカルフィル  
20 タを天井面に取り付けた場合と比較して、防災上の安全性は著しく高まる。

半導体の製造などを行う清浄装置において発生する、基板表面汚染の原因となる有機物は、シーラントから発生する有機物シロキサン、建材中の難燃剤から発生するリン酸エステル、建材中の可塑剤から発生するフタレート、レジスト密着剤から発生するHMD S、カセット酸化防止剤から発生するBHTなどの高沸  
25 点・高分子の有機化合物に限られる。これらの有機物の発生源はクリーンルームなどといった清浄装置の構成部材もしくは清浄装置内部に存在する製造に利用す

る種々の物品であり、取り入れ外気に由来するものはあまりない。したがって、フィルタ 3 1 1 や 3 7 0 の役割は、主として清浄装置内部で発生する表面汚染の原因となる高沸点・高分子の有機化合物を循環空気中から除去し、清浄装置内部のこれら有機物濃度を低減することである。

5

## 実施例

次に、以上に説明した本発明の実施の形態にかかる清浄装置とフィルタの作用効果を、実施例によって説明する。

まず、清浄装置の一例として、クリーンルーム中において、粒状活性炭と繊維  
10 状活性炭をそれぞれ使用した市販のケミカルフィルタ 2 種とイオン交換繊維を使用したケミカルフィルタのそれぞれにより処理したクリーンルームエアと、クリーンルーム中の空気を液体窒素で冷却し不純物を凝縮除去した後のドライエアの計 4 つの雰囲気中で、酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角の経時変化を測定した結果を第 2 4 図に示した。表面に超純水を滴下して測定される接触角は、表面の有機物汚染の程度を簡便に評価する方法である。洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハやガラスの表面は水に馴染みやすい性質、つまり親水性であり、接触角は小さい。ところが、有機物で汚染されたそれらの表面は水をはじく性質、つまり疎水性であり、接触角は大きくなる。例えば、クリーンルーム雰囲気中に放置されたガラス基板表面を対象に、超純水滴下による接触角の  
20 測定値と、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により測定した有機物表面汚染は、第 2 5 図に示すような相関関係があることが知られている。酸化膜付きシリコンウェハの表面についても、接触角と有機物表面汚染の間にはほぼ同様の相関関係がある。このように、基板表面における水の接触角の大きさと有機物表面汚染の間には極めて強い相関がある。  
25

第 2 4 図の結果からつぎのことが分かる。イオン交換繊維は本来水溶性無機不

純物を吸着除去するためのものであり、有機物を吸着できず、逆にガス状有機物を発生する。1日放置で約 $10^\circ$ の接触角の増加が見られる。一方、ドライエア雰囲気中には、ガス状有機物はほとんど含まれないから接触角は増加しない。本来有機物表面汚染を防止するはずの活性炭フィルタ2種は、1日放置で約 $10^\circ$ の接触角の増加となり、表面汚染防止効果はほとんどない結果を示した。活性炭を利用した2種のケミカルフィルタに効果が見られない理由として、バインダ、接着剤、シール剤等の表面有機汚染物質がケミカルフィルタの構成部材に含まれるため、折角の活性炭吸着効果が自身の構成部材脱ガスにより打ち消されてしまったためである。一方、充填塔を使用した場合には、充填塔の容器などを金属製などとすればこのような心配はないが、充填塔は圧力損失（通気抵抗）が高いという欠点を有することは前述したとおりである。

次に、先に第1図で説明した本発明の清浄装置を実際に製作し、処理空間に洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハ基板を放置した。フィルタは、ハニカム構造体に疎水性ゼオライトを固着させた構成である。そして洗浄直後と3日間放置後の接触角をそれぞれ測定し、3日間放置による接触角の増加を調べた。3日間放置による接触角の増加の測定（洗浄→接触角測定→3日間放置→接触角測定）を同じようにして15日ごとに繰り返し、フィルタの吸着性能の経時劣化を測定した。清浄装置内の循環空気流量を $5000\text{ m}^3/\text{min}$ とし、この循環空気を処理するために使用した疎水性ゼオライト使用量は $5000\text{ kg}$ とした。つまり、 $1\text{ m}^3/\text{min}$ の通気量当たりの疎水性ゼオライト使用量は $1\text{ kg}$ とした。外気取り入れ量は、循環空気流量の4%の $200\text{ m}^3/\text{min}$ とした。クリーンルーム全体の内容積は $3120\text{ m}^3$ であり、1時間当たりの換気回数は100回であった。

また比較のため、疎水性ゼオライトを備えたフィルタを、繊維状活性炭を低融点ポリエステルバインダと複合してフェルト状にした従来の構成のケミカルフィルタに交換し、酸化膜付きシリコンウェハ基板を洗浄後3日間放置したことに

よる接触角の増加の測定を15日ごとに繰り返した。この場合も $1\text{ m}^3/\text{min}$ の通気量当たりの活性炭使用量は $1\text{ kg}$ とした。さらに、本発明にかかる疎水性ゼオライトを備えたフィルタや従来の構成によるケミカルフィルタを一切設けない場合、即ち、清浄装置雰囲気中に含まれるガス状有機不純物に対して特別の対策を講じない場合についても同様の測定を行った。

なお、洗浄直後の酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角は $3^\circ$ であった。3日間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角が $6^\circ$ 以下に保たれていることがガス状有機不純物汚染によるデバイスの品質低下を防止するための清浄装置雰囲気に求められる必要条件であると仮定する。

10 第26図に測定結果を示す。本発明に従う清浄装置雰囲気と、従来の構成によるケミカルフィルタを設けた清浄装置雰囲気と、ガス状有機不純物に対して特別の対策を講じない清浄装置雰囲気のそれぞれに曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角の経時変化を比較したものである。

ガス状有機不純物に対して特別の対策を講じない清浄装置雰囲気に曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角は、洗浄直後が $3^\circ$ であるのに対して3日間放置されるとさらに $26^\circ \sim 30^\circ$ も増加する。疎水性ゼオライトを備えたフィルタについては、使用開始直後の状態において、3日間放置後の酸化膜付きシリコンウェハの接触角は $4^\circ$ 以下に保たれた。しかし、通気時間の増加と共に疎水性ゼオライトの吸着性能は低下し、吸着層通過後の空気中に含まれるガス状有機物の濃度も増加する。つまり、疎水性ゼオライトへの通気時間の増加と共に、下流側の処理済み空気に一定時間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角も増加することになる。フィルタ通過後の空気に3日間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角が $6^\circ$ に達するまでのフィルタの使用時間は約6ヶ月であることがわかる。一方、従来のケミカルフィルタについては、使用開始直後の状態においてすら3日間放置酸化膜付きシリコンウェハの接触角は $12^\circ$ に達した。この理由は繊維状活性炭を担持するために使用される低融点ポリエステル

のバインダからの脱ガスがケミカルフィルタをそのまま素通りしてしまい、下流側に放置されたシリコンウェハの表面を汚染してしまったためである。本発明にかかるフィルタでは、前に製造方法の一例を簡単に述べたように、構成材料に有機質を含まないので、構成材料自身からガス状有機不純物を発生することはない。

- 5 従来のケミカルフィルタにおいても、通気時間の増加と共に活性炭の吸着性能は低下し、6ヶ月間使用後においては $20^{\circ}$ に達した。

次に、疎水性ゼオライトについて種々の検討を行った。ゼオライトの主成分はシリカ( $\text{SiO}_2$ )とアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )であるが、その含有重量比と水分吸着量の関係はすでに第11図を用いて説明したとおりである。さらに、 $\text{SiO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が40の疎水性ゼオライトについて、 $25^{\circ}\text{C}$ の雰囲気において測定した水の吸着等温線図を第27図に示す。比較のため、活性炭についても水の吸着等温線図を第27図に示した。相対湿度50%において、活性炭(g)への水吸着量(cc)は $0.11\text{cc/g}$ 、疎水性ゼオライト(g)への水吸着量(cc)は $0.03\text{cc/g}$ であった。

- 15 また、細孔径6オングストロームの親水性および疎水性ゼオライト、細孔径8オングストロームの親水性および疎水性ゼオライト、椰子殻を出発原料とする天然物系活性炭、石油ピッチを出発原料とする合成物系活性炭の6種の吸着剤を対象に、クリーンルーム雰囲気中( $23^{\circ}\text{C}$ , 40%RH)に含まれる表面汚染の原因となる微量有機物の吸着性能を比較した。それぞれの吸着剤0.04gを断面
- 20 積 $0.15\text{cm}^2$ のカラムに充填し、クリーンルームエアを3リットル/min通気した。実験条件を表3に示す。吸着剤の種類を問わず、充填量、カラム断面積、通気流量、通気風速は共通としたが、各吸着剤粉末の大きさや密度の違いにより、充填密度、充填体積、充填層厚み、接触時間はそれぞれ種類によって異なる。吸着剤通過後の3リットル/minの空気は、容器自身からガス状有機不純
- 25 物の発生のない容積1リットルの容器の流入口に入り、流出口から出ていく。この容器内に洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハ基板を20時

間だけ放置して接触角を測定した。洗浄→20時間放置→接触角測定→洗浄→20時間放置→接触角測定→・・・・)を連続して繰り返し、各種吸着剤の吸着性能の経時劣化を測定した。

5 表 3

| 吸着剤の種類                   | 形状・<br>大きさ            | 充填密度<br>(g/cc) | 充填量   | カラム<br>断面積          | 充填体積<br>(cc) |       |
|--------------------------|-----------------------|----------------|-------|---------------------|--------------|-------|
| 細孔径 6 Å の親水性ゼ<br>オライト    | 塊状<br>0.30～<br>0.85mm | 0.58           | 0.04g | 0.15cm <sup>2</sup> | 0.069        |       |
| 細孔径 6 Å の疎水性ゼ<br>オライト    |                       |                |       |                     |              |       |
| 細孔径 8 Å の親水性ゼ<br>オライト    | 塊状<br>0.30～<br>0.85mm | 0.42           |       |                     | 0.096        |       |
| 細孔径 8 Å の疎水性ゼ<br>オライト    |                       |                |       |                     |              |       |
| 椰子殻を出発原料とす<br>る天然物系活性炭   | 塊状<br>0.30～<br>0.85mm | 0.36           |       |                     |              | 0.11  |
| 石油ピッチを出発原料<br>とする合成物系活性炭 | 塊状<br>0.6～<br>0.9mm   | 0.52           |       |                     |              | 0.078 |

| 吸着剤の種類                   | 充填層厚み<br>(mm) | 通気流量      | 通気風速    | 接触時間<br>(sec) |
|--------------------------|---------------|-----------|---------|---------------|
| 細孔径 6 Å の親水性ゼ<br>オライト    | 4. 6          | 3. 01/min | 3. 4m/s | 0. 0014       |
| 細孔径 6 Å の疎水性ゼ<br>オライト    |               |           |         |               |
| 細孔径 8 Å の親水性ゼ<br>オライト    | 6. 5          |           |         | 0. 0019       |
| 細孔径 8 Å の疎水性ゼ<br>オライト    |               |           |         |               |
| 椰子殻を出発原料とす<br>る天然物系活性炭   | 7. 4          |           |         | 0. 0022       |
| 石油ピッチを出発原料<br>とする合成物系活性炭 | 5. 2          |           |         | 0. 0016       |

各種吸着剤に対する接触角の変化を第28図に示す。なお、ウェハ表面の洗浄直後の接触角の測定値は約 $3^{\circ}$ であった。第28図において、曲線440は、洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハを吸着剤に通気する前のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線441は、細孔径6オングストロームの親水性ゼオライトを備えた吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線442は、細孔径8オングストロームの親水性ゼオライトを備えた吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線445は、細孔径6オングストロームの疎水性ゼオライトを備えた吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線446は、細孔径8オングストロームの疎水性ゼオライトを備えた吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線443は、天然物系活性炭を主成分とする吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合であり、曲線444は、合成物系活性炭を主成分とする吸着剤に通気後のクリーンルームエアに曝した場合である。

第28図からつぎのようなことがわかる。

1. 吸着性能は、曲線446（細孔径8オングストロームの疎水性ゼオライト）>曲線442（細孔径8オングストロームの親水性ゼオライト）>曲線443（天然物系活性炭）>曲線445（細孔径6オングストロームの疎水性ゼオライト）>曲線441（細孔径6オングストロームの親水性ゼオライト）>曲線444（合成物系活性炭）の順である。特に合成物系活性炭が悪い。
2. 細孔径6オングストロームの親水性ゼオライト（曲線441）は通気時間が30時間を越えるあたりから、また細孔径6オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線445）と天然物系活性炭（曲線443）は通気時間が50時間を越えるあたりからそれぞれ吸着性能の低下が始まる。
3. 細孔径8オングストロームの親水性ゼオライト（曲線442）は通気時間が120時間まで、また細孔径8オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線446）と合成物系活性炭（曲線444）は通気時間が200時間まで吸着性能は低



下しない。

4. 吸着性能が低下しない使用初期において、細孔径 6 オングストロームの親水性ゼオライト（曲線 4 4 1）と細孔径 8 オングストロームの親水性ゼオライト（曲線 4 4 2）を比較すると、細孔径 6 オングストロームの親水性ゼオライト（曲線 4 4 1）が  $3^{\circ} \rightarrow 7.8^{\circ}$  の変化に対して、細孔径 8 オングストロームの親水性ゼオライト（曲線 4 4 2）は  $3^{\circ} \rightarrow 3.5^{\circ}$  の変化であった。同じく、吸着性能が低下しない使用初期において、細孔径 6 オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線 4 4 5）と細孔径 8 オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線 4 4 6）を比較すると、細孔径 6 オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線 4 4 5）が  $3^{\circ} \rightarrow 6.4^{\circ}$  の変化に対して、細孔径 8 オングストロームの疎水性ゼオライト（曲線 4 4 6）は  $3^{\circ} \rightarrow 3.1^{\circ}$  の変化であった。細孔径 8 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライトはクリーンルーム雰囲気中に含まれる表面汚染の原因となる微量有機物をほぼ完全に吸着除去できるのに対して、細孔径 6 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライトは吸着除去できずに通過してしまう表面汚染の原因となる微量有機物があるということがわかる。
5. 細孔径 8 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライト（曲線 4 4 2 と 4 4 6）、および天然物系活性炭（曲線 4 4 3）の吸着性能は、細孔径 6 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライト（曲線 4 4 1 と 4 4 5）、および合成物系活性炭（曲線 4 4 4）の吸着性能よりもはるかに良い。ゼオライトは、細孔径よりも大きな分子を吸着することはできない。従って、細孔径 8 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライト（曲線 4 4 2 と 4 4 6）でクリーンルーム雰囲気中に含まれる表面汚染の原因となる微量有機物をほぼ完全に吸着除去できたということは、第 28 図の実験で対象としたクリーンルーム雰囲気中に含まれていた表面汚染の原因となる大半の微量有機物の分子サイズが 8 オングストローム以下であるということを示す。一方、細孔径 6 オングストロームの親水性および疎水性ゼオライトは合成物系活性炭と比較するとほぼ満足できる吸着性能が

あるものの、わずかに吸着除去できずに通過する表面汚染の原因となる微量有機物があり、この通過した微量有機物の分子サイズは6オングストローム以上8オングストローム以下であったということを示す。

- 次に、本発明にかかる清浄装置を、温度23℃、相対湿度50%で稼働した場合の湿度制御性を調べた。比較のため、本発明に従って疎水性ゼオライトを備えたフィルタを取り付けた清浄装置と、第1図に示したフィルタの代わりに繊維状活性炭をポリエステル不織布のバインダと複合してフェルト状にした従来の構成のケミカルフィルタに交換した以外は全て同じ条件とした従来の清浄装置の湿度制御性を調べた。湿度センサは、除塵・調温・調湿を行うユニット型空調機とフィルタを通過後の外気取り入れ回路に設けた。この湿度センサの信号によってユニット型空調機内に設けた調湿機の給水弁を調節した。湿度制御性の良否を判定するため、本発明に従う清浄装置と従来の清浄装置の内部にも湿度センサをそれぞれ設けた。また、循環空気量 $5000\text{ m}^3/\text{min}$ に対して、外気取り入れ量はわずか $200\text{ m}^3/\text{min}$ とした。
- 第29図に測定結果を示す。従来の構成のケミカルフィルタを備えた清浄装置では、ケミカルフィルタは通過空気中の水分を吸着しやすいため、ケミカルフィルタの取り付け後、活性炭が水分を吸着して平衡状態に達するまでの約2週間の間は清浄装置内部の相対湿度は設定値50%よりも5%も低い45%で推移する。一方、疎水性ゼオライトを固着させたハニカム構造体のフィルタを備えた本発明に従う清浄装置内部では、通過空気中の水分はほとんど吸着しないため、相対湿度は設定値の50%に維持された。LSIやLCDの製造工程においては、湿度が設定値よりも低下してしまうと、ウェハやガラス基板に静電気が発生しやすくなって、それら製品表面の微粒子汚染や素子の静電破壊が起きて歩留まりが低下する。従来の構成のケミカルフィルタを備えた清浄装置では、フィルタの取り付け後約2週間にわたって製品の歩留まりが低下した。しかし、本発明に従うフィルタを備えた清浄装置内部では、フィルタの取り付け直後から相対湿度は設定値

に保たれ、製品の歩留まり低下は見られなかった。

さらに第30図に示すように、繊維状活性炭を担持した従来のケミカルフィルタ450を設けた清浄装置Aと、ケミカルフィルタのようなフィルタを一切設けない清浄装置Bの、2つの清浄装置A、Bをいずれも温度23℃、相対湿度50%  
5 で稼働した場合の湿度制御性を調べた。これら清浄装置A、Bは、天井部のサブライプレナム451と床下部のレターンプレナム452において互いに連通しているが、それ以外はパーティション453（壁）で仕切られている。また第30図では、湿度センサ454は従来のケミカルフィルタ450を設けた清浄装置A内に設けた。清浄装置A内には、ゲート酸化膜前工程を行う処理装置456が設けられ、清浄装置B内には、シリサイドの工程を行う処理装置457が設けられ  
10 ている。

ここで、表4は、米国のSEMATECHが1995年5月31日に発表した Technology Transfer #95052812A-TR「Forecast of Airborne Molecular Contamination Limits for the 0.25 Micron High Performance Logic Process」に掲載された0.25μmプロセス（'98以降）に必要な化学汚染許容濃度（ppt）である。  
15

表4

| プロセス      | 最大待機時間 | 酸             | アルカリ          | 有機物            | ドーパント          |
|-----------|--------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| ゲート酸化膜前工程 | 4      | 13,000<br>50% | 13,000<br>50% | 1,000<br>75%   | 0.1<br>90%     |
| シリサイド     | 1      | 180<br>50%    | 13,000<br>25% | 35,000<br>75%  | 1,000<br>75%   |
| 配線        | 24     | 5<br>50%      | 13,000<br>25% | 2,000<br>75%   | 100,000<br>75% |
| フォトリソグラフィ | 2      | 10,000<br>75% | 1,000<br>90%  | 100,000<br>50% | 10,000<br>50%  |

表 4 中、アンダーラインを付した箇所は、許容値が厳しく、必ず制御が必要になるケースである。また、%値は許容値設定の根拠となったデータの信頼度である。有機物については、ゲート酸化膜前工程では 1 p p b, 配線工程では 2 p p b という厳しい制御が必要なのに対して、シリサイドでは 3 5 p p b, フォトリソグラフィでは 1 0 0 p p b という高濃度が許容され、雰囲気中の有機物の制御は不要であることがわかる。

第 3 1 図に、第 3 0 図に示した清浄装置 A, B の測定結果を示す。従来の構成のケミカルフィルタ 4 5 0 を備えた清浄装置 A では、ケミカルフィルタ 4 5 0 は通過空気中の水分を吸着しやすい。しかし、清浄装置 A 内には湿度制御のための湿度センサ 4 5 4 が設けられているため、ケミカルフィルタ 4 5 0 の取り付け後、活性炭が水分を吸着して平衡状態に達するまでの約 2 週間の間は、外気取り入れ用のユニット型空調機 4 6 0 の調湿部からケミカルフィルタ 4 5 0 で吸着して失われる水分量だけ過剰に加湿される。そのため、湿度センサ 4 5 4 で測定した清浄装置 A の相対湿度は、ケミカルフィルタ 4 5 0 を取り付けした直後から設定値 5 0 % に維持された。ところが、ケミカルフィルタのようなフィルタを一切設けない清浄装置 B の相対湿度を湿度センサ 4 5 5 で測定したところ、ユニット型空調機 4 6 0 の調湿部から過剰に加湿した影響がそのまま現れ、清浄装置 A に 4 5 0 を取り付け後約 2 週間にわたって、清浄装置 B 内の相対湿度は設定値よりも 5 % も高い 5 5 % になった。このため、相対湿度 5 0 % の場合と比較してウェハ表面に水分が過剰に吸着し、酸化膜が形成されるという製品品質上の不具合点がみられた。そこで、清浄装置 A の従来の構成のケミカルフィルタ 4 5 0 を疎水性ゼオライトを固着させたハニカム構造体のフィルタに交換したところ、清浄装置 B 内の相対湿度は設定値に維持されるようになり、前述のような不具合は全く起こらなかった。

つぎに、本発明に従う清浄装置において、疎水性ゼオライトを固着させたハニカム構造体のフィルタの下流側にガス状有機不純物を発生しない素材のみから構

成された粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタを取り付けた場合と、フィルタ構成材からガス状有機物が発生する従来の粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタを取り付けた場合を比較した。清浄装置内に洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハ基板を放置した。そして洗浄直後と3日間放置後の接触角をそれぞれ測定し、3日間放置による接触角の増加を求めた。ガス状有機不純物を発生しない素材のみから構成された粒子除去フィルタを取り付けた場合は、3日間放置後のウェハ表面の接触角は $3.0^{\circ} \rightarrow 4.0^{\circ}$ とほとんど増加しなかった。これは、吸着層においては、表面汚染の原因となるガス状有機不純物はほとんど吸着除去され、しかもその下流側に配置された粒子除去フィルタはガス状有機不純物を発生しないことによる。一方、フィルタ構成材からガス状有機物の発生のある従来の粒子除去フィルタを取り付けた場合には、フィルタ構成材からの脱ガスの影響で3日間放置後のウェハ表面の接触角は $3.0^{\circ} \rightarrow 5.0^{\circ}$ とわずかながら増加した。

次に、クリーンルーム中において、粒状活性炭と繊維状活性炭をそれぞれ使用した市販のケミカルフィルタ2種とイオン交換繊維を使用したケミカルフィルタのそれぞれにより処理したクリーンルームエアと、本発明によるフィルタにより処理したクリーンルームエアの計4つの雰囲気中で、酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角の経時変化を測定した。その結果を第32図に示した。本発明によるフィルタはつぎのようにして製作した。吸着剤としての有効細孔径が8オングストロームで $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が40の疎水性ゼオライトの $4\mu\text{m}$ の粉末を、前記無機物としてのカオリナイトの $3\mu\text{m}$ の粉末と混合し、無機系固着補助剤としてのシリカゾルと共に分散させたスラリーに前述の多孔性ハニカム構造体を浸した後、乾燥して第1の吸着層を形成した。つぎに、ガス状有機不純物を吸着する性質を有する無機物として有効細孔径が主として20オングストローム～1000オングストロームに分布した活性白土の $3\mu\text{m}$ の粉末を、無機系固着補助剤としてのシリカゾルと共に分散させたスラリーに、第1の吸着層が形成された前

述のハニカム構造体を再度浸した後、乾燥して第2の吸着層を形成した。

第32図の結果からつぎのことが分かる。イオン交換繊維は本来水溶性無機不純物を吸着除去するためのものであり、有機物を吸着できず、逆にガス状有機物を発生する。1日放置で約 $10^\circ$ の接触角の増加が見られる。本来有機物表面汚染を防止するはずの活性炭フィルタ2種は、1日放置で約 $10^\circ$ の接触角の増加となり、表面汚染防止効果はほとんどない結果を示した。活性炭を利用した2種のケミカルフィルタに効果が見られない理由は、バインダ、固着補助剤、シール剤等の表面有機汚染物質がケミカルフィルタの構成部材に含まれるため、折角の活性炭吸着効果が自身の構成部材脱ガスにより打ち消されてしまったためである。

一方、本発明によるフィルタでは、吸着濾材自身からガス状有機不純物を発生することはないので、有機物表面汚染は発生せず、接触角も増加しない。

次に、支持体の表面に疎水性ゼオライトを第1の吸着層とし、活性白土を第2の吸着層として固着させたハニカム構造体のフィルタに、DOP、DBP、BHT、5量体のシロキサン(D5)をそれぞれ数百ppmから数ppb含むクリーンルームエアを通気させた場合のフィルタの上流側と下流側のそれぞれの雰囲気中に設置したシリコンウェハ表面の有機物汚染量をガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリ(GC-MS)により測定して比較し、表面汚染防止効果を評価した。その結果を表5に示す。

20 表5

| ガス状有機不純物の種類 | 本発明のフィルタ | カオリナイトをバインダとする第1の吸着層のみを有するフィルタ |
|-------------|----------|--------------------------------|
| DOP         | 99%以上    | 95%                            |
| DBP         | 99%以上    | 93%                            |
| BHT         | 85%      | 40%                            |
| D5          | 90%      | 43%                            |

- 評価には、4インチのp型シリコンウェハを用いた。洗浄後のウェハをフィルタの上流側と下流側でそれぞれ曝露し、表面汚染を測定した。ウェハ表面に付着した有機物の分析・測定には、昇温ガス脱離装置とガスクロマトグラフ質量分析装置を組み合わせ用いた。また、ガスクロマトグラフに基づいて次のようにして表面汚染防止率を求めた。

$$\text{表面汚染防止率} = (1 - (B/A)) \times 100 \quad (\%)$$

A：上流側のウェハ表面から検出された汚染有機物質のピークの面積

B：下流側のウェハ表面から検出された汚染有機物質のピークの面積

- フィルタは、例えば先に第6図に示したように、隣接する波形シートの上に凹凸のない薄板シートを挟んだ構造を有する。フィルタの通気方向の厚みは10cm、通気風速は0.6m/s、フィルタに通気する処理空気が接触するフィルタ単位体積当たりのシート総表面積は3000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>であった。本発明のフィルタは、細孔径が8オングストローム、大きさが3~4μmの疎水性ゼオライトの粉末に3μmのカオリナイト(カオリン鉱物の一種)の粉末をバインダとして混合して、シリカゾルを無機系固着補助剤として共に分散させたスラリーに、前述の多孔性ハニカム構造体を浸した後乾燥して、ハニカム構造体に疎水性ゼオライトを第1の吸着層として固着させた。さらに数μmの粉末状の酸処理モンモリナイト(活性白土)のバインダを無機系固着補助剤であるシリカゾルと共に分散させたスラリーに、第1の吸着層が形成された多孔性ハニカム構造体を浸した後乾燥して、第2の吸着層として固着させた。第1の吸着層の厚みは100μm、その重量組成比は、疎水性ゼオライト：カオリナイト：シリカ=70%：25%：5%、さらに第2の吸着層の厚みは10μmで、その重量組成比は、酸処理モンモリナイト：シリカ=87%：13%であった。フィルタ全体の密度は230g/リットル、そのうち吸着層が占める密度は90g/リットル(フィルタ全体の39%)であった。なお、表5中には比較のため、前述の有効細孔径が8オングストロームの疎水性ゼオライトの粉末に3μmのカオリナイトの粉末をバインダとして混

合して、シリカゾルを無機系固着補助剤として共に分散させたスラリーに前述の多孔性ハニカム構造体を浸した後、乾燥して製作したフィルタに関する測定結果も併せて示す。カオリナイトは通気孔の主要な大きさが1000オングストローム以上であり、物理吸着の能力はほとんどない。一方、活性白土は有効細孔径が  
5 主として20オングストローム～1000オングストロームに分布しており、物理吸着能は活性炭と比較して遜色ない。このフィルタのハニカム構造体の形状、通気条件等は表5に示した本発明のフィルタと全く同じであり、異なる点はハニカム構造体の表面に固着されるのが本発明と全く同様の第1の吸着層であるが、本発明の第2の吸着層(活性白土の層)に相当するものを有していないという点で  
10 ある。表5から明かなことは、清浄装置内の基板表面から検出される有機汚染物のうちで最も量が多い種類のDOPとDBPは、その分子サイズが8オングストロームよりも小さいため、バインダに物理吸着能力があまりなくても疎水性ゼオライトの吸着能力のみで吸着除去される。しかし、BHTや5量体のシロキサン(D5)については、その分子サイズは8オングストロームよりも大きいため、疎  
15 水性ゼオライトでは除去できず、その吸着除去は物理吸着能力を有する第2の吸着層に依らざるを得ない。

次に、本発明に従って製造した種々のタイプのフィルタと、疎水性ゼオライトのみを使用したフィルタと、第1の吸着層と第2の吸着層の支持体への固着の順序を入れ替えた本発明とは異なる構成の2種の比較例のフィルタについて比較を  
20 行った。その結果を表6に示す。



表 6

| ガス状有機不純物の種類 | 本発明 A | 疎水性ゼオライトのみを使用したフィルタの例 | 本発明 B | 本発明 C | 比較例 D | 比較例 E |
|-------------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| DOP         | 98%   | 95%                   | 98%   | 99%以上 | 95%   | 98%   |
| DBP         | 98%   | 95%                   | 98%   | 99%以上 | 95%   | 98%   |
| BHT         | 85%   | 30%                   | 60%   | 85%   | 30%   | 60%   |
| D5          | 90%   | 35%                   | 65%   | 90%   | 35%   | 65%   |

表 6 において、本発明 A は第 1 の吸着層がゼオライト、第 2 の吸着層が酸処理モンモリナイトのバインダから成るハニカム構造のフィルタである。第 1 の吸着層は支持材側、第 2 の吸着層は気流に近い側に配されている。本発明 B はハニカム構造体の表面にゼオライトと酸処理モンモリナイトのバインダに無機系固着補助剤であるアルミナゾルを混合させて吸着層を形成したフィルタである。本発明 C は、本発明 B のフィルタ表面に、更に酸処理モンモリナイトのバインダを第 2 の吸着層として形成したフィルタである。疎水性ゼオライトのみを使用したフィルタは、ハニカム構造体の表面にゼオライトの吸着層のみを形成した。比較例 D は、本発明 A の第 1 の吸着層と第 2 の吸着層の支持体への固着の順序を入れ替えたフィルタであり、第 1 の吸着層が酸処理モンモリナイトのバインダ、第 2 の吸着層がゼオライトから成るハニカム構造のフィルタである。比較例 E は、本発明 C の第 1 の吸着層と第 2 の吸着層の支持体への固着の順序を入れ替えたフィルタであり、第 1 の吸着層が酸処理モンモリナイトのバインダ、第 2 の吸着層がゼオライトと酸処理モンモリナイトのバインダから成るハニカム構造のフィルタであ

る。

これら各フィルタ吸着層の構造を第33～38図に拡大して斜視図(a)と断面図(b)としてそれぞれ示した。これら第33～38図は、先に第9図または第15図に示した吸着層を、吸着層の厚みを高さとする円筒状に部分的に切り出し、その円筒内に存在する吸着に關与する細孔であるミクロ孔やメソ孔の分布の様子を概念的に模式図として示したものである。なお、これら各第33～38図では支持体は省略して示している。本発明Aは、第33図に示すように、第1の吸着層551にはゼオライトの約8オングストローム程度の細孔が形成され、第2の吸着層552には酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成されている。疎水性ゼオライトのみを使用したフィルタは、第34図に示すように、吸着層553にゼオライトの約8オングストローム程度の細孔が形成されている。本発明Bは、第35図に示すように、吸着層554にゼオライトの約8オングストローム程度の細孔と酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成されている。本発明Cは、第36図に示すように、第1の吸着層555にはゼオライトの約8オングストローム程度の細孔と酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成され、第2の吸着層556には酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成されている。一方、比較例Dは、第37図に示すように、第1の吸着層560には酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成され、第2の吸着層561にはゼオライトの約8オングストローム程度の細孔が形成されている。比較例Eは、第38図に示すように、第1の吸着層562には酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成され、第2の吸着層563にはゼオライトの約8オングストローム程度の細孔と酸処理モンモリナイトの約15～300オングストローム程度の細孔が形成されている。

これら各フィルタについて、先と同様に表面汚染防止率を調べた結果、本発明

のフィルタは、何れも疎水性ゼオライトのみのフィルタに比べてBHTとD5の吸着に優れていた。なお、本発明の中では、C、A、Bの順で吸着性が優れていた。比較例のDのフィルタの吸着性能は疎水性ゼオライトのみのフィルタと同等であり、比較例Eのフィルタ吸着性能は本発明例Bのフィルタと同等であった。

- 5 表6の結果から理解できるように、BHTやD5のようなゼオライトの有効細孔径よりも大きい分子径のガス状不純物の吸着性能は、処理対象ガスと直接接する吸着層との接触面に如何に多くのゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径の細孔が分布するか、言い換えるとその面積密度が如何に大きいかによって決定される。従って、吸着層が第1の吸着層と第2の吸着層の異なる2層から
- 10 なる場合、BHTやD5のような分子径の大きなガス状不純物の吸着に適した細孔の面積密度が相対的に小さく、その結果吸着性能が劣る吸着層と、それら分子径の大きなガス状不純物の吸着に適した細孔の面積密度が相対的に大きく、その結果吸着性能が優れた吸着層を支持体に固着させる順は、吸着性能が劣る吸着層を支持体と直接接する第1の吸着層とし、この第1の吸着層の上に重ねて、吸着
- 15 性能が優れた吸着層を処理対象ガスと直接接する第2の吸着層として形成して、吸着性能に優れたフィルタが得られるわけで、支持体に固着させる順を逆にすれば、BHTやD5のような分子径の大きなガス状不純物の吸着性能は劣るので注意が必要である。

- また、DOPやDBPのようなゼオライトの有効細孔径よりも小さな分子径の
- 20 ガス状不純物の吸着性能でも、処理対象ガスと直接接する吸着層との接触面に如何に多くの物理吸着に関与するミクロ孔やメソ孔が分布するか、言い換えると、その面積密度が如何に大きいかによって決定される。従って、支持体と直接接する第1の吸着層の吸着性能は関与しない。それでは、処理対象ガスと直接接する第2の吸着層の吸着性能さえ優れておれば、支持体と直接接する第1の吸着層
- 25 の構成はどうでもよいということそうではない。表6で測定された吸着性能とは、フィルタを長時間使用して処理対象ガス中に含まれるガス状不純物で吸着飽和し

てその除去効率が低下する以前の表面汚染防止率を意味し、フィルタの性能仕様には、この吸着性能のみならず、ガス状不純物で吸着飽和に達するまでの時間、つまり吸着性能が持続する寿命も含まれる。寿命を決定するのは、吸着層全体の物理吸着に関与するミクロ孔やメソ孔の総細孔容積や、それら細孔表面積であるから、処理対象ガスと直接接触する第2の吸着層のみならず、支持体と直接接触する第1の吸着層も、前記細孔容積や細孔表面積が大きくなるような構成を選択することで寿命の長いフィルタを得ることができる。

次に、先に第16図で説明した本発明の清浄装置を実際に製作し、処理空間に洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハ基板を放置した。処理空間の天井部には、ファンユニット、本発明のフィルタ、粒子除去フィルタを有するクリーンファンユニットを配置した。本発明のフィルタには親水性ゼオライトを用いた。そして洗浄直後と3日間放置後の接触角をそれぞれ測定し、3日間放置による接触角の増加を調べた。3日間放置による接触角の増加の測定（洗浄→接触角測定→3日間放置→接触角測定）を同じようにして15日ごとに繰り返し、本発明のフィルタの吸着性能の経時劣化を測定した。清浄装置内の循環空気流量を $5000\text{ m}^3/\text{min}$ とし、この循環空気を処理するために使用した親水性ゼオライト使用量は $5000\text{ kg}$ とした。外気取り入れ量は、循環空気流量の4%の $200\text{ m}^3/\text{min}$ とした。クリーンルーム全体の内容積は $3120\text{ m}^3$ であり、1時間当たりの換気回数は100回であった。

また比較のため、親水性ゼオライトを備えたフィルタを、繊維状活性炭をポリエステル不織布のバインダと複合してフェルト状にした従来の構成のケミカルフィルタに交換し、酸化膜付きシリコンウェハ基板を洗浄後3日間放置したことによる接触角の増加の測定を15日ごとに繰り返した。この場合も $1\text{ m}^3/\text{min}$ の通気量当たりの活性炭使用量は $1\text{ kg}$ とした。さらに、親水性ゼオライトを備えたフィルタや従来の構成によるケミカルフィルタを一切設けない場合、即ち、清浄装置雰囲気中に含まれるガス状有機不純物に対して特別な対策を講じない場

合についても同様の測定を行った。

なお、洗浄直後の酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角は $3^{\circ}$ であった。3日間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角が $6^{\circ}$ 以下に保たれていることがガス状有機不純物汚染によるデバイスの品質低下を防止するための清浄装

5 置雰囲気と求められる必要条件であると仮定する。

第39図に測定結果を示す。本発明の清浄装置雰囲気と、従来の構成によるケミカルフィルタを設けた清浄装置雰囲気と、ガス状有機不純物に対して特別な対策を講じない清浄装置雰囲気のそれぞれに曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角の経時変化を比較したものである。ガス状有機不純物に対して特別な  
10 対策を講じない清浄装置雰囲気に曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角は、3日間放置によって $26^{\circ} \sim 30^{\circ}$ も増加する。本発明の清浄装置については、使用開始直後の状態において、3日間放置後の酸化膜付きシリコンウェハの接触角は $4^{\circ}$ 以下に保たれた。しかし、通気時間の増加と共に親水性ゼオライトの吸着性能は低下し、フィルタ通過後の空気中に含まれるガス状有機物の濃度  
15 も増加する。つまり、親水性ゼオライトへの通気時間の増加と共に、下流側の処理済み空気に一定時間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角も増加することになる。フィルタ通過後の空気に3日間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角が $6^{\circ}$ に達するまでの本発明のフィルタの使用時間は約3ヶ月であることがわかる。一方、従来のケミカルフィルタについては、使用開始直後の  
20 状態においてすら3日間放置酸化膜付きシリコンウェハの接触角は $12^{\circ}$ に達した。この理由は繊維状活性炭を担持するために使用されるポリエステル不織布のバインダからの脱ガスがケミカルフィルタをそのまま素通りしてしまい、下流側に放置されたシリコンウェハの表面を汚染してしまったためである。従来のケミカルフィルタにおいても、通気時間の増加と共に活性炭の吸着性能は低下し、6  
25 ヶ月間使用後においては $20^{\circ}$ に達した。

さらに、親水性ゼオライトの水の吸着特性について説明する。細孔径が10オ

- ングストロームの親水性ゼオライトと石炭を原料とする活性炭について、25℃の雰囲気において測定した水の吸着等温線図を第40図に示した。活性炭に関しては、相対湿度が少し増加するだけで空気中の水分吸着飽和量も急激に増加する。例えば、水分をほとんど吸着していない未使用の活性炭添着ケミカルフィルタを
- 5 相対湿度20%の雰囲気の容器内に保管しておき、このケミカルフィルタを使用するため保管容器から取り出して、いきなり相対湿度50%のクリーンルーム雰囲気に曝されると、活性炭が吸着飽和に達するまで空気中の水分を多量に吸着することになってしまう。相対湿度20%（水分吸着飽和量0.004cc/g）と50%（水分吸着飽和量0.114cc/g）における活性炭の水分吸着飽和
- 10 量の差は0.11cc/gにもなる。一方、細孔径が10オングストロームの親水性ゼオライトでは、相対湿度20%の水分吸着飽和量は0.262cc/gとかなり多いが、相対湿度が20%から50%に変化しても、水分吸着飽和量の増加はわずか0.02cc/gに過ぎない。第40図からも理解できるように、相対湿度が20%前後の雰囲気中で保管されていた未使用の10オングストロームの
- 15 親水性ゼオライトを備えたフィルタを相対湿度50%のクリーンルーム雰囲気において使用を開始した場合、その上流側において所定の相対湿度に調節しても、このフィルタに使用されている親水性ゼオライトが空気中の水分をほとんど吸着しないので、清浄装置内の相対湿度が所定の値よりも低くなるという不具合はない。
- 20 活性炭を添着したケミカルフィルタのように、使用先の雰囲気の温湿度を出荷前に調査し、その温湿度に見合った水分をわざとケミカルフィルタの活性炭に吸着させて密封梱包の上出荷するという面倒な作業は必要ない。なぜなら、相対湿度が20%以下の雰囲気は通常の作業環境ではありえない超乾燥状態であり、通常の作業環境では数10%が普通であるから、親水性ゼオライトを備えたフィルタには、活性炭を添着したケミカルフィルタのように水分をわざわざ出荷前に吸
- 25 着する必要はなく、そのまま梱包して出荷できる。

次に、親水性ゼオライトのフィルタを備えた本発明にかかる清浄装置の湿度制御性を、ケミカルフィルタを備えた従来の清浄装置と比較して調べた。除塵・調湿・調湿を行うユニット型空調機とフィルタを通過後の外気取り入れ回路に設けた湿度センサの信号により、ユニット型空調機内に設けた調湿機の給水弁を調節した。湿度制御性の良否を判定するため、本発明に従う清浄装置と従来の清浄装置の内部にも湿度センサをそれぞれ設けた。また、循環空気量  $5000 \text{ m}^3/\text{min}$  に対して、外気取り入れ量はわずか  $200 \text{ m}^3/\text{min}$  とした。従来の構成のケミカルフィルタを備えた清浄装置では、ケミカルフィルタは通過空気中の水分を吸着しやすいため、ケミカルフィルタの取り付け後、活性炭が水分を吸着して平衡状態に達するまでの約2週間の間は清浄装置内部の相対湿度は設定値50%よりも5%も低い45%で推移する。一方、親水性ゼオライトを固着させたハニカム構造体のフィルタを備えた本発明に従う清浄装置内部では、通過空気中の水分はほとんど吸着しないため、相対湿度は設定値の50%に維持された。従来の構成のケミカルフィルタを備えた清浄装置では、フィルタの取り付け後約2週間にわたって製品の歩留まりが低下した。しかし、本発明に従うフィルタを備えた清浄装置内部では、フィルタの取り付け直後から相対湿度は設定値に保たれ、製品の歩留まり低下は見られなかった。

次に、先に第18図で説明した本発明のフィルタ311を実際に製作した。第1のフィルタ部311aは、ハニカム構造体に細孔径が8オングストロームの合成ゼオライトを固着させた構成である。第2のフィルタ部311bは、ハニカム構造体に数 $\mu\text{m}$ の粉末状の酸処理モンモリナイト(活性白土)を固着させた構成である。なお、モンモリナイトの性状については先に説明した。

ここで、クリーンルームやクリーンベンチ等の清浄装置内の基板表面から検出される有機汚染物のうちで最も量が多い種類はDOPとDBPである。これらは塩化ビニル素材に大量に含まれており、分子径は6オングストローム～8オングストロームの範囲にある。したがって、合成ゼオライトの細孔径を7オングスト

10 μm以上にすれば、基板表面の有機物汚染の原因となる大部分のガス状有機物は第1のフィルタ部311aで除去できることになる。しかし、分子の大きさが8オングストロームよりも大きいBHTやシロキサンも清浄装置内の基板表面からある程度は検出され、これらは第1のフィルタ部では除去できず、第2のフィルタ部311bで除去される。

本実施例による第1、2のフィルタ部311a、311bはいずれも、第17図に示したように、隣接する波形シートの間に凹凸のない薄板シートを挟んだ構造を有する。フィルタの通気方向の厚みは10cm、通気風速は0.6m/s、フィルタに通気する処理空気が接触するフィルタ単位体積当たりのシート総表面積は3000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>であった。

第1のフィルタ部311aのハニカム構造体は、有効細孔径が8オングストローム、大きさが3μmの疎水性の合成ゼオライトの粉末を、無機バインダとしてのカオリン鉱物の3μmの粉末およびシリカゾルと共に分散させたスラリーに前述の多孔性ハニカム構造体を浸した後、乾燥して製作した。無機バインダとしては、カオリン鉱物とシリカゾルの混合物以外に、タルク、ベントナイト、珪酸ソーダ、シリカ又はアルミナなどを用いてもよい。つぎに、第2のフィルタ部311bのハニカム構造体は、有効細孔径が主として20オングストローム～1000オングストロームに分布する活性白土の3μmの粉末を、無機バインダとしてのシリカゾルと共に分散させたスラリーに、前述の多孔性ハニカム構造体を浸した後、乾燥して製作した。なお、活性白土のガス状有機不純物の物理吸着能力は活性炭と比較して遜色ない。

前記第1のフィルタ部311aの合成ゼオライトの無機材料層の厚みは100μm、その重量組成比は、合成ゼオライト：カオリナイト：シリカ＝70%：25%：5%、さらにフィルタ311bの活性白土の無機材料層の厚みは10μmで、その重量組成比は、活性白土：シリカ＝87%：13%であった。第1、2のフィルタ部311a、311bのいずれについても、フィルタ全体の密度は約



250 g／リットル，そのうち無機材料層が占める密度は第1のフィルタ部311 aでは約90 g／リットル(フィルタ全体の約36%)，第2のフィルタ部311 bでは約9 g／リットル(フィルタ全体の約3.6%)であった。第1のフィルタ部311 aが備えている合成ゼオライトの量に比べて，第2のフィルタ部311 bが備えている活性白土の無機吸着剤の量を約1／10と少なくしたのはつぎの理由による。合成ゼオライトは相対湿度変化に対する水分吸脱着が少ないため，活性炭に比べて清浄装置内雰囲気湿度コントロールに影響を与えない。しかし，活性白土のような無機吸着剤は親水性であり，活性炭並みの水分吸脱着量があるため，その使用量を少なくしたい。さらに，清浄装置内の基板表面から検出される有機汚染物のうちで最も量が多い種類はDOPとDBPである。これらは合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311 aで除去できる。一方，第1のフィルタ部311 aで除去できず第2のフィルタ部311 bで除去するBHTやD5(5量体のシロキサン)の空气中濃度はDOPやDBPの濃度と比較すると，かなり少なく，シリコンウェハ表面からの検出量も少ない。従って，第2のフィルタ部311 bが備える活性白土の無機吸着剤の量も第1のフィルタ部311 aの合成ゼオライトと比較して少なくてすむ。

第41図に示すように，前記本発明によるフィルタ311を，ファン593とHEPAフィルタ594と共に，クリーンルーム590内に置かれた保管庫591の天井に取り付けた。ファン595でクリーンルーム590内雰囲気から流入口596を通して保管庫591内にクリーンルームエア599を取り込み，同フィルタ311で処理したクリーンルームエアで満たされた処理室597の雰囲気中に，洗浄直後の有機物汚染のない酸化膜付きシリコンウェハ基板592を3日間だけ放置して接触角を測定した。同雰囲気内3日間放置後の接触角の測定(洗浄→3日間放置→接触角測定→洗浄→3日間放置→接触角測定→...)を15日ごとに繰り返し，フィルタ311の吸着性能の経時劣化を測定した。なお，前記保管庫591はガス状有機不純物の発生のない素材を使用して構成されてお

り、その内部、特に処理室 5 9 7 においては保管庫自身が原因となるガス状有機不純物の発生はない。

処理室 5 9 7 内の空気は、第 4 1 図中の矢印で示した流れ方向に沿って、グレーティング 6 0 1 を通過して床下部 6 0 2 からレタン通路 6 0 3 を経て天井部 6 0 4 に戻る。前記保管庫 5 9 1 内の循環空気流量を  $20 \text{ m}^3/\text{min}$  とし、この循環空気 5 9 8 を処理するために、フィルタ 3 1 1 の構成要素である第 1 のフィルタ部 3 1 1 a に含まれる合成ゼオライトの使用量は  $2 \text{ kg}$ 、同構成要素である第 2 のフィルタ部 3 1 1 b に含まれる活性白土の使用量は  $0.2 \text{ kg}$  とした。クリーンルームエア 5 9 9 の取り入れ量は、循環空気 5 9 8 の流量の 4 % の  $0.8 \text{ m}^3/\text{min}$  とした。この取り入れ量に見合った空気量が流出口 6 0 0 から排出される。保管庫全体の内容積は  $12 \text{ m}^3$  であり、1 時間当たりの換気回数は 100 回であった。

また比較のため、第 4 1 図の保管庫 5 9 1 において、合成ゼオライトを備えた第 1 のフィルタ部 3 1 1 a のみを残し、活性白土を備えた第 2 のフィルタ部 3 1 1 b は取り外した場合についても、洗浄した酸化膜付きシリコンウェハ基板を 3 日間放置して接触角を測定し、この接触角測定を 15 日ごとに繰り返した。さらに、本発明にかかる第 1 のフィルタ部 3 1 1 a と第 2 のフィルタ部 3 1 1 b を一切設けない場合、即ちクリーンルームエア中に含まれるガス状有機不純物が除去されずに保管庫内にそのまま流入する場合についても同様の測定を行った。

なお、洗浄直後の酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角は  $3^\circ$  であった。3 日間曝された酸化膜付きシリコンウェハ表面の接触角が  $6^\circ$  以下に保たれていることがガス状有機不純物汚染によるデバイスの品質低下を防止するための保管庫雰囲気に求められる必要条件であると仮定する。

第 4 2 図に測定結果を示す。保管庫 5 9 1 が、本発明に従うフィルタ 3 1 1 を備えた場合と、第 1 のフィルタ部 3 1 1 a のみを備えた場合と、ガス状有機不純物に対して特別な対策を講じない場合の、3 つの場合について、保管庫 5 9 1 内

雰囲気曝された酸化膜付シリコンウェハ表面の接触角の経時変化を比較したものである。

- ガス状有機不純物に対して特別な対策を講じない保管庫内雰囲気曝された酸化膜付シリコンウェハ表面の接触角は、3日間放置によって $26^{\circ} \sim 30^{\circ}$ も増加する。本発明に従うフィルタ311を備えた清浄装置については、使用開始直後（経過時間0日）の状態において、3日間放置後の酸化膜付シリコンウェハの接触角は $4^{\circ}$ 以下に保たれた。しかし、通気時間の増加と共にフィルタ311の吸着性能は低下し、フィルタ通過後の空気中に含まれるガス状有機不純物の濃度も増加する。つまり、フィルタ311への通気時間の増加と共に、下流側の処理済み空気に一定時間曝された酸化膜付シリコンウェハ表面の接触角も増加することになる。フィルタ311を通過後の空気に3日間曝された酸化膜付シリコンウェハ表面の接触角が $6^{\circ}$ に達するまでのフィルタ311の使用時間は約8ヶ月であることがわかる。一方、フィルタ311を構成する第1のフィルタ部311aと第2のフィルタ部311bのうち、第1のフィルタ部311aのみを備え第2のフィルタ部311bを欠いた清浄装置については、使用開始直後（経過時間0日）の状態において、3日間放置後の酸化膜付シリコンウェハの接触角はすでに $5^{\circ}$ を越えていた。しかも合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311aを通過後の空気に3日間曝された酸化膜付シリコンウェハ表面の接触角が $6^{\circ}$ に達するまでの第1のフィルタ部311aの使用時間はわずか2ヶ月であることがわかる。

- この理由をさらに詳しく調べるために、第43図に示すように、第41図に使用した本発明のフィルタ311（第1、2のフィルタ部311a、311bから構成される）を保管庫591'のクリーンルームエア599の取り入れ口596に取り付けた場合と、第1のフィルタ部311aのみを同取り入れ口596に取り付けた場合のそれぞれについて、基板表面の汚染の原因となる4種のガス状有機不純物DOP、DBP、BHT、D5（5量体のシロキサン）に対する基板表

- 面の汚染防止効果を測定し、2つの場合を比較した。第43図では、第41図と異なり、処理室597内の空気は、第43図中の矢印で示した流れ方向に沿って、グレーティング601を通過して床下部602からそのまま流出口600から排出される。つまり、第43図は第41図の循環経路が閉鎖された場合に相当し、
- 5 保管庫内の空気は循環せずに、一方向に流れる。DOP、DBPの濃度はそれぞれ数十ppb、BHT、D5はそれぞれ数ppbであった。

- 第43図のクリーンルーム590の雰囲気中と保管庫591'内の雰囲気中のそれぞれに、洗浄直後の清浄な酸化膜付きシリコンウェハ592を4時間だけ放置した後、シリコンウェハ表面のDOP、DBP、BHT、D5による有機物表面汚染量を測定して比較し、有機物表面汚染の防止効果を評価した。その結果を
- 10 表7に示す。

表7

|     | 汚染物の種類 | 第1のフィルタ部311aと第2のフィルタ部311bの直列配置 | 第1のフィルタ部311aの単独配置 |
|-----|--------|--------------------------------|-------------------|
| 防止率 | DOP    | 99%以上                          | 99%以上             |
|     | DBP    | 95%                            | 95%               |
|     | BHT    | 90%                            | 35%               |
|     | D5     | 90%                            | 40%               |

- 15 有機物表面汚染量の評価には、4インチのp型シリコンウェハを用いた。ウェハ表面に付着した有機物の分析・測定には、昇温ガス脱離装置とガスクロマトグラフ質量分析装置を組み合わせ用いた。また、ガスクロマトグラフに基づいて次のようにして表面汚染防止率を求めた。

$$\text{表面汚染防止率} = (1 - (B/A)) \times 100 \quad (\%)$$

- 20 A：クリーンルーム雰囲気中のウェハ表面から検出された汚染有機物質のピークの面積

B：保管庫雰囲気中のウェハ表面から検出された汚染有機物質のピークの面積

表7から明かなことは、4種のガス状有機汚染物DOP、DBP、BHT、D5のうち、DOP、DBPの分子の大きさはいずれも8オングストロームよりも小さいため、有効細孔径が8オングストロームの合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311aによりほぼ完全に除去された。しかし、BHT、D5の分子の大きさはいずれも8オングストロームよりも大きいため、有効細孔径が8オングストロームの合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311aでは除去されず、有効細孔径が主として20オングストローム～1000オングストロームに分布した活性白土を備えた第2のフィルタ部311bによりほぼ完全に除去された。つまり、本発明のフィルタ311のように、合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311aと、該第1のフィルタ部311aの上流側又は下流側に配されたガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤を備えた第2のフィルタ部311bの両方を使用して、クリーンルームのような清浄装置雰囲気由来による有機物表面汚染を完全に防止でき、合成ゼオライトを備えた第1のフィルタ部311aのみの使用では、合成ゼオライトの細孔径よりも大きな分子は吸着できないため、清浄装置雰囲気由来による有機物表面汚染を完全に防止することはできない。このことは第42図の測定結果でも明らかであった。

つぎに、本発明で疎水性合成ゼオライト、好ましくは有効細孔径が7オングストローム以上のものを選択した理由を説明する。

クリーンルームやクリーンベンチにおいて有機物表面汚染の原因となる有機物について先に説明したが、クリーンルームやクリーンベンチの空気雰囲気中においてハンドリングされるシリコンウェハには多少の差はあっても表面に自然酸化膜が形成されており、したがってそのウェハ表面は親水性である。また、同空気雰囲気中においてハンドリングされるガラス基板も、ガラス自体の物性により親水性であることはよく知られている。このような自然酸化膜が形成されたシリコ

- ンウェハやガラス基板の親水性表面を汚染する空気雰囲気由来の有機物は、親水性表面とよく馴染む親水基を有しているはずである。事実として、先に説明した表面汚染の原因となる有機物は、炭素の二重結合やベンゼン環の化学構造を有する高沸点・高分子の疎水性有機物であり疎水基を有しているが、同時にこれらの有機物は清浄な親水性表面の汚染原因となる親水基も有している。しかし、シリコンウェハやガラス基板の親水性の清浄表面が一旦これらの有機物で汚染されると、汚染された表面部分は付着有機物と同じ疎水性に変化する。疎水性に変化した表面には前記疎水性有機物の疎水基が容易に結合するから、有機物表面汚染が急速に進行して有機物の多分子層が形成される。
- 10 表面汚染の原因となる有機物は高沸点・高分子の疎水性であり、疎水基を有していることから、この疎水基と親和性があるという理由で疎水性ゼオライトの選択が好ましい。しかし次善の選択として、これらの表面汚染の原因となる有機物は親水基も同時に保有しているため、親水基と親和性がある親水性ゼオライトも利用可能となる。ただし、疎水性ゼオライトを利用した場合には、空気中の水分
- 15 吸着量が活性炭や親水性ゼオライトに比べて少ないため、ゼオライト多孔質構造が有する本来のガス状有機物の吸着容量が水分吸着によって目減りすることがない。したがって、有機物の吸着素材として疎水性ゼオライトを利用した場合、その寿命は同様の多孔質構造を有する活性炭や親水性ゼオライトよりも長くなる。一方、多孔質構造を有する活性炭や親水性ゼオライトでは、空気中の水分吸着量
- 20 が多いため、多孔質構造本来の吸着容量が水分吸着によって大きく目減りしてしまい、水分吸着分を除いた残りの吸着容量分だけが有機物の吸着に関与するため、その寿命も疎水性ゼオライトよりも短くなる。

つぎに、合成ゼオライトの水の吸着特性について説明する。細孔径が10オングストロームの親水性合成ゼオライトについて、25℃の雰囲気において測定した水の吸着等温線図を第27図に併せて示した。細孔径が10オングストロームの親水性合成ゼオライトでは、相対湿度20%の水分吸着飽和量は0.262c

- c/gとかなり多いが、相対湿度が20%から50%に変化しても、水分吸着飽和量の増加は0.02cc/gに過ぎず、活性炭の場合の増加量の27%に過ぎない。第27図からも理解できるように、相対湿度が20%以上の雰囲気中で保管されていた未使用の合成ゼオライトを備えたフィルタを相対湿度50%のクリーンルーム雰囲気において使用を開始した場合、その上流側において所定の相対湿度に調節しても、このフィルタに使用されている合成ゼオライトは、それが疎水性か親水性であるかを問わず、空気中の水分をほとんど吸着しないので、ケミカルフィルタを備えた清浄装置内の相対湿度が所定の値よりも低くなるという活性炭を含んだケミカルフィルタの不具合はない。
- 10 以上、本発明の好適な実施例について、LSIやLCDの製造プロセス全般について用いるクリーンルームと小型クリーン機器である保管庫に関して説明したが、本発明はかかる実施例に限定されない。ミニエンバイロメントと称する局所的な清浄装置やクリーンベンチやクリーンチャンバや清浄な製品を輸送するためのクリーン搬送路など様々な規模の清浄装置、フィルタの処理可能風量、循環風量と外気取り入れ空気量の割合、清浄装置内部からのガス状有機不純物の発生の有無などの処理環境に応じて多様な実施例が考えられる。また、本発明のフィルタが処理の対象とするのは空気のみに限定されず、窒素やアルゴンのような不活性ガスを処理しても同様に半導体やLCDの製造などに好適な不活性ガスを作り出すことができるのは言うまでもない。
- 20 例えば、300mm直径シリコンウェハを使用して256MbitDRAMや1GbitDRAMの半導体製造が1999年頃から始まろうとしている。このような半導体製造装置では、ウェハを該装置内のチャンバに導入した後、反応プロセスを開始するまでの間、不活性ガス供給装置から窒素やアルゴンの不活性ガスを送気して該チャンバ内に充満させる。この不活性ガスは極めて高純度の仕様であり、不活性ガス自体がウェハの表面汚染を起こすことはない。しかし、不活性ガスの供給をオンオフするために、不活性ガス供給装置とチャンバの間にはバ
- 25

- ルブが設けられ、このバルブの構成素材からウェハ表面汚染の原因となるガス状有機物が発生する。本発明によるフィルタをバルブとチャンバの間のガス流路に設けることによって、該フィルタは自身からのガス状有機汚染物を発生することなく、バルブから発生する種々のガス状有機汚染物を除去することで、ウェハの
- 5 表面汚染の防止と品質向上に役立った。

#### 産業上の利用可能性

- 本発明によれば、清浄装置で取り扱う基板表面の有機物汚染を防止するにあたり、雰囲気中に含まれる基板表面汚染の原因となるガス状有機物について、例えば
- 10 ばDOPやDBPなどといった分子径が8オングストロームよりも小さいガス状有機不純物と、例えばBHTやシロキサンなどといった分子径が8オングストロームよりも大きいガス状有機不純物の両方を吸着・除去したことによって、
- A. 半導体やLCDの製造などに好適な基板表面の有機物汚染の原因となるガス状有機物が除去された清浄空気を作り出すことができる。
- 15 B. 半導体やLCDの製造において、清浄空気を、基板表面が暴露される清浄装置の雰囲気として利用することで、基板表面の有機物汚染を防止することができる。

- また、分子径が8オングストロームよりも小さいガス状有機不純物を吸着・除去するための吸着剤としてゼオライトを、また分子径が8オングストロームよりも大きいガス状有機不純物を吸着・除去するための吸着剤として各種無機物を適宜に選択し、組み合わせることによって、
- 20 A. 構成材料に可燃物を含まないフィルタを提供することができ、このフィルタを用いて構築された清浄装置は、従来の活性炭吸着剤のフィルタを用いて構築された清浄装置に比べて防災上、優れている。
- 25 B. 基板表面汚染の原因となるガス状有機物を発生しない素材のみから構成されるフィルタを提供することができ、このフィルタを用いて構築された清浄装置は、



従来の活性炭吸着剤のフィルタを用いて構築された清浄装置に比べて、基板表面の有機物汚染をより完全に防止することができる。

- C. 従来の活性炭吸着剤のフィルタと比較して、空気中の水分をより吸着しにくく、ガス状有機不純物の吸着能力が持続する時間もより長いフィルタを提供することができ、このフィルタを用いて構築された清浄装置では、従来の活性炭吸着剤のフィルタを用いて構築された清浄装置に比べて、清浄装置内の湿度制御がより簡便に行え、かつより長期にわたって雰囲気中に含まれるガス状有機不純物の吸着・除去を行える。
- 5

- また、合成ゼオライトを備えたフィルタを用いれば、消防法において可燃物に指定された活性炭を含む従来のケミカルフィルタと比較して、防災上極めて安全である。さらに、このフィルタは、ハニカム構造体に合成ゼオライトを固着させた構成とすることにより、処理空気の通気抵抗を小さくすることができる。また、フィルタの上流側に空気の調湿装置を設けても、相対湿度が20%以上では合成ゼオライトは吸湿しにくいため、湿度コントロールが容易である。
- 10



## 請求の範囲

1. 湿度が調節された空気を循環させる機構を備えた清浄装置において、前記  
5 フィルタの下流側に配された粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタを設けたこ  
とを特徴とする清浄装置。
2. 前記フィルタが、ハニカム構造体の表面に疎水性ゼオライトを固着させた  
ものであることを特徴とする請求の範囲1に記載の清浄装置。
3. 前記固着が、疎水性ゼオライトの粉末を分散させた懸濁液にハニカム構造  
10 体を含浸させた後、該ハニカム構造体を乾燥することによってなされたことを特  
徴とする請求の範囲2に記載の清浄装置。
4. 前記固着が、接着剤によってなされたことを特徴とする請求の範囲2に記  
載の清浄装置。
5. 前記疎水性ゼオライトの有効細孔径が、7オングストローム以上であるこ  
15 とを特徴とする請求の範囲1, 2, 3又は4に記載の清浄装置。
6. 支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライ  
トを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径  
よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて固着させて吸着  
層を形成したことを特徴とするフィルタ。
- 20 7. 支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライ  
トを無機物をバインダとして用いて固着させて第1の吸着層を形成し、該第1の  
吸着層の表面に、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの  
有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物を固着させて第2の吸着層を  
形成したことを特徴とするフィルタ。
- 25 8. 支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライ  
トを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径



よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて造粒したペレットを固着させたことを特徴とするフィルタ。

9. 支持体の表面に、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを無機物をバインダとして用いて造粒してペレットとし、さらに該ペレットの  
5 周囲を、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をコーティングして形成したペレットを固着させたことを特徴とするフィルタ。

10. 前記支持体が、ハニカム構造体であることを特徴とする請求の範囲6, 7, 8又は9のいずれかに記載のフィルタ。

- 10 11. 雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をバインダとして用いて造粒したペレットを、ケーシング内に充填して構成したことを特徴とするフィルタ。

12. 雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトを無機物をバ  
15 インダとして用いて造粒してペレットとし、さらに該ペレットの周囲を、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物をコーティングして形成したペレットを、ケーシング内に充填して構成したことを特徴とするフィルタ。

13. 前記ゼオライトの有効細孔径が7オングストローム以上であり、かつ前  
20 記ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する前記無機物において、15～300オングストロームの範囲に分布する細孔の総容積が該無機物重量当たり0.2cc/g以上であるか、または該無機物の細孔の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求の範囲6, 7, 8, 9, 11又は12のいずれかに記載のフィルタ。

- 25 14. 前記ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する前記無機物の主成分が多孔性粘土鉱物、けい



そう土、シリカ、アルミナ、シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラスのいずれかもしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲 6, 7, 8, 9, 11 又は 12 のいずれかに記載のフィルタ。

15 15. 前記多孔性粘土鉱物が、リボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、酸性白土、活性ベントナイト、アルミノ珪酸金属塩の微結晶とシリカ微粒子の複合物のいずれかもしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲 14 に記載のフィルタ。

16. 前記無機物が無機系固着補助剤を含むことを特徴とする請求の範囲 6, 7, 8, 9, 11 又は 12 のいずれかに記載のフィルタ。

10 17. 前記無機系固着補助剤が珪酸ソーダ、シリカ又はアルミナの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求の範囲 16 に記載のフィルタ。

18. 支持体を、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトの粉末と、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有するバインダとしての無機物の粉末を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥することで、前記支持体の表面に吸着層を形成することを特徴とするフィルタの製造方法。

19. 支持体を、雰囲気中のガス状有機不純物を除去するためのゼオライトの粉末とバインダとしての無機物の粉末を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥することで、前記支持体の表面に第 1 の吸着層を形成し、更に、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ該ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機物の粉末を分散させた懸濁液に含浸させた後に乾燥することで、前記第 1 の吸着層の表面に第 2 の吸着層を形成することを特徴とするフィルタの製造方法。

20 20. 湿度が調節された空気を循環させる機構を備えた清浄装置において、前記空気の循環経路に、請求の範囲 6, 7, 8, 9, 11 又は 12 のいずれかに記載のフィルタと、該フィルタの下流側に配された粒子状不純物を除去する粒子除



去フィルタを設けたことを特徴とする清浄装置。

2 1. 合成ゼオライトを備えた通気性を有する第1のフィルタ部の上流側又は下流側に隣接させて、ガス状有機不純物を吸着する性質を有し、かつ前記合成ゼオライトの有効細孔径よりも大きな有効細孔径を有する無機吸着剤を備えた通気性を有する第2のフィルタ部を配置したことを特徴とするフィルタ。

2 2. 前記第1のフィルタ部が、支持体の表面に合成ゼオライトを固着させた構成であり、前記第2のフィルタ部が、支持体の表面に前記無機吸着剤を固着させた構成であることを特徴とする請求の範囲2 1に記載のフィルタ。

2 3. 前記第1のフィルタ部が、前記合成ゼオライトを分散させた懸濁液に支持体を含浸させた後に乾燥することで支持体表面に合成ゼオライトを固着させた構成であり、前記第2のフィルタ部が、前記無機吸着剤を分散させた懸濁液に支持体を含浸させた後に乾燥することで支持体表面に無機吸着剤を固着させた構成であることを特徴とする請求の範囲2 2に記載のフィルタ。

2 4. 前記第1のフィルタ部が、合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを支持体に固着させた構成であり、前記第2のフィルタ部が、前記無機吸着剤の粉末で形成したペレットを支持体に固着させた構成であることを特徴とする請求の範囲2 2に記載のフィルタ。

2 5. 通気性を有する支持体を、該支持体の通気方向と交差する境界面を境にして2つの領域に分割し、一方の領域において支持体の表面に合成ゼオライトもしくは合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを固着させて第1のフィルタ部を形成し、他方の領域において支持体の表面に無機吸着剤もしくは無機吸着剤の粉末で形成したペレットを固着させて第2のフィルタ部を形成したことを特徴とする請求の範囲2 2に記載のフィルタ。

2 6. 前記支持体の表面に合成ゼオライトもしくは合成ゼオライトの粉末で形成したペレットを固着させるに際し、及び／又は、前記支持体の表面に無機吸着剤もしくは無機吸着剤の粉末で形成したペレットを固着させるに際し、タルク、



カオリン鉱物、ペントナイト、珪酸ソーダ、シリカ又はアルミナの少なくとも1種からなる固着補助剤を使用することを特徴とする請求の範囲23又は24のいずれかに記載のフィルタ。

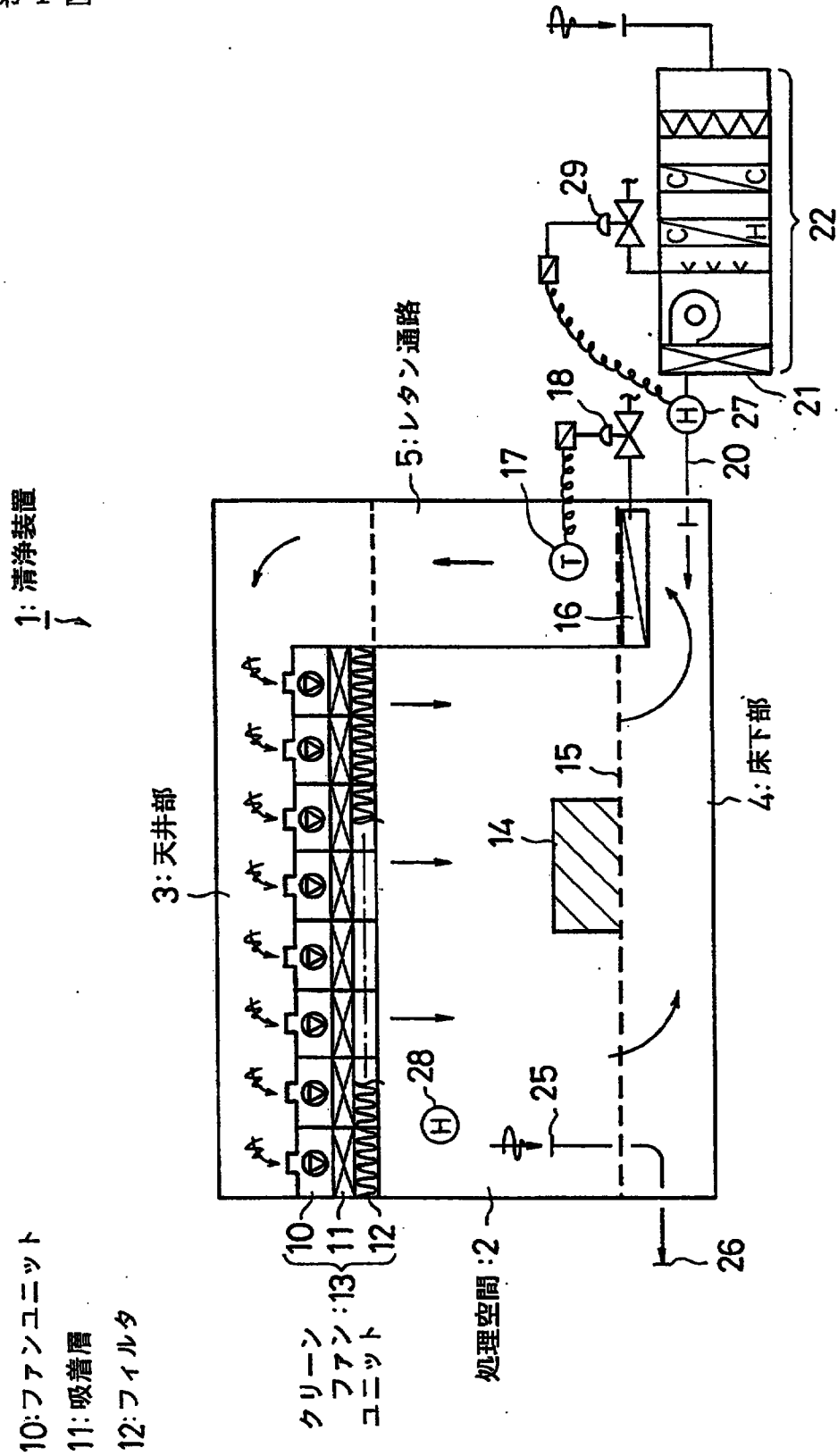
27. 前記第2のフィルタ部の無機吸着剤が、けいそう土、シリカ、アルミナ、  
5 シリカとアルミナの混合物、珪酸アルミニウム、活性アルミナ、多孔質ガラス、リボン状構造の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性白土、活性ペントナイトの少なくとも1種からなることを特徴とする請求の範囲21、22、23、24又は25のいずれかに記載のフィルタ。

28. 前記合成ゼオライトの有効細孔径が7オングストローム以上であり、か  
10 つ前記第2のフィルタ部の無機吸着剤において、15～300オングストロームの範囲に分布する細孔の総容積が重量当たり0.2cc/g以上であるか、又は該無機吸着剤の細孔の比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求の範囲21、22、23、24又は25のいずれかに記載のフィルタ。

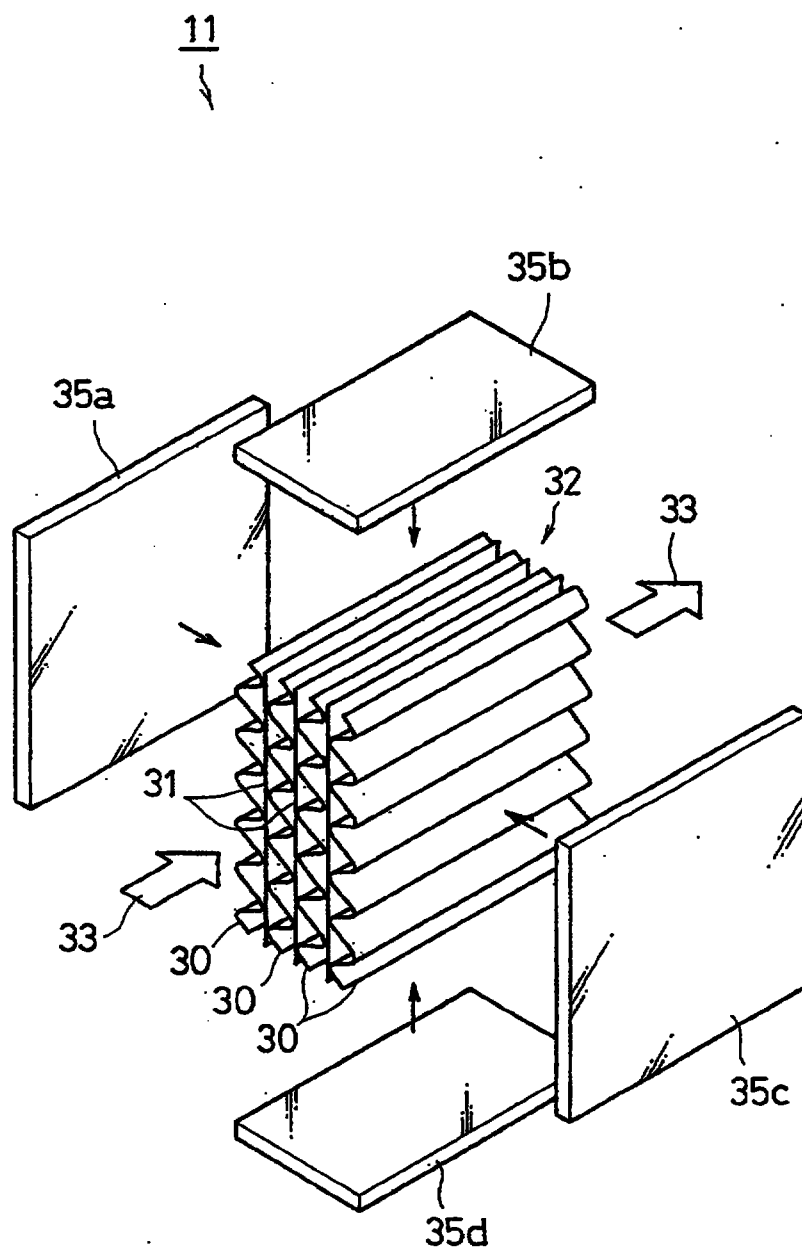
29. 前記支持体が、ハニカム構造体であることを特徴とする請求の範囲21、  
15 22、23、24又は25のいずれかに記載のフィルタ。

30. 前記合成ゼオライトのペレットをケーシング内に充填して前記第1のフィルタ部を構成し、前記無機吸着剤のペレットを別のケーシング内に充填して前記第2のフィルタ部を構成したことを特徴とする請求の範囲21に記載のフィルタ。

第 1 図

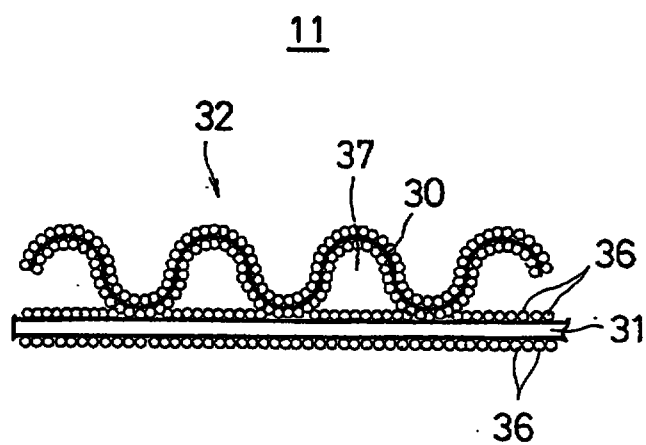


第 2 図

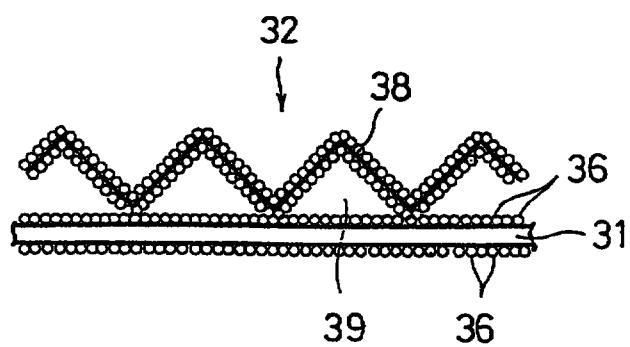




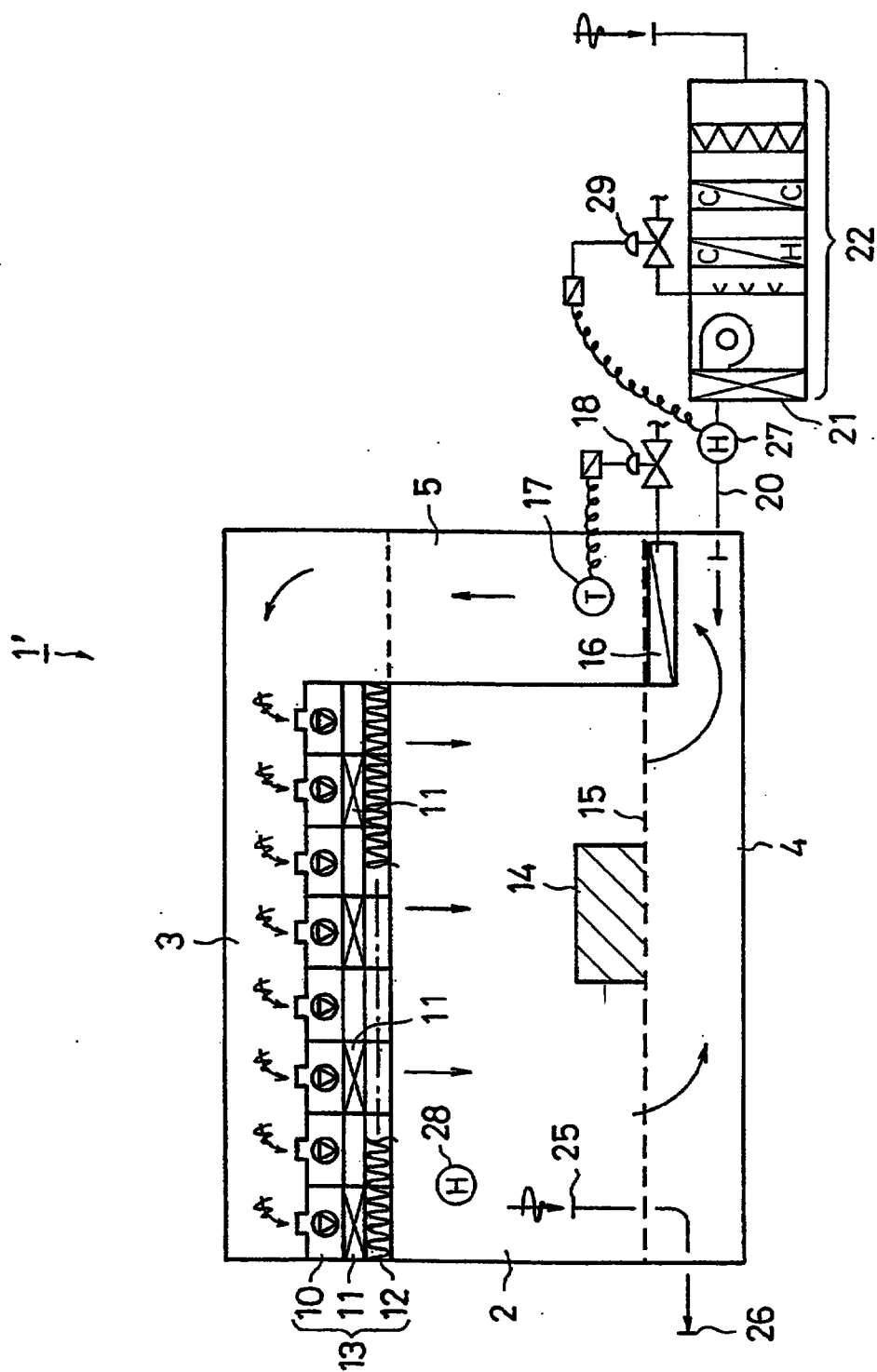
第 3 図



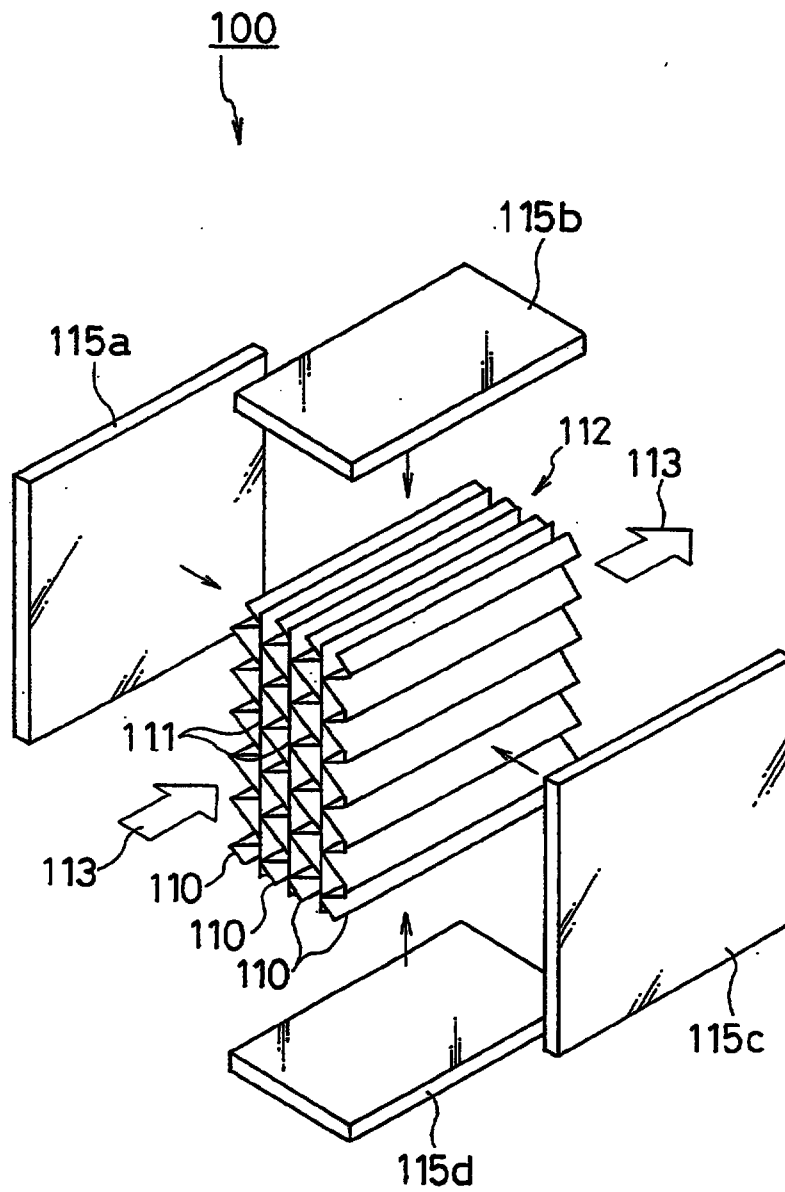
第 4 図



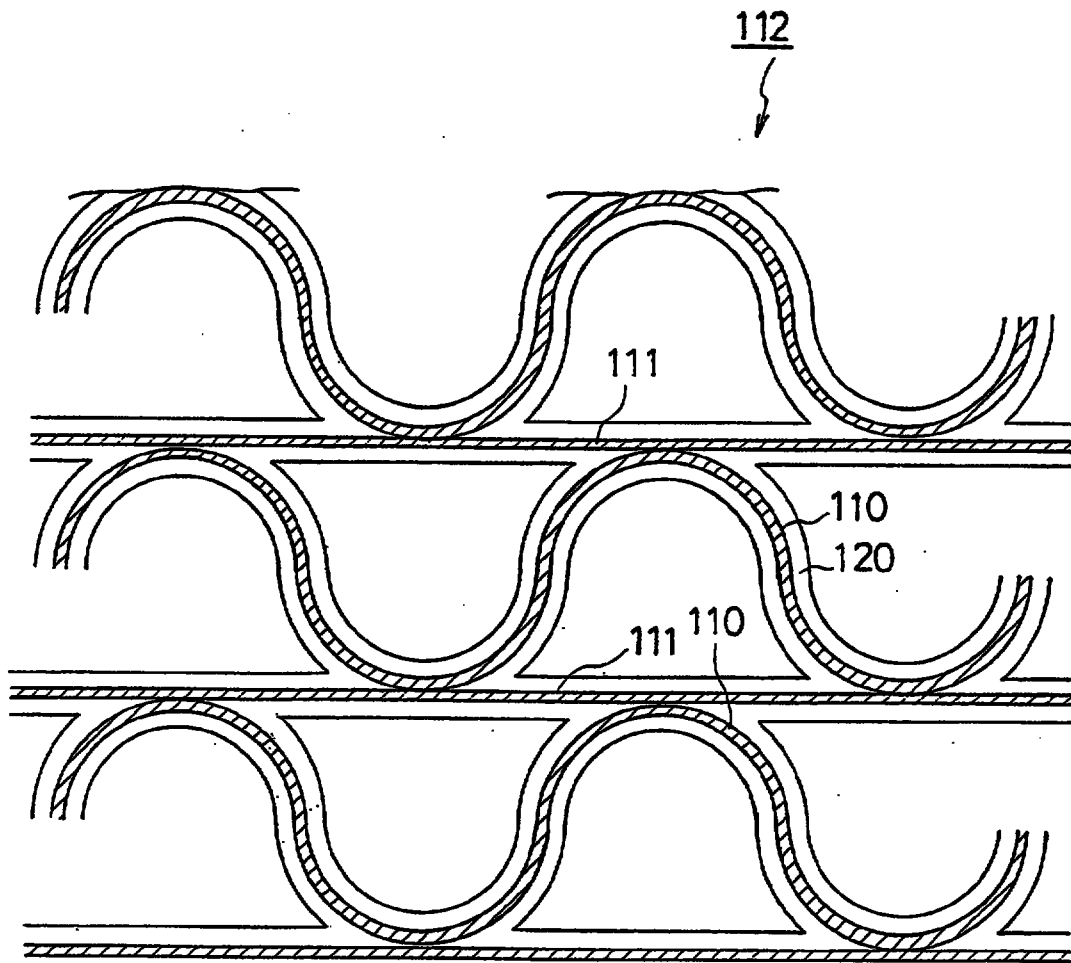
第 5 図



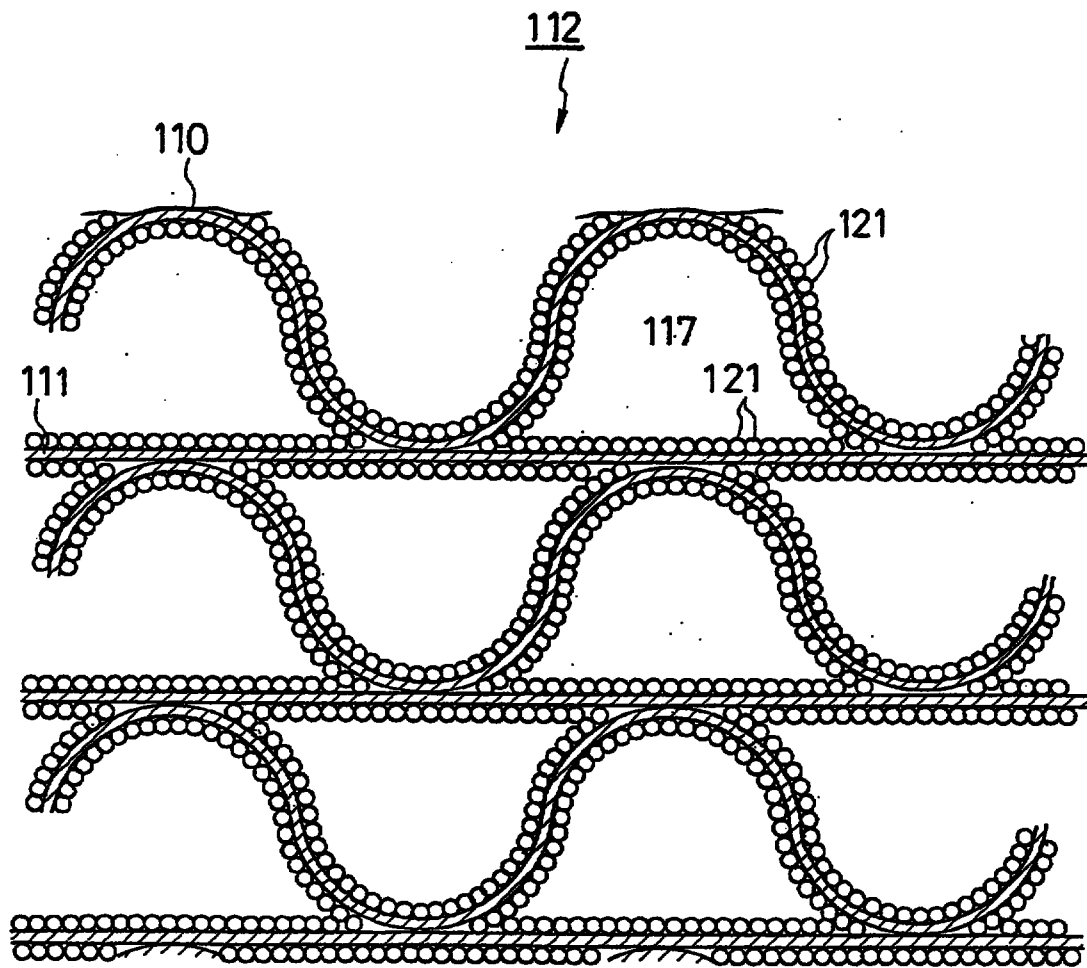
第 6 図



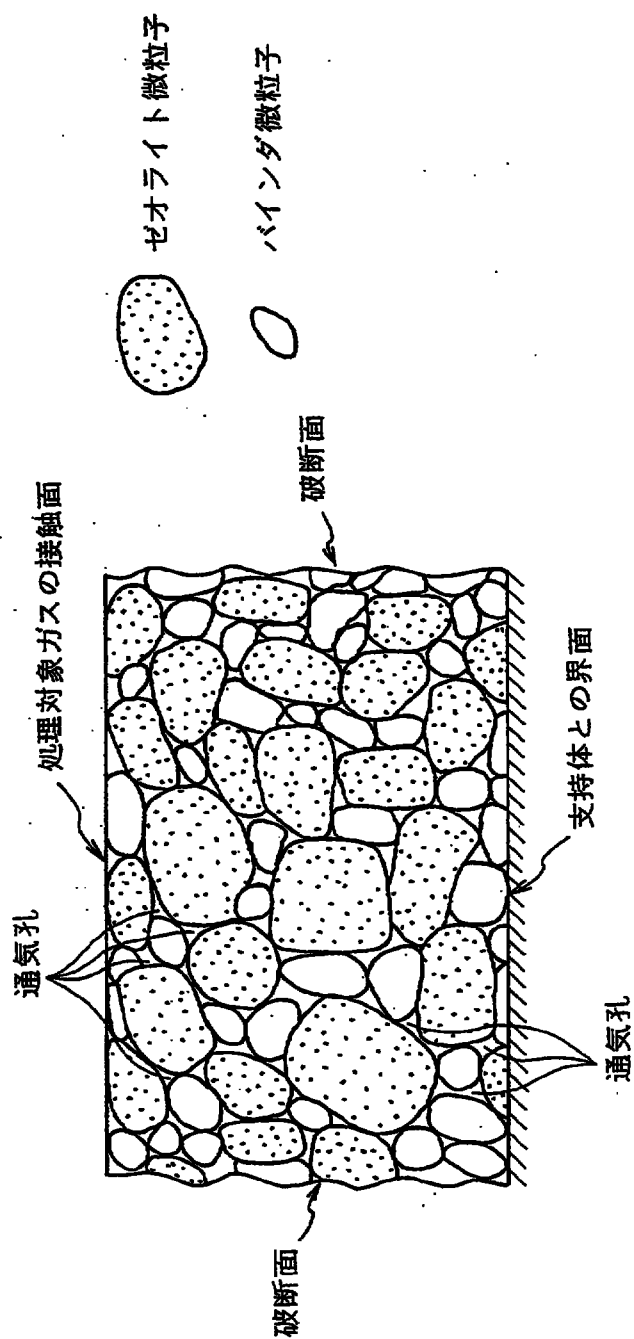
第 7 図



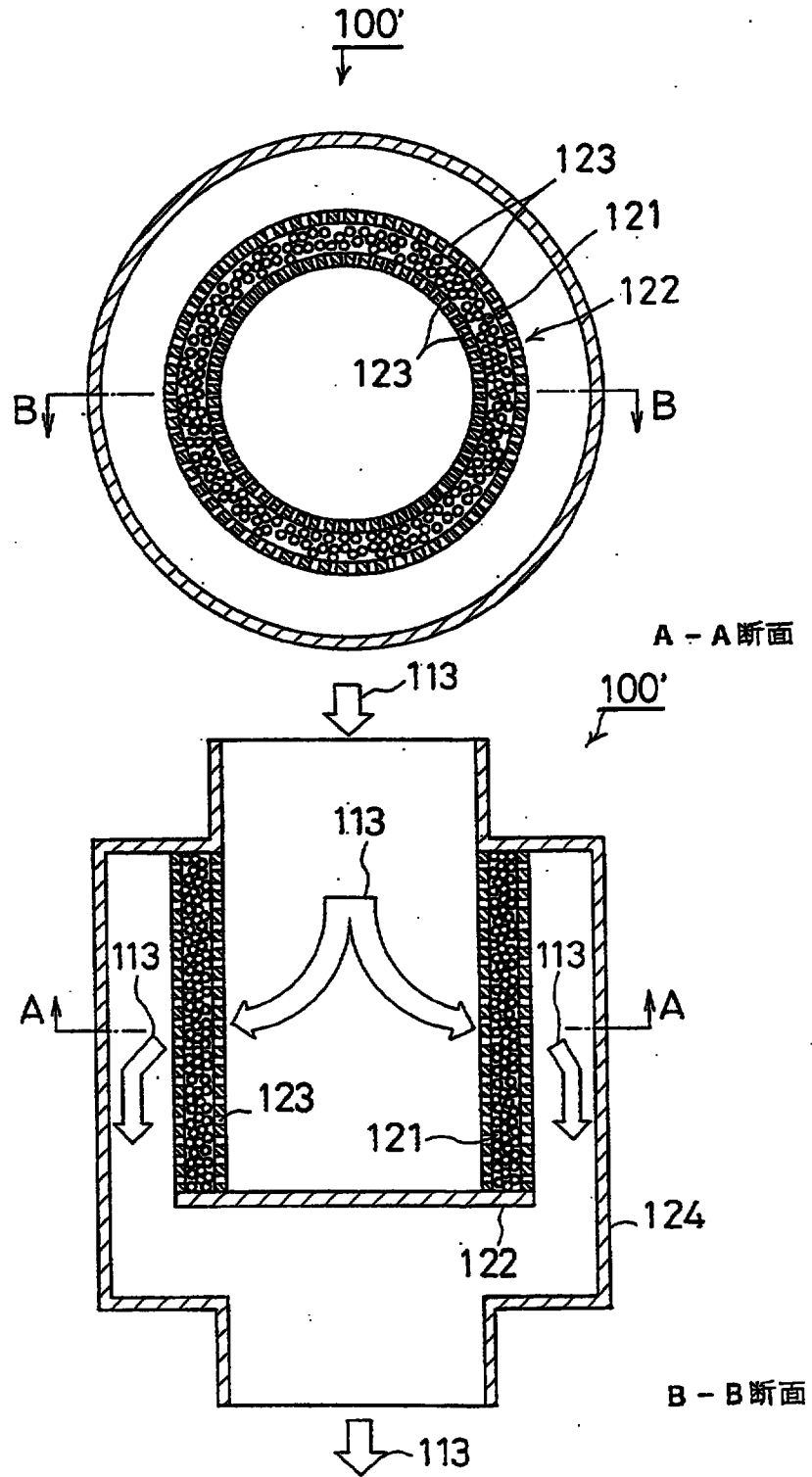
第 8 図



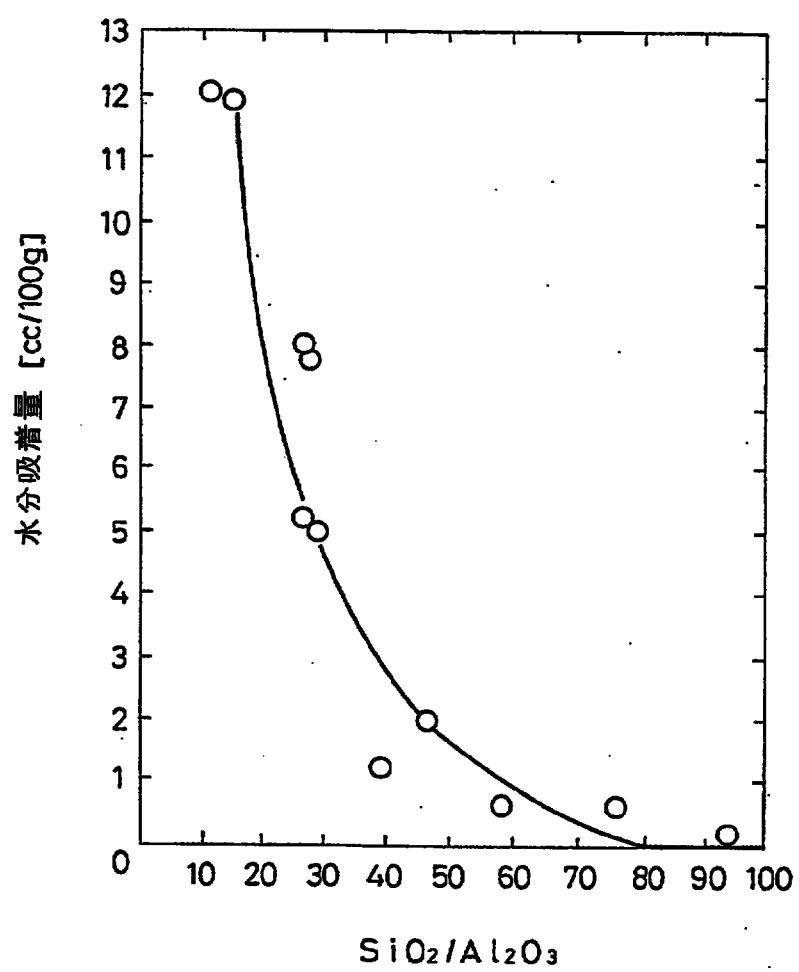
第 9 図



第 1 0 図

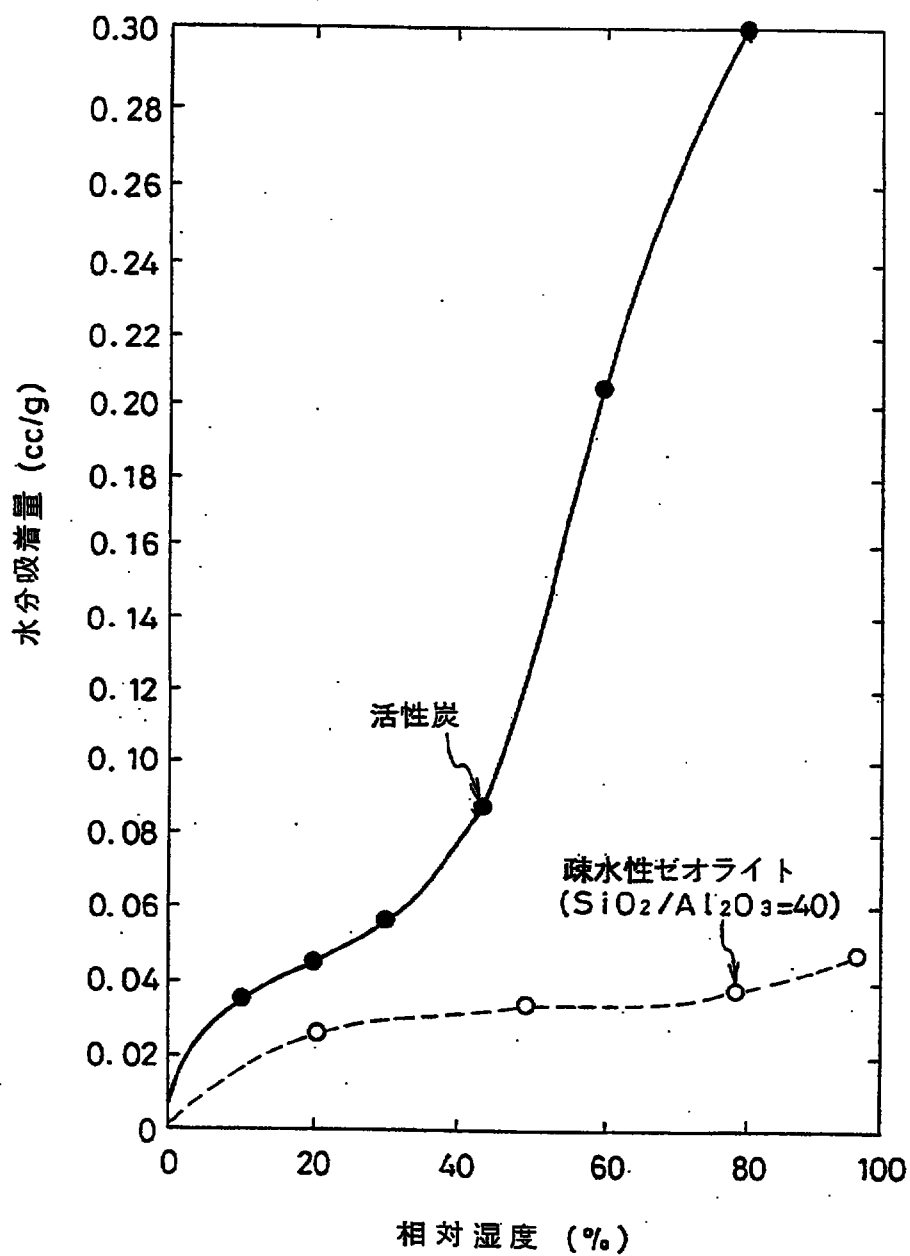


第 1 1 図

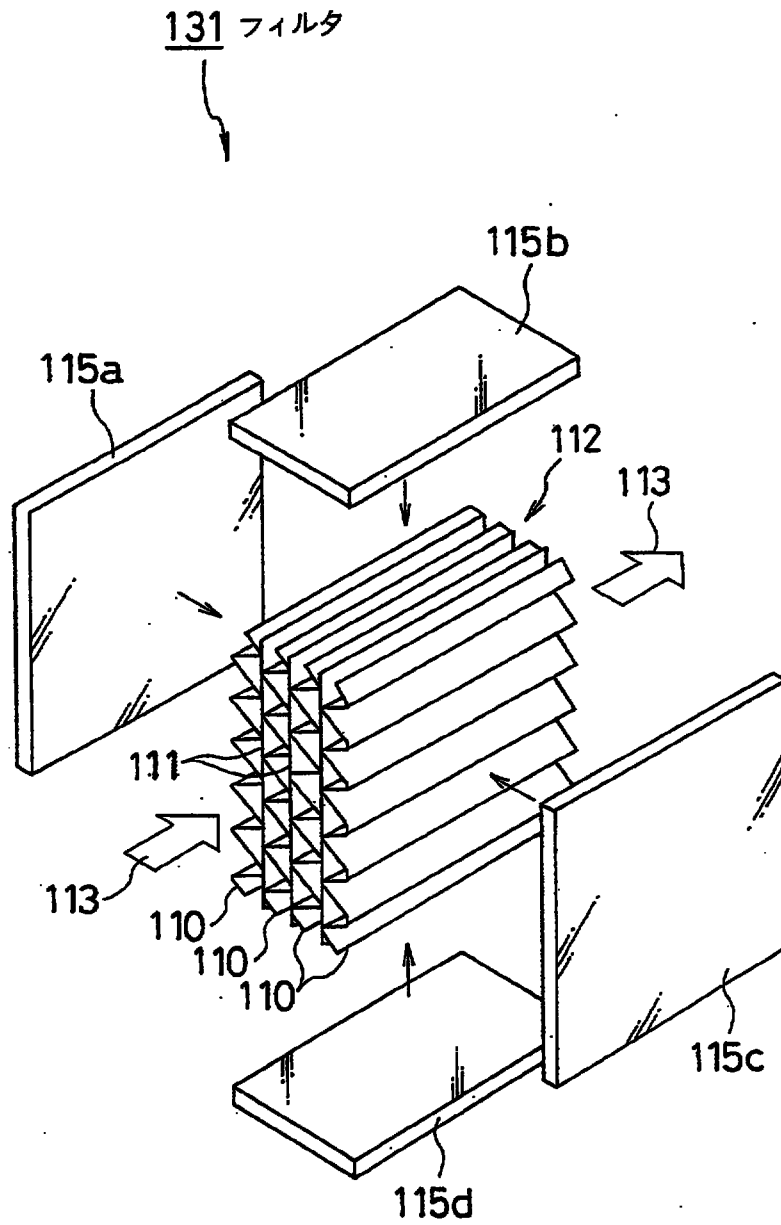




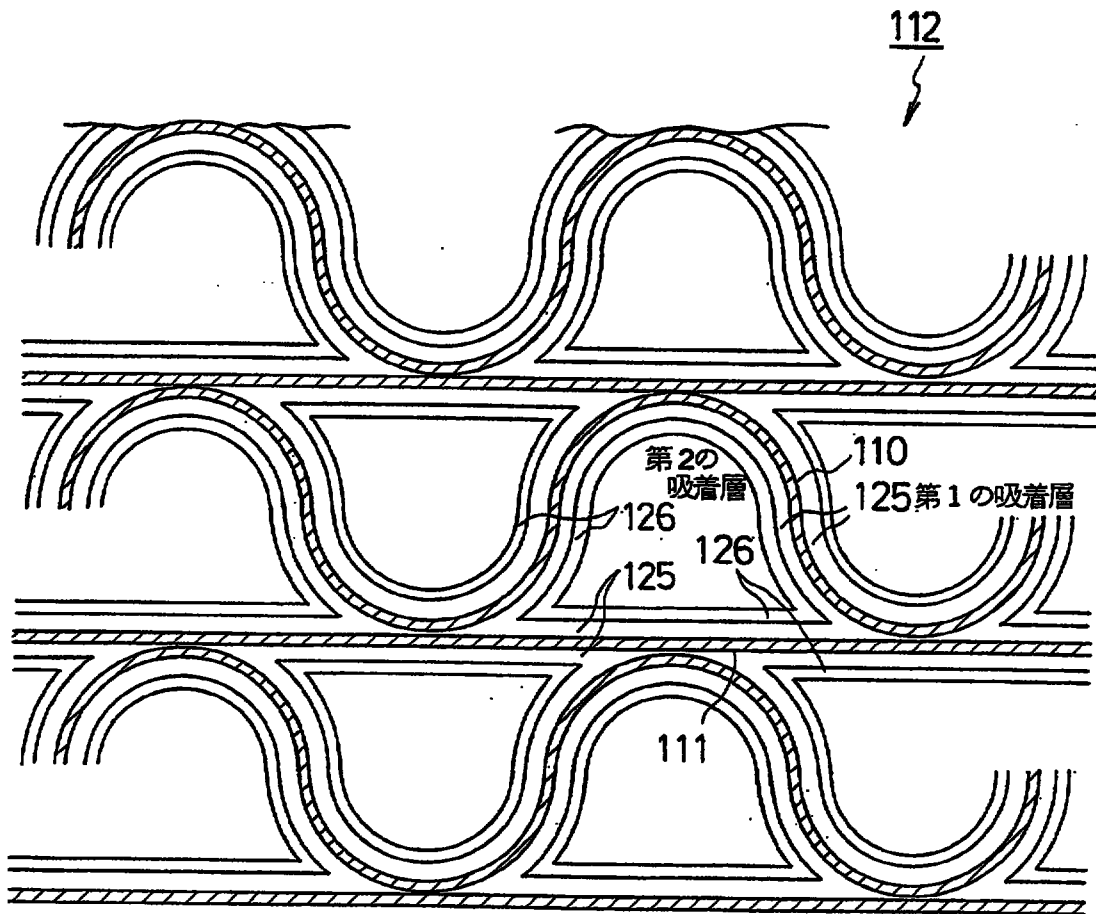
第 1 2 図



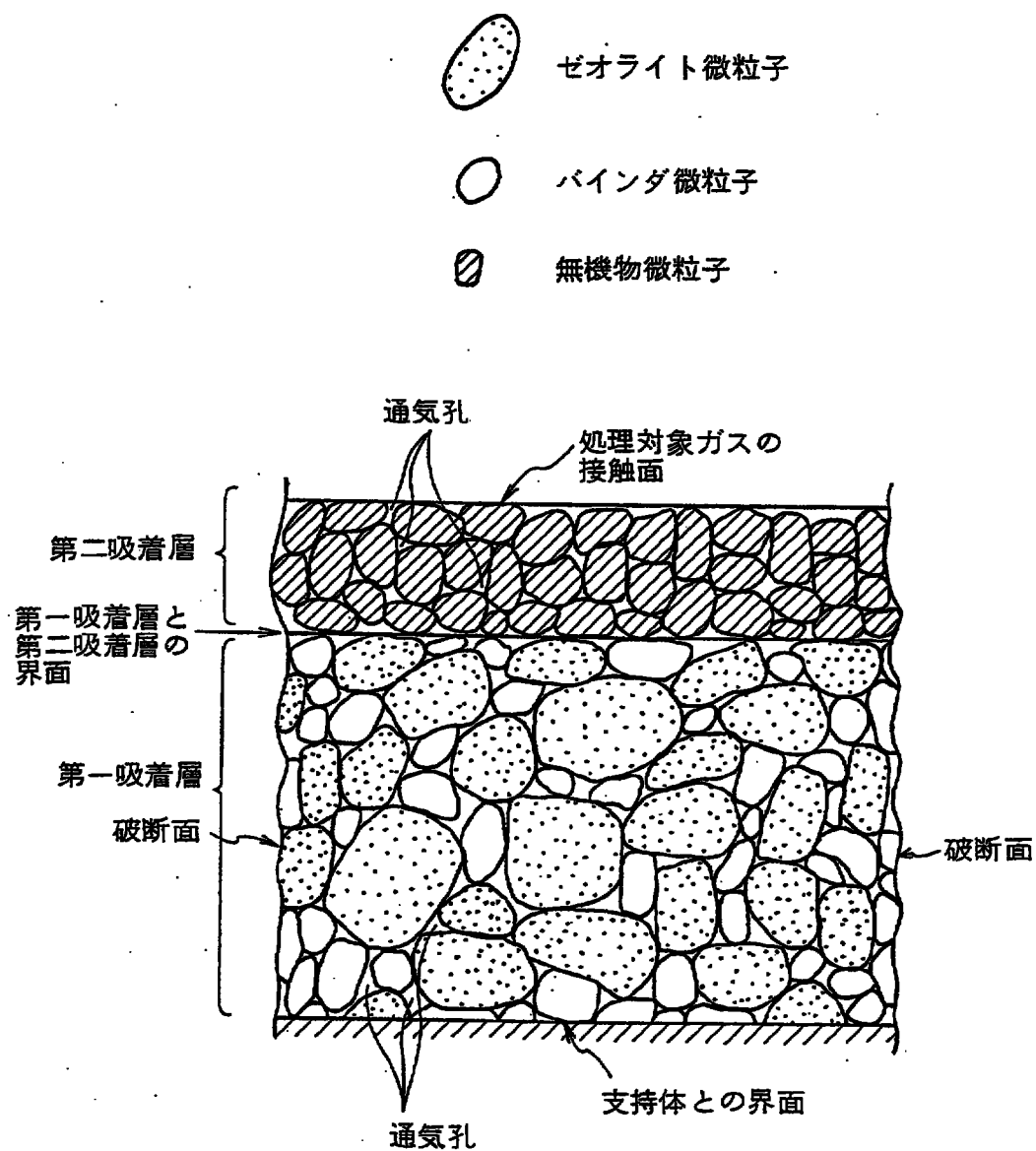
第 1 3 図



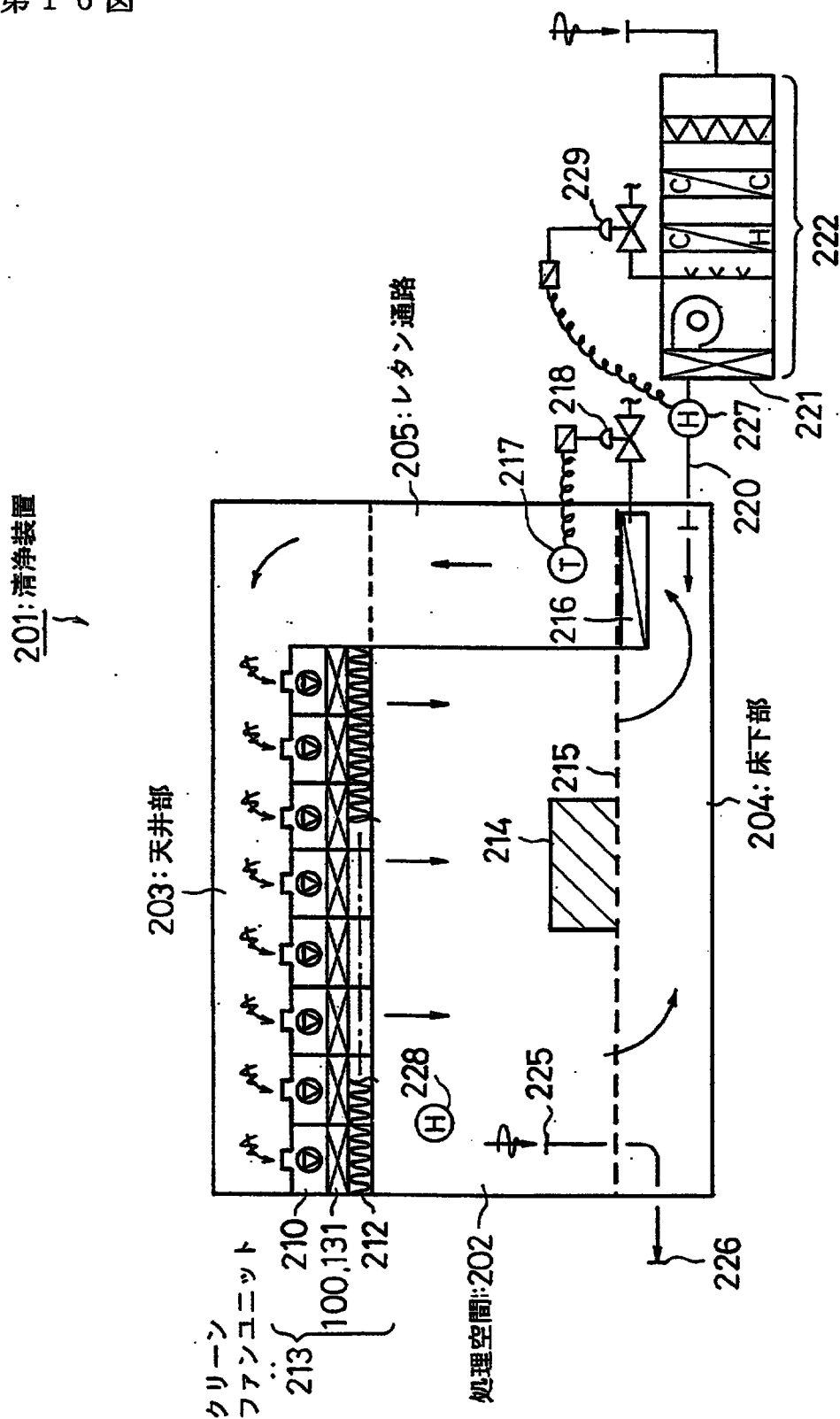
第 1 4 図



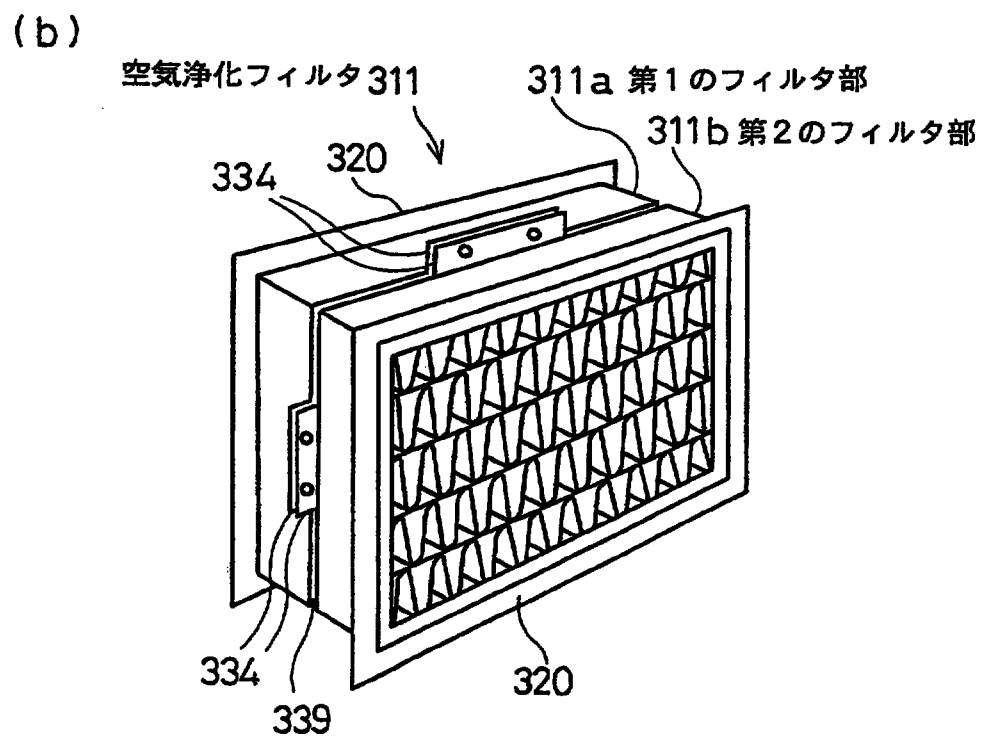
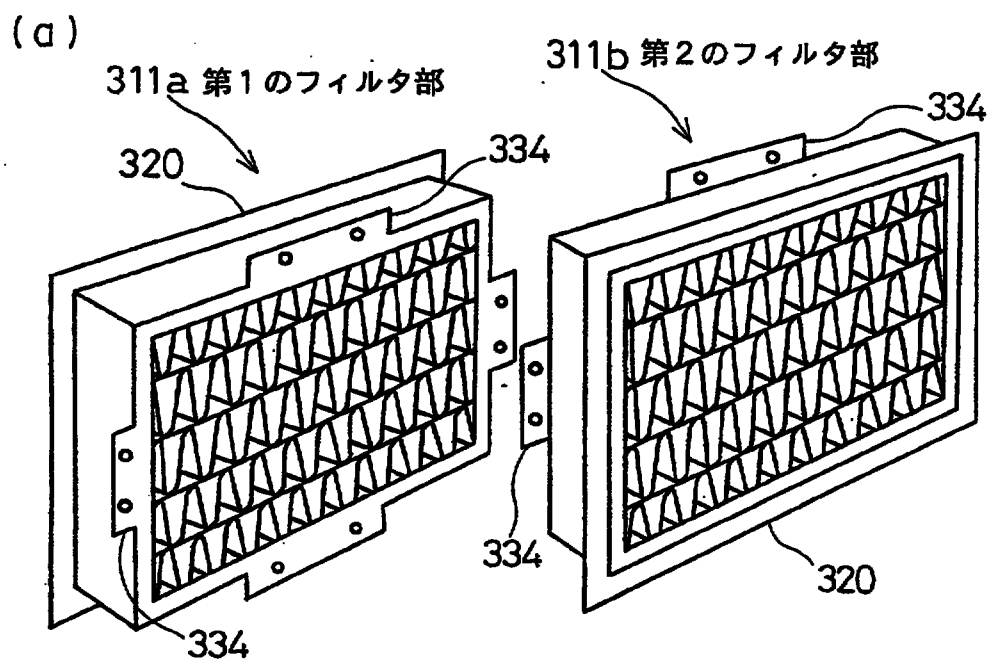
第 1 5 図



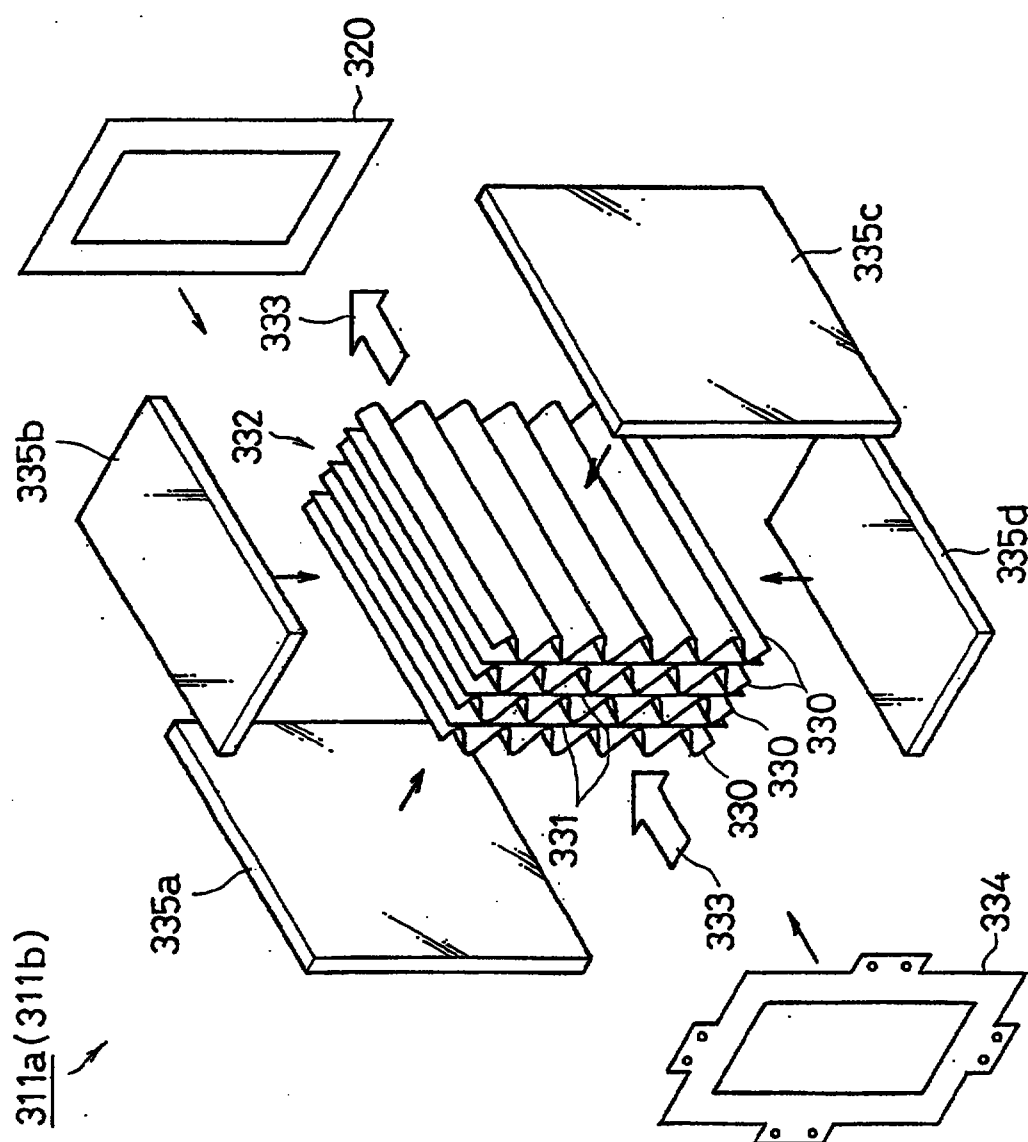
第 1 6 図



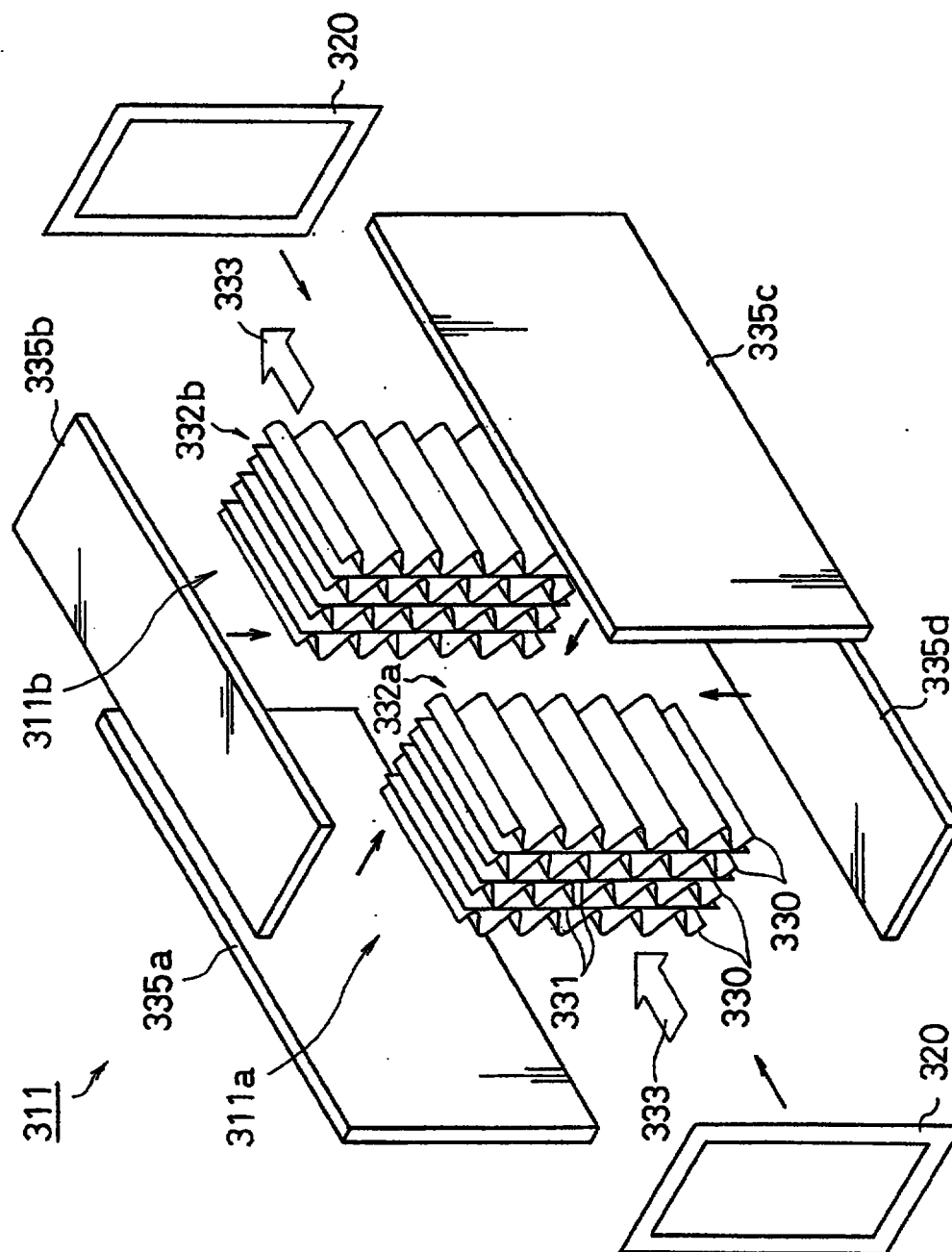
## 第 1 7 図



第 1 8 図

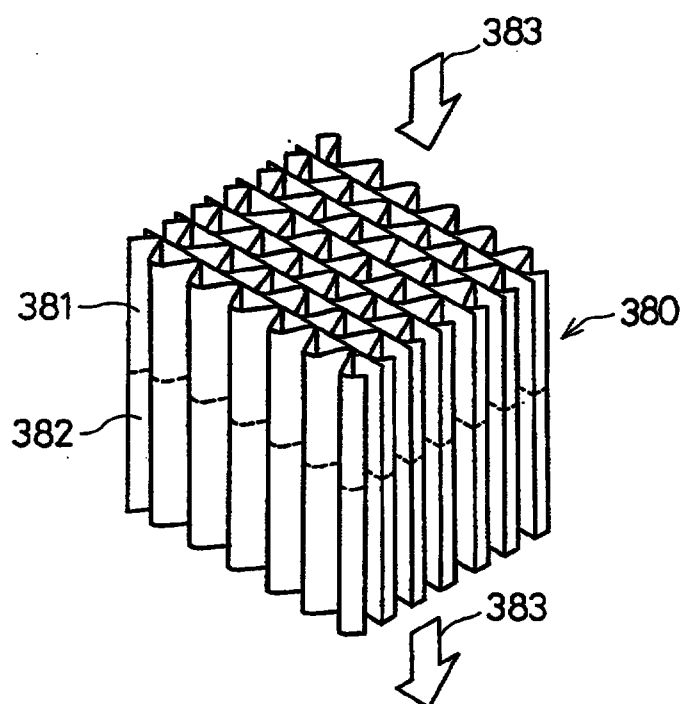


第 19 図

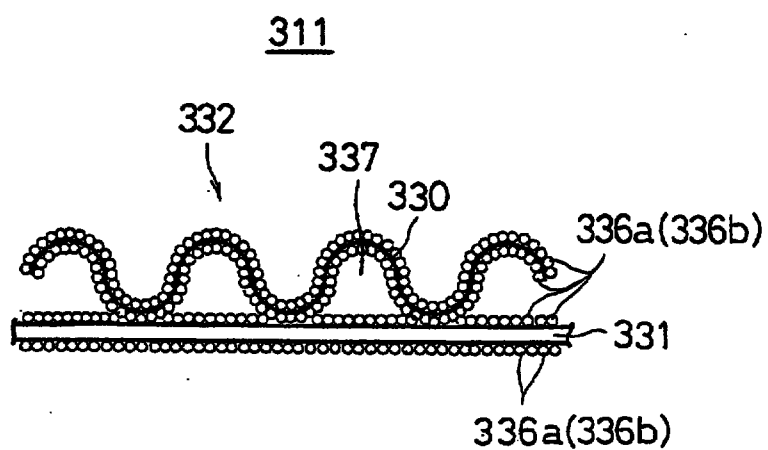




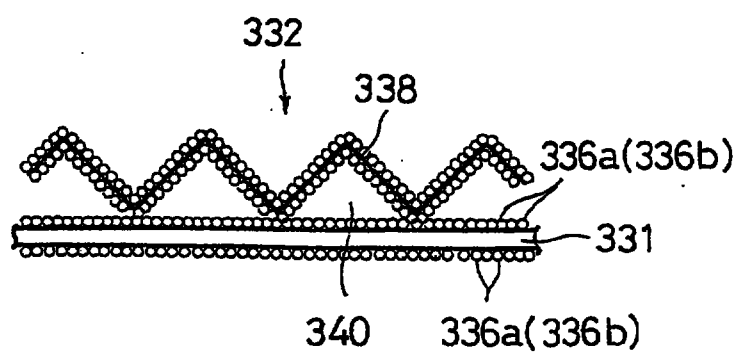
第 2 0 図



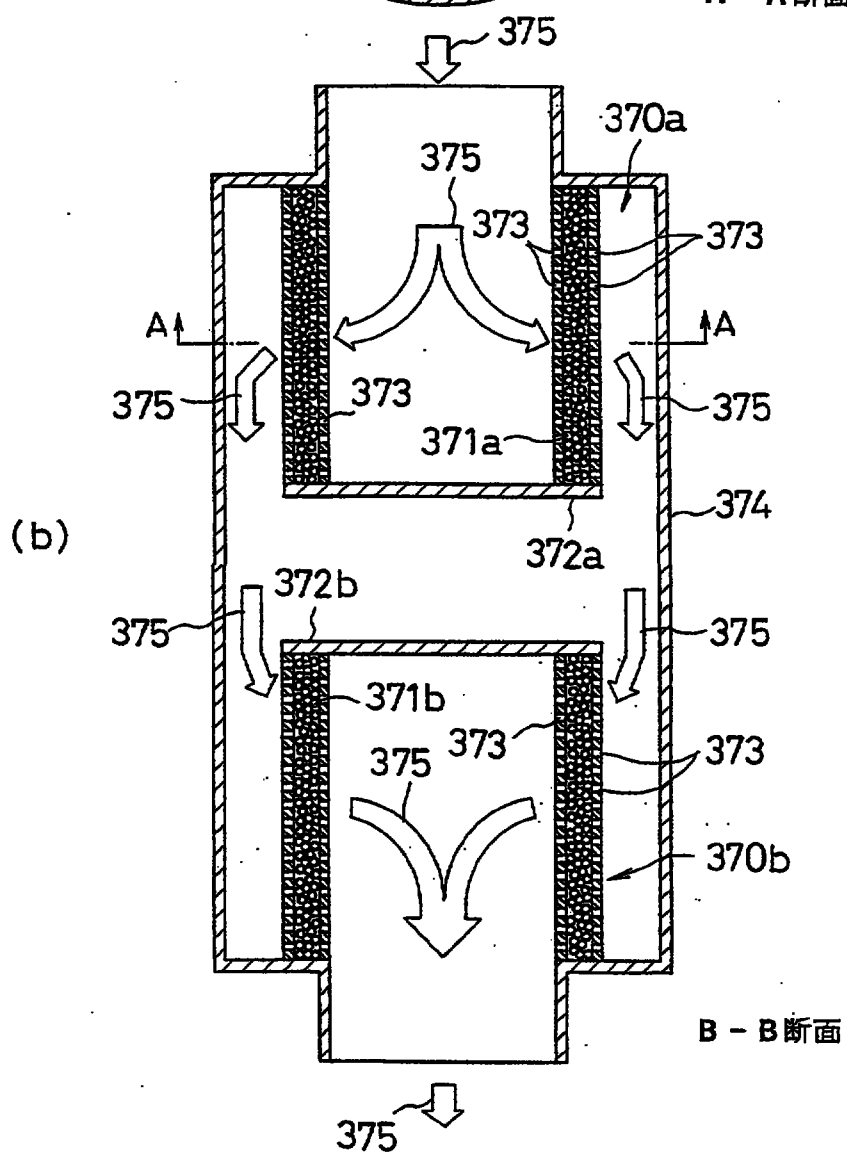
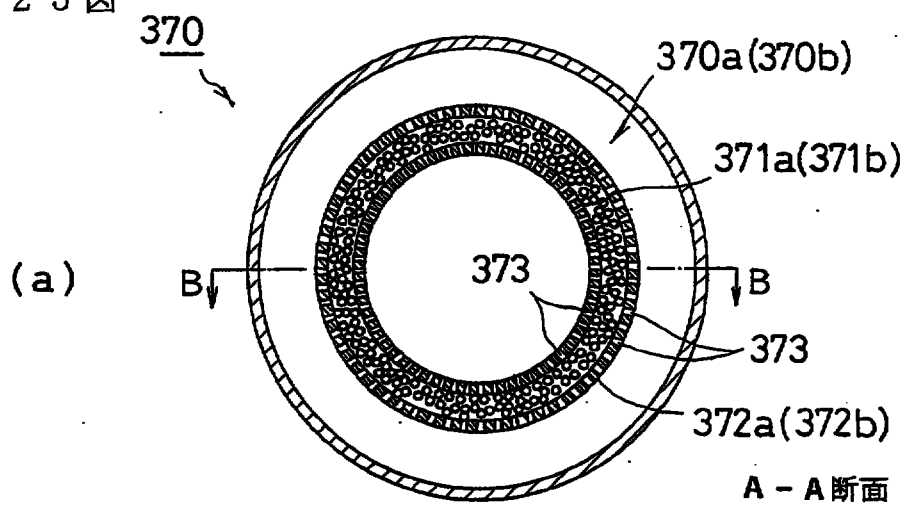
第 2 1 図



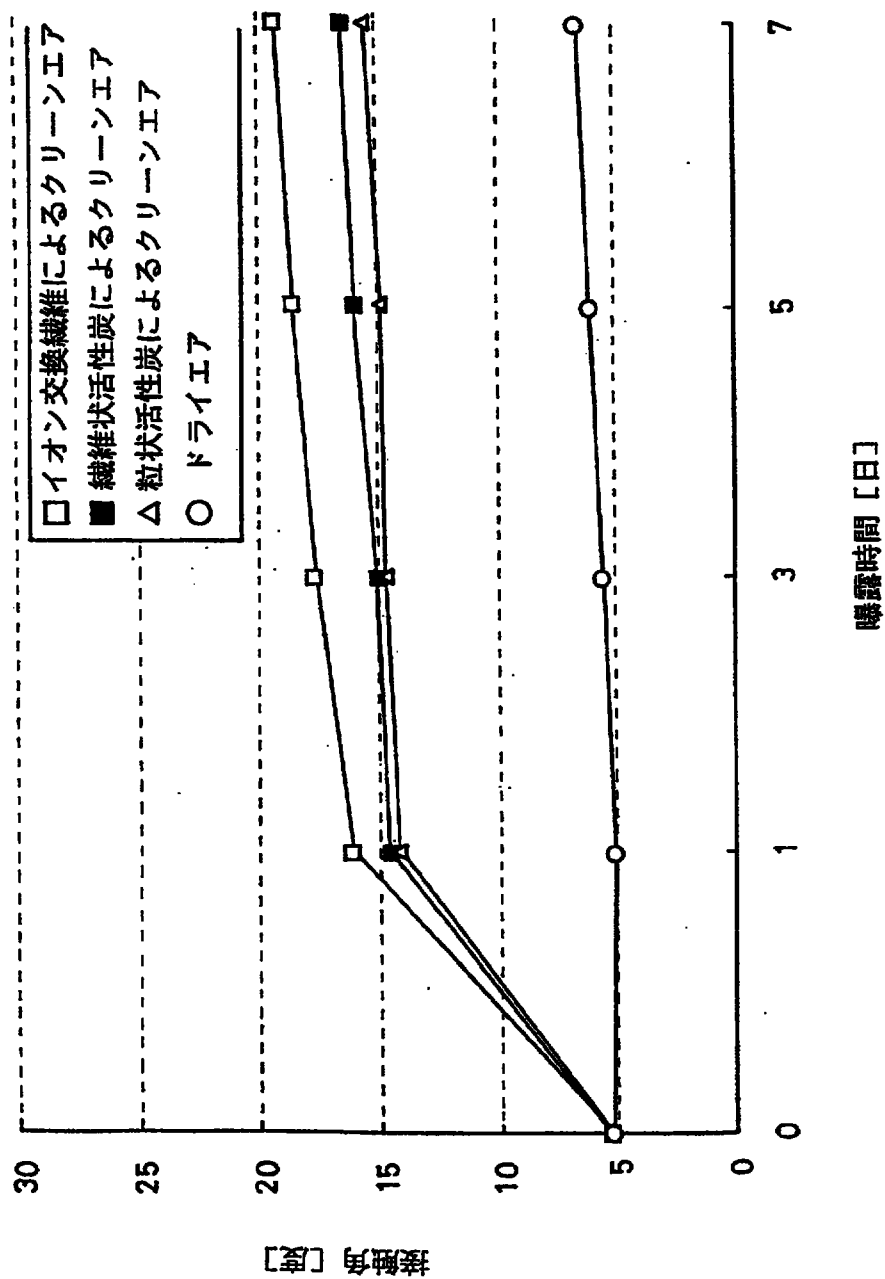
第 2 2 図



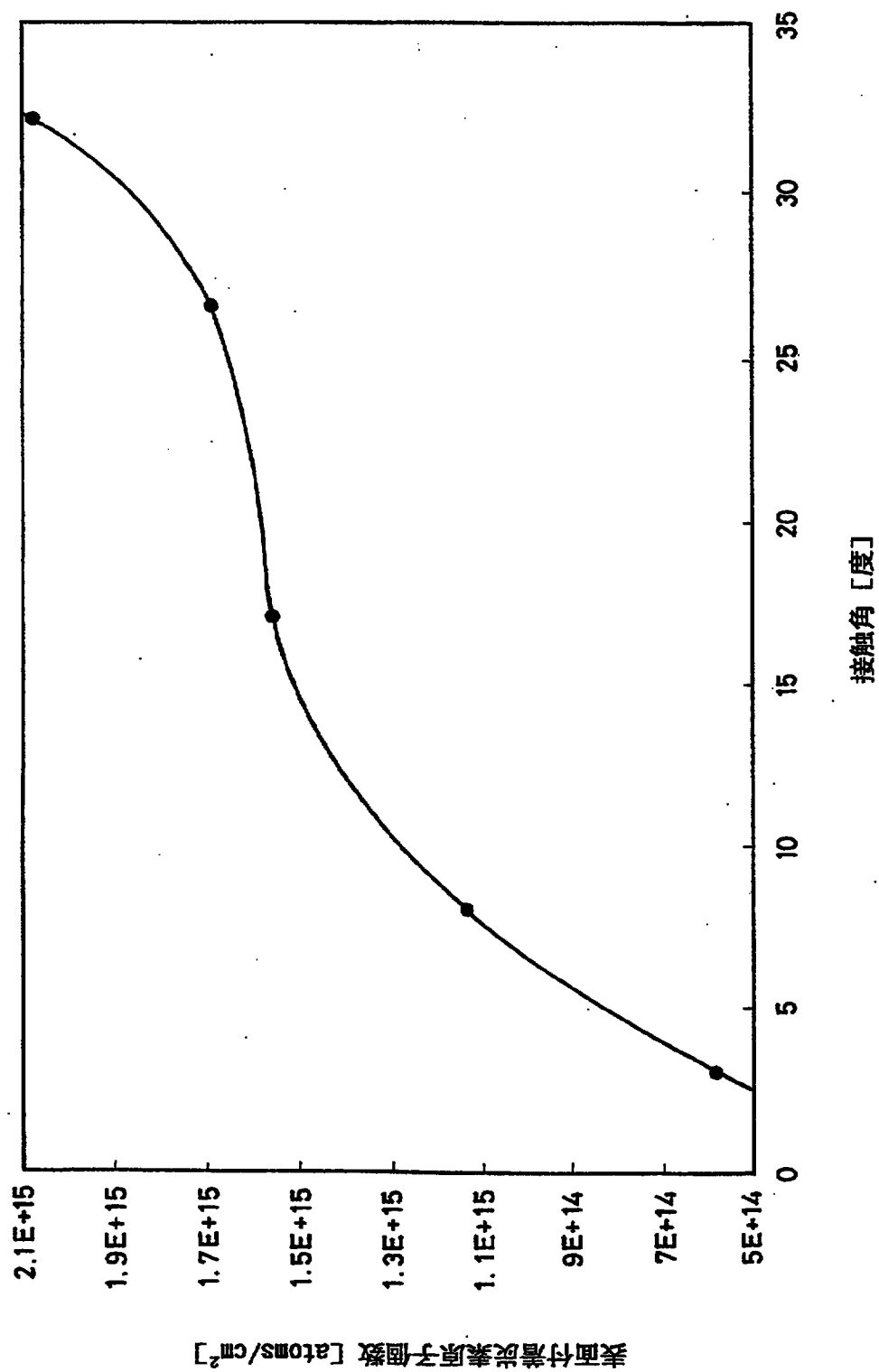
第 2 3 図



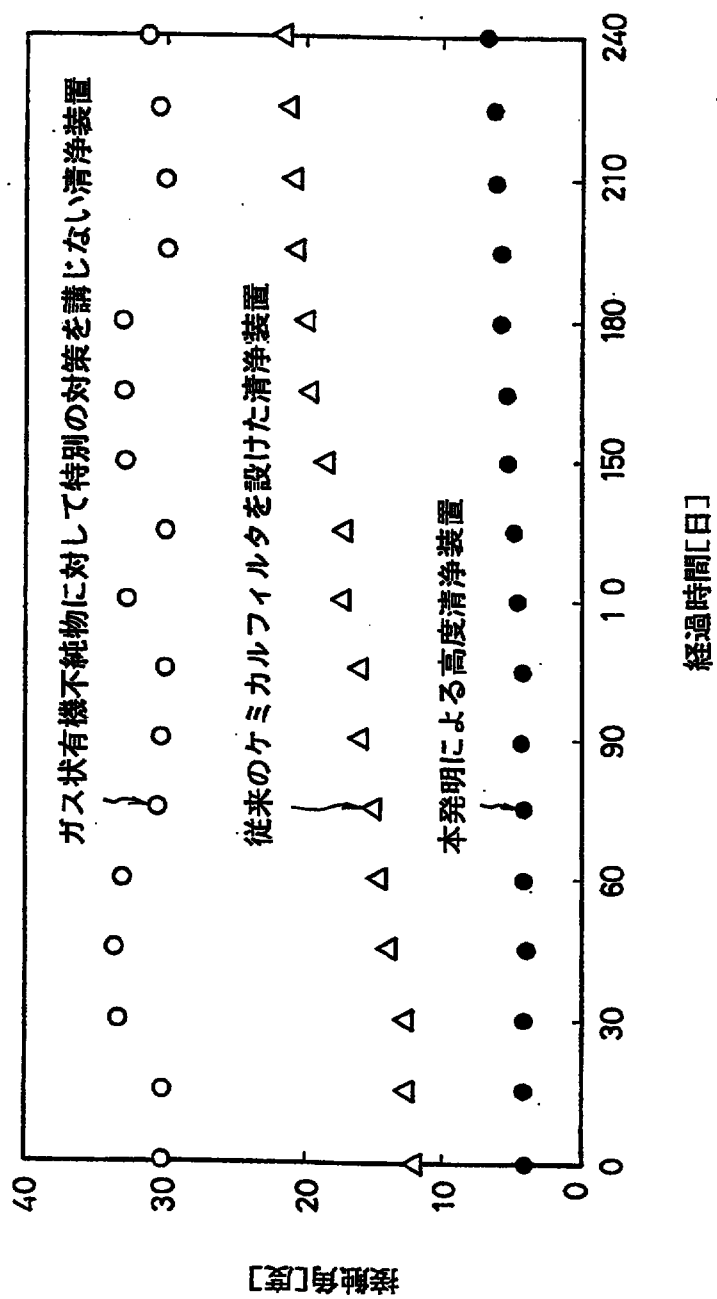
第 2 4 図



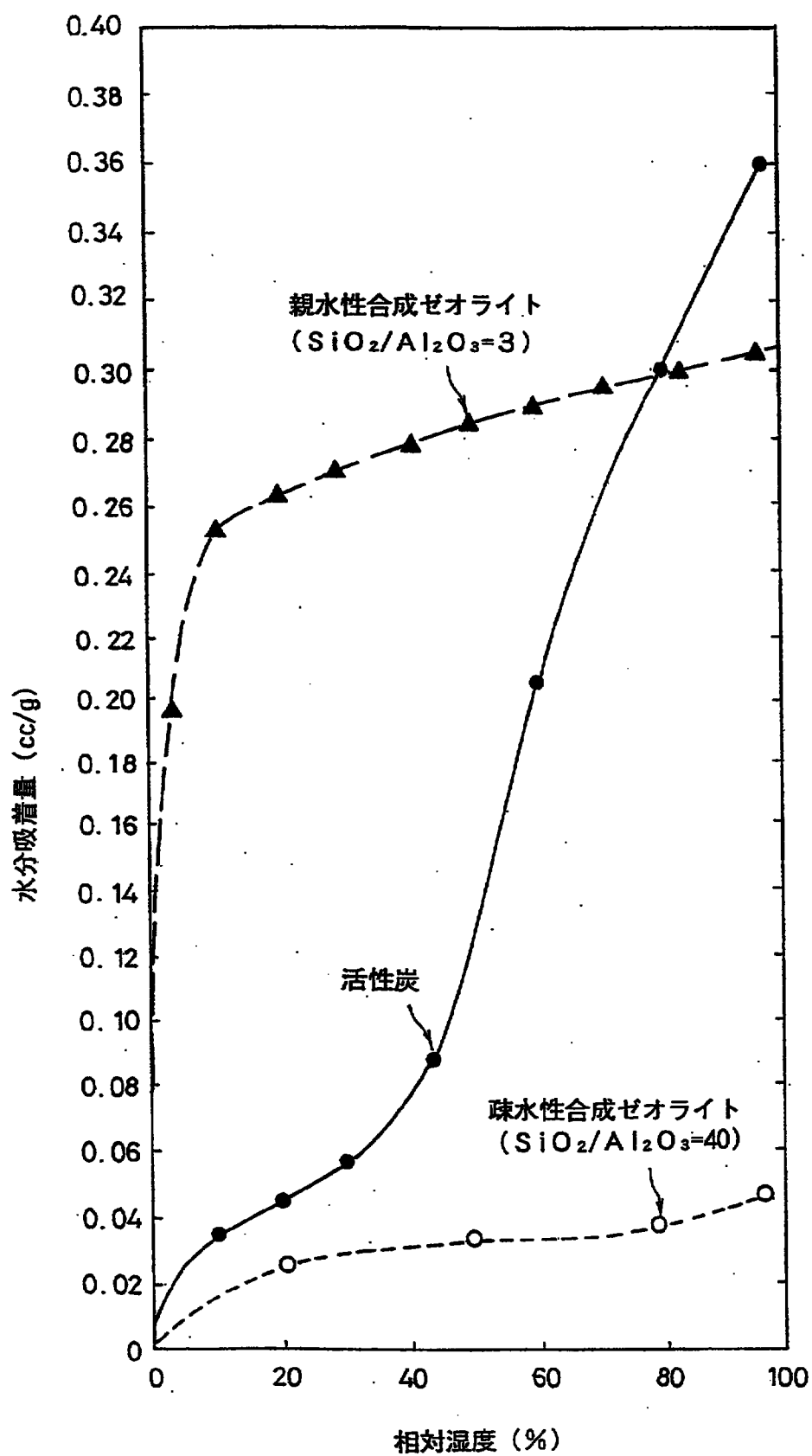
第 2 5 図



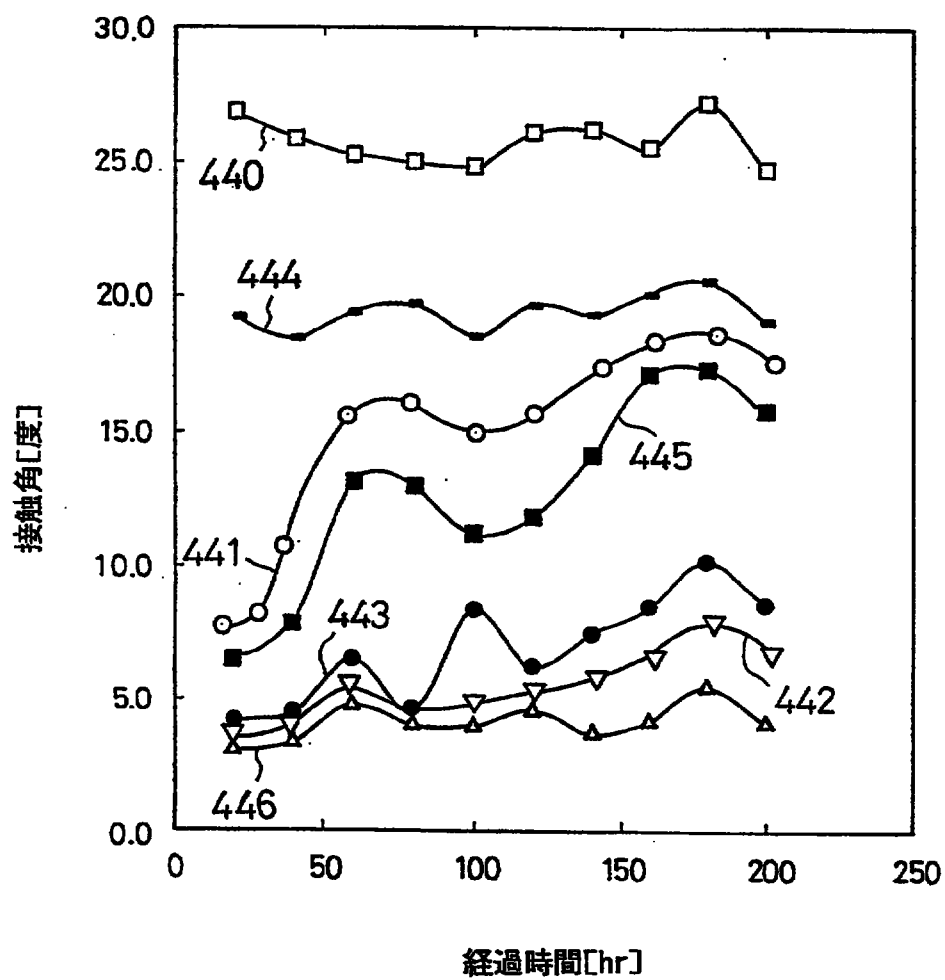
第 2 6 図



第 2 7 図

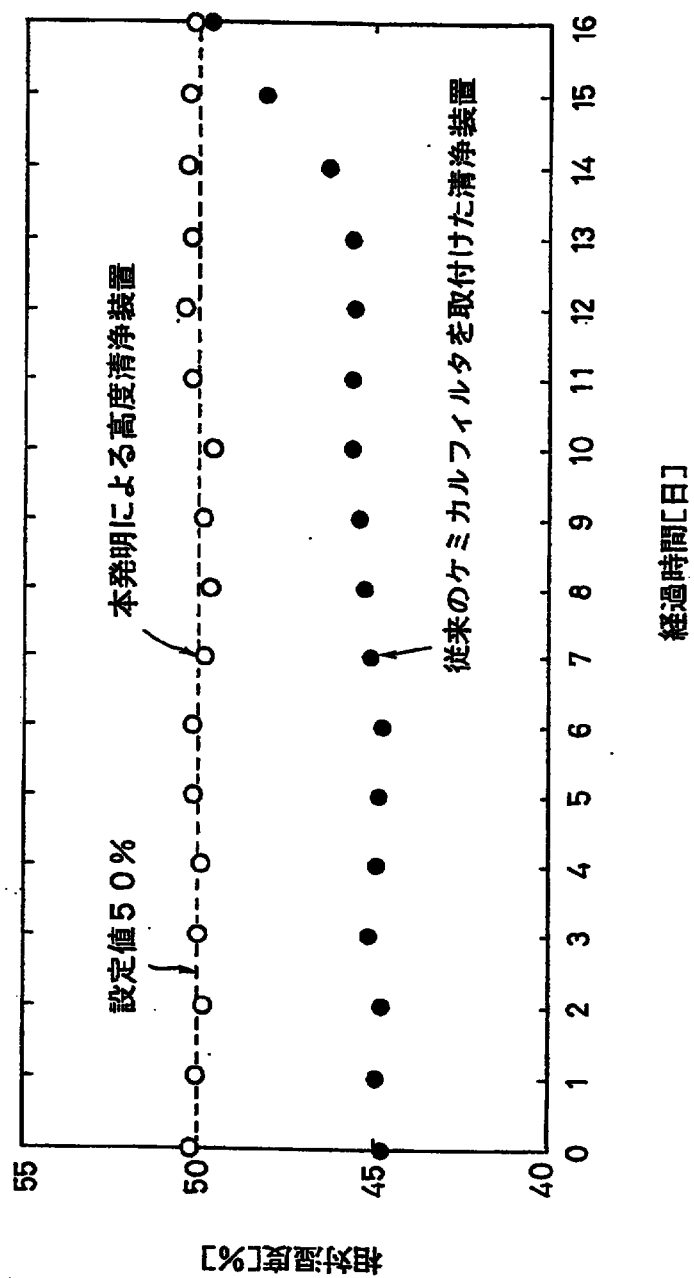


第 28 図

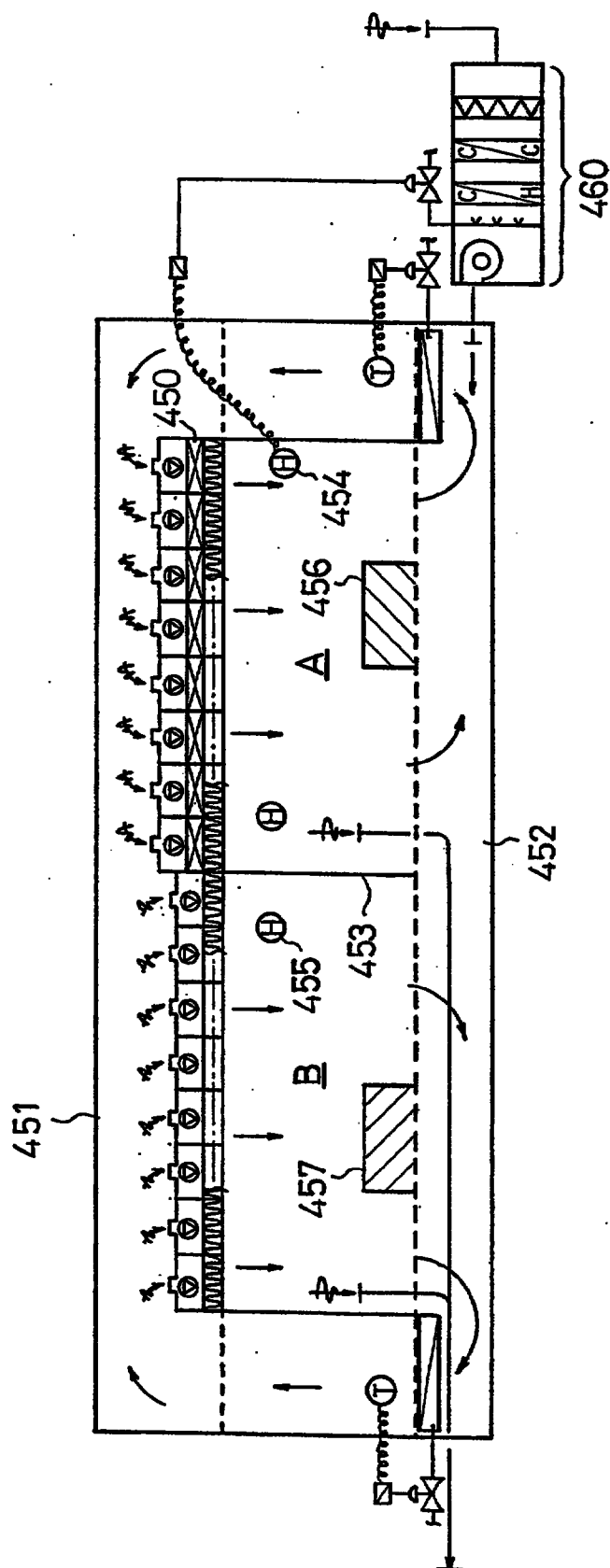




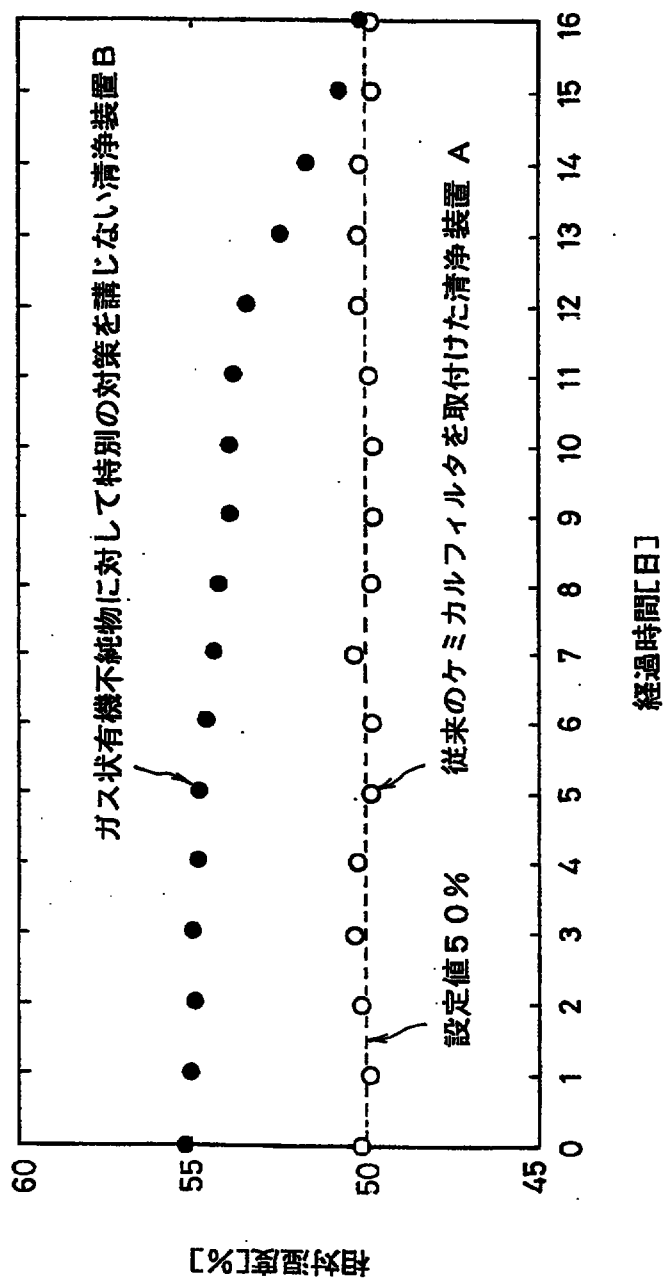
第 2 9 図



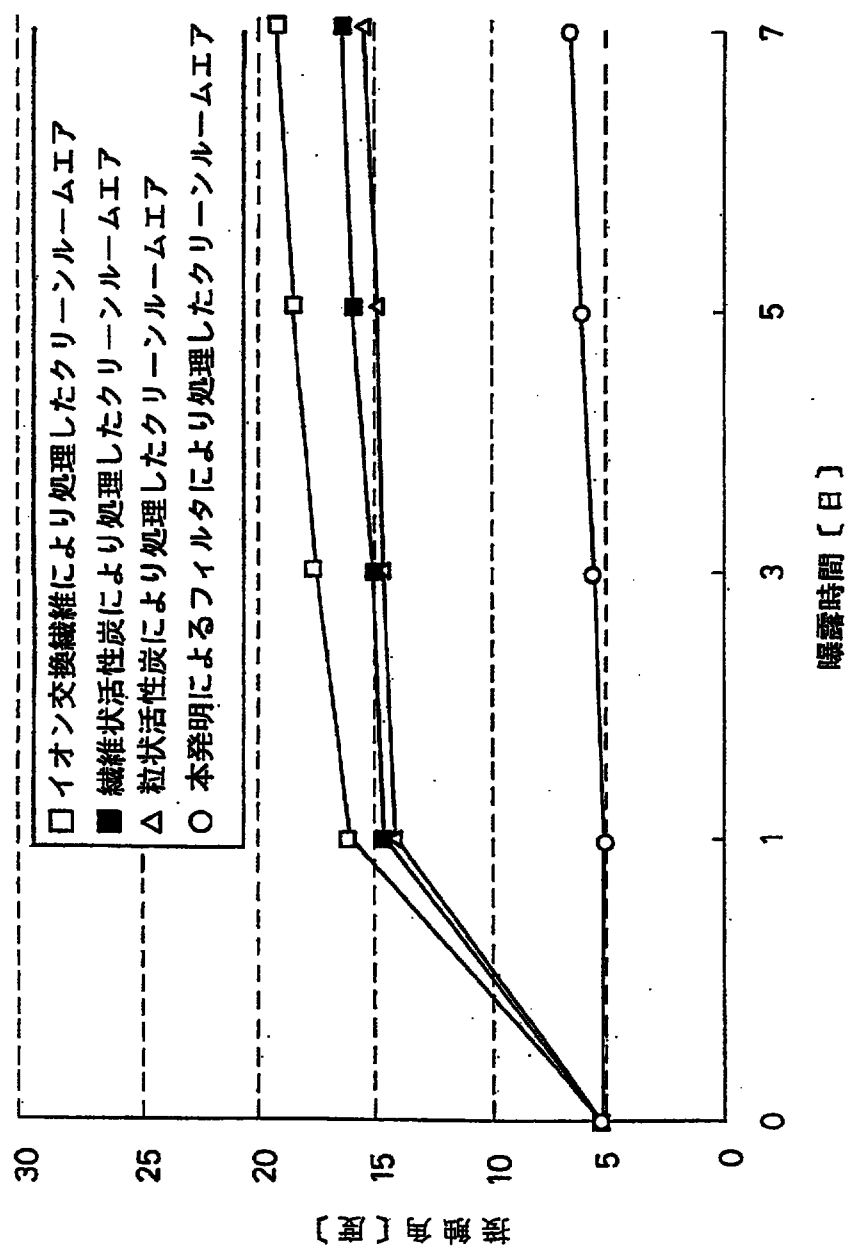
第 3 0 図



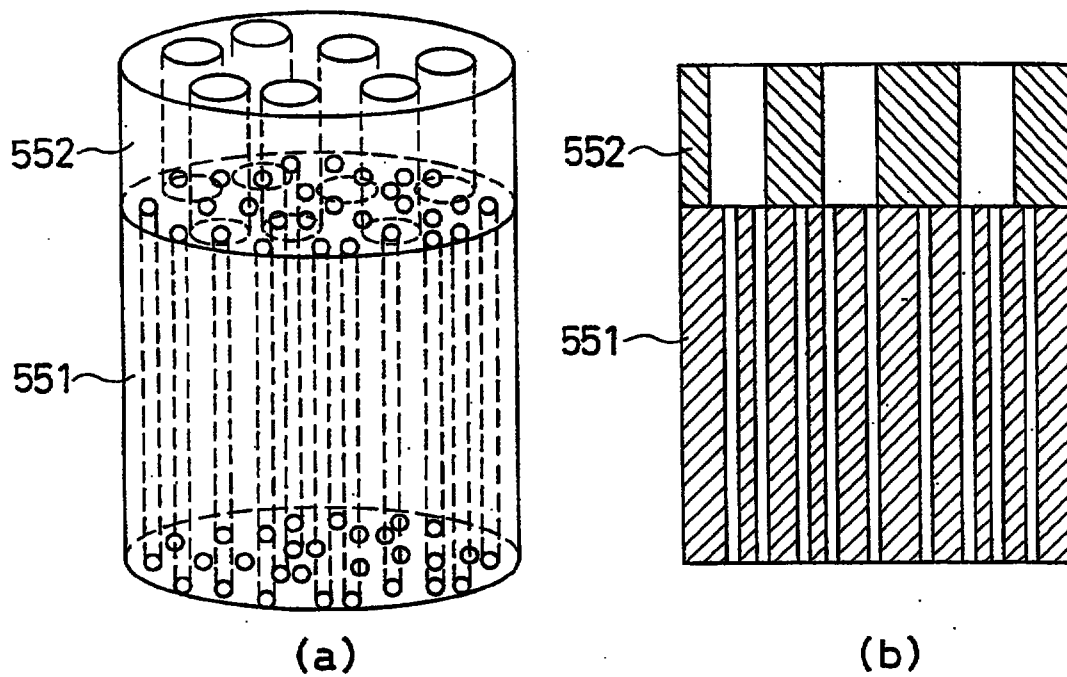
第 3 1 図



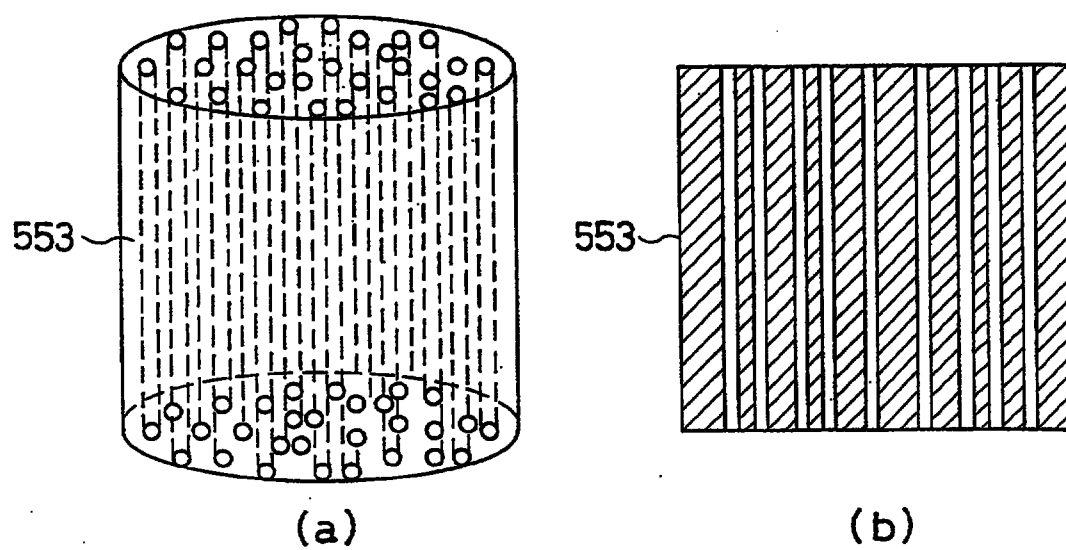
第 3 2 図



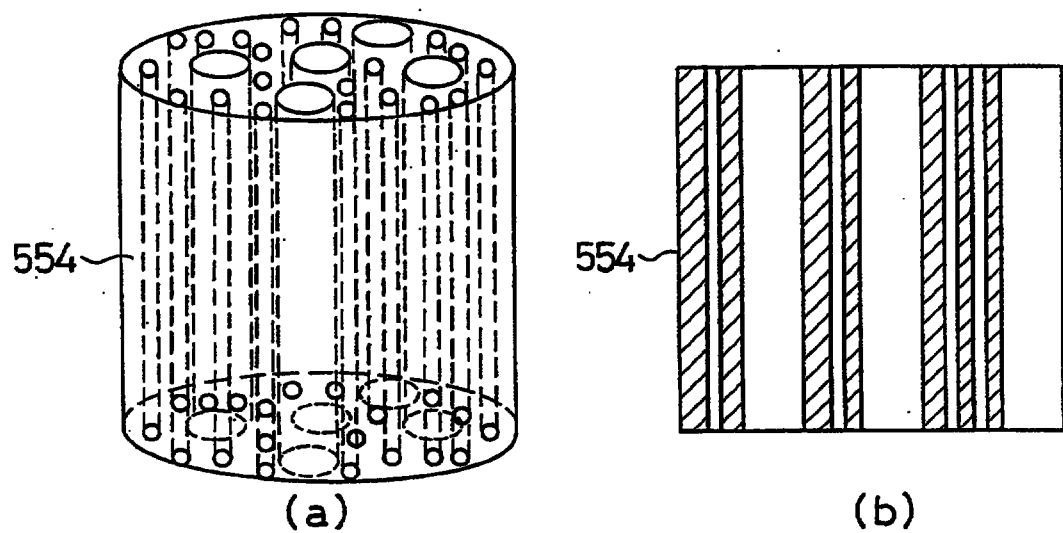
第 3 3 図



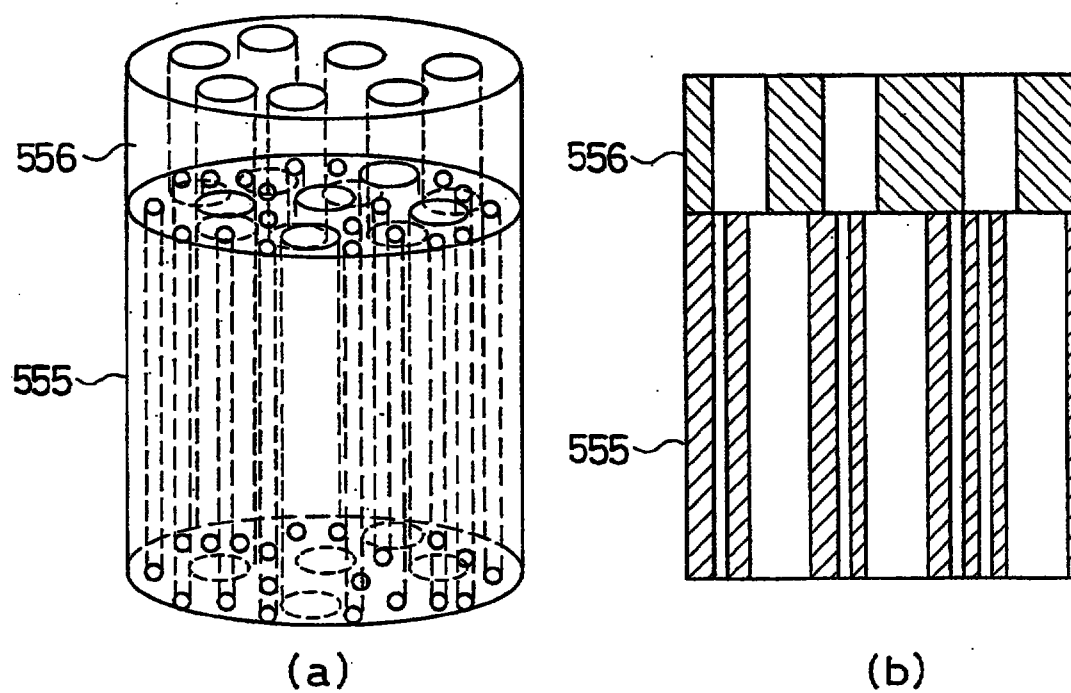
第 3 4 図



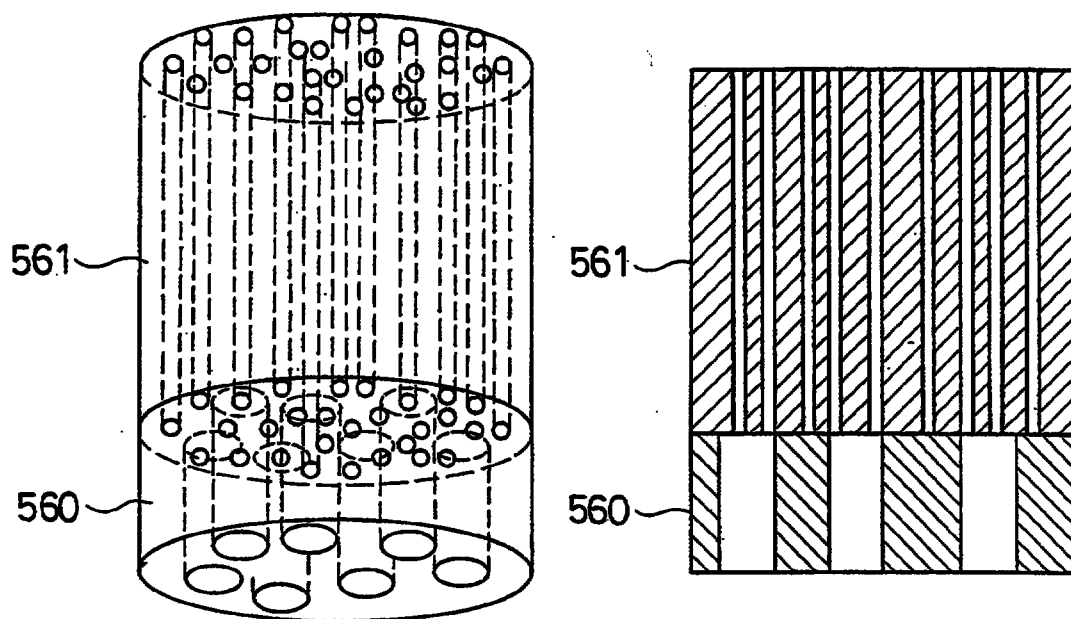
第 3 5 図



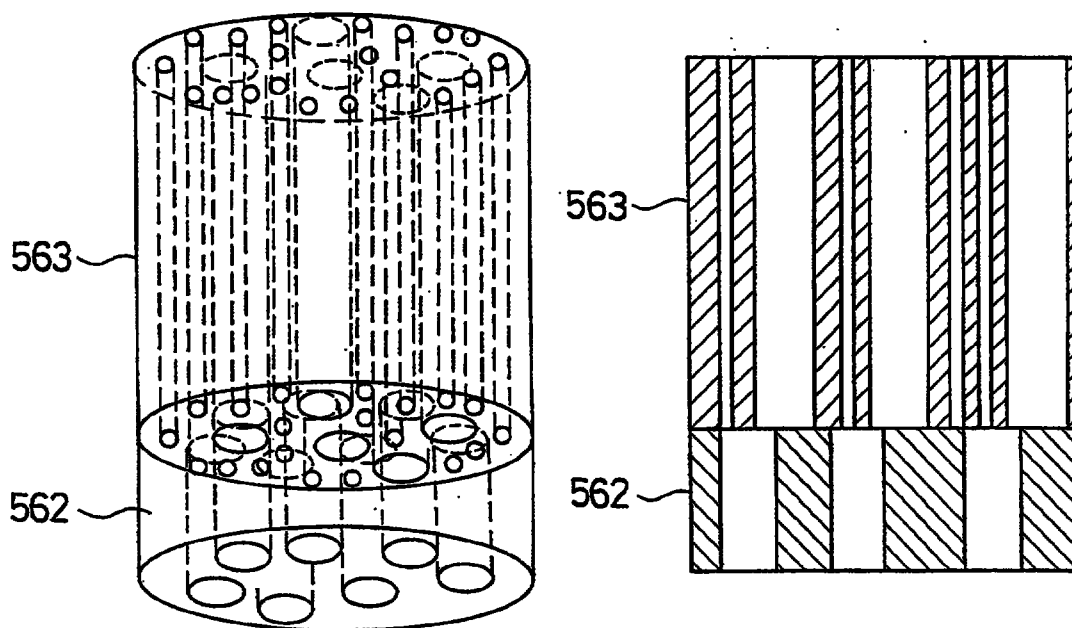
第 3 6 図



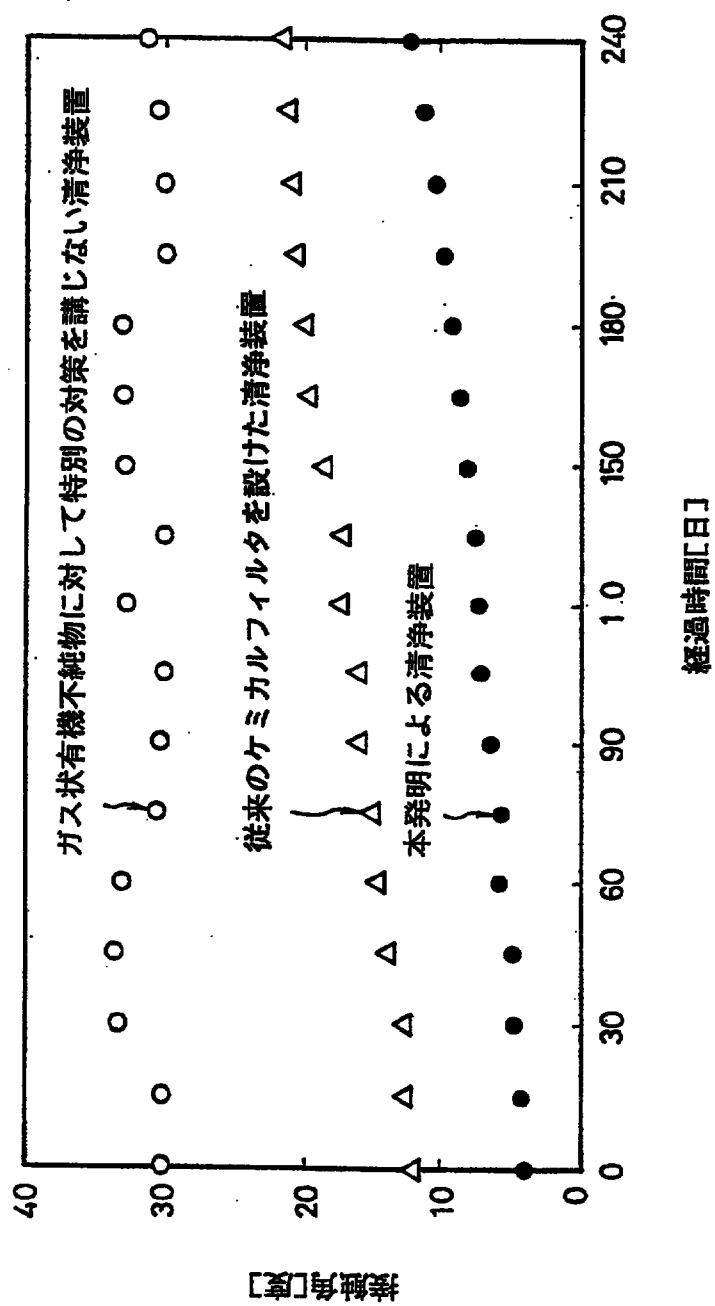
第 3 7 図



第 3 8 図

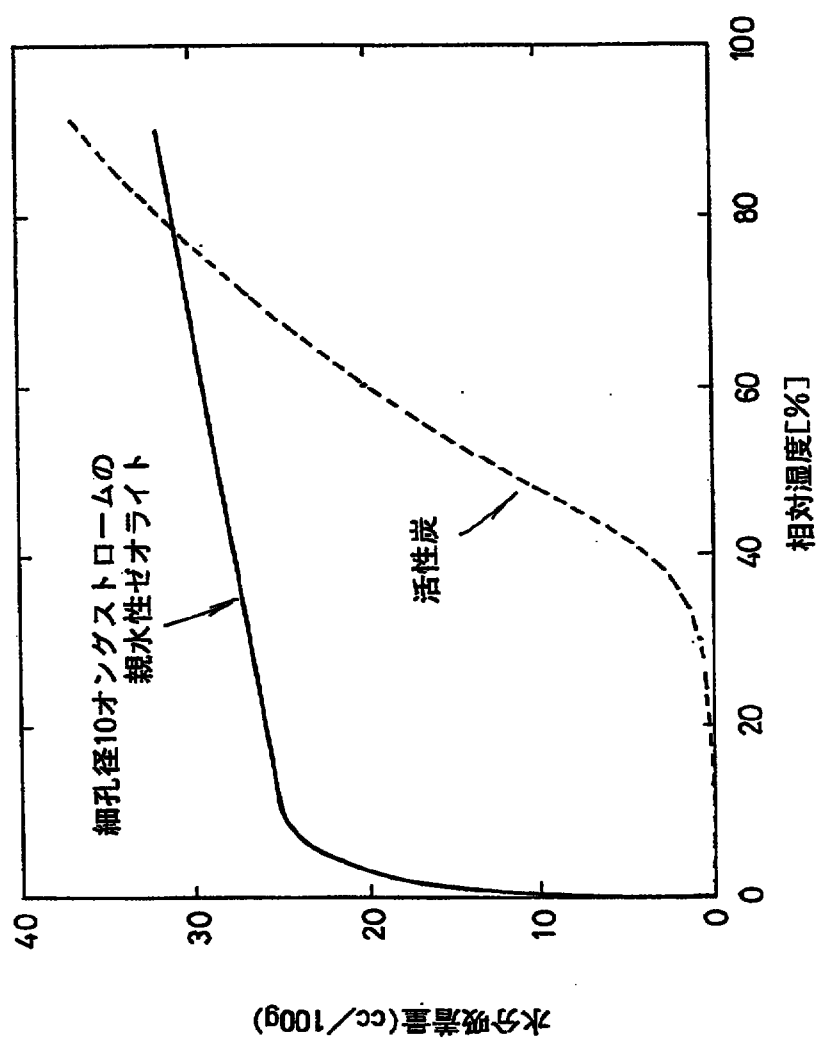


第 3 9 図

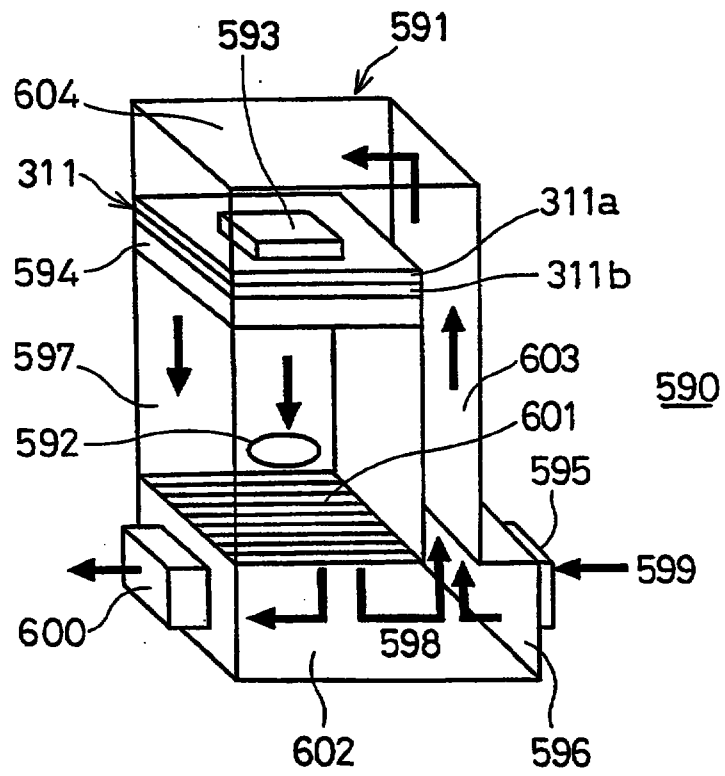




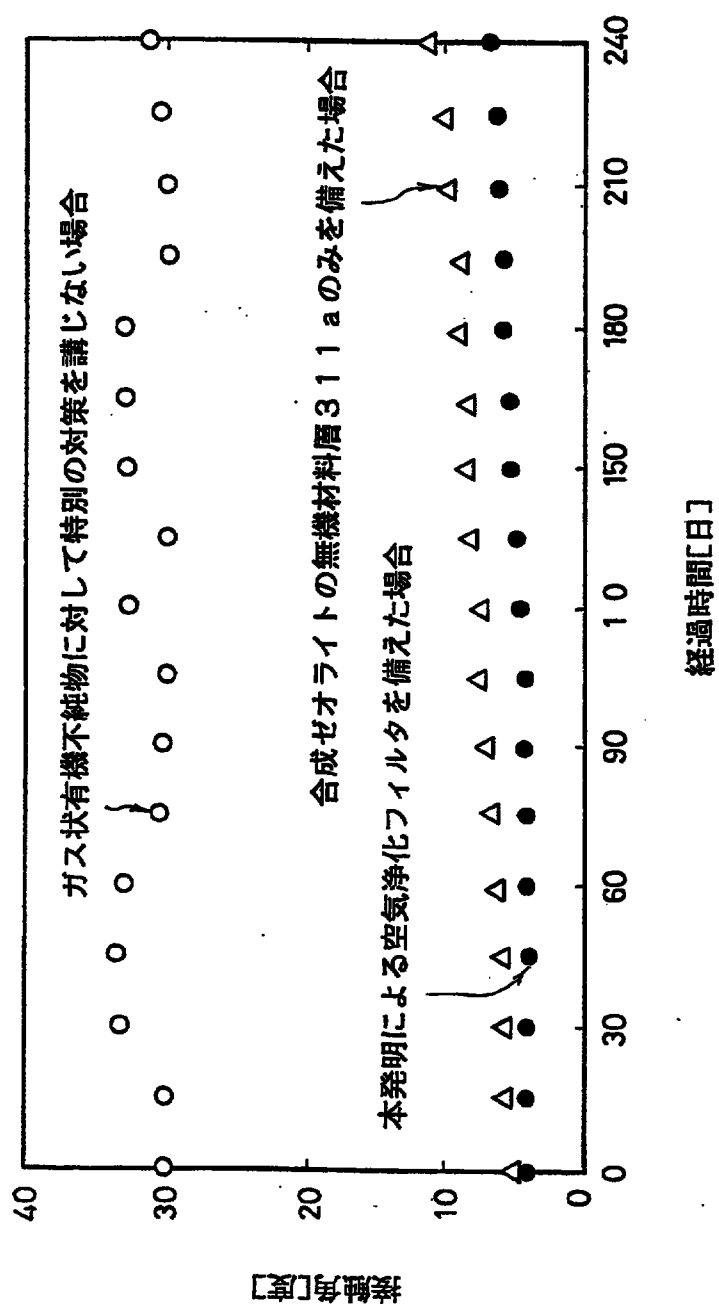
第 4 0 図



第 4 1 図



第 4 2 図





符号の説明

- 1 清浄装置
- 2 処理空間
- 3 天井部
- 4 床下部
- 5 レタン通路
- 10 ファンユニット
- 11 吸着層
- 12 粒子除去フィルタ
- 13 クリーンファンユニット

**Title of the Invention**

AIR CLEANING APPARATUS, AIR FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

**Technical Field**

This invention generally relates to an air cleaning apparatus such as a clean room, a clean bench and so forth, which is used in the manufacture of precision products such as semiconductor elements (e.g. LSI), liquid crystal displays (LCD) and so forth, and has the function of controlling the relative humidity of the air in the working space and also removing gaseous organic impurities and fine particulate impurities contained in air of the working space. More particularly, the invention relates to an air filter which can be installed in such apparatus for removing gaseous organic impurities contained in the air of the working space, and further relates to a method for manufacturing the same.

In the following description, the expression 'air cleaning apparatus' seems to be too general, so that it will be expressed as just 'clean room' or 'clean room or the like' for more practical and concrete understanding of the invention.

**Background Art**

It is well known that a clean room, a clean bench and so on are widely made use of in the process of manufacturing LSI's and LCD's. For instance, in case of manufacturing a DRAM of 1-megabit from a bare wafer (silicon wafer), there is required a semiconductor manufacturing line consisting of the manufacturing steps of about 200. Also, in case of manufacturing a TFT of the 9.4 type from a bare glass plate (LCD substrate), there is required a LCD panel manufacturing line consisting of the manufacturing steps of about 80. In such a manufacturing line, it is not possible in practice to continuously convey the object good e.g. silicon wafer or LCD substrate from process to process up to the goal without leaving the object good in any standby position.

Consequently, it may happen that semifinished products are held in a certain place or area for hours being exposed to the air of the working space. For instance, in the manufacturing line of the TFT-LCD, the half-finished LCD substrate which has been finished up to the formation of an electric circuit through the prior steps, is left in a standby position in a proper carrier or a storage compartment or room for several to several tens hours being exposed to the ordinary clean room air.

As such, when the silicon wafer or the LCD substrate are left in the ordinary clean room air for a long time, it often happens that some organic substances are deposited on the surface of the wafer or the LCD substrate. If such deposition of organic substances occurs, it causes the following an inconvenient state. That is, if an insulating oxide film ( $\text{SiO}_2$ ) is formed on the silicon wafer surface on which organic substances are deposited, the carbon component of the organic substance is captured within the silicon dioxide film, which reduces the dielectric strength of the silicon dioxide film, thus a leakage current being increased to a great extent. Furthermore, adsorption of the organic substances disturbs the close contact between the silicon wafer surface and a photoresist film applied thereto, thus, causing failure in light exposure and etching in the photolithographic process, and resulting in incorrect formation of a circuit pattern. In addition, adsorption of the organic substances results in increasing the surface resistivity of the silicon dioxide film formed on the silicon wafer, which causes the silicon wafer to be easily charged, thereby electrostatically adsorbing the fine airborne particles thereon, and readily causing the dielectric breakdown thereof. Still further, if organic impurities contained in the clean room air are irradiated by the ultra-violet rays emitted from the optical instruments, an optical CVD reaction might take place in the clean room air, so that products generated through such

reaction might stick to and cloud up the surfaces of the lens and the mirror constituting an optical instrument such as a light projector, thereby reducing the optical efficiency.

Organic substances contained in the air of the working space can give a similar ill influence to the glass substrate as the LCD substrate. In case of forming an amorphous silicon film (a-Si) for use in a thin film transistor (TFT) on the LCD substrate, if organic substances contained in the air of the working space is deposited on the LCD substrate surface, it again disturbs the close contact between the a-Si film and the LCD substrate surface. As described in the above, organic substance flying about in the air of the working space is really an ill factor to be removed as complete as possible.

On one hand, it is possible to remove the organic substance deposited on the substrate surface by some cleaning methods, for instance by means of ultraviolet/ozone treatment. According to this cleaning method, however, at least several minutes have to be spent for completely cleaning a single substrate. Consequently, enormous time has to be shared for cleaning a large number of substrates, thus naturally reducing productivity. Recently, therefore, in addition to problem with regard to the Si and LCD substrate surface contamination caused by metallic impurities and fine airborne particles contained in the air of the working space, the deep concern is focused on organic impurities which still exist even in the clean air of the working space and give a heavy influence over the production yield of semiconductor devices and others. For instance, in the article entitled 'Forecast Of Airborne Molecular Contamination Limits For The 0.25 Micron High Performance Logic Process' of Technology Transfer #95052812A- TR published by SEMATECH (U.S.A.) on May 31, 1995, the organic contaminant control level (allowable surface contamination value) is discussed and made into the following Table 1. In the discussion, the article writer(s)



forecasts that in 1998, the allowable number of carbon atoms on the semiconductor substrate surface should be limited up to  $5 \times 10^{13}$  carbon atoms/cm<sup>2</sup> before processing and  $1 \times 10^{15}$  carbon atoms/cm<sup>2</sup> after processing.

Table 1

| Requirements (Year)                    | 1995 | 1998 | 2001 | 2004  | 2007  | 2010  |
|----------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Feature Size (micrometer)              | 0.35 | 0.25 | 0.18 | 0.13  | 0.1   | 0.07  |
| Front End Processes                    |      |      |      |       |       |       |
| Organics (atoms of C/cm <sup>2</sup> ) | 1E14 | 5E13 | 3E13 | 1E13  | 5E12  | 3E12  |
| Back End Process                       |      |      |      |       |       |       |
| Organics (atoms of C/cm <sup>2</sup> ) | 1E15 | 1E15 | 1E15 | <1E15 | <1E15 | <1E15 |

Heretofore, a chemical filter such as an activated charcoal filter has been used as means for adsorbing and removing gaseous organic impurities which are still contained in the cleaned air. A predetermined container in the form of a tower which is filled with activated charcoal is well known as the most popular and simple chemical filter. It is also well known that a chemical filter is formed in various types. For instance, some chemical filters are made in the form of a felt by interweaving fibrous activated charcoal with a binder of polyester having a low melting point or nonwoven polyester fabric, and the others are formed by adhering granular activated carbon on an urethane foam or nonwoven fabric with a proper adhesive and then

fabricating it in the shape of a block or cutting it in the shape of a sheet.

In case of a clean room of which the ceiling is used as a clean air outlet, the most effective filter arrangement for removing gaseous organic impurities in the air may be achieved by arranging the chemical filters on the upstream side of the particle filters installed in the ceiling portion so as to entirely cover it. However, according to the Fire Laws of Japan, activated charcoal is classified into an inflammable material group, and it strictly requires careful attention to fire. Accordingly, in view of the disaster prevention, it should be as avoided as possible to arrange the chemical filter using activated charcoal on the backside of the ceiling of the clean room.

The clean room for use in the manufacture of LSI's and LCD's supplies the clean air to the working space, the clean air being typically controlled to have a temperature of 23 to 25°C and a relative humidity of  $45 \pm 10\%$ , respectively. In general, however, activated charcoal has a very weak hydrophobic nature, so that it adsorbs not only gaseous organic impurities but also a considerable amount of moisture even if it is placed in the air conditioned circumstances. The adsorption quantity of moisture in the air by activated charcoal is rapidly increased with a small increase of the relative humidity. For instance, after holding fresh activated charcoal adsorbing none of moisture in a container filled with a dry air, if this activated charcoal is abruptly transferred to the clean room and exposed to the clean room air of which the temperature is 23 to 25°C and the relative humidity is  $45 \pm 10\%$ , activated charcoal would adsorb a large quantity of moisture before reaching its saturated state. Accordingly, if the chemical filter using fresh activated charcoal is installed on the air supply side of the clean room, the humidity level of the supplied air is lowered due to the large amount of moisture adsorption by activated charcoal, even though the humidity

is controlled at a preset level on the upstream side of the filter. If the humidity is lowered exceeding a preset level, it would facilitate generation of static electricity, which often interferes with the manufacture of LSI's and LCD's. In order to solve this problem, the manufacturer of chemical filters using activated charcoal is requested to carry out a very complex work prior to their shipping the filter. That is, they first survey the temperature and humidity of their client's clean room air before their shipping the filter, and then they intentionally humidify the filters so as to meet the air temperature and humidity level in the client's clean room, and further air-tightly pack the humidified filter for shipping thereof.

A chemical filter of the tower type generally has a high adsorption efficiency, but it has a high pressure loss (vent resistance) as its drawback. On one hand, a chemical filter of the felt or sheet type is acceptably ventilative and shows the adsorption efficiency in adsorption of organic impurities which is not so different from that of the tower type chemical filter. However, there is a possibility that the filter of this type may act as a source of gaseous organic impurities. More specifically, the problem exists in various adhesives used for firmly fixing activated charcoal on the base filter media (e.g. nonwoven fabric) and/or sealing materials used for fixing the base filter media to the filter frame. For instance, neoprene resin, urethane resin, epoxy resin, silicone resin, etc. are typically used as an adhesives, and neoprene rubber, silicone rubber, etc. are typically used as a sealants. Thus, there is a possibility that gaseous organic impurities originating from these adhesives and sealing materials are included in the air passing through the chemical filter and may give an ill influence to the manufacture of semiconductor devices. In other words, the chemical filter of the felt or sheet type may remove the organic impurities of the ppb order contained in the clean room air, but it releases gaseous organic

impurities by itself and again mixes them with the clean air once filtered by itself.

In general, materials which release gaseous organic impurities as mentioned above are also included in a constituent of the particle filter for removing particulate impurities. This filter is typically arranged on the downstream side of the chemical filter for adsorbing gaseous organic impurities, so that the particle filter may undesirably act as a gaseous organic impurity source.

A JP unexamined patent publication No. 61-103518 and a JP unexamined patent publication No. 3-98611 respectively disclose a filter which can be convertibly used as a chemical filter. The former patent publication describes a filter which is developed for removing offensive odor. This filter is formed by immersing a base material such as a urethane foam in an aqueous solution containing activated charcoal powder, adhesive of the emulsion type, and solid acid, and then drying it. In case of this filter, however, gaseous organic substances may be also released not only from the synthetic rubber latex and other organic adhesive dispersoid used as the adhesive of the emulsion type, but also from the urethane foam itself. On the other hand, the above latter patent publication describes a filter which is developed for removing harmful gas and offensive odor against human health. This filter requires combination use of the adsorbent and the organic binder as a necessary condition. However, polyethylene and other organic substances, which are described as preferable examples of the organic binder in the publication, may never fail to release undesirable gaseous organic substances by themselves.

As a filter of this kind, a JP unexamined patent publication No. 63-310636 (JP Patent No. 2,579,767) and an unexamined international publication No. W091/16971 (JP Patent No. 2,579,767) also describe a filter in which an adsorbent such as zeolite is fixed to the surface of a

honeycomb matrix having perforations by using a water glass and other inorganic binder.

Accordingly, an object of the invention is to provide a filter which is safe and reliable from the standpoint of disaster prevention, and neither disturbs the controlled humidity of the clean room air nor releases gaseous organic impurities by itself, and can remove even a very small quantity of gaseous organic impurities contained in the working space, thereby protecting the substrate surface from being contaminated with such impurities. Another object of the invention is to provide a method for manufacturing the filter as mentioned above. Still another object of the invention is to provide a clean room or the like equipped with the filter as mentioned above.

#### Disclosure of the Invention

According to the invention, there is provided a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with an air filter which has a hydrophobic zeolite layer formed on its base filter media surface and another air filter which is disposed on the downstream side of the filter having a hydrophobic zeolite layer and is used for removing particulate impurities contained in the circulating air. According to this clean room, gaseous organic impurities can be removed from the air circulating in the clean room without lowering the humidity of the circulating air. Since this clean room includes no activated charcoal which is inflammable, the apparatus is excellent from the standpoint of disaster prevention, and the filter of the invention can be installed with safety in the ceiling portion of the clean room along with a particle filter. Furthermore, it is preferable for the filter to be constituted only with materials which generate no gaseous organic impurities.

In the filter as mentioned above, the base filter

media is preferably formed in a honeycomb shape, and includes a number of tiny vent pores therein, and hydrophobic zeolite layer is firmly fixed to the surface of the honeycomb shaped base filter media (referred to as 'honeycomb structure' hereinafter). In this case, this hydrophobic zeolite layer is formed by immersing the honeycomb structure in a suspension in which hydrophobic zeolite powder is dispersed, and then drying it. Also, the hydrophobic zeolite layer may be firmly fixed to the surface of the honeycomb structure by means of an adhesive. The honeycomb structure is preferably formed by using incombustible materials such as inorganic fiber (indispensable component) including either clay minerals or calcium silicate. Hydrophobic zeolite preferably has an effective pore diameter of 7 angstroms or more. Furthermore, the particle filter should be formed of only materials which generate no gaseous organic impurities.

According to the invention, there is provided a filter having an adsorption layer which is formed by firmly fixing zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in the working space to the surface of a supporter (i. e. base filter media) by using inorganic substance as a binder. This inorganic substance can adsorb gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite.

Also, the invention provides a filter in which there are provided the first adsorption layer which is formed by firmly fixing zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in the working space to the surface of the supporter with the help of an inorganic substance as a binder, and the second adsorption layer which is formed by firmly fixing an inorganic substance to the surface of the first adsorption layer, the inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite. In this case, the inorganic substance used as a binder in the step

of the formation of the first absorption layer may have an effective pore diameter larger than that of zeolite.

Furthermore, the invention provides an air filter in which zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in the air of the working space is pelletized by using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are firmly fixed to the surface of the supporter. In this case, the inorganic substance used as a binder can adsorb gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite.

Still further, the invention provides an air filter in which zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in the air of the working space is pelletized using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are coated with an inorganic substance which can adsorb gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite, and are firmly fixed to the surface of the supporter.

In these filters as just mentioned above, if the filter according to the invention utilizes zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms, the filter can adsorb gaseous organic impurities such as DOP and DBP of which the molecular size is less than 8 angstroms. However, when it comes to gaseous organic impurities such as BHT and siloxane of which the molecular size is more than 8 angstroms, the filter might fail to adsorb larger gaseous organic impurities as such. However, such impurities can be adsorbed by the filter according to the invention, because the filter additionally employs an inorganic substance having an effective pore diameter of more than 8 angstroms. The above-mentioned 'binder' can make not only the zeolite-supporter bond, but also the zeolite-zeolite bond.

In the filter according to the invention, its supporter can be formed into the honeycomb structure. In this case, it is preferable that inorganic fiber is used as an indispensable component of the honeycomb structure as the

supporter. If the constituents of the filter, not only the supporter but also an adsorbent such as zeolite, a binder for fixing the adsorbent to the supporter surface, etc., are selected from proper inorganic substances, there is no chance for the constituents of the filter to become a gaseous impurity source. The shape of the supporter is not limited to be of honeycomb structure. It may be of other shape, of which the cross section is in the form of a grid or a wave, for instance. Furthermore, the supporter can be of 3-dimensional mesh structure like a rock wool including a great number of air vent pores. In case of this 3-dimensional mesh structure, as will be described later, zeolite as the adsorbent can be firmly fixed not only to its surface but also to the inside thereof along its depth (thickness). Adhesion of the adsorbent to the supporter surface is achieved, for instance, by immersing the supporter in a suspension in which at least an adsorbent is dispersed and then drying it, or by blowing adsorbent pellets against the supporter surface which is made adherent. These adsorbent pellets are pelletized from the mixture of adsorbent and inorganic binder.

Furthermore, the invention provides an air filter having a casing filled up with zeolite pellets, which are pelletized from zeolite capable of adsorbing gaseous organic impurities contained in the air of the working space by using the inorganic substance as a binder which has ability to adsorb gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite.

Still further, the invention provides an air filter having a casing filled up with zeolite pellets, which are pelletized from zeolite capable of adsorbing gaseous organic impurities contained in the air of the working space by using the inorganic substance as a binder, and which are further coated with an inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite.



Similarly, in these air filters as mentioned just in the above, if the filter uses zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms, the filter can adsorb gaseous organic impurities such as DOP and DBP of which the molecular size is less than 8 angstroms. However, when it comes to gaseous organic impurities such as BHT and siloxane of which the molecular size of more than 8 angstroms, the filter might fail to adsorb such larger gaseous organic impurities. However, such impurities can be adsorbed by the filter according to the invention, because it additionally uses an inorganic substance having an effective pore diameter of more than 8 angstroms. The shape and dimension of the casing and the amount of adsorbent pellets to be charged therewith can be determined based on the shape of air flow path, effective filtration area, and the installation condition of the filter. This would give considerable flexibility to the design of the filter.

Zeolite used as an adsorbent is either hydrophobic or hydrophilic. The moisture amount adsorbed by hydrophobic zeolite is smaller than that adsorbed by hydrophilic zeolite, so that the porous structure of hydrophobic zeolite is less occupied with moisture than that of hydrophilic zeolite. This means that hydrophobic zeolite can more effectively use its porous structure for adsorbing the object impurities than hydrophilic zeolite. Therefore, the filter using hydrophobic zeolite has a longer life than that using hydrophilic zeolite. On one hand, if both of zeolite are compared to each other in terms of the cost thereof, hydrophilic zeolite still gains an advantage over hydrophobic zeolite.

When the above zeolite has an effective pore diameter of 7 angstrom or more and the inorganic substance adsorbing gaseous organic impurities has an effective pore diameter larger than that of zeolite, it is preferable that a total volume of the pore distributing in the range of 15 to 300 angstroms is more than 0.2 cc per unit weight (g) of the

inorganic substance, or that a specific surface of the pore of the inorganic substance is more than 100 m<sup>2</sup>/g. A main component of the inorganic substance which adsorbs gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite, is preferably either one of porous viscous clay mineral, diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, activated alumina, aluminum silicate and porous glass, or is mixture thereof. The porous viscous clay mineral is either one of hydrated magnesium silicate clay mineral such as sepiolite, palygorskite, etc., activated clay, acid clay, activated bentonite, and a complex of micro-crystal of aluminosilicate and microscopic particles of silica, or is mixture thereof. In any event, the inorganic substance which is used as a binder, adsorbs gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than zeolite, fills various roles, for instance mechanically supporting zeolite powder on the surface of the support, serving as an adhesion assisting agent when pelletizing zeolite powder, and adsorbing gaseous organic impurities which have a molecular size larger than the effective pore diameter, thus not being adsorbed by zeolite. It is preferable that the above-mentioned filter is assembled by using only materials which neither generate any gaseous organic impurities nor burst into flame.

The above-mentioned inorganic substance may includes an inorganic adhesion assisting agent, which includes at least one of sodium silicate, silica, and alumina.

In addition, according to the invention, there is provided a method for manufacturing an air filter, which includes the steps of: preparing a suspension in which there are dispersed powder of zeolite and powder of an inorganic substance which absorbs gaseous impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite and serves as a binder; and immersing the supporter in the suspension and then drying it, thereby forming an absorption

layer on the surface of the support.

Furthermore, the invention provide a method for manufacturing an air filter which includes the steps of: immersing a supporter in a suspension in which there are dispersed powder of zeolite and powder of an inorganic substance as a binder and then drying it, thereby forming the first adsorption layer on the surface of the supporter; and immersing the supporter already having the first adsorption layer, in a suspension in which there is dispersed an inorganic substance which has ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite and then drying it, thereby forming the second adsorption layer on the surface of the first adsorption layer.

According to these filter manufacturing methods, the filter can be assembled substantially only with component materials which neither generate any gaseous organic impurities nor burst into flame. In these methods, it is possible that an inorganic adhesion assisting agent of the sol state may be mixed with the suspension which is used for forming the first adsorbing layer and the second adsorbing layer thereon, so that the above-mentioned inorganic substance comes to include the inorganic adhesion assisting agent.

Furthermore, according to the invention, there is provided a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein the air circulation path is provided with any one of air filter according to the invention and a particle filter which removes particulate impurities contained in the circulating air and is arraigned on the downstream side of the air filter. According to this clean room, it becomes possible to remove gaseous and particulate impurities contained in the circulating air without disturbing the controlled humidity of the circulating air. Since this clean room includes no

activated charcoal which is inflammable, the clean room is excellent from the standpoint of disaster prevention. Accordingly, the filters of the invention and particle filters can be installed with safety in the ceiling portion of the clean room.

Still further, according to the invention, there is provided an air filter which includes the first filter portion including synthetic zeolite as an adsorbent, and the second filter portion which is disposed on the upstream or downstream side of the above first filter portion so as to be adjacent thereto, the second filter portion including an inorganic adsorbent which adsorbs gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than synthetic zeolite. Since this air filter includes no activated charcoal which is inflammable, it is excellent from the standpoint of disaster prevention. According to this filter, gaseous organic impurities contained in the air circulating in the clean room can be removed without disturbing the controlled humidity of the circulating air.

In this filter, the first filter portion includes a supporter to the surface of which synthetic zeolite is firmly fixed, and the second filter portion also includes a supporter to the surface of which an inorganic adsorbent is firmly fixed. In this case, the supporter of the first filter portion is immersing in a suspension in which synthetic zeolite is dispersed, and then dried, thereby synthetic zeolite being firmly fixed to the surface of the supporter, and the supporter of the second filter portion is immersing in a suspension in which an inorganic adsorbent is dispersed, and then dried, thereby the inorganic adsorbent being firmly fixed to the surface of the supporter.

Furthermore, the first filter portion may be formed such that pellets formed by pelletizing synthetic zeolite powder are firmly fixed to the supporter surface of the first filter portion, and the second filter portion may be formed

such that pellets formed by pelletizing the powder of an inorganic adsorbent are firmly fixed to the supporter surface of the second filter portion.

The supporter may be divided into two regions by an imaginary boundary plane intersecting the air flow passing through the supporter at right angles, and pellets formed by pelletizing synthetic zeolite or powder thereof are firmly fixed to the surface of one of these two regions, thereby forming the first filter portion, and pellets formed by pelletizing the inorganic adsorbent or powder thereof are firmly fixed to the surface of the remaining region, thereby forming the second filter portion.

When firmly fixing pellets formed by pelletizing synthetic zeolite or powder thereof to the surface of the supporter and/or when firmly fixing pellets formed by pelletizing an inorganic adsorbent or powder thereof to the surface of the supporter, there is used an adhesion assisting agent which consists of at least one selected from talc, kaolin mineral, bentonite, sodium silicate, silica, and alumina.

The inorganic adsorbent as used in the second filter portion consists of at least one selected from diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, and activated bentonite.

Synthetic zeolite has an effective pore diameter of 7 angstrom or more, and in the inorganic adsorbent of the second filter portion, a total volume of the pore distributing in the range of 15 to 300 angstroms is more than 0.2cc per unit weight (g) of inorganic adsorbent, or the specific surface of the pore of the inorganic adsorbent is more than 100 m<sup>2</sup>/g.

The above-mentioned supporter may be of honeycomb structure. In this case, the honeycomb structure is preferably formed of inorganic fiber as its indispensable

component.

The first filter portion may be made in the form of a cylindrical casing which is filled with the synthetic zeolite pellets while the second filter portion may be made in the form of a separate cylindrical casing which is filled with inorganic adsorbent pellets. Further, it is preferable that said synthetic zeolite is hydrophobic.

#### Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a schematic illustration for explaining the constitution of an air cleaning system according to the first embodiment of the invention;

Fig. 2 is a schematic exploded view of a filter related to the invention;

Fig. 3 is a partial enlarged cross sectional view of adsorption layers, which are formed by alternately stacking a corrugated sheet having a round wave form and a thin plain sheet;

Fig. 4 is a partial enlarged cross sectional view of showing adsorption layers, which are formed by alternately stacking a corrugated sheet having a triangle wave form and a thin plain sheet;

Fig. 5 is a schematic illustration for explaining the constitution of another clean room according to the first embodiment of the invention;

Fig. 6 is a schematic exploded view of a filter according to the second embodiment of the invention;

Fig. 7 is an enlarged cross sectional view of a filter on the surface of which an adsorption layer is formed;

Fig. 8 is an enlarged cross sectional view of a filter to the surface of which pellets are secured;

Fig. 9 is an enlarged cross sectional view of an adsorption layer according to the invention;

Fig. 10 is a schematic exploded cross sectional view of the other filter according to the second embodiment of the invention;

Fig. 11 is a graph showing a relation between the

weight ratio of silica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and moisture adsorption quantity per zeolite of 100g (25°C, relative humidity 50%):

Fig. 12 is a graph showing moisture adsorption isotherms by hydrophobic zeolite and activated charcoal at 25°C;

Fig. 13 is an exploded view of a filter according to the other embodiment of the invention:

Fig. 14 is an enlarged cross sectional view of a filter, on the surface of which first and second adsorption layers are formed;

Fig. 15 is an enlarged cross sectional view of a complex adsorption layer consisting of first and second adsorption layers;

Fig. 16 is a schematic illustration for explaining the constitution of an air cleaning system according to the second embodiment of the invention;

Fig. 17a is a perspective view of filter portions according to the third embodiment of the invention;

Fig. 17b is a perspective view of a filter finished by assembling the filter portions as shown in Fig. 17a;

Fig. 18 is a schematic exploded view of first and second filter portions;

Fig. 19 is an exploded view of the other filter according to the third embodiment of the invention;

Fig. 20 is a perspective view of a filter according to the other embodiment of the invention;

Fig. 21 is a partial enlarged cross sectional view of adsorption layers, which are formed by alternately stacking a corrugated sheet having a round wave form and a thin plain sheet;

Fig. 22 is a partial enlarged cross sectional view of adsorption layers, which are formed by alternately stacking a corrugated sheet having a triangle wave form and a thin plain sheet;

Fig. 23a is a cross sectional view taken on line A-A

of Fig. 23b, showing a filter which is formed by filling a casing with pellets;

Fig. 23b is a cross sectional view taken on line B-B of the Fig. 23a;

Fig. 24 is a graph showing contact angle change on a silicon wafer surface when exposing it to the air which is filtered by various chemical filters;

Fig. 25 is a graph showing a relation between the number of carbon atoms deposited on a glass substrate surface and the contact angle on the same;

Fig. 26 is a graph showing contact angle change with the passage of time when exposing a silicon wafer covered by a silicon dioxide film formed thereon to various ambiances for 3 days immediately after rinsing it,;

Fig. 27 is a graph showing moisture adsorption isotherm of synthetic zeolite and activated charcoal;

Fig. 28 is a graph showing the adsorption performance of various adsorbents against organic contaminants causing surface contamination;

Fig. 29 is a graph showing change of relative humidity which is caused by a clean room with a hydrophobic zeolite and a clean room with a prior art chemical filter;

Fig. 30 is an illustration for explaining inconvenience in the prior art humidity control;

Fig. 31 is a graph showing results of humidity control performed with the system shown in Fig. 30;

Fig. 32 is a graph showing contact angle change on a silicon wafer surface when exposing it to the air filtered by various chemical filters;

Fig. 33 is an enlarged view of first and second adsorption layers according to the invention A;

Fig. 34 is an enlarged view of prior art adsorption layer;

Fig. 35 is an enlarged view of an adsorption layer according to the invention B;

Fig. 36 is an enlarged view of first and second



adsorption layers according to the invention C;

Fig. 37 is an enlarged view of first and second adsorption layers according to the invention D;

Fig. 38 is an enlarged view of first and second adsorption layers according to the invention E;

Fig. 39 is a graph showing contact angle change with the passage of time when exposing a silicon wafer having an oxide film formed thereon to various ambiances for 3 days immediately after rinsing it;

Fig. 40 is a graph showing moisture adsorption isotherm of hydrophilic zeolite and activated charcoal;

Fig. 41 is a schematic perspective view of a storage compartment constructed or installed in a clean room, on the ceiling of which a filter according to the invention is installed;

Fig. 42 is a graph showing the effect of a filter according to the invention; and

Fig. 43 is a schematic perspective view of a storage compartment constructed or installed in a clean room, in which a filter according to the invention is provided at the intake opening for the clean room air.

#### Preferred Embodiments of the Invention

Preferred embodiments of the invention will now be described with reference to accompanying drawings.

Fig. 1 is a schematic illustration for explaining the constitution of a clean room 1 according to the first embodiment of the invention. Here, as noted in the above, the term 'clean room' may be replaced by a term 'clean bench' or others having a similar function, without altering the effect and scope of the invention. The clean room 1 includes a working space 2 in which precise and delicate products such as LSI's and LCD's can be processed, a ceiling portion (supply plenum) 3 and an under-floor portion (return plenum) 4 both of which define the uppermost and lowermost portions of the space 2 respectively, and a return path 5 located on the side of the working space 2.

On the ceiling portion 3 is arranged a clean fan unit 13 which is provided with a fan unit 10, a filter 11 of good vent, and a particle filter 12. A semiconductor manufacturing apparatus 14 is located in the working space 2 and acts as a kind of a heat source. The under-floor portion 4 is partitioned off with grated panels 15 having a number of holes or perforations. A condensation coil of the non-dew type 16 is equipped in the under-floor portion 4 in order to deal with the sensible heat load of the semiconductor manufacturing apparatus 14. The non-dew type condensation coil 16 is an air cooler which can cool the air without causing any dew condensation on the surface of a heat exchanger. A temperature sensor 17 is set up in the return path 5 to detect the temperature therein. A valve 18 which regulates the flow of chilled water is controlled such that the temperature detected by the sensor 17 and the relative humidity in the return path are kept at respective preset constant levels, without causing any dew on the surface of the condensation coil 16.

With operation of the fan unit 10 in the clean fan unit 13, the air in the clean room 1 begins to circulate at a predetermined air flow rate in the order of ceiling portion 3 - working space 2 - under-floor portion 4 - return path 5 - ceiling portion 3. During this air circulation, the air is cooled through the non-dew type condensation coil 16, and gaseous organic impurities and particulate impurities contained in the circulating air are removed by the filter 11 and particle filter 12 of the clean fan unit 13 respectively, thereby the clean air with a suitably controlled temperature being continuously supplied to the working space 2.

The filter 11 includes hydrophobic zeolite for removing gaseous organic substances contained in the circulating air. This filter 11 is constituted with materials which neither generate gaseous organic impurities nor are inflammable.

The particle filter 12 is disposed downstream from the filter 11 and removes particulate impurities. This filter 12 is also constituted with materials which do not generate any gaseous organic impurities.

The outdoor air is suitably supplied to the under-floor portion 4 through an outdoor air intake path 20. In this outdoor air intake path 20, there are provided a filter 21 which includes hydrophobic zeolite for removing gaseous organic impurities contained in the outdoor air, and a unit type air conditioner 22 which is disposed upstream from the filter 21, and performs removal of dusts in the outdoor air and controls the temperature and humidity of the outdoor air. A humidity sensor 27 is set up in the outdoor air intake path 20. A valve 29 for regulating a water supply pressure in the humidity control portion of the unit type air conditioner 22 is controlled such that the humidity detected by the sensor 27 is kept at a preset value. On one hand, in the working space 2, there is provided another humidity sensor 28 for detecting the humidity of the air in the working space 2.

The outdoor air supplied to the under-floor portion 4 of the clean room 1 through the outdoor air intake path 20 is introduced to the working space 2 via the return path 5 and the ceiling portion 3. The balance between the outdoor air volume introduced to the working space 2 and the air volume exhausted therefrom is suitably controlled, thereby keeping the pressure of the working space 2 at a constant value. The air of the working space 2 is exhausted from an exhaust opening 25 via a return grill 26.

Fig. 2 is a schematic exploded view of the filter 11. As shown, the filter 11 has a honeycomb structure 32 which is formed by stacking a plurality of corrugated sheet 30 and thin flat sheet 31 in an alternate fashion. Hydrophobic zeolite is firmly fixed to the entire surface of this honeycomb structure 32. In this case, hydrophobic zeolite preferably has an effective pore diameter of more than 7

angstroms. As shown in the figure, the filter 11 is assembled such that the honeycomb structure 32 with hydrophobic zeolite is contained inside a box like open frame which is defined by external frame members 35a, 35b, 35c, 35d, and of which two sides as indicated by arrows 33 are kept open so as to allow the air to flow therethrough. These frame members are made of aluminum. The outer shape and dimension of the filter 11 may be arbitrarily designed to meet the space available for accommodating it.

Now, a brief explanation will be made about an exemplary method for manufacturing the filter 11. Inorganic fibers (ceramic fibers, glass fibers, silica fibers, alumina fibers), organic material (mixture of pulp and fused Vinyon), and calcium silicate are mixed at a weight ratio of 1:1:1, and a paper-thin filtering sheet with a thickness of 0.3mm is made of this mixture by means of a wet type paper making machine. In the above mixture, calcium silicate may be replaced by clay mineral such as sepiolite including magnesium silicate as a main component, attapulgite, etc. This sheet is processed by a corrugating machine and transformed into a corrugated sheet. The corrugated sheet 30 and the thin flat sheet 31 is alternately stacked up and mutually fixed by a suitable adhesive, thereby forming the honeycomb structure 32 shown in Fig. 2. This honeycomb structure 32 then is treated by heat for one hour using electric furnace kept at 400°C. With this heat treatment, all the organic components is removed away and the honeycomb structure 32 (base filter media) is made porous. In the next, this porous honeycomb structure 32 is immersed for a several minutes into a suspension in which hydrophobic zeolite powder with a grain size of several micrometer and inorganic sol binder (silica sol, alumina sol, etc.) are dispersed. After that, the honeycomb structure 32 is further treated by heat at 300°C for one hour, thereby finishing the filter 11. Since the filter 11 is formed in the way as mentioned above, gaseous organic impurities which might have been

included or deposited on the filter constituents can be thoroughly driven out during the heat treatment as mentioned above. Therefore, there is no possibility that the filter itself may act as a gaseous organic impurity source.

In the next, another method for manufacturing the filter 11 will be explained in the following. Up to the formation of the honeycomb structure 32, all the manufacturing steps are identical to those which are described in the above. In the above example, the porous honeycomb structure is impregnated with hydrophobic zeolite powder with a grain size of several microns. In this example, granular hydrophobic zeolite is fixed to the surface of the honeycomb structure 32 by using a proper adhesive. Fig. 3 is an enlarged cross sectional view of the filtering media used for the filter 11 in the current example. The granular hydrophobic zeolite 36 is fixed to the surface of corrugated sheet 30 and thin flat sheet 31 by using incombustible adhesive so as to closely cover the entirety thereof. Then, the honeycomb structure 32 is treated by heat for 2 hours in an electric furnace kept at such a temperature as 100°C which is lower than the allowable maximum temperature of the adhesive, thereby completely driving out gaseous organic impurities contained in the adhesive and finishing the filter 11. The air to be cleaned passes through the space 37 having an approximately semicircular cross section as shown in Fig. 3. The filter 11 may be also formed by using a honeycomb structure 32 which is formed in combination of corrugated sheet 38 like a triangle wave form and thin flat sheet 36 as shown in Fig. 4, and fixing the granular hydrophobic zeolite to the entire surface of the honeycomb structure 32 by incombustible adhesive. In case of Fig. 4, the air to be cleaned passes through the space 39 having a triangular cross section.

The filter 11 as formed in the above includes nothing inflammable as its constituents. Accordingly, if the filter 11 is installed in the ceiling portion as shown in Fig. 1,

safety in view of disaster prevention can be remarkably enhanced comparing to the case of using the prior art chemical filter relying on the inflammable activated charcoal. In addition, in the clean room 1 shown in Fig. 1, if the filter 21 for filtering the introduced outdoor air has the same constitution as the filter 11 for filtering the circulated air, safety from the standpoint of disaster prevention can be still further enhanced comparing to the case of providing the prior art chemical filter relying on the inflammable activated charcoal at the outdoor air intake.

An ordinary medium efficiency air filter, a HEPA filter, and an ULPA filter which are well known as a particle filter, generally employ a base filter media containing a binder which includes some volatile organic components. Therefore, generation of gaseous organic impurities is inevitable if they are used as they are. Accordingly, as to the particle filter 12, it is most preferable to employ that which uses the base filter media including no binder. If the base filter media including a binder is only available, it is preferable to treat it by heat to drive out volatile organic substance before use of it as the base filter media for the particle filter. Also, as to the sealing member for fixing the base filter media to the filter frame, the same attention is to be paid in selection thereof. That is, it is important to select a sealant including no volatile organic substances or to make an air-tight pressure contact between base filter media and the filter frame by means of a physical or mechanical means without using any sealant.

Fig. 5 is a diagrammatic representation of another clean room 1' according to the first embodiment of the invention. In this clean room 1', the filter 11 with the hydrophobic zeolite fixed honeycomb structure is installed in the ceiling portion 3 of the clean room 1' so as not to entirely cover it but to cover it in part. In this example, the number of filters as installed is reduced to a half of

those which are used in the clean room 1 as shown in Fig. 1. Except the number of filters, there is no difference between both clean rooms 1 and 1' shown in Figs. 1 and 5. Therefore, like parts thereof are designated with the like reference numerals, and detailed description thereabout will not be repeated.

A source of contaminants contaminating the substrate surface of LSI, LCD, etc. can exist even in the clean room in which they are manufactured. Because the clean room can not help being constituted with materials including such contaminants and using things containing the same. In general, high-molecular organic compounds having a high boiling point are considered to act as a source of hazardous organic contaminants, for instance organic siloxane generated from some sealants, phosphoric ester from a flame retardant contained in some building materials, phthalate from a plasticizer contained in some building materials, HMDS from an agent facilitating close adhesion of the photoresist, BHT from an antioxidant contained in cassettes. These contaminants are less included in the introduced outdoor air. Accordingly, a role of the filter 11 is to remove such high-molecular organic compounds from the air circulating through the clean room, thereby reducing the concentration of such organic compounds. The concentration of the organic substance in the clean room shows its maximum value immediately after starting the operation of the clean room. However, it gradually goes down with the passage of time, due to removal of the organic substance from the circulating air, and finally it is stabilized at a value when removal and generating of the organic substance is balanced. The quantity of organic substances removed during one cycle of the air circulation in the clean room 1' of Fig. 5 is a half of that which is removed by the clean room 1 of Fig. 1. In other words, as a matter of course, the clean room 1' of Fig. 5 takes a considerably longer time before reaching its equilibrium state with respect to the organic substance

concentration than the clean room 1 of Fig. 1. Furthermore, the equilibrium concentration the clean room 1' can reach finally, becomes higher than that which the clean room 1 can do. Accordingly, comparing to the clean room 1 of Fig. 1, the clean room 1' of Fig. 5 includes such a disadvantageous feature that it needs a longer time for reducing the organic substance concentration and that the concentration it can realize is higher than that which the apparatus 1 can do. However, considering the initial installation cost of the filter 11 and also maintenance cost for inevitable periodical replacement of the same, it might be worthy of taking account of such arrangement as the clean room 1' from the standpoint of manufacturing cost reduction.

A filter 100 according to the second embodiment of the invention will now be described with reference to Fig. 6.

This filter 100 has a structure similar to that which is shown in Fig. 2, except that in this filter 100, zeolite powder is fixed to the entire surface of a honeycomb structure 112 with the help of an inorganic binder of which the effective pore diameter is larger than that of the zeolite powder. The filter 100 is formed by alternately stacking up a plurality of corrugated sheet 110 and thin flat sheet 111 inside the space defined by frame members 115a, 115b, 115c, and 115d, so as to direct them roughly in parallel with the air flow 113, all the surfaces of corrugated sheet and thin flat sheet being covered by the zeolite powder fixed thereto with the help of the inorganic binder. The outer shape and dimension may be arbitrarily designed so as to meet the space available for installation of the filter 100.

An example of the method of manufacturing the filter 100 will be now explained in the following. The honeycomb structure is formed in the same way as previously described in the above. Removal of organic components from the honeycomb structure leaves a number of pores with a size of microns on the surface of the honeycomb structure, thereby



the porous honeycomb structure being realized. These pores are filled with the adsorbent and binder in the later process. In the next, this porous honeycomb structure 112 is immersed for a several minutes in a suspension in which hydrophobic zeolite powder and an inorganic substance as a binder are dispersed, the inorganic substance being capable of adsorbing gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite, for instance clay mineral, diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, etc. After this treatment, the honeycomb structure 112 is further treated by heat at 300°C for about one hour. With this heat treatment, zeolite powder is firmly fixed to the entire surface of the honeycomb structure 112 using the inorganic substance (binder), and adsorption layers as shown in Fig. 7 are formed. In this way, the filter 100 is finished. The above suspension may include at least sodium silicate, silica sol, or alumina sol, as an adhesion assisting inorganic agent. These inorganic substances are used as the inorganic sol binder in the previous example. In the current example, however, they are used as the adhesion assisting agent for strengthening adhesion between zeolite powder and the above inorganic substance (binder), and also for reinforcing binding force with which zeolite powder and the above inorganic substance (binder) is fixed to the surface of the honeycomb structure 112 (including the inside surface of cells as elements of the honeycomb structure 112). The filter 100 formed in this way includes nothing inflammable, and gaseous organic impurity components included in the constituents of the filter 11 are completely driven out by the above-mentioned heat treatment. Therefore, the filter 100 can not be a gaseous organic impurity source by itself.

Another method for manufacturing the filter 100 will be described in the following. Up to the formation of the honeycomb structure 112, all the manufacturing steps are

identical to those which are described in the above. Thus, the repetitive explanation thereabout will be omitted. This method is characterized in that granular zeolite pellets which are pelletized from the zeolite powder are fixed to the surface of the honeycomb structure 112 by using a proper adhesive. When forming zeolite pellets using the zeolite powder, this powder is mixed with an inorganic substance which can adsorb gaseous organic impurities, has an effective pore diameter larger than that of zeolite, and has the function as a binder for binding zeolite powder mutually. When suitable amount of water and inorganic adhesion assisting agent are added to the above mixture, there can be obtained a viscous and plastic product like a clay which is convenient for pelletization. The inorganic substance used as the binder and the inorganic adhesion assisting agent may be the same as used in the above-mentioned manufacturing method.

Still another method for manufacturing the filter 100 will be described in the following. Up to the formation of the honeycomb structure 112, all the manufacturing steps are identical to those which are described in the above. Thus, the repetitive explanation thereabout will be omitted. This method is also characterized in that granular zeolite pellets which are pelletized from a mixture of zeolite powder and an inorganic substance used as a binder are fixed to the surface of the honeycomb structure 112 with the use of a proper adhesive. In this method, the inorganic substance used as a binder is not always required 'to be capable of adsorbing gaseous organic impurities and to have an effective pore diameter larger than that of zeolite'. The very difference exists in the structure of the pellet surface. Namely, the pellet is coated with the inorganic substance capable of adsorbing gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite.

Fig. 8 is an enlarged cross sectional view of a filter

100, in which the pellets 121 pelletized from zeolite powder according to the above-mentioned method are fixed, by means of a flame retardant adhesive, to the entire surfaces of the corrugated sheet 110 and the thin flat sheet 111 which form the honeycomb structure 112. This flame retardant adhesive is preferably a heat-resistive adhesive selected from a polyimide or polyamideimide group. The air to be cleaned passes through the space 117 having an approximately semicircular cross section. Then, the honeycomb structure 112 with pellets fixed to the surface thereof is treated by heat for 2 hours in an electric furnace kept at such a temperature as 100°C which is lower than the allowable maximum temperature of the adhesive, thereby thoroughly driving out gaseous organic impurity components contained in the adhesive. The filter 100 is finished in this way.

As mentioned in the above, since the filter 100 includes nothing inflammable as its constituents, if it is installed in the ceiling portion of the clean room, safety from the standpoint of disaster prevention can be remarkably enhanced comparing to the case of using the prior art chemical filter relying on the inflammable activated charcoal. The cross sectional shape of the individual air path formed in the honeycomb structure is not limited to the semicircular shape. It may be designed to have an arbitrary shape.

There is a possibility that various gaseous organic impurities may be generated in various working space in which the manufacture of products requiring high precision such as LSI's, LCD's, etc. are carried out, for instance a clean room, a clean bench, a clean chamber, various storage compartments for storing products requiring cleanliness, and other devices locally securing a clean space called as a mini-environment. However, it is generally considered that most of gaseous organic impurities acting as contaminants to the substrate of LSI, LCD, etc. might be high-molecular organic compounds having a high boiling

point, for instance organic siloxane generated from some sealants used in the clean room, phosphoric ester from a flame retardant contained in some building materials, phthalate from a plasticizer contained in some building materials, HMDS from an agent facilitating close adhesion of the photoresist, BHT from an antioxidant contained in cassettes. Zeolite, especially synthetic zeolite called as a molecular sieve has a uniform effective pore diameter, but it can not adsorb gaseous molecules larger than that effective pore diameter. For instance, zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms can adsorb DOP and DBP of which the molecular size is smaller than 8 angstroms while it can not adsorb BHT and siloxane of which the molecular size is larger than 8 angstroms. However, the filter 100 according to the second embodiment of the invention can adsorb BHT and siloxane which are not adsorbed by zeolite, utilizing the adsorption function of the inorganic substance mixed with zeolite as a binder.

Zeolite crystals do not form a lump-shape by themselves, they need the help of a binder when they are pelletized and fixed to the surface of the honeycomb structure 112 in the form of a layer. So far, a clay mineral such as talc, kaolin mineral, bentonite; etc. have been used as such a binder. The total volume per unit weight (g) of these conventional binders of which the pore diameters distribute in the range of 15 through 300 angstroms, is 0.07 cc/g, 0.06 cc/g, and 0.03 cc/g, respectively, and the specific surface per unit weight of the same is no more than 28 m<sup>2</sup>/g, 21m<sup>2</sup>/g, and 23 m<sup>2</sup>/g, respectively.

Because of having regarded the air or gas permeability of these binders important so far, these binders have been applied to the base filter media such that they keep a vent aperture of 500 angstroms or more between binder particles adjacent to each other or between the zeolite particle and the binder particle. In other words, vent apertures created by the application of the conventional binder are macro-

apertures, which might give an excellent gas permeability but give less physical adsorption. The particle surface of talc, kaolin mineral, and bentonite having been used as a binder so far, includes not so many pores facilitating the physical adsorption of the gaseous organic impurities. Application of the conventional binder like this is based on the way of thinking that the binder should fill the role of mechanically securing zeolite powder on the supporter (i.e. base filter media), and that the amount of zeolite powder supported by the supporter is to be preferably made as large as possible while the ratio of the binder to the zeolite powder is to be preferably made as small as possible. In other words, the conventional binder is just requested to support the zeolite powder on the supporter surface and also to provide excellent vent for introducing the object gas to be removed to the surface of the zeolite powder affixed on the supporter surface. Consequently, the binder has been less required to have adsorption ability.

In contrast with this, in case of the binder employed in the filter 100 according to the invention, although it may form similar vent apertures to that which the conventional binder forms between binder particles adjacent to each other or between the zeolite particle and the binder particle, the binder particles used in the invention include fine pores facilitating the physical adsorption on their own surfaces, for instance pores having a diameter of less than 20 angstroms, and meso-pores having a diameter between 20 and 500 angstroms. Therefore, the surface of the binder itself makes it possible to adsorb BHT and siloxane which can not be adsorbed by zeolite. Furthermore, since the excellent gas permeability is still secured, the objective gas can easily reach the powder surface of the zeolite. Consequently, the selective adsorption characteristic of the zeolite powder can be maintained as usual, i.e. not adsorbing molecules larger than its effective pore diameter but excellently adsorbing those which are smaller than its

effective pore diameter. It can be said that the power of physically adsorbing gaseous molecules is lined up in the order of pore , meso-pore, and macro-pore, and that the macro-pore almost does nothing as to the physical adsorption. Fig. 9 is an enlarged cross sectional view of an adsorption layer which is formed by fixing the zeolite powder on the surface of the supporter with the help of the inorganic binder in the form of a particle. The object gas to be removed enters from the surface of the adsorption layer (contact surface with the objective gas), further enters inside the adsorption layer creeping in the vent apertures created between zeolite particles and binder particles, and then flows out from the adsorption layer. In this way, the objective gas will repeatedly impinges on microscopic particles of zeolite and the binder as well, thereby being adsorbed in those pore s existing on the surfaces of respective particles.

Accordingly, the object of the invention can be achieved by providing the filter 100 having the adsorption layer 120 which is formed by fixing the zeolite powder to the surface of the honeycomb structure 112 with the help of an inorganic substance as a binder having pore s on its surface, the size of this pore being larger than the effective pore diameter of zeolite and mainly falling in the range defined as so-called meso- or micropore . In the similar way, the filter 100 may be formed by fixing zeolite pellets 121, which are pelletized from the zeolite powder with the help of the above inorganic substance as a binder, to the surface of the honeycomb structure 112. Furthermore, as will be seen from Fig. 10 showing two cross sectional views taken on lines A-A and B-B, respectively, the object of the invention can be achieved by a filter 100' which is formed as follows. At first, there is prepared a doubled cylindrical casing 122 surrounded by an outermost casing 124 and the doubled cylindrical casing further including an inside cylindrical casing of which the double walls are

provided with a number of vent openings 123. Pellets 121 are formed by pelletizing zeolite powder with the help of an inorganic substance as a binder. This inorganic substance has pores on its surface, the size of the pore being larger than the effective pore diameter of zeolite and mainly falling in the range defined as a so-called meso-pore or pore. The space between the double walls is filled up with the pellets 121, thereby forming a pellet filled cylindrical adsorption layer. The object air to be cleaned first flows in the inside of the doubled cylinder case 122 and then flows out through the space between the doubled cylinder casing 122 and the outermost casing 124 after passing through the pellet filled cylindrical adsorption layer, following the arrows 113 as shown.

Accordingly, the filter 100 is formed by fixing an adsorbent to the surface of the honeycomb structure 112, the adsorbent being in the form of the mixture of synthetic zeolite powder of which the particle size is several microns and the effective pore diameter is 8 angstroms, and a binder which is acid-treated montmorillonite (activated clay) having a size of several microns, or in the form of pellets which are made by pelletizing the above mixture. Furthermore, the filter 100' is formed by filling up its casing with the adsorbent in the form of pellets as mentioned above. Montmorillonite is a clay mineral having a chemical composition described as  $\text{Al}_4\text{Si}_8(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and its name comes from a place name 'Montmorillon' in France, which produces this chemical substance. When montmorillonite is treated by acid, the pore volume and specific surface of montmorillonite having the pore diameters of 15 to 300 angstroms becomes 0.37cc/g and about 300m<sup>2</sup>/g, respectively. The pore volume of the pore diameter 40 to 600 angstroms comes to occupy 22% of the total pore volume. Therefore, if the acid-treated montmorillonite (activated clay) is used as a binder for the synthetic zeolite having the effective pore diameter of 8 angstroms, the pore of this binder can

physically adsorb BHT and siloxane which have a molecular size larger than 8 angstroms and can not be adsorbed by zeolite.

In case of talc, kaolin mineral, and bentonite having been used as a binder so far, the macro-pore thereof has a large volume, but the micro- and meso-pore have a small inner surface and volume are so small that their physical adsorption power is small, naturally. On one hand, sepiolite which is a kind of fabric porous clay mineral includes the pore of 10 angstroms and the meso-pore of 200 angstroms, and their inner surface and volume are large, so that their physical adsorption power naturally becomes large. Acid-treated montmorillonite, synthetic stevensite, synthetic amesite, synthetic fraipontite, a complex of fine silica particles and micro-crystals of aluminosilicate such as syntetic fraipontite, etc. has a large physical adsorption power like sepiolite. These porous clay minerals have the pore volume and specific surface of more than 0.2 cc/g and 100 m<sup>2</sup>/g, respectively, in their pore diameter range of 15 to 300 angstroms. Fabric porous clay minerals such as sepiolite and palygorskite, acid-treated montmorillonite (activated clay), various porous synthetic clays, etc. are preferably employed as the second adsorption layer according to the invention, which will be described later.

DOP and DBP are the majority of organic contaminants which are detected on the substrate surface of LSI and LCD handled in the clean room. These are much contained in the material made of vinyl chloride and have a molecular diameter in the range of 6 to 8 angstroms. Accordingly, if there is selected and used zeolite which has a pore diameter larger than 7 angstroms, it can remove DOP and DBP which are the majority of substrate surface contaminants among the gaseous organic substances. On one hand, gaseous organic impurities having an molecular diameter larger than the effective pore diameter of the zeolite, can be removed by using an inorganic substance as a binder for zeolite, the



inorganic substance having an effective pore diameter larger than that of the zeolite.

Strong adsorption power which a zeolite crystal shows to the moisture and polarized substances, depends on the static electricity of cation corresponding to the number of aluminum atoms in the skeleton texture of zeolite. If a weight ratio between silica and alumina contained in the zeolite crystal ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) increases, the number of cations is decreased, thereby the crystal becoming more hydrophobic. Up to the stage where the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  is 2 through 5, the crystal shows a hydrophilic nature. If the weight ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  is around 20 or exceeds this value, the hydrophilic nature of the zeolite disappears and the hydrophobic nature dominantly comes out.

Fig. 11 is a graph showing the relation between the weight ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and the moisture adsorption quantity per zeolite of 100g (cc/100g). When a value of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  in the range of more than 20, the moisture adsorption quantity is decreased and no moisture adsorption occurs when the value of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  becomes more than 80. Fig. 12 shows a moisture adsorption isotherm of hydrophobic zeolite when  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  is 40 and it also shows, for comparison, the same of the activated charcoal made of coconut husk. At the relative humidity of 50%, the moisture adsorption quantity by the activated charcoal is 0.11cc/g while the same by zeolite is 0.03cc/g. When zeolite adsorbs moisture, the adsorption capacity of gaseous organic substances by zeolite is reduced corresponding to the moisture volume adsorbed thereby, comparing to the case of adsorbing no moisture. In other words, the effective time zeolite can maintain its adsorption ability, i. e. the life time of zeolite as an adsorbent is shortened corresponding to the moisture volume adsorbed thereby. Consequently, zeolite is preferably hydrophobic in order to remove gaseous organic impurities flying about in the clean room, of which the relative humidity is ordinarily kept at 30% to 60%.

On one hand, it may be possible to use hydrophilic zeolite. Silicon wafer handled in the clean room or the like is more or less oxidized naturally and carries a natural silicon dioxide film on its surface, so that the silicon wafer surface becomes hydrophilic. Also, it is known well that the glass substrate handled in the similar working space is hydrophilic due to the physical properties of glass itself. Such organic impurities that exist in the clean room air and contaminate the hydrophilic surface of the silicon wafer covered by the natural silicon dioxide film and the glass substrate, have a hydrophilic group which has a good affinity for the hydrophilic surface. In short, previously described organic surface contaminants are high molecular hydrophobic organic substances which have a high boiling point and a chemical structure like a double-bonded carbon and a benzene ring, thus having a hydrophobic group as a matter of course. However, these organic substances also have a hydrophilic group causing the surface contamination. As described above, since the electronic material like the silicon wafer is hydrophilic and organic substances to be adsorbed have also a hydrophilic group, it becomes possible to use hydrophilic zeolite.

The silica/alumina ratio of hydrophilic zeolite is 2 to 5 while the same of hydrophobic zeolite is 20 or more. The life time of hydrophobic zeolite as the adsorbent for organic substances is longer than hydrophilic zeolite. However, since hydrophobic zeolite is produced by treating hydrophilic zeolite with acid to remove aluminum component and then drying it by heat, the former becomes more expensive than the latter. Cost-down of hydrophilic zeolite can be achieved relatively with ease by mass production thereof, but the same of hydrophobic is not so easy.

The filter according to the invention as shown in Fig. 8 can be manufactured as follows. Up to the formation of the honeycomb structure, all the manufacturing steps are identical to those which are described previously. Thus, the

repetitive explanation thereabout will be omitted. At first, zeolite pellets are prepared by using zeolite powder and an inorganic substance as a binder. This inorganic substance is selected from inorganic substances which can adsorb gaseous organic impurities and have an effective pore diameter larger than that of zeolite. The effective pore diameter preferably falls in the range of meso-pore diameter or pore diameter as defined previously. City water is added to and mixed with zeolite powder and the binder i.e. the above selected inorganic substance, thereby forming a clayish mixture. This clayish mixture is processed with the help of a pelletizing machine to produce pellets having a diameter of 0.3 to 0.8mm. The pellets are then blown against the supporter with high speed air jet. In this case, the surface of the supporter is treated in advance by an inorganic flame retardant adhesive. It is not always needed that the supporter is in the form of the honeycomb structure. It may have such a three-dimensional mesh structure as a rock wool. This mesh structure may show a high resistance against the objective air to be cleaned flowing therethrough, but it may give the object air more opportunities to get in contact with adsorbents than the honeycomb structure.

Fig. 13 is an exploded view of another filter 131 according to the second embodiment of the invention. In this filter 131, since its honeycomb structure 112 is identical to that of the filter 100 shown in Fig. 6, like components in both figures are designated like reference numerals and the detailed description thereof will not be repeated here.

As shown in Fig. 14, in this filter 131, the first adsorption layer 125 is formed by fixing zeolite to the surface of the honeycomb structure 112 which is formed by alternately stacked up corrugated sheet 110 and thin flat sheet 111, using a binder made of an inorganic substance which is capable of adsorbing gaseous organic impurities and have an effective pore diameter larger than that of zeolite. Furthermore, the second adsorption layer 126 is formed by

fixing the same inorganic substance to the first adsorption layer 125 so as to overlying on the first adsorption layer. The external shape and dimension of the filter 131 may be arbitrarily designed taking account of the space in which it is installed. However, the inorganic substance used as the binder for forming the first adsorption layer 125 is different from that which is used for forming the second adsorption layer 126, and it is not always required to have the ability to adsorb gaseous organic impurities. Furthermore, the effective pore diameter of the inorganic substance used as the binder for forming the first adsorption layer 125 may be smaller than that of zeolite. For instance, there may be used clay minerals such as talc, kaolin mineral, and bentonite which have been used as a binder so far and include few pores facilitating the physical adsorption of the gaseous organic impurities. Also, there may be used an inorganic adhesion assisting agent such as sodium silicate, silica sol, and alumina sol. Fig. 15 is an enlarged cross sectional view of a complex adsorption layer consisting of first and second adsorption layers.

An example of the method of forming the filter 131 will be explained in the following. At first, the porous honeycomb structure is manufactured. Up to the steps before forming the adsorption layers, the same method as described in the above is applicable, so that the description thereabout is omitted. In the next, the honeycomb structure 112 is immersed for a several minutes in a suspension in which zeolite powder and the powder of the clay mineral such as talc, kaolin mineral, and bentonite which have been used as a binder so far, and then, the honeycomb structure 112 is further treated by heat at 300°C for about 1 hour, thereby forming the first adsorption layer. After this, the honeycomb structure 112 provided with the first adsorption layer is immersed for a several minutes in a suspension in which there is dispersed the fine powder of an inorganic substance which has an effective pore diameter larger than

zeolite and is capable of adsorbing gaseous organic impurities, the inorganic substance being for instance a porous clay mineral, diatom earth, silica, alumina, a mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, etc. Then, the honeycomb structure 112 is further treated by heat at 300°C for about 1 hour, thereby forming the second adsorption layer. As porous clay minerals described above, there are available hydrated magnesium silicate clay mineral such as sepiolite and palygorskite, activated clay, acid clay, activated bentonite, a complex of micro-crystal of aluminosilicate and microscopic particles of silica, etc. In the way as described above, there is achieved the honeycomb structure 112 having the first adsorption layer 125 coated with the second adsorption layer 126. The inorganic substance used for forming the first and second adsorption layers 125, 126 may include at least one inorganic adhesion assisting agent such as sodium silicate, silica sol, and alumina sol. The inorganic adhesion assisting agent plays a role in assisting firm adhesion of zeolite powder and the inorganic binder which are forming the first adsorption layer 125, to the pores of the honeycomb structure 112, and also assisting firm adhesion of the inorganic substance forming the second adsorption layer 126, to the first adsorption layer 125. The honeycomb structure 112 obtained in this way has nothing inflammable, and gaseous organic impurity components are completely driven out when the honeycomb structure 112 is treated by heat. Therefore, the honeycomb structure 112 can not be a source of gaseous organic impurities by itself. The filter frame 115 as shown in Fig. 13 is preferably made of a material such as aluminum, which neither generates gaseous organic substance, nor includes inflammable materials. Furthermore, the adhesive for fixing the honeycomb structure 112 to its external frame, or the sealant for sealing the gap between the external frame and the honeycomb structure is to be preferably selected from materials which

neither generates gaseous organic substance, nor includes inflammable components. Also, it may be possible that the entire filter 131 assembled by fitting the honeycomb structure 112 to its frame 115, is treated by heat, thereby driving out gaseous organic impurities which might still exist in the fire retardant adhesive or sealant used in assembly process of the filter 131. In this way, the filter 131 can be finished with materials which neither generate gaseous organic substances, nor include inflammable matter.

It should be noted that, in this invention, the structure of the supporter to which the adsorbent such as zeolite is fixed, is not limited to the honeycomb structure 112 as previously described in connection with Figs. 6 and 13. In the example shown in Fig. 13, the air to be cleaned is made to flow in the direction (arrow 113) in parallel with contact lines made between the thin flat sheet and the corrugated sheet. However, it may be possible for these contact lines to be formed such that they have a certain angle with respect to the air flow direction. Furthermore, it is not always needed for such contact lines to be parallel. It may be possible for adjacent corrugated sheet to be stacked up via a thin flat sheet such that the contact lines made between the thin flat sheet and one corrugated sheet (e.g. upper or lower to the flat sheet) are made to intersect those which are made between the same thin flat sheet and the other corrugated sheet (e.g. lower or upper one to the same). Actually, however, in the corrugated sheet arrangement like this, the wave form of the adjacent corrugated sheet can not be in phase, so that it becomes possible to eliminate such a thin flat sheet that has been prepared for preventing corrugated sheet from being closely stacked up in phase. It will be understood that the supporter can be formed in a variety of shapes. Of course, despite the variation of supporter structure, the adsorbent such as zeolite can be fixed to any supporter in the same method as previously described according to the invention.

Next, there will be described a method for manufacturing another filter according to the invention, in which there will be used a supporter having the three-dimensional mesh structure such as rock wool or ceramic made supporter which is manufactured by the method as previously described. In this example, pelletized zeolite is fixed to the supporter surface by means of a proper adhesive. Zeolite pellets are made of a mixture of zeolite powder and an inorganic substance as a binder. Then, these zeolite pellets are coated with an inorganic substance which is capable of adsorbing gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite. Coated zeolite pellets are formed by immersing zeolite pellets in the suspension in which the inorganic substance for coating use is dispersed, and then dried under the proper condition. In this case, in order to increase the mechanical strength of the coated layer, it may be possible to add an inorganic colloidal solution as an inorganic adhesion assisting agent to the above suspension, thereby having the coated inorganic substance contain the inorganic adhesion assisting agent. The sort of the inorganic substance and the inorganic adhesion assisting agent which are coated is the same as mentioned in the above.

The above filter according to the invention can be realized by blowing the pellets against the three-dimensional mesh structure with high speed air jet. In this case, this three-dimensional mesh structure is impregnated in advance with a proper inorganic adhesive.

Fig. 16 is a schematic illustration for explaining the constitution of another clean room 201 according to the second embodiment of the invention. The clean room 201 has a constitution basically similar to that which has been previously described in connection with Fig. 1. Namely, it includes a working space 202 for manufacturing LSI's, LCD's, etc., a ceiling portion 203 and a floor portion 204 which define the upper and lower parts of the working space 202,

and a return path 205 arranged on the side of the working space. On the ceiling portion 203, there is arranged a clean fan unit 213 which includes a fan unit 210, a filter 100 or 131 as previously described, and a particle filter 212 for removing particle impurities. A semiconductor manufacturing apparatus 214 is located in the working space 202 and acts as a kind of a heat source. The under-floor portion 204 is partitioned off with grated panels 215 having a number of holes or perforations. A condensation coil of the non-dew type 216 is arranged in the under-floor portion 204 in order to deal with the sensible heat load of the semiconductor manufacturing apparatus 214. A temperature sensor 217 is set up in the return path 205 to detect the temperature therein. A valve 218 for regulating the chilled water flow is controlled such that the temperature detected by the sensor 217 and the relative humidity in the return path are kept at respective preset constant levels, without causing any dew to appear on the surface of the condensation coil 216. With operation of the fan unit 210, the air in the clean room 201 begins to circulate at a regulated air flow rate in the order of ceiling portion 203 - working space 202 - under-floor portion 204 - return path 205 - ceiling portion 203. During this air circulation, the air is cooled through the non-dew type condensation coil 216, and gaseous organic impurities and particulate impurities contained in the clean room air are removed through the filter 100 or 131 and particle filter 212 of the clean fan unit 213, respectively. The outdoor air is suitably supplied to the under-floor portion 204 of the clean room 201 through an outdoor air intake path 220. In this outdoor air intake path 220, there are provided a filter 221 which includes hydrophilic zeolite for removing gaseous organic impurities contained in the outdoor air, a unit type air conditioner 222 which performs removal of dusts in the outdoor air and controls the temperature and humidity of the introduced outdoor air, and a humidity sensor 227 which is set up in the outdoor air



intake path 220. A valve 229 for regulating the pressure of supply water in the humidity control portion of the unit type air conditioner 222 is controlled such that the humidity detected by the sensor 227 is kept at a preset level. In the working space 202, there is provided another humidity sensor 228, by which the humidity of the working space 202 is detected. The outdoor air introduced to the under-floor portion 204 of the clean room 201 through the outdoor air intake path 220 is introduced to the working space 202 through the return path 205 and the ceiling portion 203. The air amount comparable to that which is introduced to the working space 202 is exhausted from an exhaust opening 225 via a return gill 226. Although not shown, when installing filters 100 or 131 in the ceiling portion 203 of the clean room 201, it may be possible, as described referring to Fig. 5, to dispose them so as not to cover the entire ceiling portion 203 but to cover it in part.

A filter 311 according to the third embodiment of the invention will now be described in detail in the following.

Fig. 17a is a perspective view of filter portions according to the third embodiment of the invention and Fig. 17b is a perspective view of a filter finished by assembling the filter portions as shown in Fig. 17a. As shown in Fig. 17a, this filter 311 consists of the first and second filter portions 311a and 311b, the former including synthetic zeolite for removing gaseous organic impurities contained in the object air to be cleaned and the latter including an inorganic adsorbent which has an effective pore diameter larger than that of synthetic zeolite and is capable of removing gaseous organic impurities which can not be removed by synthetic zeolite. As shown in Fig. 17b, these filter portions 311a and 311b are coupled to each other by screwing the flanges 334 of their filter frames. In this case, it is preferable to insert a fluororesin gasket 339 generating less gaseous impurities between filter portions. The coupled filter 311 are screwed on respective ducts (not

shown) located on the up- and downstream sides of the filter by means of its flanges 320. Except the fluororesin gasket 339, all the components of these filter portions are made of only materials which are neither inflammable nor generate gaseous organic impurities.

Fig. 18 is a schematic exploded view of first and second filter portions 311a and 311b. These are formed in the almost same way as the filter 11 as shown in Fig. 2. That is, as shown in Fig. 18, the filter 311 is formed having a honeycomb structure 332 similar to the previously described, namely, a plurality of corrugated sheet 330 and thin flat sheet 331 being alternately stacked up inside a space which is defined by aluminum frame members 335a, 335b, 335c, and 335d, and front and rear frame members 320, 340, so as to have an opening against the flow direction 333 of the air to be cleaned. In this case, as described in the above, synthetic zeolite is fixed to the entire surface of the honeycomb structure 332 for the first filter portion 311a while an inorganic adsorbent having an effective pore diameter larger than that of synthetic zeolite, is fixed to the honeycomb structure for the second filter portion 311b. As will be described later, the effective pore diameter of synthetic zeolite is preferably more than 7 angstroms. As will be also described later, the inorganic adsorbent is preferably selected from diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, activated bentonite, etc. Just for reference, the physical properties of pores of the inorganic adsorbent will be indicated in Table 2.

Table 2

| Test Piece<br>(Powder)                             | Specific<br>Surface (m <sup>2</sup> /g)<br>by BET Method | Pore Volume (cc/g)<br>by N <sub>2</sub> Adsorption<br>15 to 300 angstroms |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| diatom earth                                       | 200                                                      | 0.25                                                                      |
| silica gel                                         | 400                                                      | 0.61                                                                      |
| alumina gel                                        | 250                                                      | 0.60                                                                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3SiO <sub>2</sub> | 225                                                      | 0.60                                                                      |
| acti'd Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 300                                                      | 0.30                                                                      |
| porous glass                                       | 400                                                      | 0.15                                                                      |
| Sepiolite                                          | 295                                                      | 0.33                                                                      |
| acti'd clay                                        | 300                                                      | 0.37                                                                      |
| acti'd bentonite                                   | 87                                                       | 0.23                                                                      |

At this point, there will be briefly explained an example of a method for manufacturing the filter portions 311a and 311b. All the steps taken until completion of the honeycomb structure 332 are identical to those which are described in the above. The honeycomb structure 332 for the first filter portion 311a is immersed in a suspension in which there are dispersed synthetic zeolite powder with a grain size of several microns, and an inorganic sol binder such as silica sol, alumina sol, sodium silicate, etc. On the other hand, the honeycomb structure 332 for the second filter portion 311b is immersed in a suspension in which there are dispersed an inorganic sol binder such as silica sol, alumina sol, sodium silicate, etc., and inorganic adsorbent powder which has a grain size of several micron and an effective pore diameter larger than that of the synthetic zeolite, and may be selected from diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, activated bentonite, etc. After both of porous honeycomb structures

332 are impregnated with the above-mentioned materials for several minutes, they are treated by heat at 300°C for one hour, thereby finishing the first and second filter portions 311a and 311b. Silica sol or alumina sol as used in the above treatment are a mono-dispersed suspension which contains primary particles with a size in the order of one to several tens nanometers. However, when the primary particles are attached onto the surface of the honeycomb structure and treated by heat, Silica sol or alumina sol is transformed into silica gel or alumina gel as their three-dimensional aggregation. Therefore, the filter portion 311b may be obtained by immersing the porous honeycomb structure 332 in a suspension in which only the inorganic sol binder such as silica sol or alumina sol is dispersed, and then treating it by heat.

As described in the above, the filter 311 composed of the first and second filter portions 311a and 311b includes nothing inflammable as its constituents, and also the gaseous organic impurities, which are contained in the filter constituents and possibly contaminate the substrate surface, can be removed during the heat treatment of the first and second filters, so that there can be no chance for the filter 311 to be the gaseous organic impurity source by itself.

Fig. 19 is a schematic exploded view of the filter 311 in order to illustrate another way of combining the first filter portion 311a with the second one 311b. As will be seen from Fig. 19, the frame of the filter 311 is first assembled by using aluminum external frame member 335a, 335b, 335c, 335d, which are made longer comparing to those which are shown in Fig. 18, and front and rear frame members 320. Next, the honeycomb structures 332a and 332b, which have received the same treatment as those for the first and second filter portions 311a and 311b, are inserted and arranged in the inner space defined by the above frame members. In this case, both honeycomb structures 332a and 332b may be arranged so

as to be adjacent to each other or to be separated from each other at a certain distance within the above inner space defined by the above frame members. Fig. 19 shows that honeycomb structures 332a and 332b are accommodated in the inner space according to the way of the latter arrangement, thereby completing the first and second filter portions 311a and 311b.

Fig. 20 is a perspective view showing another arrangement of the filter 311 according to the invention. As shown in the figure, the honeycomb structure 380 is divided into two regions by an imaginary boundary surface which is set in an equidistant position from both ends of the honeycomb structure 380 in such a manner that it meets the air flow direction 383 at right angles. Pellets pelletized from synthetic zeolite or the powder thereof are fixed to the surface of one half region of the honeycomb structure 380, thereby forming the first filter portion, while adsorbent pellets pelletized from an inorganic adsorbent or the powder thereof are fixed to the surface of the other half region of the honeycomb structure 380, thereby forming the second filter portion, the inorganic adsorbent having an effective pore diameter larger than that of zeolite. In the example as shown, the about half upstream region 381 of the honeycomb structure 380 with respect to the air flow direction 383 is immersed in a suspension in which synthetic zeolite is dispersed, and is then dried, thereby forming an inorganic material layer made of synthetic zeolite on the surface of the upper stream region 381. On the other hand, the remaining half downstream region 382 of the same is immersed in another suspension in which an inorganic adsorbent is dispersed, and is then dried, thereby forming another inorganic material layer made of the inorganic adsorbent on the surface of the above remaining half downstream region 382, the inorganic adsorbent being selected from diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina,

porous glass, hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, activated bentonite, etc. The above two inorganic layers may be formed either overlapping with or being separated from each other in the vicinity of the boundary between upstream and downstream regions 381 and 382. The filter 311 according to the invention can be completed by inserting and fixing the honeycomb structure 380 to such a aluminum frame as shown in Fig. 19. The upstream side 381 of the honeycomb structure 380 as framed corresponds to the first filter portion 311a while the downstream side 382 of the same corresponds to the second filter portion 311b. When installing the filter 311 in the clean room, it may be arbitrarily determined which filter portion, the first filter portion 311a including synthetic zeolite or the second one 311b including the inorganic adsorbent, would take an upstream position with respect to the air flow coming in the filter 311.

Although the above filter 311 composed of the first and second filter portions 311a and 311b may display an excellent ability in removal of organic impurities, the inventors still know, as will be described later, that an equally excellent but more compact filter may be realized by first forming an inorganic material layer made of synthetic zeolite on the surface of the supporter as the first adsorption layer, and additionally forming another inorganic material layer made of an inorganic adsorbent over the first adsorption layer as the second adsorption layer.

The method of forming the filter portions 311a and 311b is not limited to that which has been described in the above. Pellets pelletized from synthetic zeolite or the above-mentioned inorganic adsorbent may be fixed to the sheet-type base filter media (supporter) in the same way as mentioned in the above.

Fig. 23a is a cross sectional view taken on line A-A of Fig. 23b, showing a filter 370 according to the another embodiment of the invention, which is formed by filling a

casing with pellets, and Fig. 23b is a cross sectional view taken on line B-B of the Fig. 23a. The filter 370 is composed of the first and second filter portions 370a and 370b. The first filter portion 370a includes a hollow cylindrical casing 372a filled with pellets 371a made of synthetic zeolite, the casing 372a having outer and inner walls which are provided with a lot of vent apertures 373. Similarly, the second filter portion 370b includes a hollow cylindrical casing 372b filled with pellets 371b made of the above-mentioned inorganic adsorbent, the casing 372b having outer and inner walls which are provided with a lot of vent apertures 373. As each bottom of both casings 372a and 372b is closed, the air to be cleaned first passes inside-out through the pellet filled layer (371a) of the casing 372a. Then, the air flows through the space between the outer wall of the casing 372a and an outermost cylinder 374, and enters in and passes outside-in through the pellet filled layer (371b) of the casing 372b, and finally flows out from the casing 372b. The air flow direction inside the filter 370 is indicated by several arrows 375 in Fig. 23b. In Fig. 23b, the first filter portion 370a is positioned upstream from the second filter portion 370b, but this positional relation may be reversed.

It is also possible to manufacture a filter utilizing the pelletized adsorbent according to the following method. For instance, Figs. 21 and 22 respectively show a partial enlarged cross sectional view of adsorption layers formed according to this method. These adsorption layers can be formed by jetting the pellets against a supporter to the surface of which an inorganic incombustible adhesive is applied in advance. In this case, the pellet supporter may be not always required to be of honeycomb structure as mentioned above. It may have a three-dimensional mesh structure like a rock wool. The mesh structure may generally show a high resistance against the object air to be cleaned when it flows therethrough. However, this means that the

mesh structure may give the object air more chance of getting in contact with adsorbents than the honeycomb structure. Pellets fixed to the supporter may be produced by the following steps, namely mixing the synthetic zeolite powder or the inorganic adsorbent powder with an inorganic sol binder, adding city water to this mixture thereby forming a clayish mixture, and producing pellets having a diameter of about 0.3 to 0.8mm from the clayish mixture by means of a pelletizing machine.

As described in the above, since the filters 311 and 370 includes nothing inflammable as its constituents, if these filters are installed in the ceiling portion of the clean room or the like, safety from the standpoint of disaster prevention can be remarkably enhanced comparing to the case of using the prior art chemical filter relying on the inflammable activated charcoal.

In general, it is believed that most of the gaseous organic impurities, which are generated in the clean room used as the working space for manufacture of semiconductor devices or the like and act as substrate surface contaminants of LSI's, LCD's, etc., might be high-molecular organic compounds having a high boiling point, for instance organic siloxane generated from some sealants, phosphoric ester from a flame retardant contained in some building materials, phthalate from a plasticizer contained in some building materials, HMDS from an agent facilitating close adhesion of the photoresist, BHT from the antioxidant contained in cassettes. Accordingly, a source of these organic contaminants exists in various articles and materials which constitute the clean room itself and are used for manufacturing products therein. However, it is not so often that such contaminants are contained in the outdoor air introduced in the clean room. Accordingly, the main role of the filters 311 and 370 is to remove the high-molecular organic compounds having a high boiling point, which are generated inside the clean room, carried by the air



circulating therethrough, and cause the surface contamination.

In the next, there will be described various functions and effects of the clean room and filters embodied according to the invention.

For comparison study on ability of different filters, the clean room air was filtered by using various kinds of filters, and cleanliness thereof was evaluated by measuring the change with the passage of time regarding the contact angle between a silicon dioxide film formed on a silicon wafer and a water droplet dropped thereon. The clean room air to be evaluated was prepared according to four kinds of ways, namely filtering the clean room air with respective two kinds of commercial chemical filters, one including granular activated charcoal and the other including fibrous activated charcoal, filtering the same with a chemical filter including ion exchange fiber, and having the clean room air dried by cooling it with liquid nitrogen, thereby condensing and removing impurities contained therein. Fig. 24 is a graph showing the results of the above evaluation on cleanliness of the clean room air. As the silicon dioxide film and a glass plate become free from organic contaminants immediately after rinsing of them, their surfaces have an affinity for water, in other words they become hydrophilic, thus indicating a small contact angle. Contrary to this, if their surfaces are once contaminated with organic substances, they come to shed water well, in other words they become hydrophobic, thus indicating a large contact angle. When leaving a glass plate in the clean room air and measuring a contact angle between its surface and a very much purified water droplet dropped thereon with the passage of time, it is known that there exists a certain mutual relation between the contact angle measured by water droplet method and the degree of surface contamination measured by the XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) method. An example of this is shown in Fig. 25. With regard to the silicon dioxide

film formed on a silicon wafer, almost similar relation exists between the contact angle and the surface contamination by organic impurities. Like this, there exists a very strong mutual relation between the water contact angle on the substrate surface and the surface contamination by organic substances.

The following can be read from the measurement results shown in Fig. 24. The ion exchange fiber is mainly used for adsorbing and removing water-soluble inorganic impurities, so that it can not adsorb any organic substances. Conversely, it can even generate gaseous organic substances. Therefore, when leaving a test piece (silicon wafer covered with silicon dioxide film) all day long in the clean room air filtered by the ion exchange fiber filter, the contact angle shows increase of about  $10^{\circ}$ . On one hand, in case of leaving the test piece in the above-mentioned dried clean room air all day long, since gaseous organic impurities are hardly contained therein, no increase in the contact angle is observed. In case of leaving the test piece in the clean room air filtered by the above-mentioned two kinds of activated charcoal filters, no favorable result is obtained despite that their protection ability against the surface contamination by organic substances is much expected, and the contact angle shows increase of about  $10^{\circ}$ , eventually. The reason why these activated charcoal filters fail to give full play to their ability might exist in their constituent materials such as binder, adhesive, sealant, and so forth, which possibly generate a considerable quantity of gaseous organic impurities. Thus, their adsorption power might have been consumed in large part for adsorbing impurities which are generated by themselves. In order to avoid the secondary impurity source like this, it might be considered to use a filtration tower, especially a metallic filtration tower. However, the filtration tower might be not always advantageous when considering its high pressure loss or vent resistance as previously described.

Next, the clean room according to the invention as shown in Fig. 1 was prepared and a test piece is left in the clean room and exposed to the air circulating therethrough. Before being left, the test piece was sufficiently rinsed so as to make its surface free from organic contaminants. Each of filters installed in the clean room includes a honeycomb structure, to the surface of which hydrophobic zeolite powder is firmly fixed. The contact angle was measured immediately after rinsing the test piece, and also measured after exposing it to the clean room air for 3 days, thereby determining increase in the contact angle caused by this 3-day exposure. This 3-day exposure cycle i.e. rinsing - contact angle measurement - 3-day exposure - contact angle measurement, was repeated every 15 days, thereby measuring the adsorption ability change of the filter with the passage of time. In this measurement, the flow rate of the air circulating in the clean room was set as  $5000\text{m}^3/\text{min}$  while the quantity of hydrophobic zeolite fixed to the honeycomb structures was set as  $5000\text{kg}$  in total. This means that hydrophobic zeolite of  $1\text{kg}$  was used at a flow rate of  $1\text{m}^3/\text{min}$ . The outdoor air was introduced in the clean room at a rate of  $200\text{m}^3/\text{min}$ , which corresponds to 4% of the total circulating air volume. The entire volume of the clean room was  $3120\text{m}^3$  and the air circulation rate was set as 100 times per hour.

For comparison study, the above-mentioned 3-day exposure cycle was repetitively carried out every 15 days with respect to a test piece similar to the above-mentioned, after replacing the filters containing hydrophobic zeolite by conventional chemical filters of the felt type which is composed of fibrous activated charcoal and a polyester binder having a low boiling point. In this case, the fibrous activated charcoal of  $1\text{kg}$  was used at a flow rate of  $1\text{m}^3/\text{min}$ . For further comparison study, the above-mentioned 3-day exposure cycle was repetitively performed every 15 days with respect to a test piece similar to the above-mentioned under

the circumstances where neither filter according to the invention, nor conventional chemical filter was installed in the clean room, namely, no special countermeasure was taken against gaseous organic impurities contained in the clean room air.

According to the experiments by the inventors, it has been statistically determined that a contact angle of  $3^{\circ}$  in average is made between the surface of the test piece and a pure water droplet dropped thereon when measuring it immediately after rinsing the test piece. Then, in order to evaluate the cleanliness of the air circulating in the clean room, it is assumed that to keep a contact angle of less than  $6^{\circ}$  after the 3-day exposure test is a requirement necessary for preventing quality of product from deterioration thereof caused by gaseous organic impurities.

Fig. 26 is a graph showing results of contact angle measurement, more specifically the contact angle change with the passage of time which was measured after performing the 3-day exposure test every 15 days in the air filtered by different filters, namely (1) in the air circulating through the clean room provided with air filters according to the invention, (2) in the air circulating through the clean room provided with conventional chemical filters, and (3) in the air circulating through the clean room including no special means against gaseous organic impurities.

As will be understood from the figure, the test piece exposed to the above air (3) increased its contact angle from  $3^{\circ}$  (immediately after rinsing) to  $26^{\circ} - 30^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. In case of exposing the test piece to the air (1) cleaned by the filter including the hydrophobic zeolite adsorption layer, its contact angle was kept lower than  $4^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. With the passage of time, however the adsorption ability of the hydrophobic zeolite layer gradually went down, so that there was increased the concentration of gaseous organic impurities in the air passing through the adsorption layer.

In other words, the contact angle of the test piece exposed to the air for a preset period of time was increased with increase of time the air passes through the hydrophobic zeolite adsorption layer. However, it will be understood from Fig. 26 that it takes about 6 months until the contact angle of the test piece exposed to the air (1) increases up to  $6^\circ$ , even if the 3-day exposure test is periodically performed every 15 days. On one hand, in case of exposing the test piece to the air (2) filtered by the conventional chemical filter, its contact angle was increased up to  $12^\circ$  even after the first 3-day exposure test. This might be possibly caused by gas originated from polyester having a low boiling point, which is used as a binder for supporting activated fibrous charcoal. Accordingly, this gas flows out downstream from the chemical filter without being filtered and directly contaminates the test piece surface. According to the filter of the invention, as briefly described in the above in connection with the method of manufacturing it, as the filter contains no organic material as its constituent, there is no chance for any gaseous organic impurity to be generated therefrom. In case of the conventional chemical filter, the adsorption ability of the activated charcoal also went down with increase of time the air flows therethrough. The contact angle of the test piece exposed to the air filtered with the conventional chemical filter was increased up to  $20^\circ$  when 6 months has passed.

Various studies have been made on hydrophobic zeolite. As known well, main components of zeolite are silica ( $\text{SiO}_2$ ) and alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), and the relation between the weight ratio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and the moisture adsorption quantity of zeolite has been already discussed referring to Fig. 11. Fig. 27 shows a moisture adsorption isotherm of hydrophobic zeolite when an air temperature is  $25^\circ\text{C}$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  is 40. For the purpose of comparison, Fig. 27 also shows a moisture adsorption isotherm of activated charcoal. At the relative humidity of 50%, the moisture adsorption quantity (cc) per

activated charcoal (g) was 0.11 cc/g while the same per hydrophobic zeolite (g) was 0.03 cc/g.

In order to evaluate the performance of various adsorbents with respect to a very small quantity of organic impurities contained in the clean room air (23°C, 40%RH), a comparison study was performed using six adsorbents, which are hydrophilic and hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of 6 angstroms, hydrophilic and hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms, activated charcoal made of a natural raw material such as coconut husk, and activated charcoal made of a synthetic material such as petroleum pitch. Each adsorbent of 0.04g was charged in a column having a sectional area of 0.15cm<sup>2</sup>, to which the clean room air was supplied at a flow rate of 3 lit./min. Table 3 indicates various conditions employed in the experiment. The quantity of the adsorbent as charged in the column, the section of the column, the air flow rate, and flow speed are commonly set regardless of a sort of adsorbent. However, the charged density, charged volume, charged depth of respective adsorbents in the column and the time of getting in contact with respective adsorbents were varied depending on the grain size and density of respective adsorbents. On one hand, there was provided a container for contact angle measurement, which had a capacity of one liter and was made of a material which generates no gaseous organic impurities by itself. The container inlet was connected with the above-mentioned column, and the air passing through the adsorbent in the column was supplied to the container at a flow rate of 3 lit./min. and flows out from the exit thereof. The test piece (silicon wafer covered by a silicon dioxide film) was placed in the container and kept for 20 hours therein, and then the contact angle was measured. The adsorption power change with passage of time was measured with respect to each of the six adsorbents by continuously repeating a 20-hour exposure cycle i.e. 'rinsing the test piece - 20-hour exposure - contact angle measurement.'

Table 3

| Sort of Adsorbent                       | Appearance<br>& Size | Charged<br>Density<br>(g/cc) | Quantity<br>Charged |
|-----------------------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| Hydrophilic Zeolite<br>(6 angstroms)    | 0.30 -<br>0.85mm     | 0.58                         | 0.04g               |
| Hydrophobic Zeolite<br>(6 angstroms)    |                      |                              |                     |
| Hydrophilic Zeolite<br>(8 angstroms)    | 0.30 -<br>0.85mm     | 0.42                         |                     |
| Hydrophobic Zeolite<br>(8 angstroms)    |                      |                              |                     |
| Activated Charcoal<br>(coconut husk)    | 0.30 -<br>0.85mm     | 0.36                         |                     |
| Activated Charcoal<br>(petroleum pitch) | 0.6 - 0.9mm          | 0.52                         |                     |

| Sort of Adsorbent                    | Column Area         | Volume Charged (cc) | Thickness of Layer (mm) | Flow Rate |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------|
| Hydrophilic Zeolite (6 angstroms)    | 0.15cm <sup>2</sup> | 0.069               | 4.6                     | 3.01/min  |
| Hydrophobic Zeolite (6 angstroms)    |                     |                     |                         |           |
| Hydrophilic Zeolite (8 angstroms)    |                     | 0.096               | 6.5                     |           |
| Hydrophobic Zeolite (8 angstroms)    |                     |                     |                         |           |
| Activated Charcoal (coconut husk)    |                     | 0.11                | 7.4                     |           |
| Activated Charcoal (petroleum pitch) |                     | 0.078               | 5.2                     |           |

| Sort of Adsorbent                       | Flow Speed | Contact Time<br>(sec) |
|-----------------------------------------|------------|-----------------------|
| Hydrophilic Zeolite<br>(6 angstroms)    | 3.4m/s     | 0.0014                |
| Hydrophobic Zeolite<br>(6 angstroms)    |            |                       |
| Hydrophilic Zeolite<br>(8 angstroms)    |            | 0.0019                |
| Hydrophobic Zeolite<br>(8 angstroms)    |            |                       |
| Activated Charcoal<br>(coconut husk)    |            | 0.0022                |
| Activated Charcoal<br>(petroleum pitch) |            | 0.0016                |

Fig. 28 shows a graph showing the contact angle change with passage of time with respect to above-mentioned 6 adsorbents. All the test pieces showed a contact angle of about  $3^\circ$  immediately after rinsing it. In this figure, a curve 440 shows the contact angle change of the test piece which was exposed to the clean room air, immediately after rinsing it, before passing through any adsorbent. A curve 441 shows the contact angle change of the test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent which is hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms. A curve 442 shows the contact angle change of the test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent which is hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms. A curve 445 shows the contact angle change of the test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent which is hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms. A curve 446 shows the contact angle change of the



test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent which is hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms. A curve 443 shows the contact angle change of the test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent of which the main component is activated charcoal made of a natural raw material. A curve 444 shows the contact angle change of the test piece which was exposed, immediately after rinsing it, to the clean room air passing through an adsorbent of which the main component is activated charcoal made of a synthetic material.

The following will be learned from Fig. 28.

1. Regarding excellence of adsorption power, 6 adsorbents can be lined up in the order of the curve 446 (hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms) > the curve 442 (hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms) > the curve 443 (activated charcoal made of a natural raw material) > the curve 445 (hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms) > the curve 441 (hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms) > the curve 444 (activated charcoal made of a synthetic material). The activated charcoal made of a synthetic material has a especially poor adsorption power.

2. Hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstrom (curve 441) begins to lower its adsorption power when the time of flowing the clean room air therethrough exceeds about 30 hours. Both of hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms (curve 445) and the activated charcoal made of a natural raw (curve 443) begin to lower their adsorption power when the time of flowing the clean room air therethrough exceeds about 50 hours.

3. Hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms (curve 442) may maintain its

adsorption power until the time of flowing the clean room air therethrough goes up to 120 hours. Hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms (curve 446) and the activated charcoal made of a synthetic material (curve 444) may maintain their adsorption power until the time of flowing the clean room air therethrough reaches 200 hours.

4. When comparing adsorption power of hydrophilic zeolite having an effective pore diameter of 6 angstroms (curve 441) with hydrophilic zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms (curve 442) in terms of the contact angle at the beginning stage of their use i.e. before their adsorption power begins to go down, it will be understood that the former (curve 441) changes the contact angle from  $3^{\circ}$  to  $7.8^{\circ}$  while the latter (curve 442) changes it from  $3^{\circ}$  to  $3.5^{\circ}$ . Similarly, when comparing adsorption power between hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of 6 angstroms (curve 445) and hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms (curve 446) in terms of the contact angle at the beginning stage of their use i.e. before their adsorption power begins to go down, it is also understood that the former (curve 445) changes the contact angle from  $3^{\circ}$  to  $6.4^{\circ}$  while the latter (curve 446) changes it from  $3^{\circ}$  to  $3.1^{\circ}$ . From these results, it may be determined that hydrophilic or hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms can completely remove a very small quantity of organic substances contained in the clean room air, while hydrophilic or hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms can not completely remove such organic substances and possibly allow some of them to pass therethrough.

5. Hydrophilic or hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms (curves 442 or 446) and activated charcoal made of a natural material (curve 443) have better adsorption power by far than hydrophilic

or hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms (curves 441 or 445) and activated charcoal made of a synthetic material (curve 444). Zeolite can not adsorb any molecular of which size is larger than its effective pore diameter. Consequently, the fact that hydrophilic or hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms (curves 442 and 446) has completely adsorbed a very small amount of organic substances contained in the clean room air, indicates that the molecular size of almost all the organic substances contained in the clean room air is at least less than 8 at the stage where the experiment results as shown in Fig. 28 were obtained. On one hand, the above fact also indicates that hydrophilic or hydrophobic zeolite with an effective pore diameter of 6 angstroms has adsorption power satisfiable to some extent but still permits some of organic substances to pass therethrough. Consequently, it is considered that organic substances which are not caught by these adsorbents may have a molecular size larger than 6 angstroms but smaller than 8 angstroms.

Further comparison study was carried out on the humidity control in the clean room according to the invention. More specifically, there was studied the change of relative humidity in two clean rooms such as shown in Fig. 1, one being provided with hydrophobic zeolite filters according to the invention, and the other being provided with ordinary chemical filters which are made, for instance, in the form of a nonwoven fabric by interweaving fibrous activated charcoal with polyester fibers having a low melting point. For operation, the temperature and humidity of these clean rooms were commonly preset as 23°C and 50% RH respectively, and other conditions were set equal to each other except difference in a sort of the filter. One humidity sensor was set in the outdoor air intake circuit provided downstream from the air conditioner unit which removes airborne dust particles and regulates the temperature and humidity of the clean room, and the filter for filtering the

outdoor air. The water supply valve of the humidity regulator in the air conditioner unit is regulated based on a signal from the humidity sensor. A another humidity sensor was installed in the clean room itself in order to see what influence is given to the relative humidity of the clean room air by different filters. The intake volume of the outdoor air was set as  $200\text{m}^3/\text{min}$  to the volume of the air which was circulated in the clean room at a rate of  $5000\text{m}^3/\text{min}$ .

Fig. 29 is a graph showing the results obtained from the above comparison study. In case of the clean room provided with the above chemical (activated charcoal) filters, since activated charcoal well adsorbs moisture contained in the air passing through the filters, the relative humidity of the clean room air was maintained at a level of about 45% which is lower by 5% than a preset value of 50% for about 2 weeks after starting operation of the clean room, during which the activated charcoal comes to equilibrium with moisture in which condition moisture is no more absorbed by the activated charcoal. Contrary to this, in case of the clean room provided with the chemical (hydrophobic zeolite) filters of the invention, since hydrophobic zeolite scarcely adsorbs moisture contained in the air passing through the filters, the relative humidity of the clean room could be maintained at a level of 50% as preset initially. If the relative humidity becomes lower than the preset value in the process of manufacturing LSI's or LCD's, static electricity is easily generated on the silicon wafer substrate surface or on the glass substrate surface, thereby microscopic particulate contaminants in the air being attracted to the substrate surface, electrostatic breakdown being caused on the substrate surface, and production yield being worsened. Accordingly, in the clean room provided with conventional chemical filters, a drop in the production yield took place for about 2 weeks. Contrary to this, in case of the clean room provided with the filters according to the invention, the relative

humidity could be maintained at a preset value, so that there was caused no drop in the production yield.

Furthermore, another comparison study was made on the humidity control with respect to two clean rooms A and B as shown in Fig. 30, which are provided with different air filters. The clean room A is provided with conventional chemical filters 450 including fibrous activated charcoal as its main filter media, and the clean room B is provided with no chemical filter as such. Both clean room A and B are communicated with each other only through their ceiling portion (supply plenum) 451 and under-floor portion (return plenum) 452. However, their portions other than two plenums are completely isolated from each other by a partition wall 453. Also, as shown in Fig. 30, a humidity sensor 454 is set in the clean room A. In the clean room A, there is provided a device 456 for applying a necessary pretreatment to a silicon wafer before forming a gate oxide film thereon. On one hand, in the clean room B, there is provided a device 457 for applying a silicide process to the silicon wafer. The above two clean room A and B are operated under the condition in which the ambient temperature and relative humidity are preset at 23°C and 50%, respectively.

Table 4 shows an allowable concentration of chemical contaminants (ppt) necessary for the 25 micrometer process ('98 and thereafter) included in the article entitled 'Forecast Of Airborne Molecular Contamination Limits For The 0.25 Micron High Performance Logic Process' of Technology Transfer #95052812A-TR published by SEMATECH (U.S.A.) on May 31, 1995.

Table 4

| Process Step            | Max<br>Sit<br>Time | Acid                 | Alkali              | Organic<br>Matter   | Dopant            |
|-------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Pre-Gate<br>oxidation   | 4                  | <u>13,000</u><br>50% | 13,000<br>50%       | <u>1,000</u><br>75% | <u>0.1</u><br>90% |
| Salicidation            | 1                  | <u>180</u><br>50%    | 13,000<br>25%       | 35,000<br>75%       | 1,000<br>75%      |
| Contact<br>Formation    | 24                 | <u>5</u><br>50%      | 13,000<br>25%       | <u>2,000</u><br>75% | 100,000<br>75%    |
| DUV<br>Photolithography | 2                  | 10,000<br>75%        | <u>1,000</u><br>90% | 100,000<br>50%      | 10,000<br>50%     |

In the table 4, the values underlined indicate that a strict control should be carried out so as to severely keep those values. Also, the value expressed in percentage (%) indicates reliability of the data from which the allowable values are derived. The maximum allowable concentration of organic impurities is severely set as 1ppb for the pre-gate oxidation before forming the gate oxide film and 2ppb for the contact formation, respectively. Therefore, the severe control of organic substances is required for these two processes. However, it is not so severely set for the salicidation and the DUV photolithography, namely 35ppb for the former and 100ppb for the latter, respectively. Therefore, no organic substance control is required for the latter two processes.

Fig. 31 shows the results of humidity measurement performed with regard to clean room A and B. In the clean room A, the chemical filters 450 installed therein well adsorb moisture contained in the air passing therethrough. However, the quantity of moisture adsorbed by the chemical filter is immediately supplemented from the humidity regulating portion of the air conditioner unit 460 in response to the signal from the humidity sensor 454 in the

clean room A until the chemical filter (activated charcoal) comes to equilibrium with moisture in which condition moisture is no more absorbed by the activated charcoal, i. e. for the period of about 2 weeks. Consequently, the relative humidity in the clean room can be maintained at a value of 50% as initially preset. Contrary to this, in case of the clean room B provided with no chemical filter, the humidity sensor 455 as set therein honestly displays the influence of excess water supplemented from the humidity regulation portion of the air conditioner unit 460. Namely, the humidity of the clean room B goes up to 55% higher by 5% than the preset value during the about 2-week operation. Therefore, the silicon wafer surface excessively adsorbed moisture and was inconveniently oxidized comparing to the case where the humidity is kept at 50%. When operating the clean room A after replacing its all the conventional chemical filters with those which are provided with hydrophobic zeolite fixed to the honeycomb structure, the relative humidity of the clean room B could be maintained at the level as preset initially, and any inconvenience as mentioned above was not caused.

Next, further comparison study was made with respect to the influence given by two particle filters, one being formed of only materials which do not generate any gaseous organic impurities and the other being formed of materials generating gaseous organic impurities, of which each is disposed downstream from the filter which provided with the hydrophobic zeolite fixed to honeycomb structure. A test piece (silicon wafer covered with silicon dioxide film) was left in the clean room immediately after completely removing organic substances from its surface by rinsing it. Then, the contact angle of the test piece surface was measured immediately after rinsing the test piece, and also measured after exposing the test piece to the clean room air for 3 days, thereby determining increase in the contact angle caused by this 3-day exposure. In case of the particle filter

formed of only materials generating no gaseous organic impurities, the contact angle makes such a small change as  $3^\circ$  to  $4^\circ$  even after the 3-day exposure. This means that gaseous organic impurities are almost adsorbed and the particle filter does not generate any gaseous organic impurities by itself. On one hand, in case of the conventional particle filter formed of materials which generates gaseous organic impurities, the contact angle makes such a little larger change as  $3^\circ$  to  $5^\circ$  after the 3-day exposure.

Furthermore, the contact angle change with the passage of time was measured when the test piece being exposed to the clean room air which is filtered by 4 different chemical filters: a chemical filter using granular activated charcoal, a chemical filter using fibrous activated charcoal, a chemical filter using ion exchange fiber, 3 of which are commercially available, and a chemical filter according to the invention. Fig. 32 is a graph showing the results obtained by these contact angle measurements. The above chemical filter according to the invention is formed in the following steps. At first, there are prepared two kinds of suspensions. In the first suspension, there are dispersed a mixture of hydrophobic zeolite powder (size: 4 micrometer; effective pore diameter: 8 angstroms;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 40) as an adsorbent and kaolinite powder (size: 3 micrometer) as the above-mentioned inorganic substance i.e. as a binder, along with silica sol as an inorganic adhesion assisting agent. In the second suspension, there are dispersed activated clay powder (size: 3 micrometer) as an inorganic substance which absorbs gaseous organic impurities and of which the effective pore diameter distributes in the range of 20 to 100 angstroms, along with silica sol as an inorganic adhesion assisting agent. The above-mentioned porous honeycomb structure is first immersed in the first suspension and then dried, thereby forming the first



adsorption layer on the surface of the honeycomb structure. In the next, this honeycomb structure is again immersed in the second suspension and dried, thereby forming the second adsorption layer on the above first adsorption layer.

The following will be read from the measurement results shown in Fig. 32. The ion exchange fiber is used mainly for adsorbing and removing water-soluble inorganic impurities, so that it can not adsorb any organic substances. Conversely, it may even generate gaseous organic impurities. Therefore, when leaving a test piece all day long in the clean room air filtered thereby, the contact angle shows increase of about  $10^{\circ}$ . In case of leaving the test piece all day long in the clean room air filtered by the above-mentioned two kinds of activated charcoal filters, no favorable result was obtained despite that their protection ability against the organic surface contaminant was expected very much, and the contact angle showed increase of about  $10^{\circ}$ , eventually. The reason why these activated charcoal filters fail to give full play to their ability might exist in their constituent materials such as binder, adhesion assisting agent, sealant, and so forth, which possibly generate a considerable quantity of gaseous organic impurities. Thus, their adsorption power might have been much consumed for adsorbing such gaseous impurities generated by themselves. On one hand, in case of leaving the test piece in the clean room air filtered by the chemical filter according to the invention, gaseous organic impurities were not generated by themselves, so that no increase in the contact angle was observed.

In the next, the protection efficiency of the filter against the surface contaminants was evaluated by measuring the quantity of organic contaminants deposited on the silicon wafer surface. The evaluation was carried out as follows. Two filters were prepared for this purpose, one including the honeycomb structure, on the surface of which the first adsorption (hydrophobic zeolite) layer and the

second adsorption (activated clay) layer are formed in sequence in this order, and the other including the honeycomb structure, on the surface of which only the first adsorption (hydrophobic zeolite) layer is formed. The clean room air used for evaluation was contaminated with DOP, DBP, BHT, and decamethyl cyclopenta siloxane (D<sub>5</sub>) as impurity gases in the range of several hundreds ppt to several ppb. Rinsing the silicon wafer, it was placed upstream from the filter, thereby exposing it to the clean room air doped with the above-mentioned impurities for a preset period of time, and then the quantity of organic impurities deposited thereon was measured. Similarly, this silicon wafer was again rinsed and placed downstream from the filter, thereby exposing it to the clean room air having passed through the filter for the predetermined period of time, and then the quantity of impurities deposited thereon was measured. These measurements were carried out by using gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). The measurement results for the protection efficiency [%] as mentioned later, are shown in Table 5.

Table 5

| Gaseous Impurity | Filter of Invention | Filter of Single Layer |
|------------------|---------------------|------------------------|
| DOP              | 99%<br>or more      | 95%                    |
| DBP              | 99%<br>or more      | 93%                    |
| BHT              | 85%                 | 40%                    |
| D <sub>5</sub>   | 90%                 | 43%                    |

A silicon wafer employed for the above evaluation was of p- type and its diameter was 4-inch. Measurement and analysis of organic impurities deposited on the silicon

wafer were performed by using an elevated temperature gas desorption device and GC-MS in combination. The protection efficiency of the filter against the surface contaminants was determined by means of gas chromatograph as follows.

$$\text{The protection efficiency} = (1 - (B/A)) \times 100 (\%)$$

Where

A: Area of the organic contaminant peak detected on the wafer surface placed upstream from the filter, and

B: Area of the organic contaminant peak detected on the wafer surface placed downstream from the filter.

The filter used for the above measurements had a structure similar to that which is shown in Fig. 6, so-called honeycomb structure, more specifically, this structure being formed by stacking a plurality of corrugated sheet and thin flat sheet in a alternate fashion. The filter had a depth of 10cm along the direction of the air flow. The air passes through the filter at a face speed of 0.6m/sec, and the total effective sheet area per unit volume capable of acting on the air passing through the filter (i.e. effective filtration area) was 3000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. This honeycomb structure had the first and second adsorption layers on its surface. The first adsorption layer was formed by immersing the honeycomb structure in the first suspension and drying it while the second adsorption layer was formed by immersing the honeycomb structure already having the first adsorption layer in the second suspension and drying it. In this case, the first suspension consisted of dispersoids which are the mixture of hydrophobic zeolite powder (effective pore diameter: 8 angstrom; size: 3 to 4 micrometer) and kaolinite powder (size: 3 micrometer) as a binder, silica sol as an inorganic adhesion assisting agent, while the above second suspension consisted of dispersoids which are acid treated montmorillonite (activated clay) powder (size: a few micron) and silica sol as an inorganic adhesion assisting agent. The first adsorption layer had a thickness of 100 micrometer and the weight ratio of its first adsorption

layer was hydrophobic zeolite : kaolinite : silica = 70% : 25% : 5% while the second adsorption layer had a thickness of 10 micrometer and the weight ratio of its second adsorption layer was acid treated montmorillonite : silica = 87% : 13%. The weight of an entire filter is 230g per each liter, while the weight of adsorption layers is 90g per liter, which corresponds to 39% of the entire filter. For comparison purpose, Table 5 shows the protection efficiency of the filter which includes only the above first adsorption layer. Kaolinite has an effective pore diameter of more than 1000 angstroms, so that it scarcely has ability of physical adsorption. On one hand, activated clay has an effective pore diameter distributing in the range of 20 to 1000 angstroms, so that it is not inferior to activated charcoal with respect to its physical adsorption ability. The shape of the honeycomb structure of this filter and the condition of the air flow passing therethrough are very identical to the shape of and the air flow condition to the filter of the invention as shown in Table 5, except only one point that the former has only the first adsorption layer but has nothing corresponding to the second adsorption layer (activated clay). As will be apparent from Table 5, since each of DOP and DBP has a molecular size smaller than 8 angstroms, both of them can be well adsorbed by means of hydrophobic zeolite even though the binder (i.e. kaolinite) hardly shows ability to physically adsorb them. However, in case of BHT and siloxane ( $D_5$ ), since each of them has a molecular size larger than 8 angstroms, hydrophobic zeolite can not adsorb them. Consequently, provision of the second adsorption layer is inevitably required for removing such impurities.

Table 6 show the results of another comparison study which was carried out by using filters of various types, namely three filters according to the invention, a filter of the invention having only zeolite adsorption layer, and two filters having the first and second adsorption layers

of which formation order on the honeycomb structure surface is altered.

Table 6

| Gaseous Impurity | Filter A | Filter A' | Filter B | Filter C       | Filter D | Filter E |
|------------------|----------|-----------|----------|----------------|----------|----------|
| DOP              | 98%      | 95%       | 98%      | 99%<br>or more | 95%      | 98%      |
| DBP              | 98%      | 95%       | 98%      | 99%<br>or more | 95%      | 98%      |
| BHT              | 85%      | 30%       | 60%      | 85%            | 30%      | 60%      |
| D <sub>5</sub>   | 90%      | 35%       | 65%      | 90%            | 35%      | 65%      |

In Table 6, a filter A according to the invention includes the first adsorption layer formed of hydrophobic zeolite and the second adsorption layer formed of acid treated montmorillonite (binder), the first adsorption layer being firmly fixed to the honeycomb structure surface, the second adsorption layer being additionally formed on the first adsorption layer, and the air being made in contact with the two layers in the order of the second adsorption layer and the first adsorption layer. A filter A' is a filter having an adsorption layer formed of only hydrophobic zeolite firmly fixed to the honeycomb structure surface. A filter B according to the invention has an adsorption layer firmly fixed to the honeycomb structure surface, the adsorption layer being formed of a mixture of hydrophobic zeolite, acid treated montmorillonite (binder), and alumina sol (inorganic adhesion assisting agent). A filter C according to the invention is a filter having the second

adsorption layer which is formed of acid treated montmorillonite (binder) and is additionally formed on the surface of the filter B. A filter D is formed by changing the adhesion order of the first and second adsorption layers of the filter A onto the honeycomb structure surface, thus the first and second adsorption layers being formed of acid treated montmorillonite (binder) and hydrophobic zeolite, respectively. A filter E is formed by changing the adhesion order of the first and second adsorption layers of the filter C onto the honeycomb structure surface, thus the first and second adsorption layers being formed of acid treated montmorillonite (binder) and hydrophobic zeolite plus montmorillonite (binder), respectively.

Figs. 33 through 38 show various structures of adsorption layers in the above-mentioned filters. Each of figures includes a perspective view (a) and a sectional view (b) of the adsorption layer which is partially cut, in the shape of a cylinder, out of the adsorption layer as shown in Fig. 9 or 15 in such a manner that the height of the cylinder corresponds to the thickness of the adsorption layer. In the figures, there is also shown the distribution model of pores and meso-pores which contribute to adsorption of impurities. Also, in each figure, the supporter (e.g. honeycomb structure) is not shown. In the filter A as shown in Fig. 33, there are formed the first adsorption layer 551 made of hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms and the second adsorption layer 552 made of acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms. The filter A' as shown in Fig. 34 includes a single adsorption layer 553 made of hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms. In the filter B as shown in Fig. 35, there is formed a single adsorption layer 554 in which hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms coexists with acid treated montmorillonite having an effective pore

diameter of about 15 to 300 angstroms. In the filter C as shown in Fig. 36, there are formed the first adsorption layer 555 made of hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms and acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms, and the second adsorption layer 556 made of acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms. On one hand, in the filter D as shown in Fig. 37, there are formed the first adsorption layer 560 made of acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms and the second adsorption layer 561 made of hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms. Finally, in the filter E as shown in Fig. 38, there are formed the first adsorption layer 562 made of acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms and the second adsorption layer 563 made of hydrophobic zeolite having an effective pore diameter of about 8 angstroms and acid treated montmorillonite having an effective pore diameter of about 15 to 300 angstroms.

In the similar way as previously described, efficiency of protection against surface contaminants was evaluated with respect to the above-mentioned filters. As will be seen from Table 6, all the filters A, B, and C according to the invention are superior to the filter A' (having a single adsorption layer made of hydrophobic zeolite) with respect to adsorption of all the impurities (DOP, DBP, BHT, siloxane ( $D_5$ )). Especially, they are superior by far to the filter A' in respect of adsorption of BHT and siloxane ( $D_5$ ). When comparing filters A, B, and C with each other in respect of adsorption of all the organic impurities, they are lined up in the order of C, A and B. The filter D shows an adsorption efficiency comparable with the filter A' with regard to all the impurities. The filter E shows an adsorption efficiency equivalent to that of the

filter B. Adsorption of gaseous organic impurities such as BHT and siloxane  $D_5$ , of which the molecular size is larger than the effective pore diameter of zeolite, depends on the density of the pore of which the effective pore diameter is larger than that of hydrophobic zeolite and is distributed on the surface of the absorption layer directly getting in contact with an object gaseous impurities. Next, let us consider which is to be first formed on the surface of the supporter (e.g. honeycomb structure), an adsorption layer (I) made of the adsorbent which can be deposited on the supporter surface and has a relatively low density of the pore of which the effective pore diameter is not suitable for adsorbing large molecules such as BHT and siloxane ( $D_5$ ), thus being less effective for large molecules, or an adsorption layer (II) made of the adsorbent which can be deposited on the supporter surface and has a relatively high density of the pore suitable for adsorbing large molecules such as BHT and siloxane ( $D_5$ ), thus being more effective for large molecules. Accordingly, the most preferable formation of a dual adsorption layer structure is to initially form the adsorption layer (I) in contact with the surface of the supporter and then, to form the adsorption layer (II) on the above adsorption layer (I). Thus, it should be noted that if this order is reversed, the adsorption efficiency as to large molecules such as BHT and siloxane ( $D_5$ ) will be apparently made worse.

Adsorption of gaseous organic impurities such as DOP and DBP, of which the molecular size is smaller than the effective pore diameter of zeolite, also depends very much on the density of the pore and meso-pore, which are distributed on the surface of the absorption layer directly getting in contact with the object gaseous impurities and contribute to physical adsorption thereof. Accordingly, in this case, the first adsorption layer getting in contact with the supporter produces no effect on the adsorption efficiency. However, significance of the second adsorption



layer never denies importance of the first adsorption layer. Adsorption efficiency as shown in Table 6 indicates the results of measurement obtained before each of filters is saturated with adsorbed gaseous impurities. The performance of the filter has to be evaluated in terms of not only its adsorption efficiency but also the length of time until it is completely saturated with the adsorbed gaseous impurities, in other words in terms of its life time. Factors determining the life time of the filter are the total volume and area of pore s and meso-pores which are constituting an adsorption layer and contribute to physical adsorption of gaseous organic impurities. Accordingly, in order to obtain a filter with a long life, its first and second adsorption layers should be designed so as to include adsorbents which are selected such that the total volume and area of their pore s and meso-pores become as large as possible.

Next, another filter according to the invention was evaluated based on the contact angle change with the passage of time through the 3-day exposure test as previously described. In this case, the adsorption layer of this filter was formed of hydrophilic zeolite according to the invention. For 3-day exposure test, there was used the clean room according to the invention (Fig. 16), in the ceiling portion of which there were installed a plurality of clean fan units, of which each includes a fan unit, a filter of the invention, and a particle filter. A silicon wafer covered by a silicon dioxide film formed thereon was used as a test piece. In the test, the contact angle was first measured immediately after rinsing the test piece, and also measured after exposing it to the air of the clean room for 3 days, thereby determining increase in the contact angle caused by this 3-day exposure. This 3-day exposure cycle i.e. rinsing - contact angle measurement - 3-day exposure - contact angle measurement, was repeated every 15 days, thereby measuring the adsorption ability change of the filter with the passage of time. The flow rate of the air circulating in the clean room was set

as  $5000\text{m}^3/\text{min}$  while the quantity of hydrophilic zeolite used for cleaning the air was set as  $5000\text{kg}$  in total. The outdoor air was introduced in the clean room at a rate of  $200\text{m}^3/\text{min}$ , which corresponds to 4% of the total circulating air volume. The entire volume of the clean room was  $3120\text{m}^3$  and the air circulation rate was set as 100 times per hour.

For comparison study, after replacing the filter including a hydrophilic zeolite adsorption layer by a conventional chemical filter of the felt type which is composed of fibrous activated charcoal and a polyester binder, the 3-day exposure cycle was also repeated every 15 days with respect to the test piece similar to the above-mentioned. In this case, the fibrous activated charcoal of  $1\text{kg}$  was used to the air flow at a rate of  $1\text{m}^3/\text{min}$ . For further comparison study, the 3-day exposure cycle was also repeated every 15 days with respect to a similar test piece under the condition that neither filter with hydrophilic zeolite according to the invention nor conventional chemical filter was installed in the clean room, namely no special countermeasure was taken against gaseous organic impurities contained in the air circulating in the clean room.

Through the experiments by the inventors, it has been statistically determined that a contact angle of  $3^\circ$  in average is made between the surface of the test piece and a pure water droplet dropped thereon when measuring it immediately after rinsing the test piece. Then, in order to evaluate the cleanliness of the air circulating in the clean room, it is assumed that to keep a contact angle of less than  $6^\circ$  after the above 3-day exposure test is a requirement necessary for preventing quality of products from being deteriorated by gaseous organic impurities.

Fig. 39 is a graph showing results of contact angle measurement, more specifically the contact angle change with the passage of time after performing the 3-day exposure tests every 15 days in the air cleaned by various filters:

(1) in the air circulating through the clean room provided with air filters according to the invention, (2) the air circulating through the clean room provided with conventional chemical filters, and (3) the air circulating through the clean room including no special means against gaseous organic impurities. As will be understood from Fig. 39, the test piece exposed to the air (3) increased its contact angle from  $3^{\circ}$  (immediately after rinsing) to  $29^{\circ}$  -  $33^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. In case of exposing the test piece to the air (1) cleaned by the filter having the hydrophilic zeolite adsorption layer, the contact angle was kept lower than  $4^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. With the passage of time, however, the adsorption ability of the hydrophilic zeolite layer gradually went down, so that there was increased the concentration of gaseous organic impurities contained in the air passing through the adsorption layer. In other words, the contact angle of the test piece exposed to the air downstream from the filter for a preset period of time was increased with increase of time the air passes through the hydrophilic zeolite layer. However, it will be understood from Fig. 39 that it takes about 3 months until the contact angle of the test piece exposed to the air (1) increases up to  $6^{\circ}$ , even if the 3-day exposure test is periodically performed every 15 days. On one hand, in case of exposing the test piece to the air (2) filtered by the conventional chemical filter, the contact angle was increased up to  $12^{\circ}$  even after the first 3-day exposure test. This might be possibly caused by gas originated from polyester which is used as a binder for supporting activated fibrous charcoal. Accordingly, this gas flows out downstream from the chemical filter without being filtered, and directly contaminates the surface of the test piece located downstream from the filter. In case of the conventional chemical filter, the adsorption ability of the activated charcoal also went down with increase of time the air flows therethrough. The

contact angle of the test piece exposed to the air filtered with the conventional chemical filter was increased up to 20° when 6 months passed away.

There will now be explained about moisture adsorption characteristic of hydrophilic zeolite. Fig. 40 shows a moisture adsorption isotherm which is derived from the data as measured at an ambient temperature of 25°C with respect to hydrophilic zeolite having an effective pore diameter of 10 angstroms and activated charcoal made of coal. Activated charcoal is easily saturated with moisture with a small increase in the relative humidity of the ambience. For instance, if a fresh chemical filter (activated charcoal) adsorbing no moisture yet is kept in a compartment of which the inside relative humidity is maintained at 20% and is then abruptly transferred to and installed in the clean room which is kept at a relative humidity of 50%, the filter will adsorb a large amount of moisture until it is saturated therewith. The moisture quantity which saturates activated charcoal per unit weight, very much varies depending on the relative humidity of the ambience, for instance 0.004cc/g at 20% and 0.114cc/g at 50%, respectively. Thus, the balance 0.11cc/g is considerably large. On one hand, in case of hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 10 angstroms, it is saturated with the comparatively large quantity of moisture such as 0.262cc/g at 20%. However, this value is not so largely varied, for instance it being increased only by 0.02cc/g at 50%. Accordingly, as will be understood from Fig. 40, if a fresh chemical filter (having an adsorption layer formed of hydrophilic zeolite with an effective pore diameter of 10 angstroms) is stored in a compartment which is kept at the relative humidity of about 20%, is transferred to and installed in the clean room with the relative humidity of 50%, the hydrophilic zeolite adsorption layer will hardly adsorb moisture regardless of the moisture control which is performed upstream from the filter. Consequently, there will not be caused such

inconvenience that the relative humidity control of the clean room is disturbed (lowered) by the excess moisture adsorption by the chemical filter, especially at the initial stage of clean room operation after installation of fresh chemical filters therein.

Accordingly, there is no need to perform such a very complex work as previously described in connection with the conventional chemical filter using activated charcoal, for instance surveying the relative humidity and temperature of client's clean room before shipping the filters, and then intentionally humidifying the filter (activated charcoal) to meet the temperature and humidity of the client's clean room and further air-tightly packing the humidified filters for shipping thereof. Since relative humidity of less than 20% stands for extremely dried circumstances, the ordinary working space is air-conditioned not with such a very low relative humidity, but usually with the relative humidity of several tens percents. Consequently, different from the activated charcoal filter, there is no need for the filter provided with the hydrophilic zeolite adsorption layer to be humidified and air-tightly packed before shipping thereof.

In the next, the humidity control in the clean room provided with the filter including an adsorption layer formed of hydrophilic zeolite according to the invention was compared with that in the conventional clean room provided with conventional chemical filter. One humidity sensor is arranged in the outdoor air intake circuit provided downstream from the air conditioner unit which removes airborne dust particles and regulates the temperature and humidity of the clean room, and the filter for filtering the outdoor air. The water supply valve of the humidity regulator in the unit type air conditioner is regulated based on a signal from the humidity sensor. Other humidity sensors are arranged one each in both of the above clean rooms for comparing the humidity control in both clean rooms

with each other. The outdoor air was introduced at a rate of  $200\text{m}^3/\text{min}$  to the air which is circulated in the clean room at a rate of  $5000\text{m}^3/\text{min}$ . In case of the clean room provided with the conventional chemical filter (activated charcoal), since activated charcoal well adsorbs moisture contained in the air passing through the filters, the relative humidity of the clean room is maintained at a level of about 45% lower by 5% than a preset value of 50% for about 2 weeks after starting operation of the clean room, during which the activated charcoal is saturated with moisture. On one hand, in case of the clean room provided with the chemical filter (hydrophobic zeolite) of the invention, since hydrophilic zeolite hardly adsorbs moisture contained in the air passing through the filters, the relative humidity of the clean room can be maintained at a level of 50% as preset initially. Therefore, in the clean room provided with conventional chemical filters, a drop in the production yield took place for about 2 weeks. In contrast, in case of the clean room provided with the filters according to the invention, the relative humidity could be maintained at a preset value, so that there was caused no drop in the production yield.

Next, a filter 311 (Fig. 18) was actually manufactured according to the invention. The first filter portion 311a was formed by firmly fixing synthetic zeolite with an effective pore diameter of 8 angstroms to the honeycomb structure surface. The second filter portion 311b was formed by firmly fixing montmorillonite (activated clay) powder of several microns to the honeycomb structure surface. Physical properties of montmorillonite is already described in the above.

DOP and DBP are the majority of organic contaminants which are detected on the surface of a substrate (e.g. Si wafer, glass) when it is exposed to the air circulating in the clean room. They are included in large quantity in raw materials such as polyvinyl chloride, and of which the molecular size is in the range of 6 to 8 angstroms.

Accordingly, if synthetic zeolite with an effective pore diameter of 7 angstroms or more is selected as an adsorbent, the first filter portion 311a may remove the majority of gaseous organic impurities as the substrate surface contaminants. However, BHT and siloxane ( $D_5$ ) of which the molecular size is larger than 8 angstroms are detected to some extent from the surface of the substrate which is exposed to the air circulating in the clean room, so that these can not be removed by the first filter portion 311a. Consequently, these have to be removed at least by means of the second filter portion 311b.

As shown in Fig. 17, the first and second filter portions 311a and 311b were made to have a structure which is formed by alternately stacking the corrugated sheet and the thin flat sheet so as to form a multiple layered structure of them. The filter assembled like the above had a depth of 10cm along the direction of the air flow. The air was supplied to pass through the filter at a face velocity of 0.6m/sec, and the total effective sheet area per unit volume acting on the air passing through the filter (i.e. effective filtration area) was  $3000\text{m}^2/\text{m}^3$ .

The honeycomb structure for the first filter portion 311a was formed by immersing the above-mentioned porous honeycomb structure in a suspension and then drying it, the suspension including dispersoids, which are synthetic zeolite powder having an effective pore diameter of 8 angstroms and a grain size of 3 micrometer, and a mixture of kaolin mineral (kaolinite) powder having a grain size of 3 micrometer and silica sol as an inorganic binder. However, talc, bentonite, sodium silicate, silica, or alumina and so on, may be used as an inorganic binder other than the above mixture as the binder. The honeycomb structure for the second filter portion 311b was formed by immersing the above-mentioned porous honeycomb structure in a suspension and then drying it, the suspension including dispersoids, which are activated clay having an effective pore diameter

distributing mainly in the range of 20 to 100 angstroms and a grain size of 3 micrometer, and silica sol as an inorganic binder. Activated clay has physical adsorption ability comparable with that of activated charcoal with respect to gaseous organic impurities.

In the first filter portion 311a, the thickness of synthetic zeolite layer was 100 micrometer, and the weight composition of the same was: synthetic zeolite : kaolinite : silica = 70% : 25% : 5%. In the second filter portion 311b, the thickness of activated clay layer was 10 micrometer, and the weight composition of the same was: activated clay : silica = 87% : 13%. In both of filter portions 311a and 311b, the weight of an entire filter is about 250g per each liter. In the first filter portion 311a, the weight occupied by inorganic material layer is about 90g per each liter (about 36% of the entire filter weight), while in the second filter portion, the same is about 9g per each liter (about 3.6% of the entire filter weight). The quantity of activated clay used for the second filter portion 311b was made smaller comparing with that of synthetic zeolite used for the first filter portion 311a, the former being about 1/10 of the latter. This is because adsorption and desorption of moisture by synthetic zeolite are less influenced by the change of the relative humidity, so that the relative humidity control of the clean room is less influenced comparing with the case of using activated charcoal as an adsorbent. However, an inorganic adsorbent such as activated clay is hydrophilic in itself, and shows adsorption and desorption of moisture comparable with activated charcoal, so that it is preferable and necessary to lessen the quantity of activated clay within an allowable range. Furthermore, as previously mentioned, DOP and DBP are the majority of organic impurities which are detected on the surface of a substrate exposed to the air circulating in the clean room. These impurities can be removed by the first filter portion 311a having a synthetic zeolite layer. On one



hand, BHT and siloxane ( $D_5$ ) which can be not removed by the first filter portion 311a but removed by the second filter portion 311b, have a considerably smaller concentration in the air than DOP and DBP, and their quantity as detected on the substrate surface is smaller than DOP and DBP. Accordingly, the quantity of activated clay used for the second filter portion 311b can be much less than that of synthetic zeolite used for the first filter portion 311a.

Fig. 41 is a perspective view of a storage compartment 591 constructed or installed in a clean room 590, on the ceiling of which the filter 311 according to the invention is installed along with a fan 593, a HEPA filter 594. Another fan 595 takes in the air of clean room 590 into the storage compartment 591 from a clean room 590 through a air inlet 596, and the clean room air 599 is further cleaned through the filter 311 and fills up a working space 597 with the clean room air as filtered ultimately. Under this condition, adsorption ability of the filter 311 was further evaluated by using this storage compartment 591, more specifically the 3-day exposure test as previously described was again carried out in the working space 597, thereby evaluating the adsorption ability of the 311 based on the change of contact angle with the passage of time. A silicon wafer substrate 592 covered with a silicon dioxide film was again employed as a test piece for this 3-day exposure test. In the same manner as previously mentioned, the test piece was first rinsed and dried, and immediately exposed to the clean air of the working space 597 for 3 days, and then, the contact angle was measured. This 3-day exposure was repeated every 15 days i.e. rinsing - 3-day exposure - contact angle measurement - rinsing - 3-day exposure - contact angle measurement - ....., as mentioned before. The storage compartment 591 was constructed with materials which generate no gaseous organic impurities. Consequently, there is no possibility that the inside of the compartment 591, especially the working space 597 acts as a gaseous organic

impurity source.

The air inside the working space 597 was flowed according to arrows shown in Fig. 41, namely flowing through grated panels 601, an under-floor portion 602, a return path 603, and then back to the ceiling portion 604. In the storage compartment, the air was circulated at a rate of  $20\text{m}^3/\text{min}$ . In order to form necessary adsorption layers for filtering this circulating air, synthetic zeolite of 2kg was used for the first filter portion 311a of the filter 311 while activated clay of 0.2kg was used for the second filter portion 311b of the same. The quantity of the clean room air 599 introduced to the storage compartment was set as  $0.8\text{m}^3/\text{min}$ ., which stands for 4% of the amount of the circulating air 598, and the air equivalent to that which was taken in, was exhausted out of an air outlet 600. The total capacity of the storage compartment was  $12\text{m}^3$ , and a rate of air circulation was set as 100 times per hour.

For comparison study, the above 3-day exposure test was also performed with regard to the case where the filter 311 is constituted only with the first filter portion 311a. Still further, the above 3-day exposure test was carried out with respect to the case where no filter 311 is installed on the storage compartment. This means that gaseous organic impurities may enter in the storage compartment without any removal thereof.

Through the experiments by the inventors, it has been statistically determined that a contact angle of  $3^\circ$  in average is made between the surface of the test piece and a pure water droplet dropped thereon when measuring it immediately after rinsing the test piece. Then, in order to evaluate the cleanliness of the air circulating in the storage compartment it is assumed that keeping a contact angle of less than  $6^\circ$  after the above 3-day exposure test is a requirement necessary for preventing quality of products in the storage compartment from being deteriorated by gaseous organic impurity contamination.

Fig. 42 is a graph showing results of contact angle measurement, more specifically the contact angle change with the passage of time after the 3-day exposure test repeated every 15 days in the air of the working space 597, which is filtered by: (A) the filter 311 formed of the first and second filter portions 311a and 311b according to the invention, (B) the filter formed of only the filter portion 311a, and (C) no special means taken against gaseous organic impurities.

As will be understood from the Fig. 42, the test piece exposed to the air filtered by (C) increased its contact angle from  $3^{\circ}$  (immediately after rinsing) to  $29^{\circ} - 33^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. In case of exposing the test piece to the air filtered by (A), the contact angle was kept lower than  $4^{\circ}$  after the first 3-day exposure test. With the passage of time, however, the adsorption ability of the filter 311 went down gradually, so that there was increased the concentration of gaseous organic impurities contained in the air passing through the filter. In other words, the contact angle of the test piece exposed to the filtered air for a preset period of time, was increased with the passage of time the air passes through the filter 311. However, it will be understood from Fig. 42 that it took about 8 months until the contact angle of the test piece exposed to the air filtered by (A) increased up to  $6^{\circ}$ , even when the 3-day exposure test was repeated every 15 days. On one hand, when the test piece was exposed to the air filtered by (B), the contact angle exceeds  $5^{\circ}$  even in the first 3-day exposure test, and only 2 months was needed for the contact angle to become  $6^{\circ}$ .

In order to clarify this cause in detail, another comparison study was made as follows. That is, the prevention effect against surface contaminants caused by 4 kinds of gaseous organic impurities, DOP, DBP, BHT,  $D_5$  (decamethyl cyclopenta siloxane) was examined by using another storage compartment 591' as shown in Fig. 43. More

specifically, two cases were compared with each other, namely the first case in which the filter 311 (combination of first and second filter portions 311a, 311b) according to the invention was installed on the intake opening 596 of the clean room air 599, and the second case in which only the first filter portion 311a was installed on the same intake opening 596. It should be noted that the air flow path in the storage compartment 591' (Fig. 43) was different from that in the storage compartment 591 (Fig. 41). The air in the working space 597 in Fig. 43 flowed through grating panels 601, an under-floor portion 602, and an air exhaust opening 600 along arrows as shown. In other words, the air flow path as shown in Fig. 43 is equivalent to the case where the circulation path shown in Fig. 41 is closed in part so as to allow the air to flow in one direction without making any circulation. Concentration of impurities as used for the test is several tens ppb for DOP and DBP, and several ppb for BHT and D<sub>5</sub>, respectively.

In the test, the test piece was exposed, immediately after being rinsed, to the air in the clean room 590 and to the air of the storage compartment 591' for 4 hours each, and the prevention effect against the surface contamination was evaluated from the quantity of contaminants DOP, DBP, BHT, D<sub>5</sub> detected on the test piece surface, of which the results are shown in Table 7.

Table 7

|                          | Gaseous<br>Impurity | 1 <sup>st</sup> filter<br>+2 <sup>nd</sup> filter | 1 <sup>st</sup> filter only |
|--------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|
| Protection<br>Efficiency | DOP                 | 99% or more                                       | 99% or more                 |
|                          | DBP                 | 95%                                               | 95%                         |
|                          | BHT                 | 90%                                               | 35%                         |
|                          | D <sub>5</sub>      | 90%                                               | 40%                         |

A 4-inch diameter silicon wafer of p-type was used for

the above evaluation. Measurement and analysis of organic substances deposited on the silicon wafer were performed by using an elevated temperature gas desorption device and GC-MS in combination. The protection efficiency of the filter against the surface contaminants is determined by means of gas chromatograph as follows.

$$\text{The protection efficiency} = (1 - (B/A)) \times 100 (\%)$$

Where

A: Peak area of the organic contaminant detected on the wafer surface placed in the clean room air, and

B: Peak area of the organic contaminant detected on the wafer surface placed in the storage compartment air.

As will be apparent from Table 7, two of DOP and DBP among 4 kinds of gaseous organic impurities have a molecular size of less than 8 angstroms, so that they are almost removed by the first filter portion 311a, which includes a layer formed of synthetic zeolite having an effective pore diameter of 8 angstroms. However, both of BHT and D<sub>5</sub> have a molecular size of more than 8 angstroms, so that they can not be removed by the first filter portion 311a, but can be removed by the second filter portion 311b, which includes a layer formed of activated clay of which the effective pore diameter is mainly distributed in the range of 20 to 1000 angstroms. Accordingly, as will be apparent from Table 7, in order to achieve more reliable protection of substrate surface against organic impurities contained in the clean room air, it is inevitably required to provide, upstream or downstream from the first filter portion 311a, such a filter as the second filter portion 311b which includes an adsorbent layer capable of adsorbing gaseous organic impurities and is formed of an inorganic material of which the effective pore diameter is larger than that of synthetic zeolite. Single use of the first filter portion 311a can not make it possible to realize the reliable substrate surface protection, because synthetic zeolite fails to adsorb molecules of which the size is larger than the effective pore

diameter of synthetic zeolite.

The following is a reason why it is preferable to select hydrophobic synthetic zeolite having an effective pore diameter larger than 7 angstroms.

There has been described so far about organic substances causing substrate surface contamination in the clean room. While a silicon wafer is handled in the clean room, silicon is generally so active in itself that it is more or less naturally oxidized in the air, thus a silicon dioxide film being naturally formed on it. As a result, its surface becomes hydrophilic. Also, it is known that glass substrate handled in the clean room or the like shows a hydrophilic nature because so is glass in itself. Organic substances contained in the atmosphere, which contaminates the hydrophilic surface of a silicon wafer covered with a  $\text{SiO}_2$  film or glass substrate, can have a hydrophilic group capable of readily making a bond with the hydrophilic surface. Actually, the above-mentioned organic substances causing the surface contamination are hydrophobic polymers, of which each has a high boiling point and includes such a chemical structure as the double bond or benzene ring of carbon and a hydrophobic group, too. At the same time, these polymers may also include a hydrophilic group causing the hydrophilic surface to be contaminated. However, once the clean hydrophilic surface of the silicon wafer or glass substrate has been contaminated with these organic substances, the contaminated hydrophilic surface portion is converted into a hydrophobic surface portion. Since the converted hydrophobic surface easily makes a bond with the hydrophobic group of the above hydrophobic organic substance, the surface contamination by organic substances rapidly proceeds and comes to form a multiple hydrophobic molecular layer, eventually.

As described in the above, the organic substances (a polymer with a high boiling point) causing the surface contamination, include a hydrophobic group, so that it is

preferable to select hydrophobic zeolite as an adsorbent because of its having affinity for a hydrophobic group. However, these organic substances also include a hydrophilic group, so that it might be the second better selection to employ hydrophilic zeolite as an adsorbent because of its having affinity for a hydrophilic group. In case of using hydrophobic zeolite, it less adsorbs moisture in the air comparing to activated charcoal and hydrophilic zeolite. Consequently, porous structure of hydrophobic zeolite can be advantageously used for adsorbing gaseous organic impurities without largely losing its adsorption capacity for adsorbing moisture. Therefore, the life of hydrophobic zeolite as an adsorbent of organic substances is elongated by far comparing to activated charcoal and hydrophilic zeolite which have a similar porous structure. On one hand, activated charcoal and hydrophilic zeolite are apt to largely spend the adsorption capacity of their porous structure for adsorbing moisture in the air, and only the remaining adsorption capacity is used for adsorbing organic substances. As a result, their life as an adsorbent of organic substances naturally becomes shorter than that of hydrophobic zeolite by the capacity spent for moisture adsorption.

The moisture adsorption characteristic of synthetic zeolite will now be discussed returning to Fig. 27, in which there is shown a moisture adsorption isotherm of hydrophilic synthetic zeolite with an effective pore diameter of 10 angstroms, measured at an ambient temperature of 25°C. Hydrophilic synthetic zeolite with an effective pore diameter of 10 angstroms shows a considerable large saturated moisture adsorption quantity of 0.262cc/g at the relative humidity of 20%. However, this quantity is increased only by 0.02cc/g even if the relative humidity rises from 20% to 50%. This corresponds to only 27% of the increase quantity in the case of activated charcoal. As will be understood from Fig. 27, even though a fresh filter of

the invention including a synthetic zeolite adsorption layer which has been stored in the air with a relative humidity of more than 20%, is transferred to and installed in a clean room of which the air is controlled so as to be kept at a relative humidity of 50%, the synthetic zeolite layer will hardly adsorb the moisture which is controlled upstream from the filter. Therefore, different from the case of the conventional chemical filter, there is no possibility that the fresh filter installed in the clean room causes such inconvenience that it lowers the relative humidity of the clean room exceeding the preset value even at the early stage of installation thereof.

As has been described so far, the invention has been discussed in terms of a clean room and a storage compartment as a small sized auxiliary clean room, which are generally used in the manufacturing process of LSI's and LCD's. However, the invention should not be limited to various examples as mentioned above. The invention is applicable to a local clean room which is called 'mini-environment,' clean benches, clean chambers, clean conveyers for transporting clean products, and other air cleaning items in various scales. Also, the invention may be modified in compliance with various operational and environmental conditions such as an air volume to be filtered, a ratio of the intake volume of the outdoor air to the air volume circulating in the clean room, existence of a gaseous organic impurity source inside the clean room, etc. Needless to say, there is no need for the object gas to be limited only to the air. Inert gases such as nitrogen, argon, etc. may be purified by the filter of the invention, thereby producing inert gases most suitable for production of LSI's and LCD's.

For instance, it is now expected that the manufacture of DRAM's of 256-megabit and/or 1-gigabit would start in 1999, using a gigantic silicon wafer with a diameter of 300mm. In case of the apparatus used for manufacturing such a sophisticated semiconductor device, after introducing and



setting the silicon wafer in a chemical reaction chamber of the apparatus, an inert gas such as highly purified nitrogen or argon is adequately supplied to the chemical reaction chamber from an inert gas source so as to fill it up therewith, before initiating predetermined various chemical reactions with the silicon wafer inside the apparatus. The inert gas itself is so highly purified that there is no possibility that it contaminates the surface of the silicon wafer. In order to control supply of the inert gas, however, a valve is provided between the chemical reaction chamber and the inert gas supply source. Therefore, there is the possibility that the valve might work as a source of gaseous organic substances. Accordingly, if the filter of the invention is provided on way of the gas flow path i. e. between the valve and the chemical reaction chamber, it would remove various gaseous organic contaminants which might be generated by the valve, thereby contributing to the prevention of the surface contamination and to enhancement of product quality as well.

#### Possible Application of Invention in Industries

According to the invention, in case of protecting the substrate surface treated in the clean room from being contaminated with gaseous organic substances in the air, since there can be removed both of gaseous organic impurities such as DOP and DBP having a molecular size of less than 8 angstroms and gaseous organic impurities such as BHT and siloxane having a molecular size of more than 8 angstroms. Accordingly:

A. The invention make it possible to produce the clean air which is suitable for manufacture of semiconductor devices and LCD's, and from which there is removed gaseous organic substances causing the substrate surface contamination.

B. In the manufacture of semiconductor devices and LCD's, the above clean air is used for constituting the ambience of the clean room in which the substrate surface is handled being exposed thereto, so that the substrate

surface is protected from being contaminated.

Furthermore, according to the invention, zeolite is employed as an adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities having a molecular size of less than 8 angstroms, and properly selected various inorganic substances are employed solely or in combination as an adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities having a molecular size of more than 8 angstroms. Accordingly:

A. The invention provides a filter which includes no inflammable constituents. Therefore, the clean room which is constructed with this filter, is superior to that which is constructed with conventional activate charcoal filter, from the standpoint of fire prevention.

B. Furthermore, the invention can provide a filter which is formed of materials which do not generate any gaseous organic substances causing the substrate surface contamination. Therefore, the clean room which is constructed with this filter, is superior to that which is constructed with conventional activate charcoal filter, from the standpoint of perfectness in prevention of substrate surface contamination.

C. Still further, the invention can provide a filter which hardly adsorbs moisture in the air and maintains its ability to adsorb gaseous organic impurities for a long period of time, comparing the conventional activated charcoal filter.

Therefore, the clean room which is constructed with this filter, is superior to that which is constructed with conventional activate charcoal filter, from the standpoint of easiness in humidity control of the clean room and also from the standpoint of elongated life time thereof.

Use of synthetic zeolite as an adsorbent makes the filter very much safe from the standpoint of fire prevention, comparing to activated charcoal which is classified in an inflammable material group according to the fire laws. If the filter is formed so as to include a honeycomb structure

to the surface of which synthetic zeolite is firmly fixed, its vent resistance against the air passing therethrough is made so small. Synthetic zeolite hardly adsorbs moisture in the air when the relative humidity is more than 20%, so that the humidity control by a humidifier provided upstream from the filter is scarcely disturbed with the moisture adsorption of synthetic zeolite, thus the humidity control of the clean room becoming much easier.

**What is claimed is:**

1. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter which has a hydrophobic zeolite layer formed on its base filter media surface, and another filter which is disposed downstream from said filter having a hydrophobic zeolite layer and is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.
2. Apparatus as claimed in claim 1, wherein the base filter media of said filter having a hydrophobic layer thereon is formed into a honeycomb structure and said hydrophobic zeolite layer is firmly fixed to the surface of the honeycomb structure.
3. Apparatus as claimed in claim 2, wherein said hydrophobic zeolite layer is formed by immersing said honeycomb structure in a suspension in which hydrophobic zeolite powder is dispersed, and then drying it.
4. Apparatus as claimed in claim 2, wherein said hydrophobic zeolite layer is fixed to the honeycomb structure by means of an adhesive.
5. Apparatus as claimed in any one of claims 1, 2, 3 and 4, wherein said hydrophobic zeolite has an effective pore diameter of 7 angstroms or more.
6. A filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, wherein zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is firmly fixed to the surface of said supporter by using an inorganic substance as binder, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite.

This Sheet Has Been Replaced

**REPLACED SHEETS SG**

- |                                     |             |         |       |          |       |
|-------------------------------------|-------------|---------|-------|----------|-------|
| <input type="checkbox"/>            | Description | : paged | ..... | to paged | ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Claim(s)    | : paged | 95    | to paged | 101   |
| <input type="checkbox"/>            | Drawing(s)  | : paged | ..... | to paged | ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Abstract    | : paged | 102   | to paged | 102   |



7. A filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, wherein the first adsorption layer is formed by firmly fixing zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience to the surface of said supporter with the help of an inorganic substance as a binder, and the second adsorption layer is formed by firmly fixing another inorganic substance to the surface of said first adsorption layer, said another inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite.
8. A filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, wherein zeolite as an adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is pelletized by using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are firmly fixed to the surface of said supporter, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite.
9. A filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, wherein zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is pelletized by using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are coated with another inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite.
10. A filter as claimed in any one of claims 6, 7, 8 and 9, wherein said supporter is formed into the honeycomb structure.
11. A filter provided with a casing which is charged





with an adsorbent, wherein said adsorbent has a shape of a pellet which is formed by pelletizing a mixture of zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience and an inorganic substance as a binder, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite.

12. A filter provided with a casing which is charged with an adsorbent, wherein said adsorbent has a shape of a pellet which is formed by pelletizing a mixture of zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience and an inorganic substance as a binder, and said resultant zeolite pellet is further coated with another inorganic substance which has ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite.
13. A filter as claimed in any one of claims 6, 7, 8, 9, 11 and 12, wherein said zeolite has an effective pore diameter of 7 angstroms or more, and said inorganic substance adsorbing gaseous organic impurities has an effective pore diameter larger than that of zeolite, and a total volume per unit weight of the pore of said inorganic substance is more than 0.2 cc/g, or a specific surface of the pore of said inorganic substance is more than 100 m<sup>2</sup>/g, the size of said pore distributing in the range of 15 to 300 angstroms.
14. A filter as claimed in any one of claims 6, 7, 8, 9, 11 and 12, wherein a main component of said inorganic substance adsorbing gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite, is porous viscous clay mineral, diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated





alumina or porous glass, or is mixture thereof.

15. A filter as claimed in claim 14, wherein said porous viscous clay mineral is hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, acid clay, activated bentonite, or a complex of micro-crystal of aluminosilicate and microscopic particles of silica, or is mixture thereof.
16. A filter as claimed in any one of claims 6, 7, 8, 9, 11 and 12, wherein said inorganic substances includes an inorganic adhesion assisting agent.
17. A filter as claimed in claims 16, wherein said adhesion assisting inorganic agent includes at least sodium silicate, silica, or alumina.
18. A method of manufacturing a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, comprising the steps of:
- preparing a suspension in which there are dispersed powder of zeolite and powder of an inorganic substance which absorbs gaseous impurities and has an effective pore diameter larger than that of zeolite and serves as a binder; and
  - immersing said supporter in said suspension and then drying it, thereby forming an adsorption layer on the surface of said support.
19. A method of manufacturing a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, comprising the steps of:
- immersing said supporter in a suspension in which there are dispersed powder of zeolite and powder of an inorganic substance as a binder and then drying it, thereby forming the first adsorption layer on the surface of said supporter;
  - and immersing said supporter already having said first adsorption layer in a suspension in which there is dispersed an inorganic substance which has ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore





diameter larger than that of zeolite and then drying it, thereby forming the second adsorption layer on the surface of said first adsorption layer.

20. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with such a filter as recited in any one of claims 6, 7, 8, 9, 11 and 12, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.
21. A filter comprising the first filter portion including synthetic zeolite as an adsorbent, and the second filter portion which is disposed upstream or downstream from said first filter portion so as to be adjacent thereto, said second filter portion including an inorganic adsorbent which adsorbs gaseous organic impurities and has an effective pore diameter larger than synthetic zeolite.
22. A filter as claimed in claim 21, wherein said first filter portion includes a base filter media as an adsorbent supporter to which synthetic zeolite is firmly fixed, and said second filter portion includes a base filter media as an adsorbent supporter to which an inorganic adsorbent is firmly fixed.
23. A filter as claimed in claim 22, wherein the supporter of said first filter portion is immersed in a suspension in which synthetic zeolite is dispersed, and then dried, thereby synthetic zeolite being firmly fixed to the surface of said supporter, and the supporter of said second filter portion is immersed in a suspension in which an inorganic adsorbent is dispersed, and then dried, thereby said inorganic adsorbent being firmly fixed to the surface of said supporter.
24. A filter as claimed in claim 22, wherein pellets







formed by pelletizing synthetic zeolite powder are firmly fixed to the supporter surface of the first filter portion, and pellets formed by pelletizing said inorganic adsorbent powder are firmly fixed to the supporter surface of the second filter portion.

25. A filter as claimed in claim 22, wherein said supporter is divided into two regions by an imaginary boundary plane intersecting the air flow passing through the supporter at right angles, and pellets formed by pelletizing synthetic zeolite or powder thereof are firmly fixed to the surface of one of said two regions, thereby forming the first filter portion, while pellets formed by pelletizing said inorganic adsorbent or powder thereof are firmly fixed to the surface of the other of said two regions, thereby forming the second filter portion.
26. A filter as claimed in claim 23 or 24, wherein when firmly fixing pellets formed by pelletizing synthetic zeolite or powder thereof to the surface of said supporter and/or when firmly fixing pellets formed by pelletizing said inorganic adsorbent or powder thereof to the surface of said supporter, there is used an inorganic adhesion assisting agent which is at least one of talc, kaolin mineral, bentonite, sodium silicate, silica, and alumina.
27. A filter as claimed in any one of claims 21, 22, 23, 24 and 25, wherein said inorganic adsorbent used for said second filter portion is at least one of diatom earth, silica, alumina, mixture of silica and alumina, aluminum silicate, activated alumina, porous glass, hydrated magnesium silicate clay mineral, activated clay, and activated bentonite.
28. A filter as claimed in any one of claims 21, 22, 23, 24 and 25, wherein said synthetic zeolite has an effective pore diameter of 7 angstrom or more, and a total volume per unit weight of the pore of said inorganic

This Sheet Has Been Replaced





substance is more than 0.2 cc/g or a specific surface of the pore of said inorganic substance is more than 100 m<sup>2</sup>/g, the size of said pore distributing in the range of 15 to 300 angstroms.

29. A filter as claimed in any one of claims 21, 22, 23, 24 and 25, wherein said supporter is formed into the honeycomb structure.
30. A filter as claimed in claim 21, wherein said first filter portion is constructed in the form of a cylindrical casing which is filled with said synthetic zeolite pellets while said second filter portion is constructed in the form of a separate cylindrical casing which is filled with pellets which are pelletized from said inorganic adsorbent.

This Sheet Has Been Replaced



**Abstract of Disclosure**

An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein the air circulation path is provided with a filter which has a hydrophobic zeolite layer formed on its base filter media surface and another filter which is disposed downstream from the filter having a hydrophobic zeolite layer and is used for removing particulate impurities contained in the circulating air. According to this air cleaning apparatus, gaseous organic impurities and particulate impurities contained in the air circulating in the air cleaning apparatus can be removed without lowering the humidity of the circulating air. Furthermore, since this air cleaning apparatus includes no activated charcoal which is inflammable, the apparatus is excellent from the standpoint of disaster prevention. Accordingly, the filters according to the invention and particle filters can be installed with safety in the ceiling portion of the air cleaning apparatus.

FIG. 1

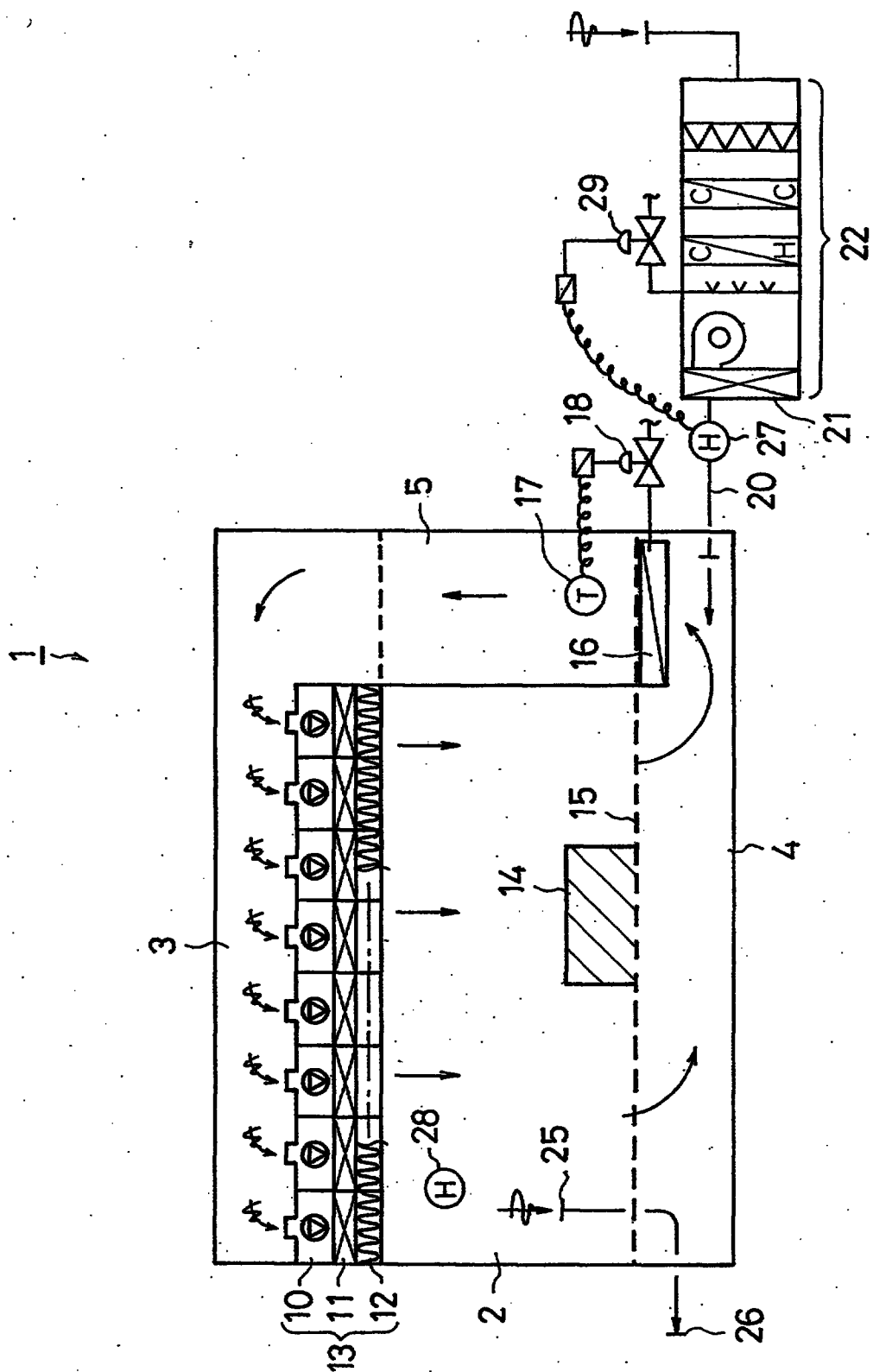


FIG. 2

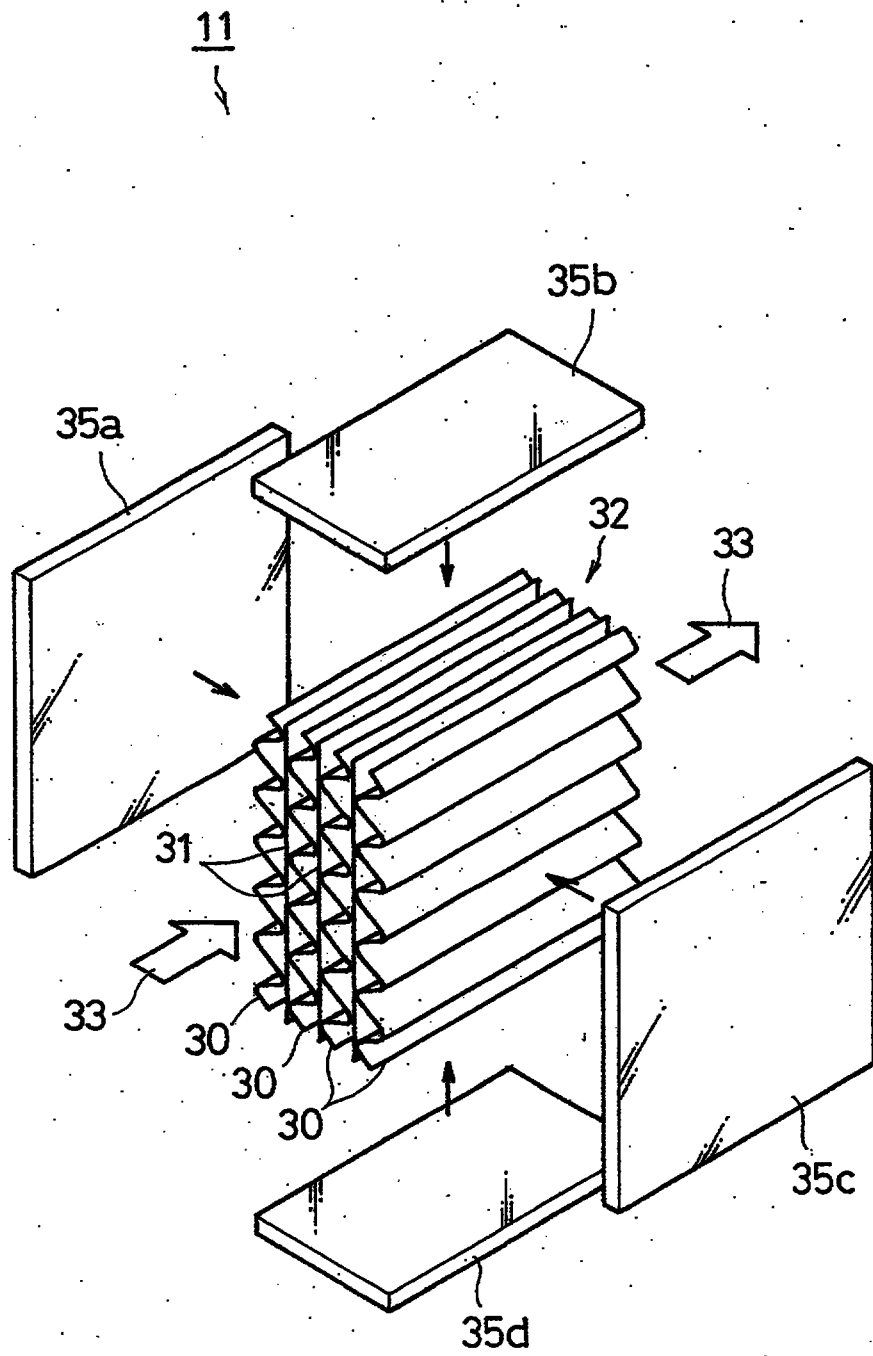


FIG. 3

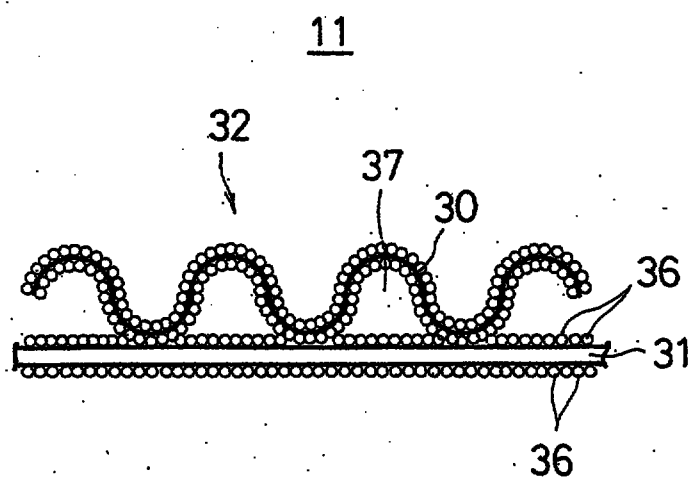


FIG. 4

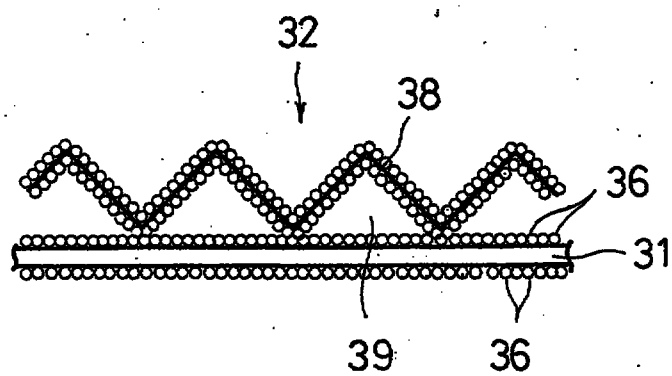


FIG. 5

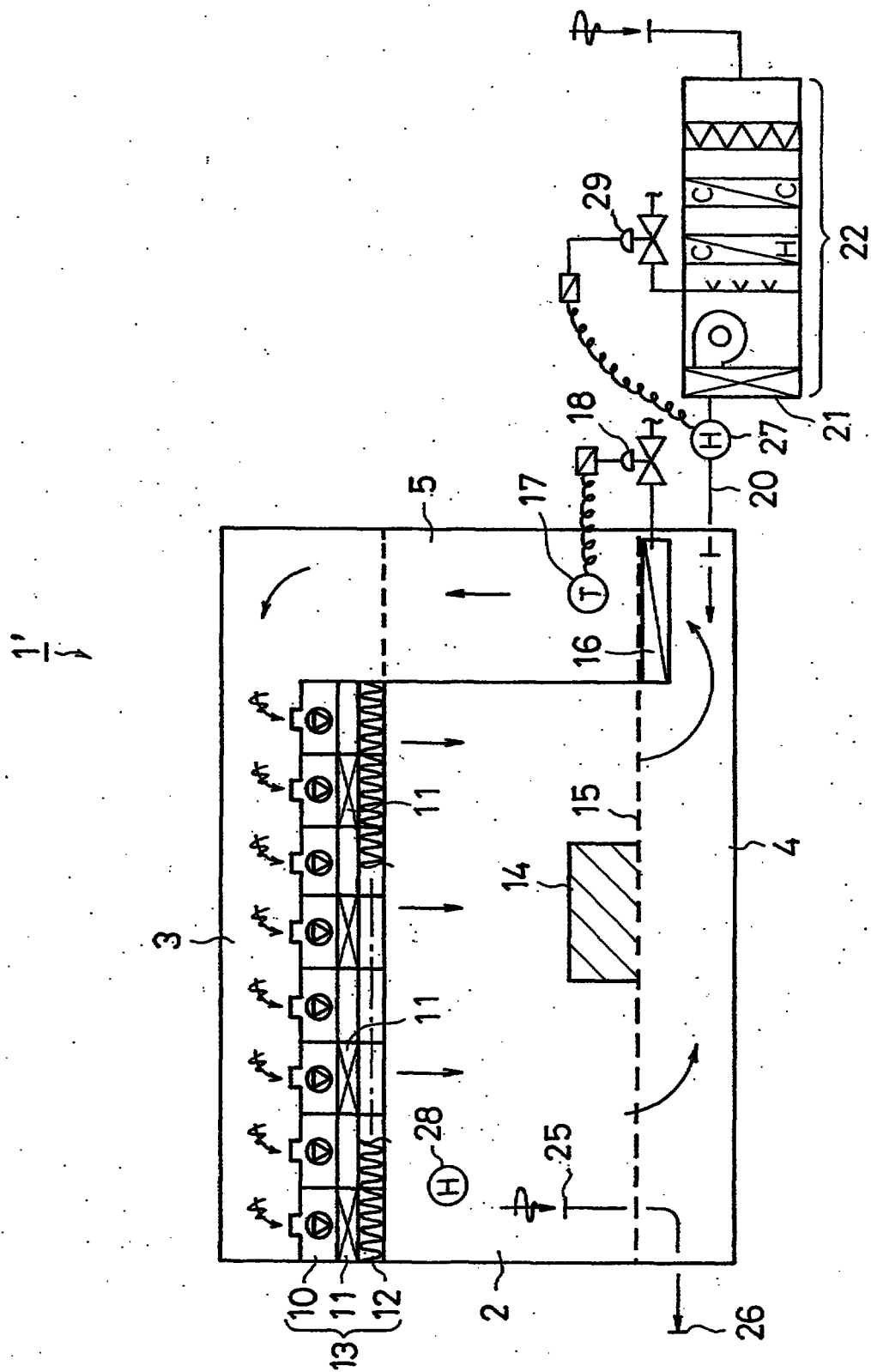


FIG. 6

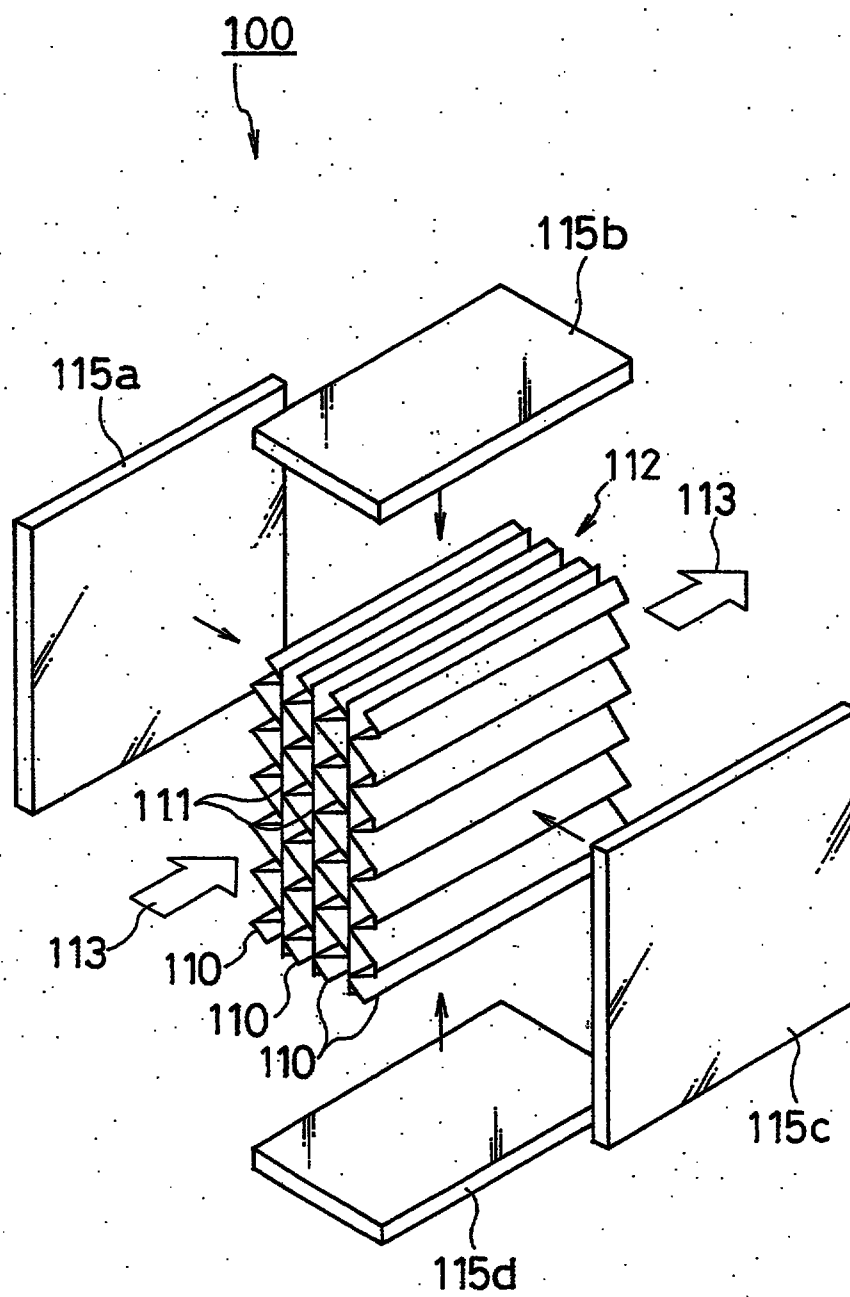




FIG. 7

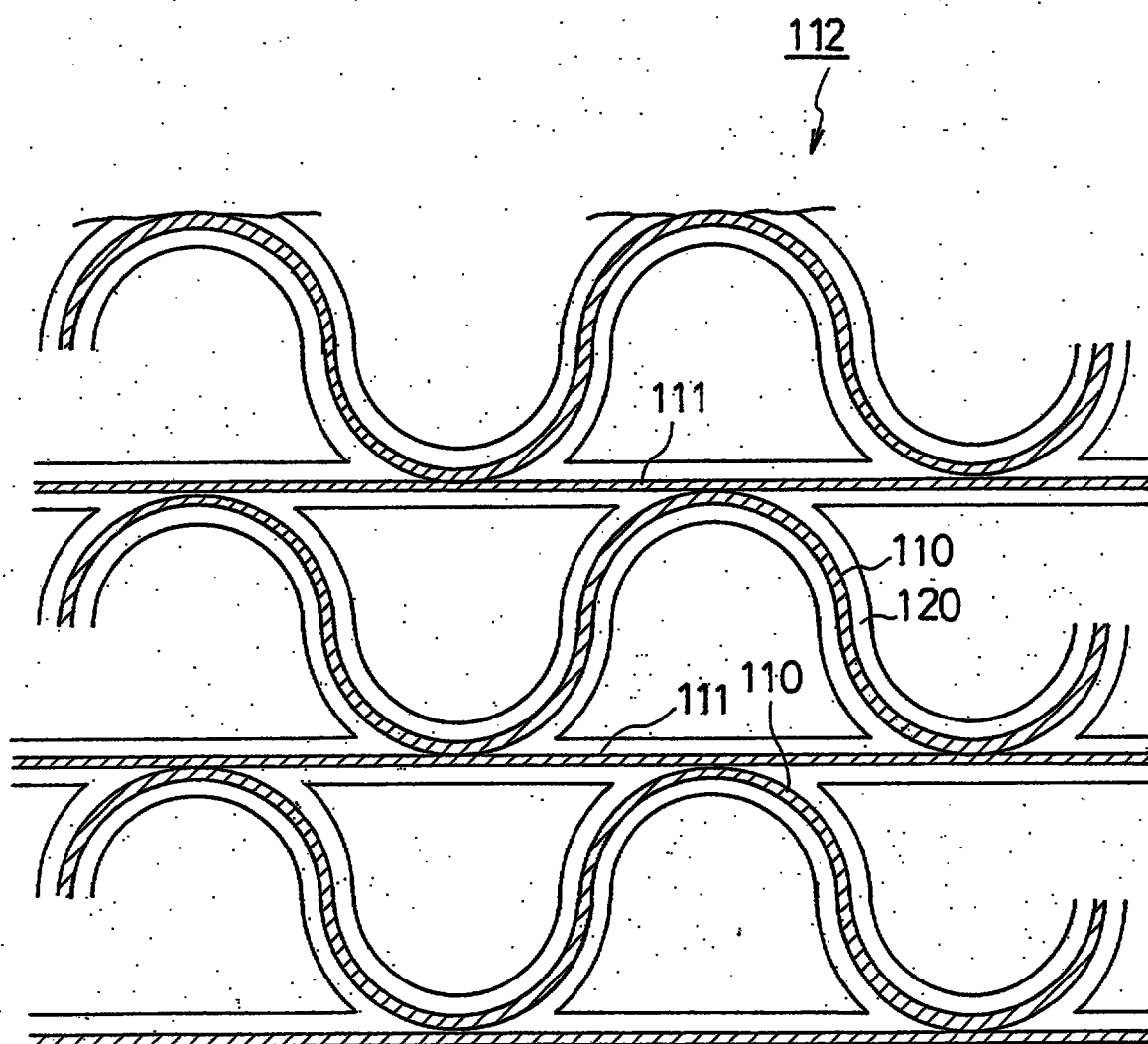


FIG. 8

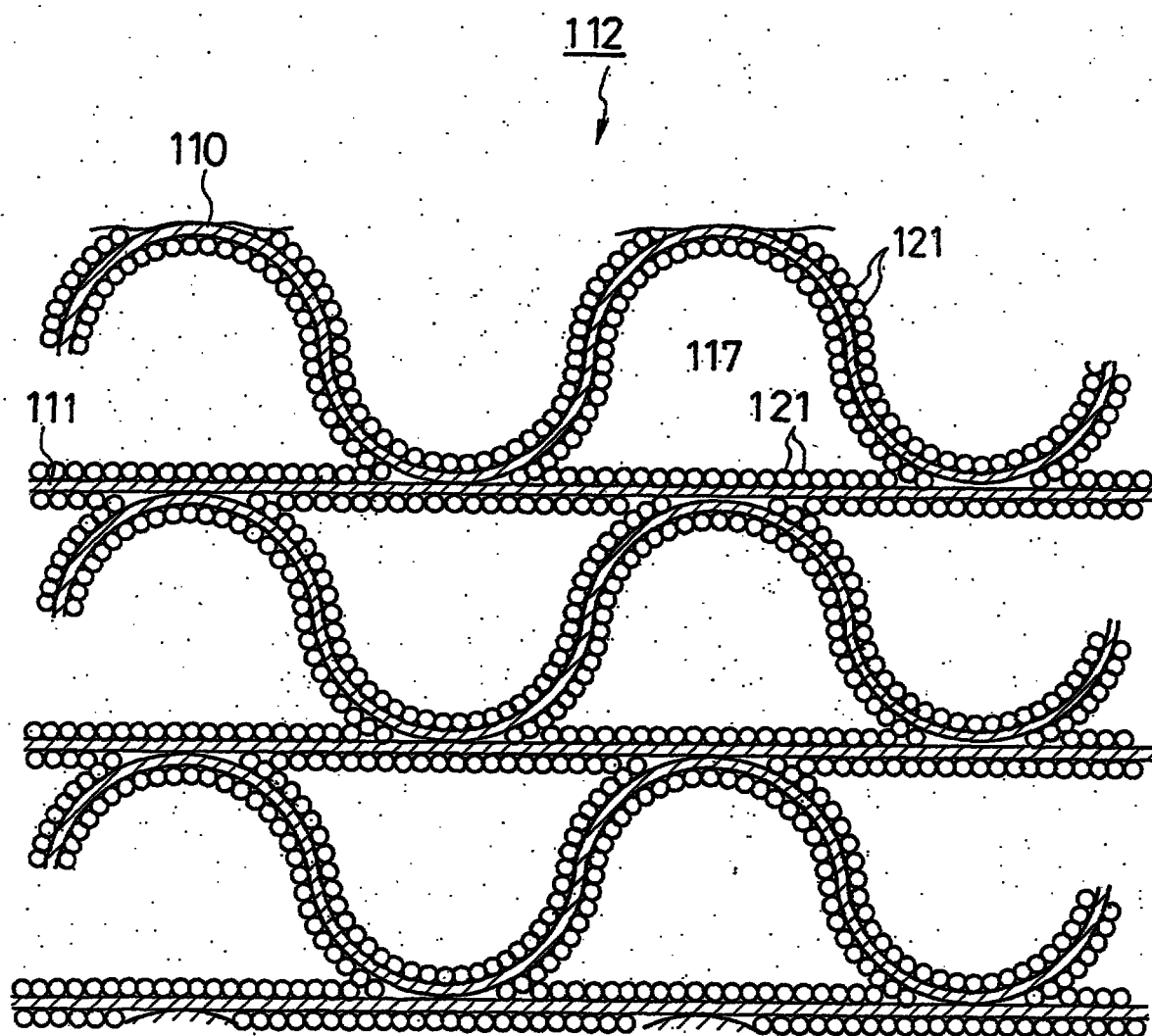


FIG. 9

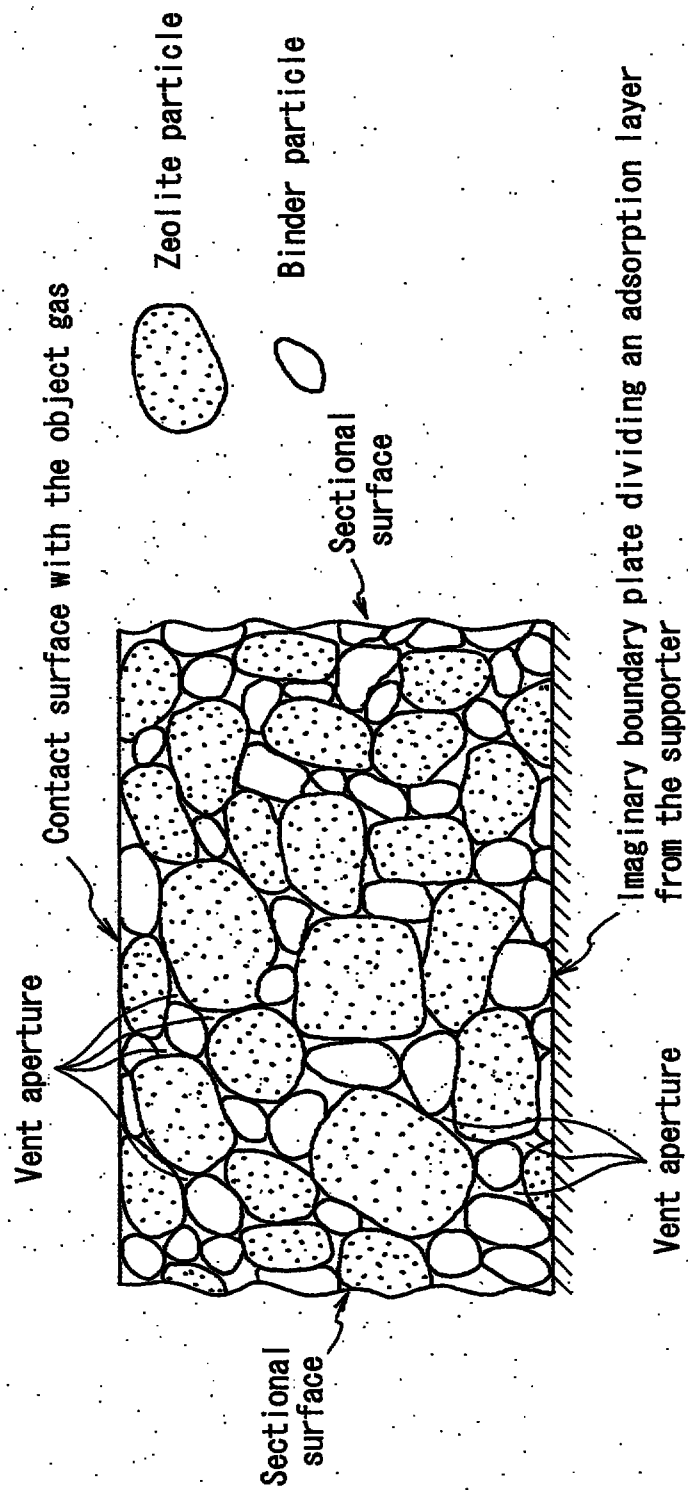


FIG. 10

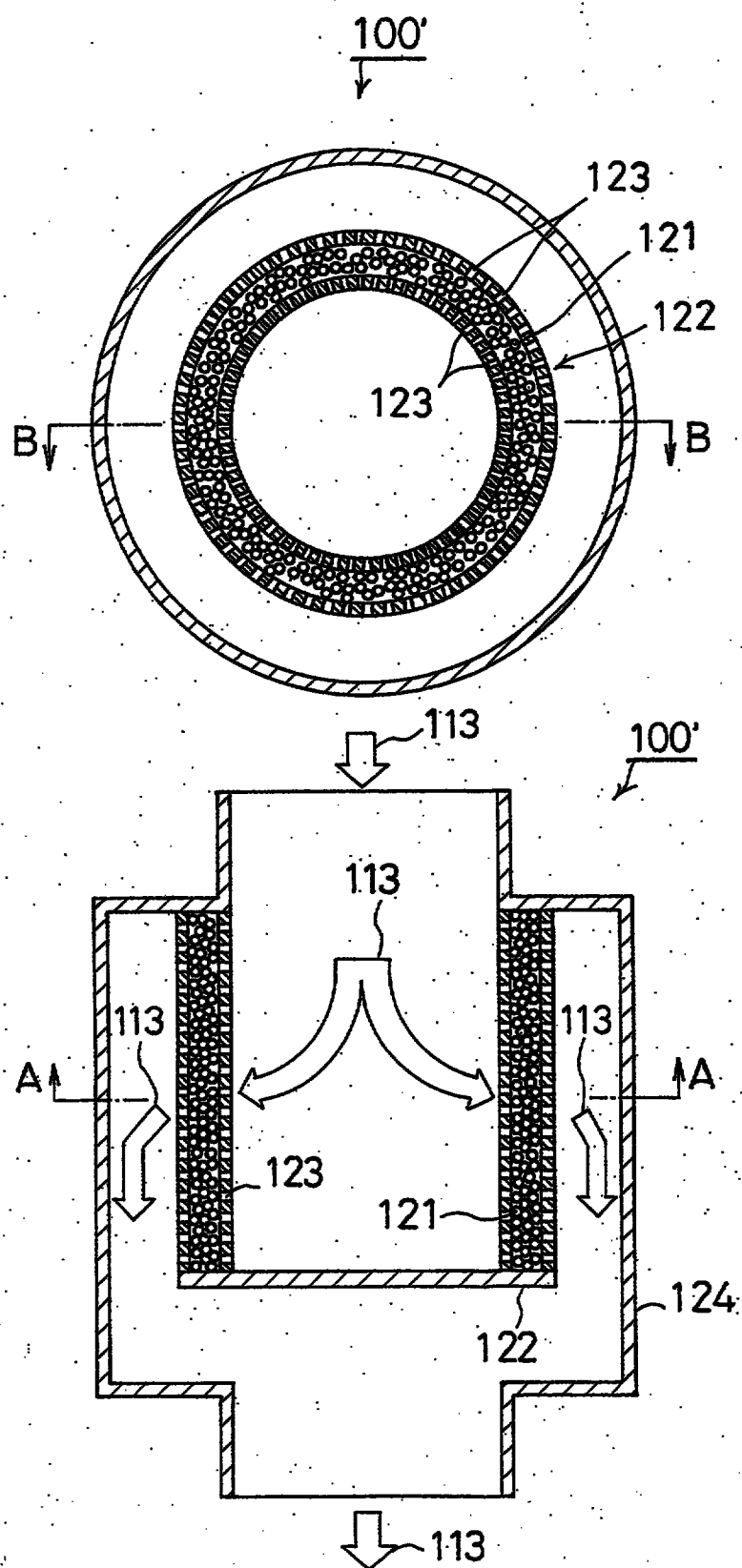


FIG. 11

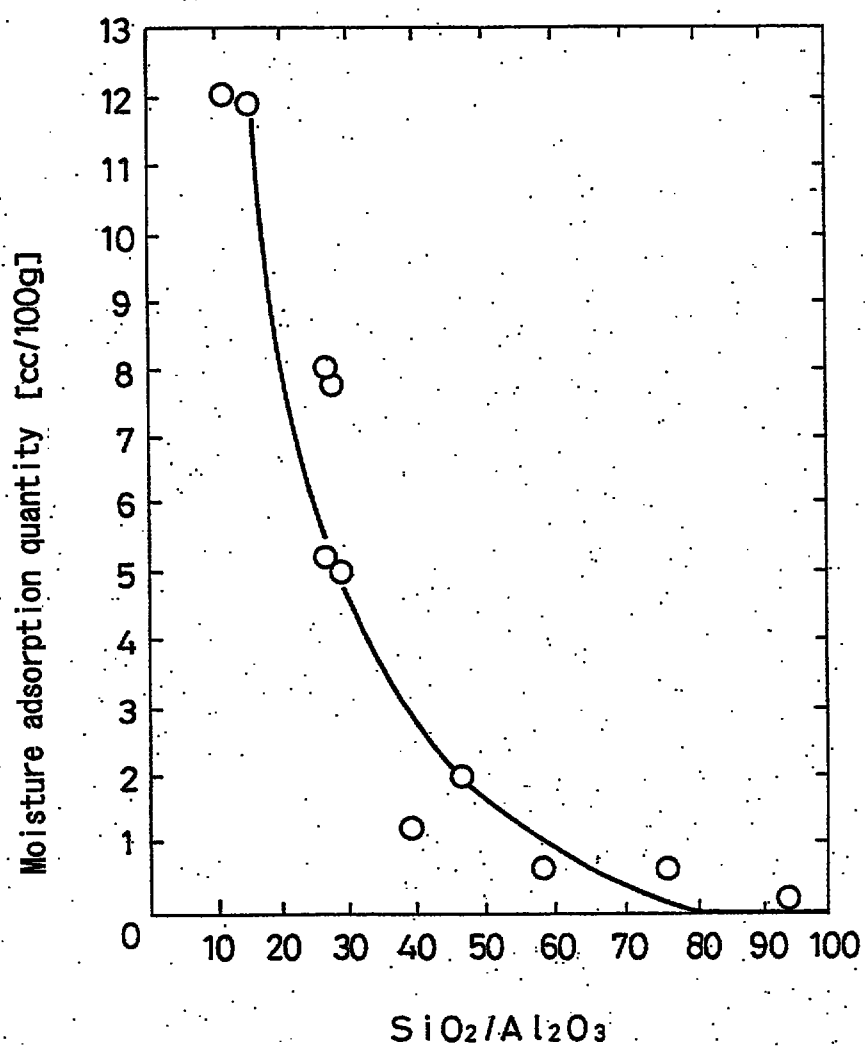


FIG. 12

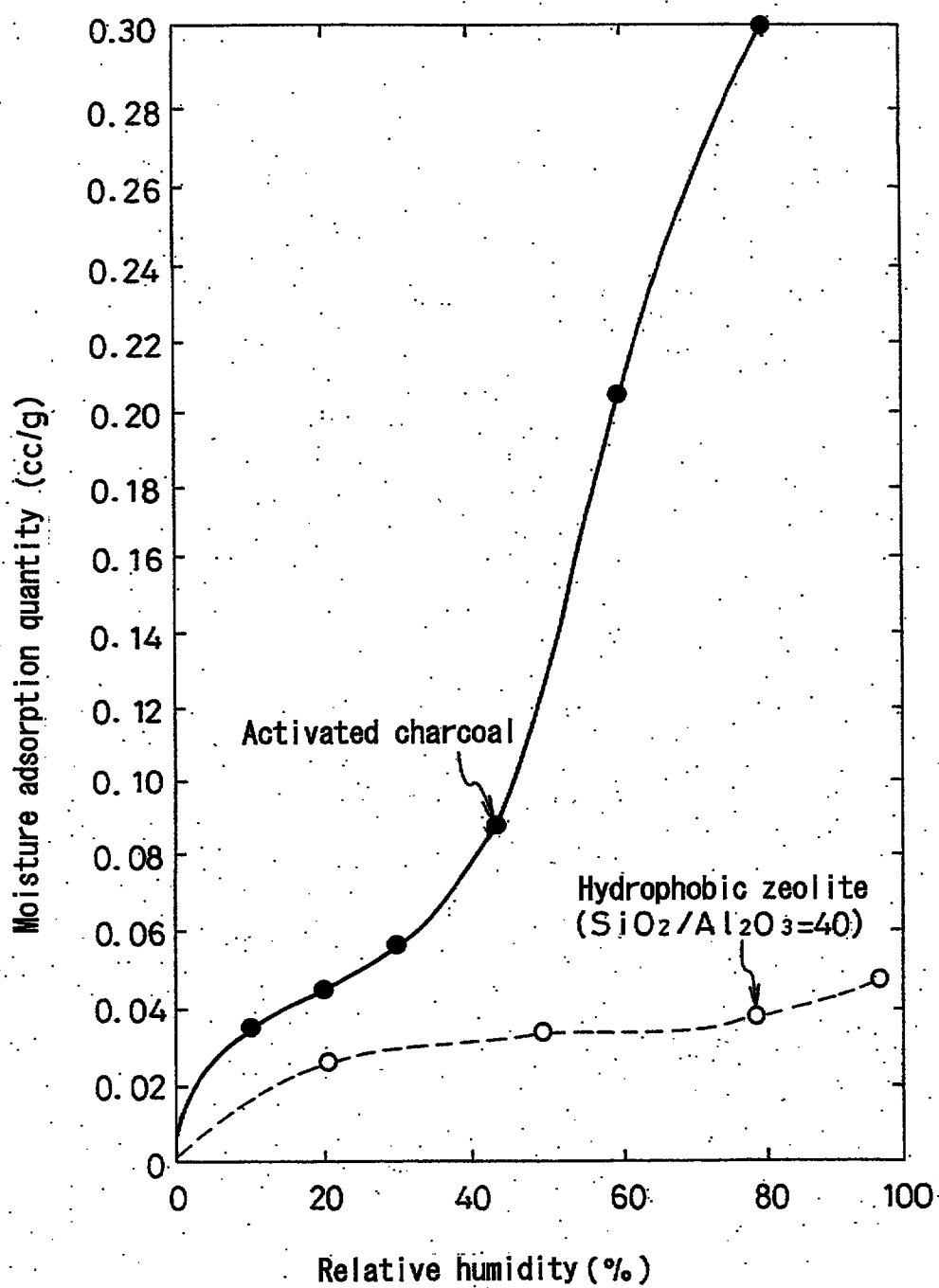


FIG. 13

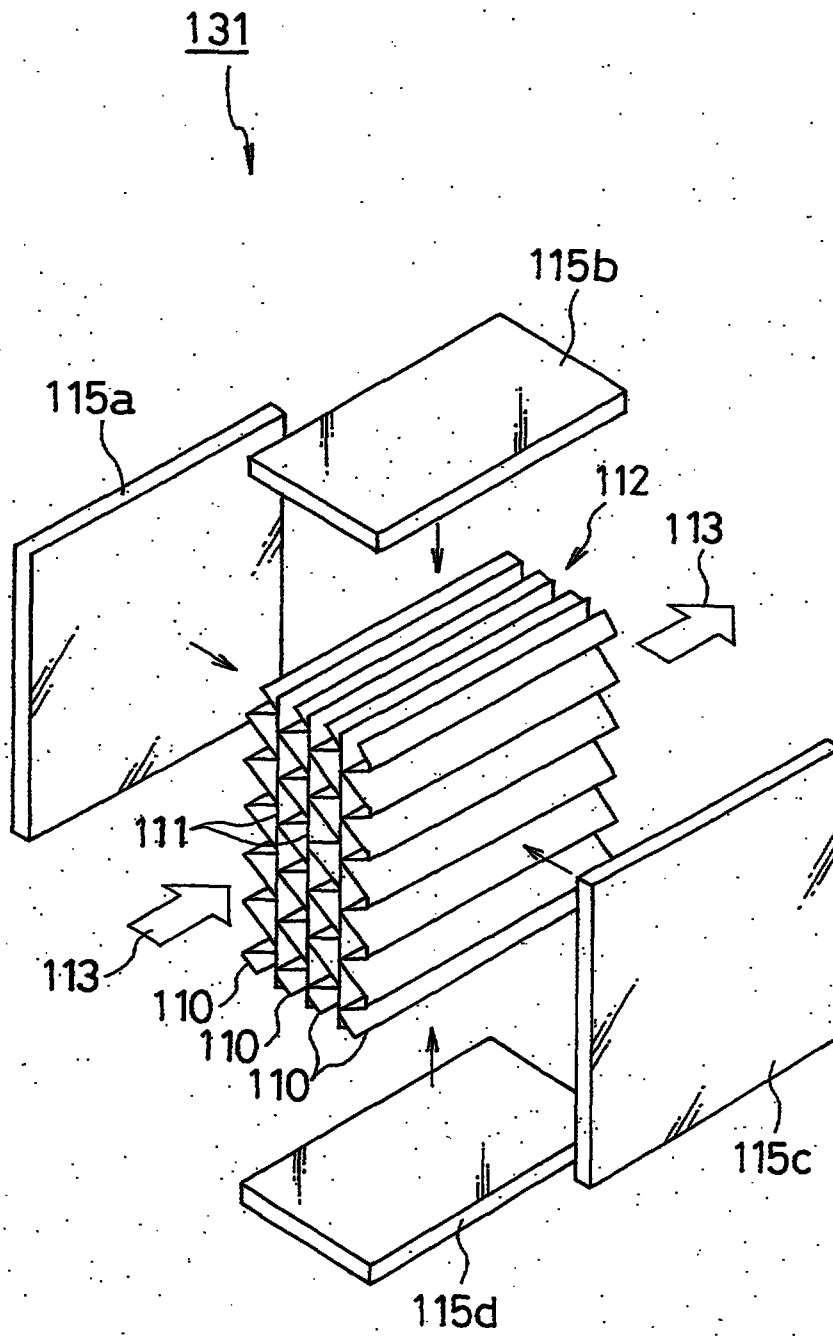


FIG. 14

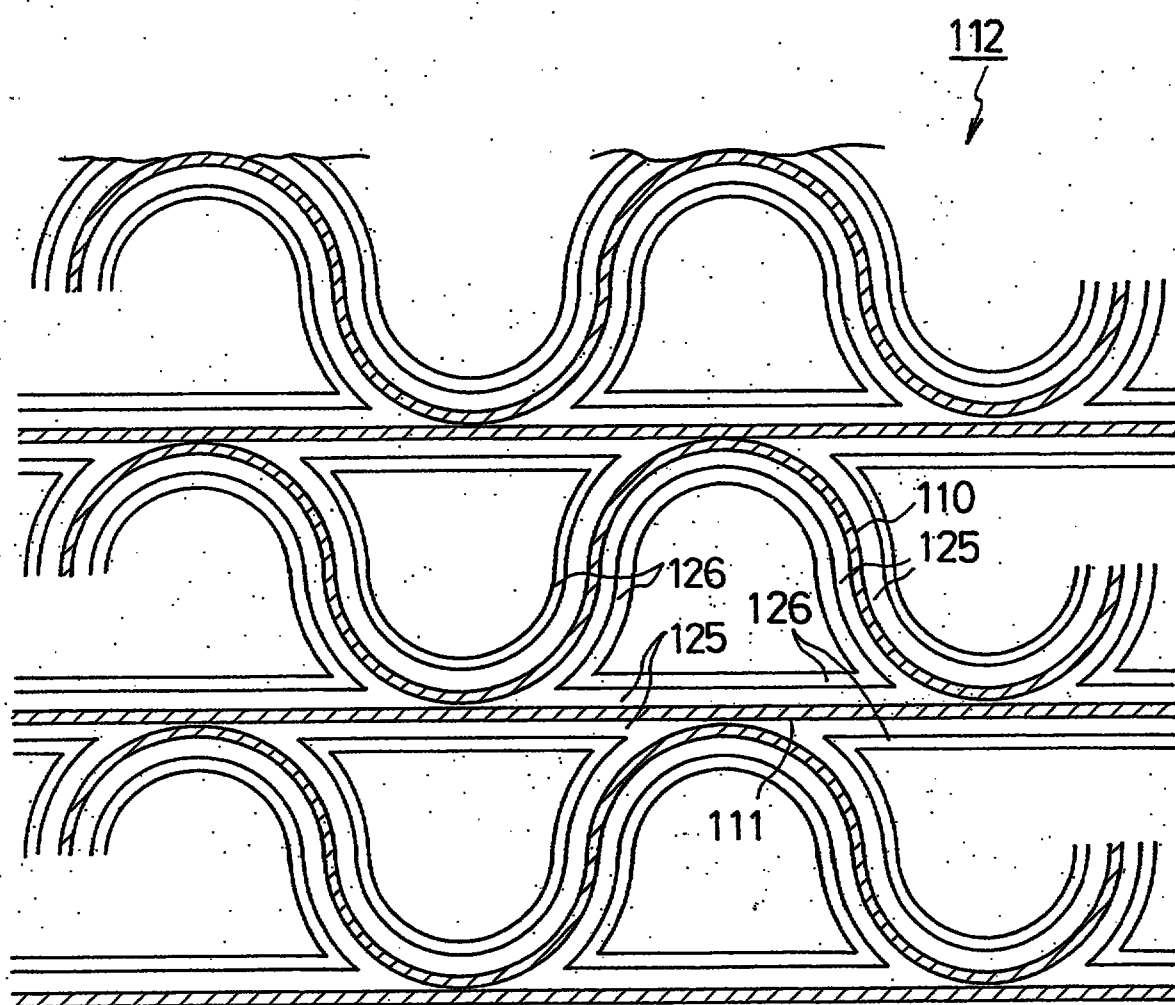




FIG. 15

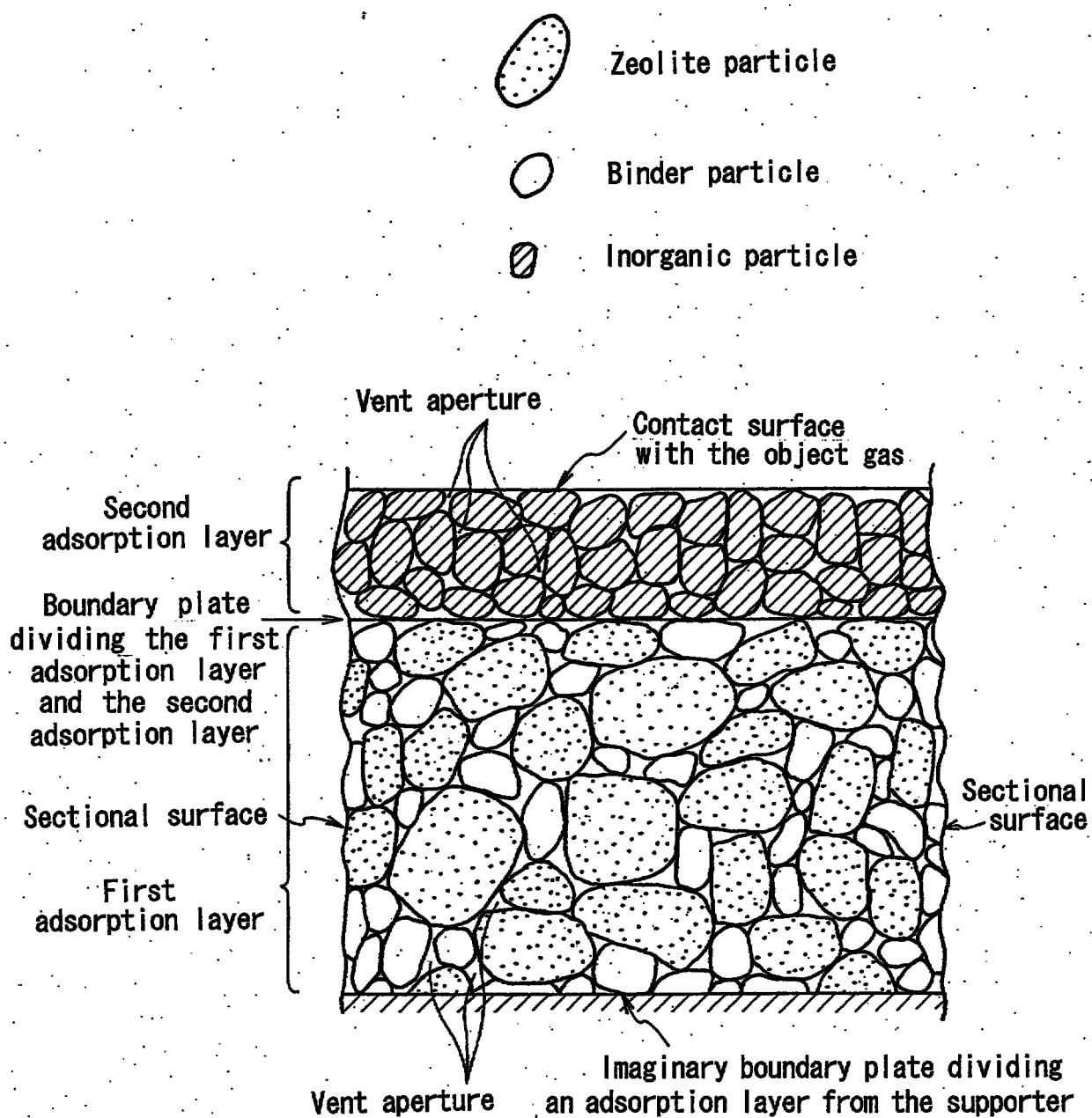


FIG. 16

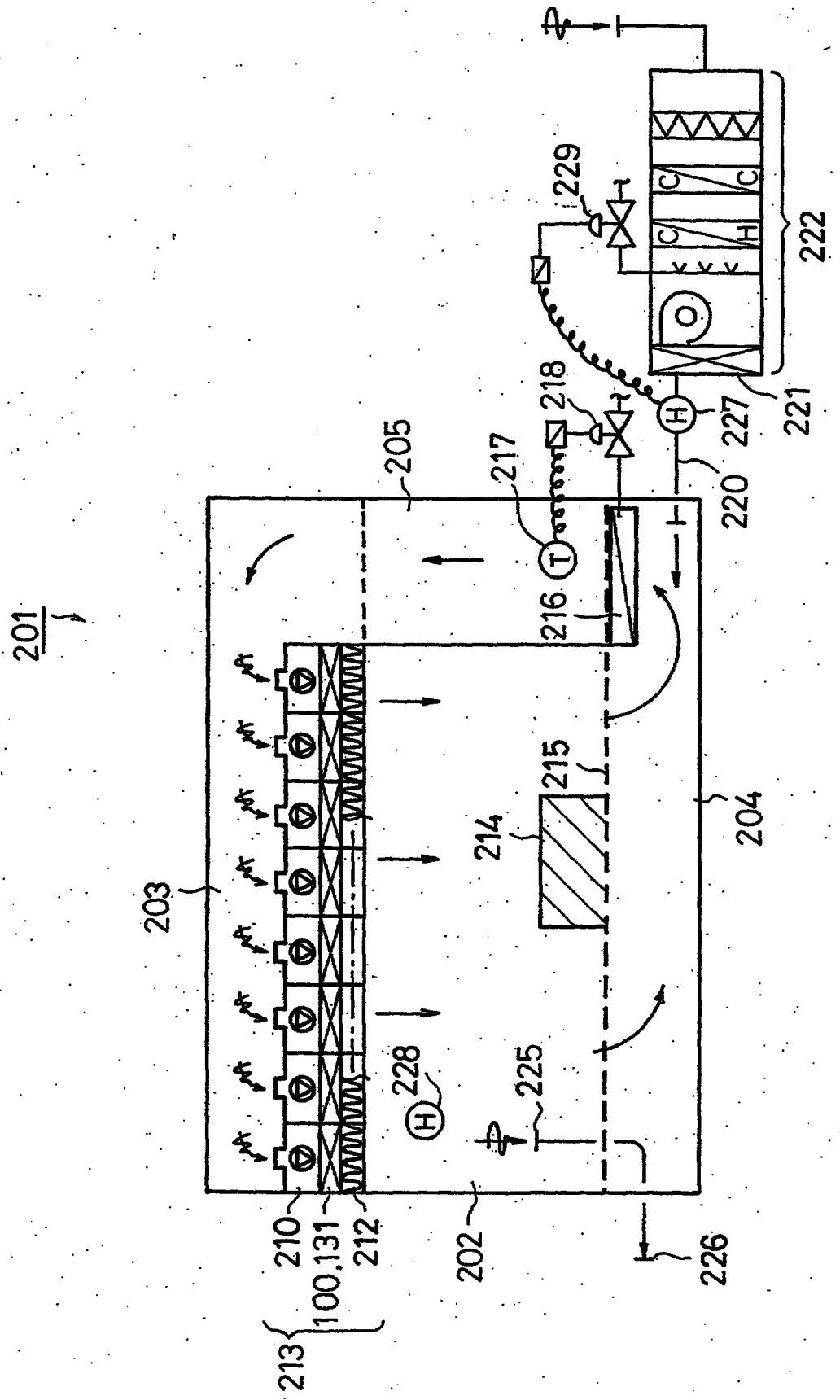


FIG. 17(a)

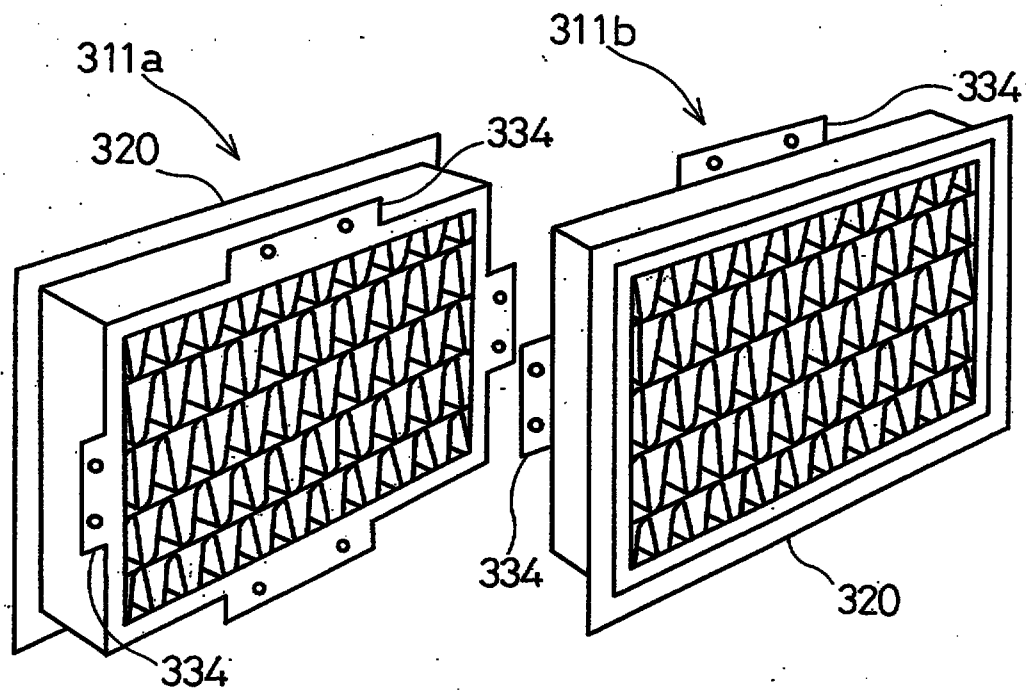


FIG. 17(b)

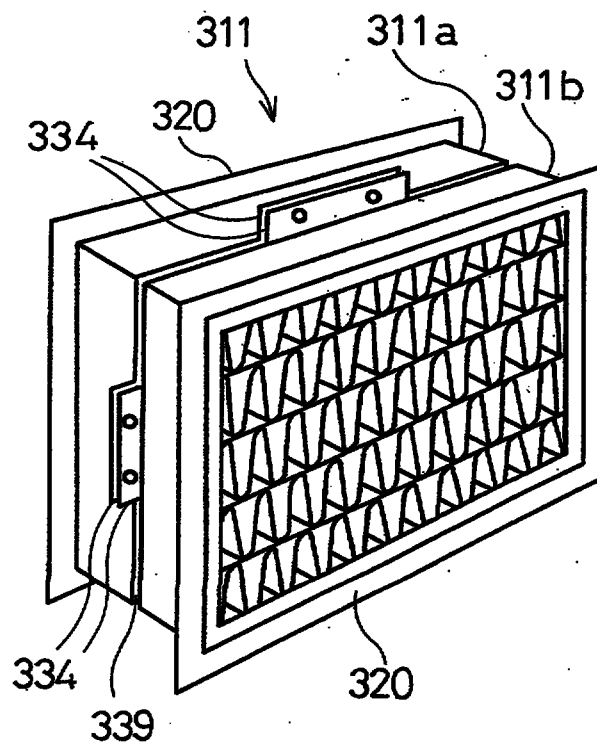
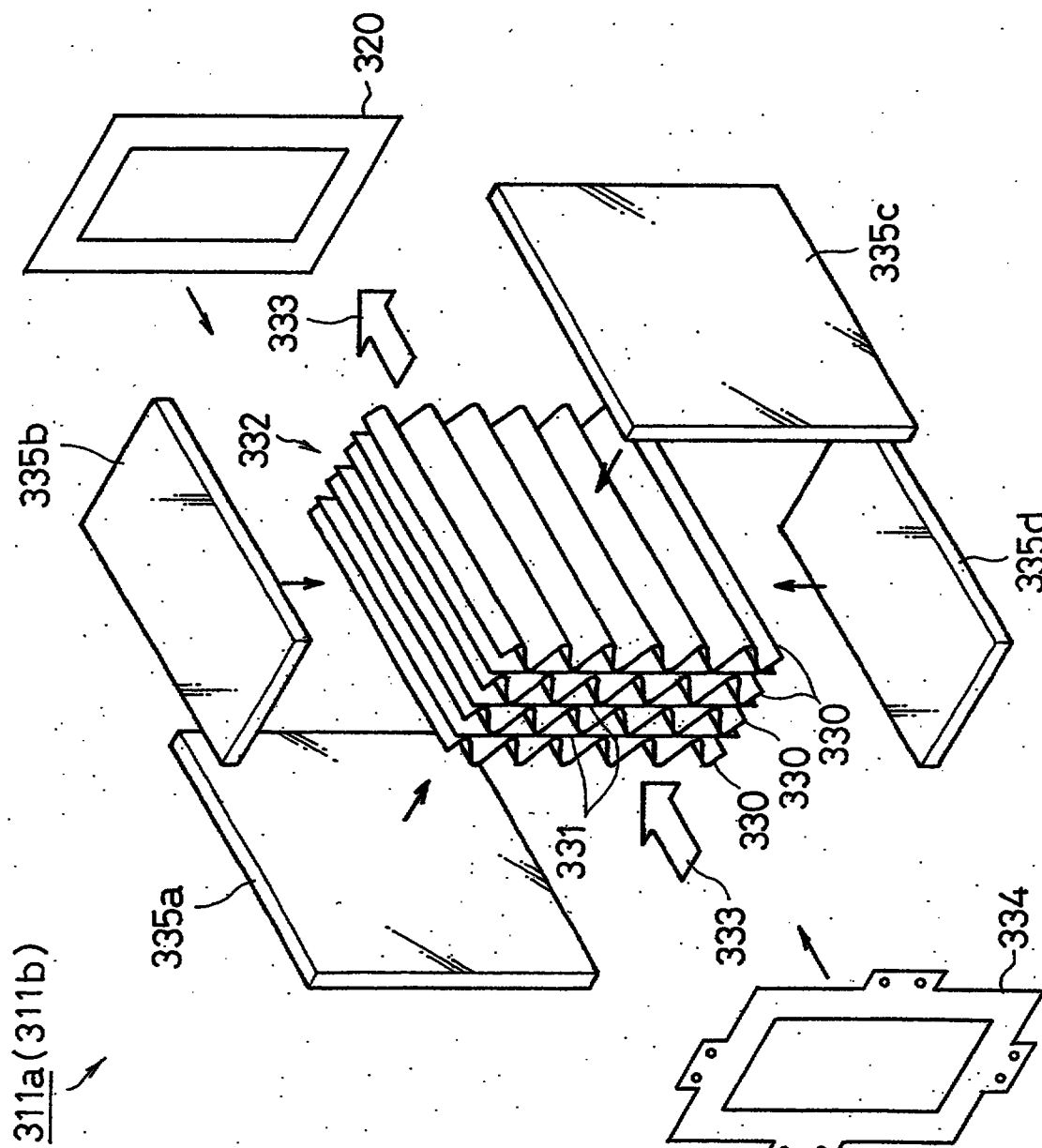


FIG. 18



**FIG. 19**

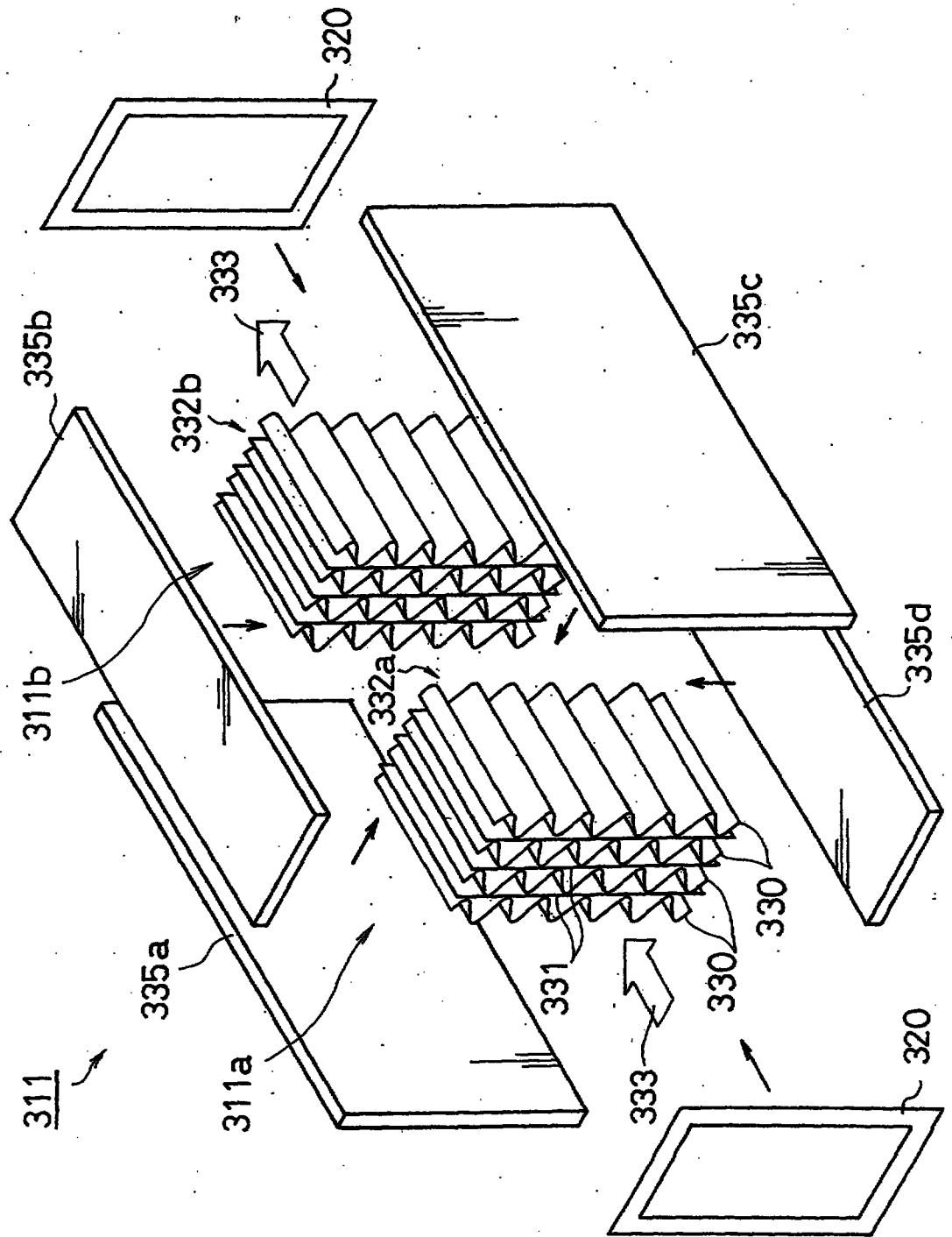


FIG. 20

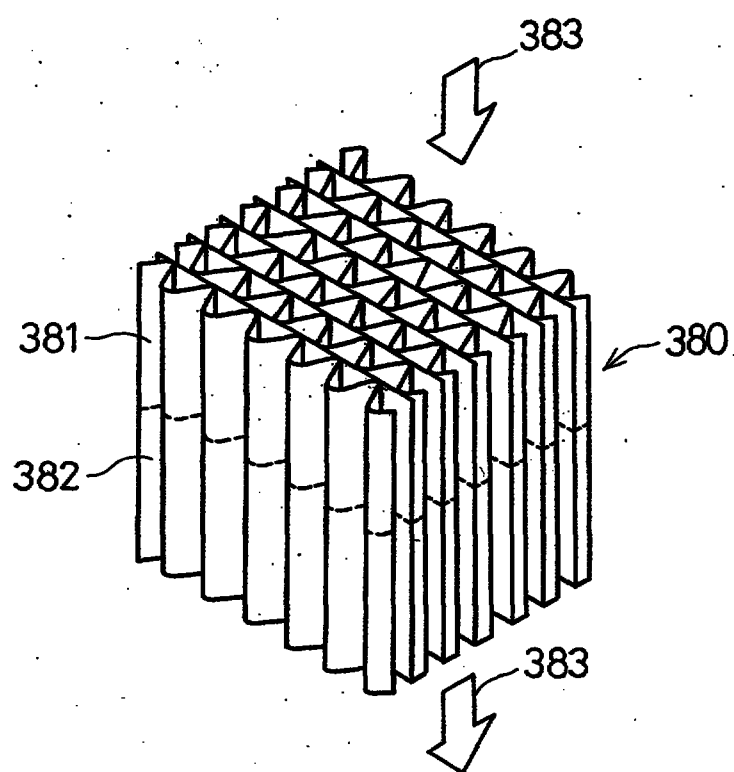


FIG. 21

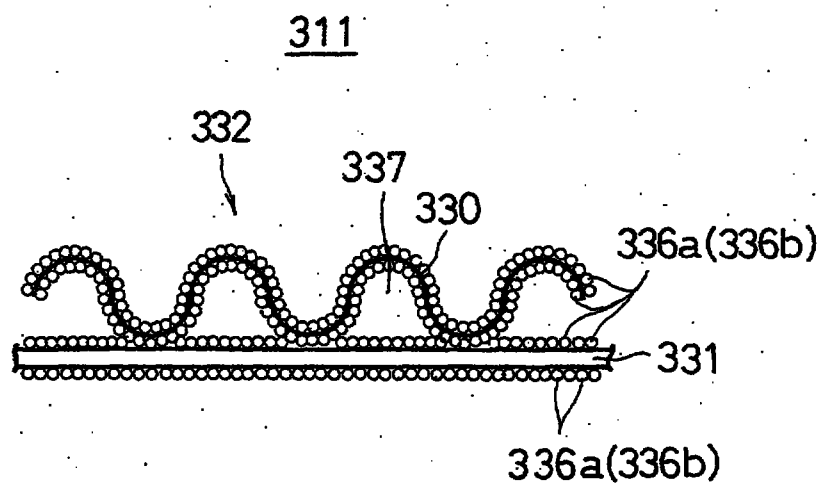


FIG. 22

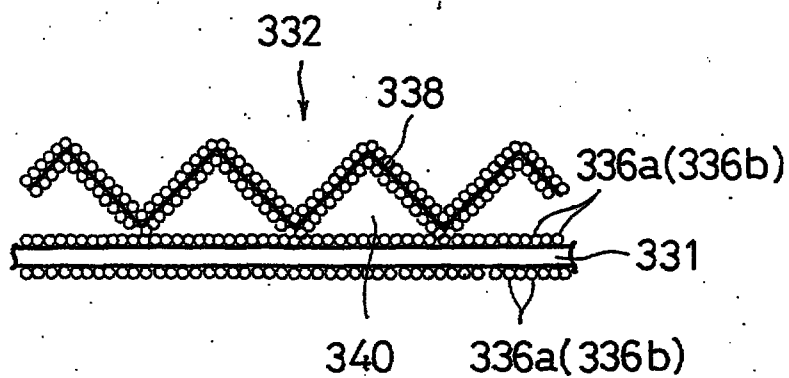


FIG. 23(a)

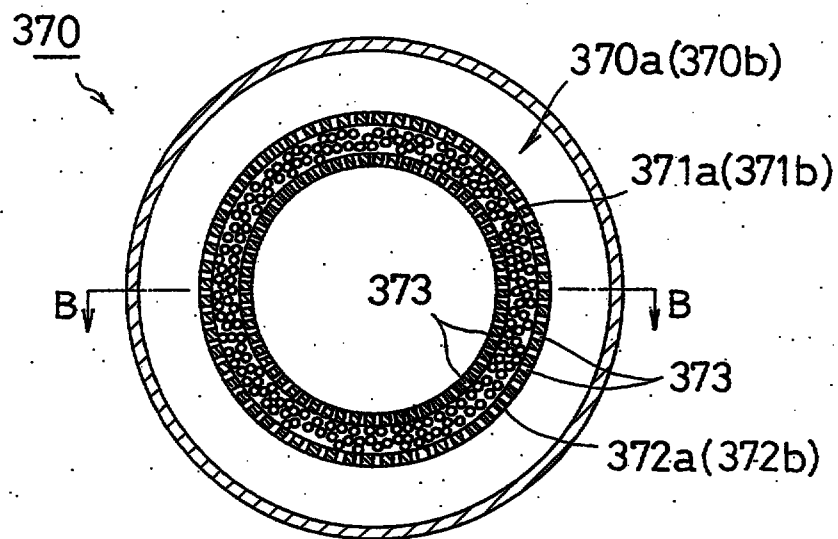


FIG. 23(b)

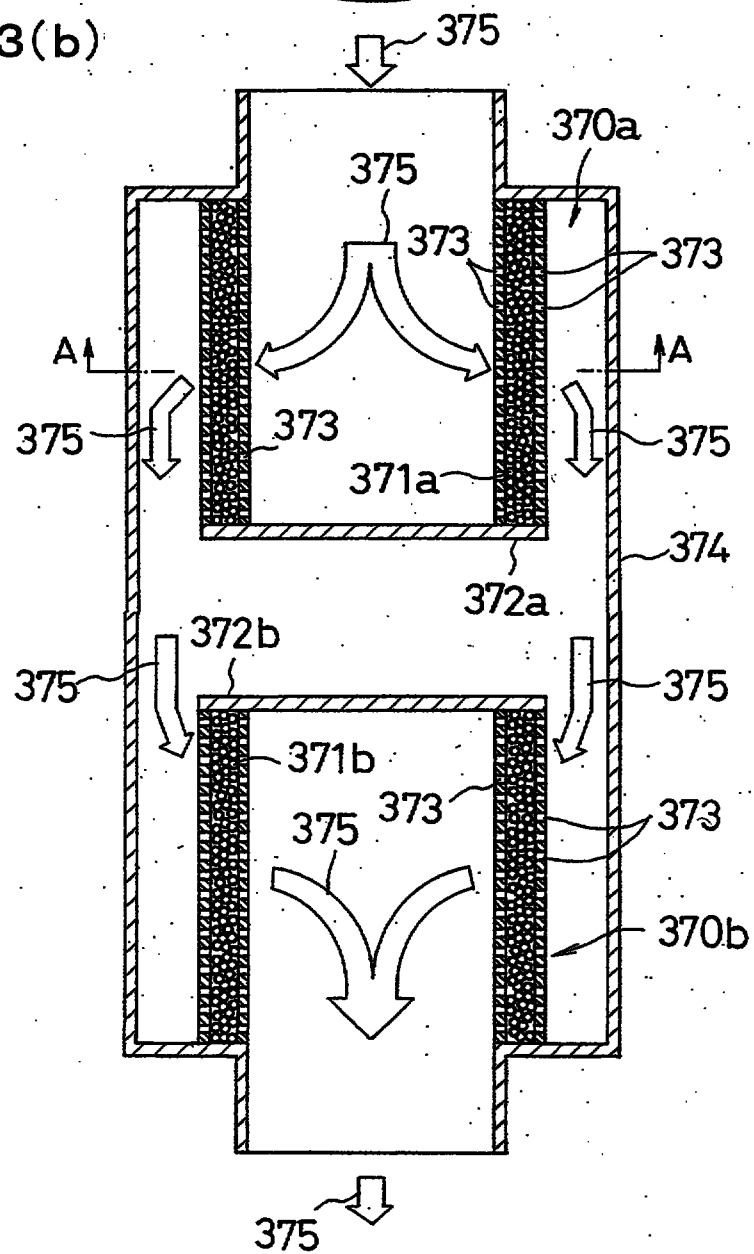




FIG. 24

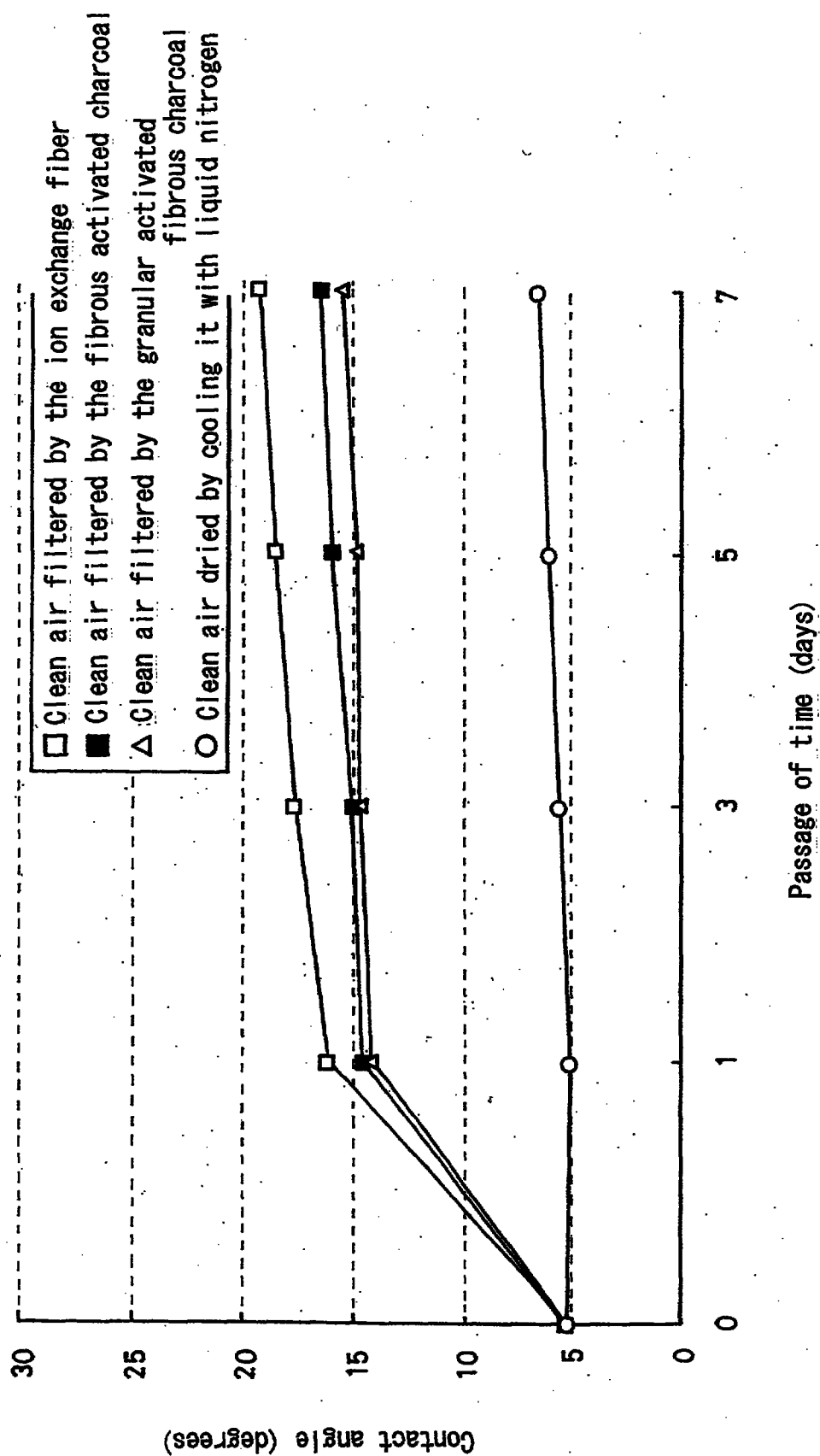


FIG. 25

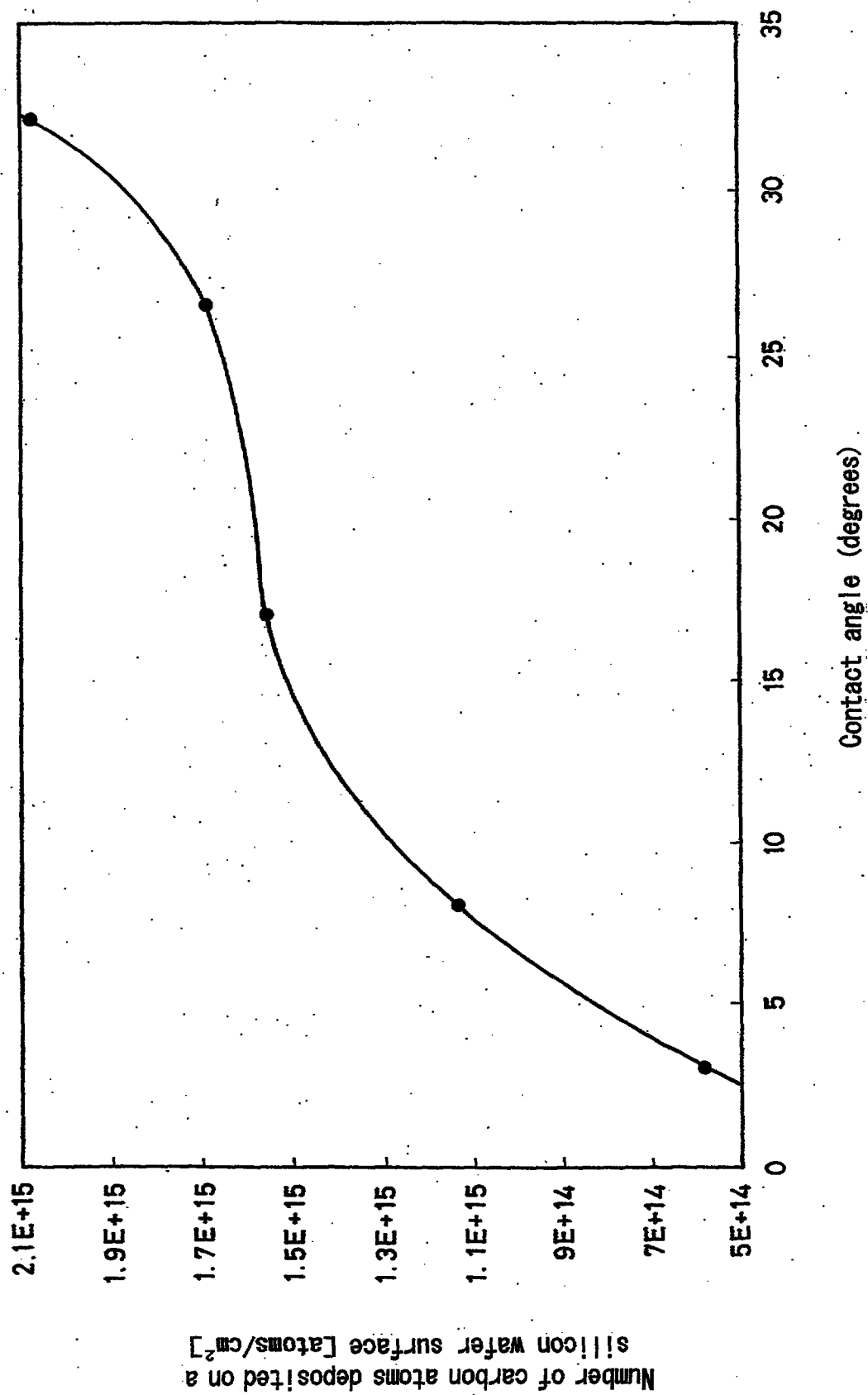


FIG. 26

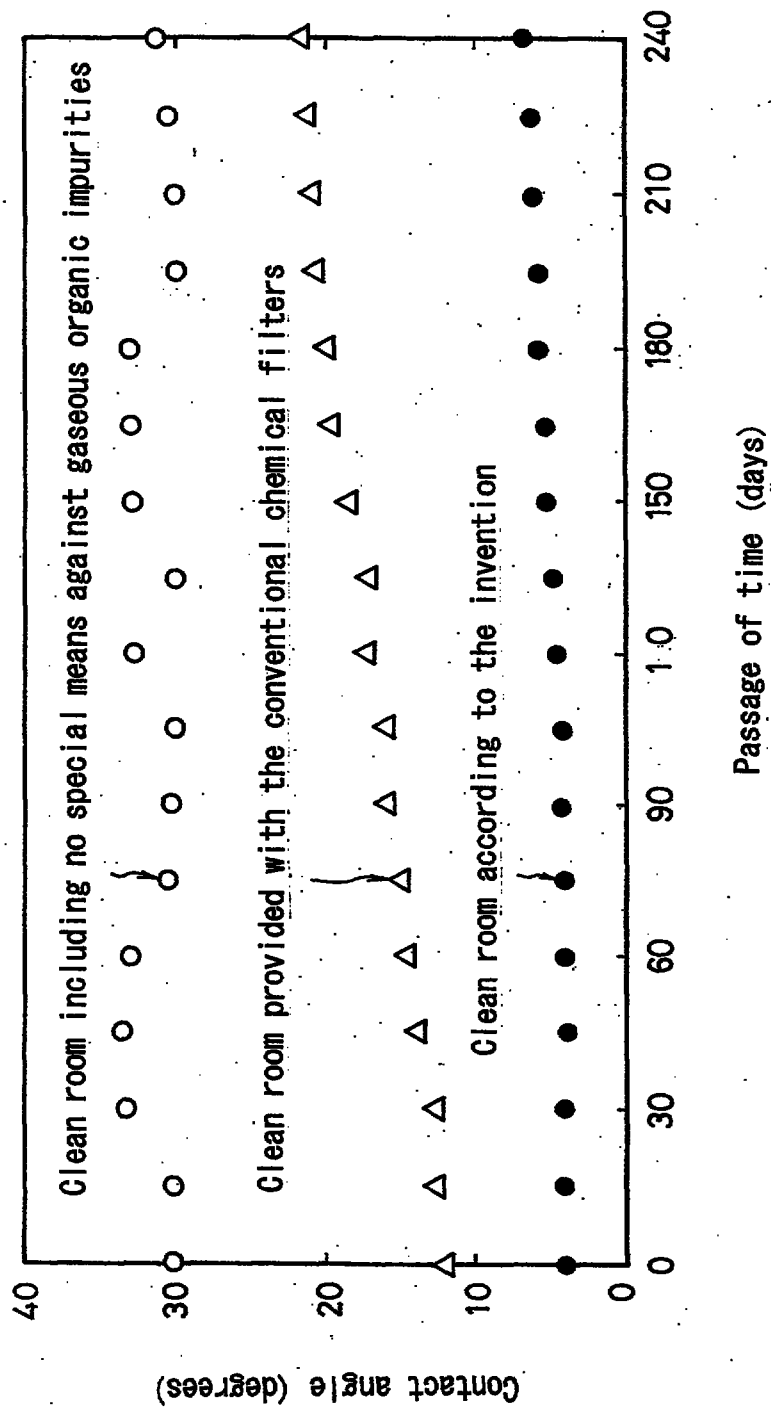


FIG. 27

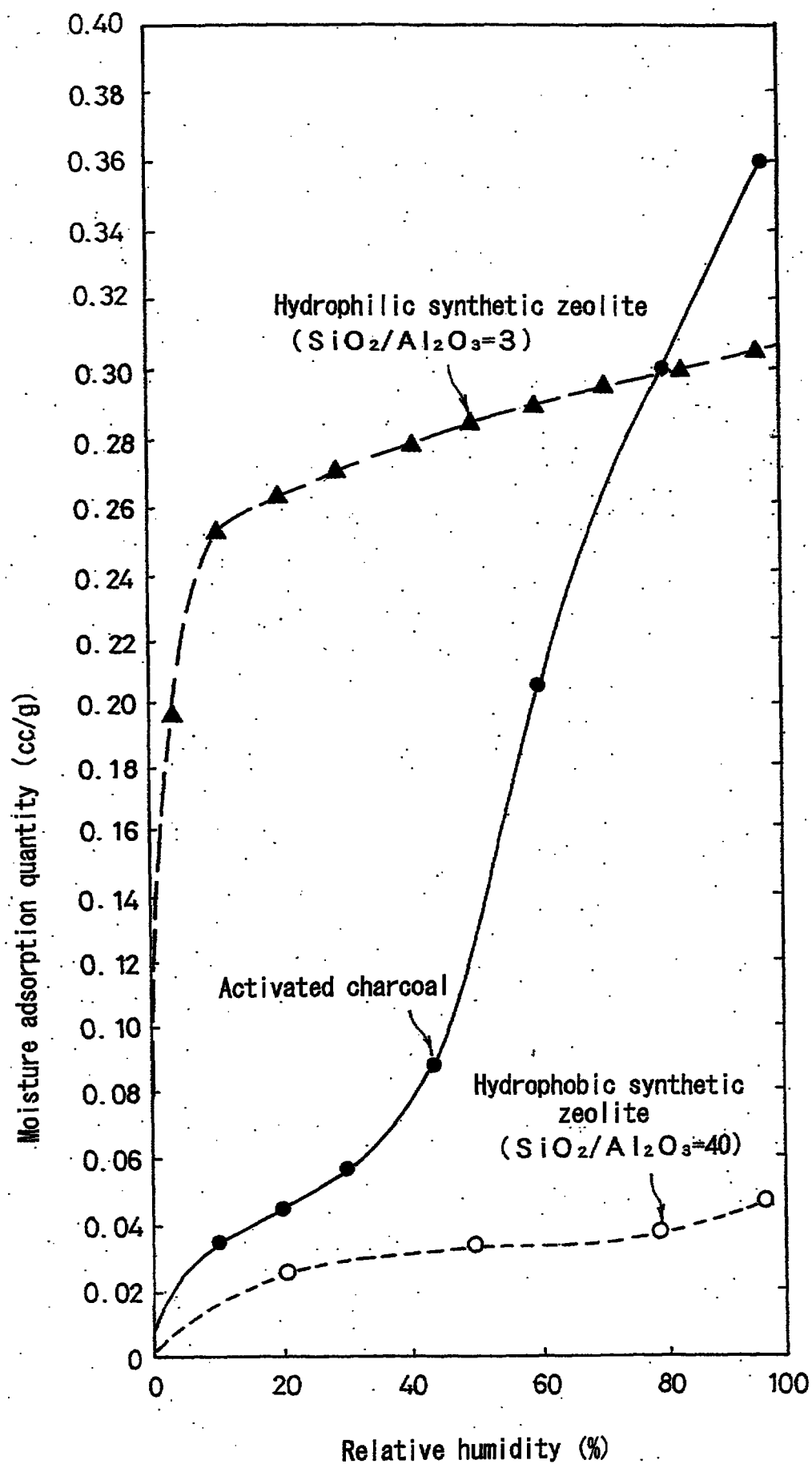


FIG. 28

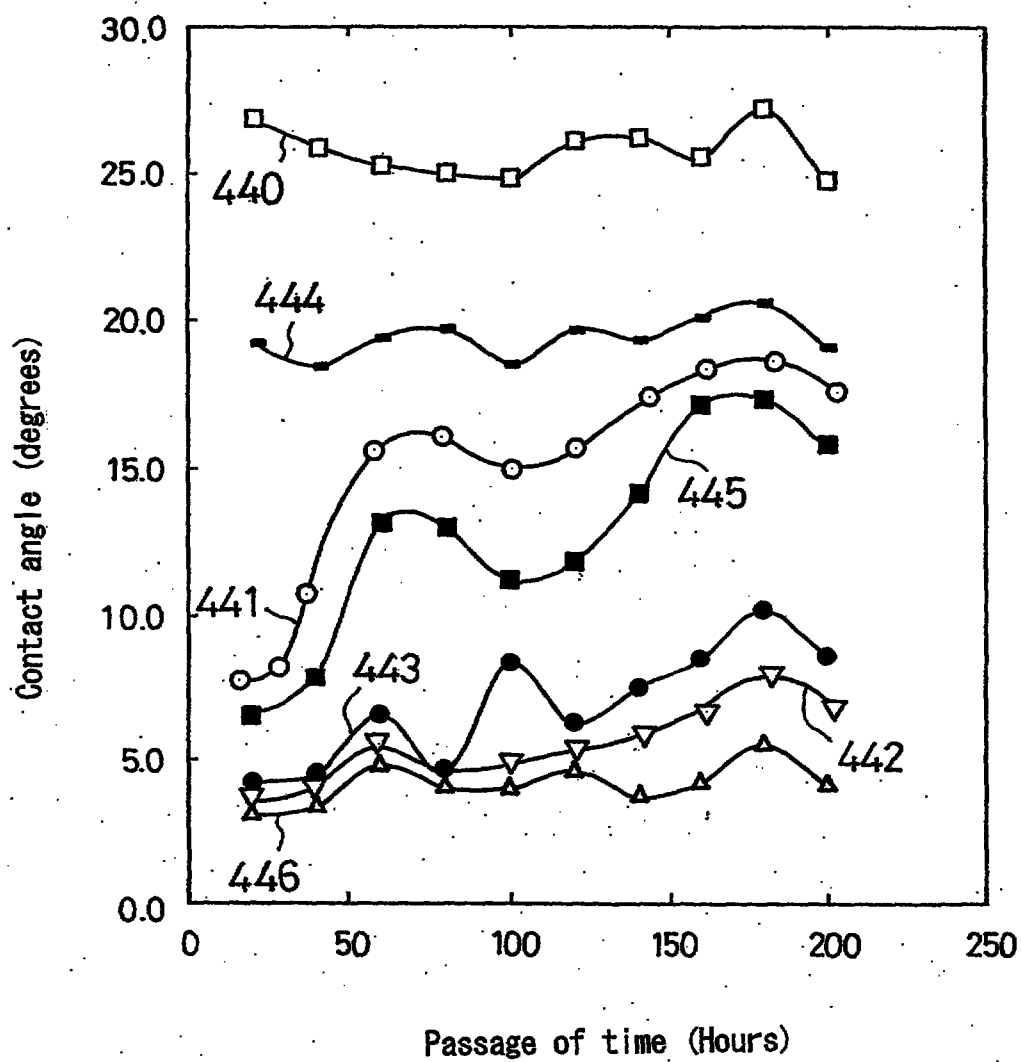


FIG. 29

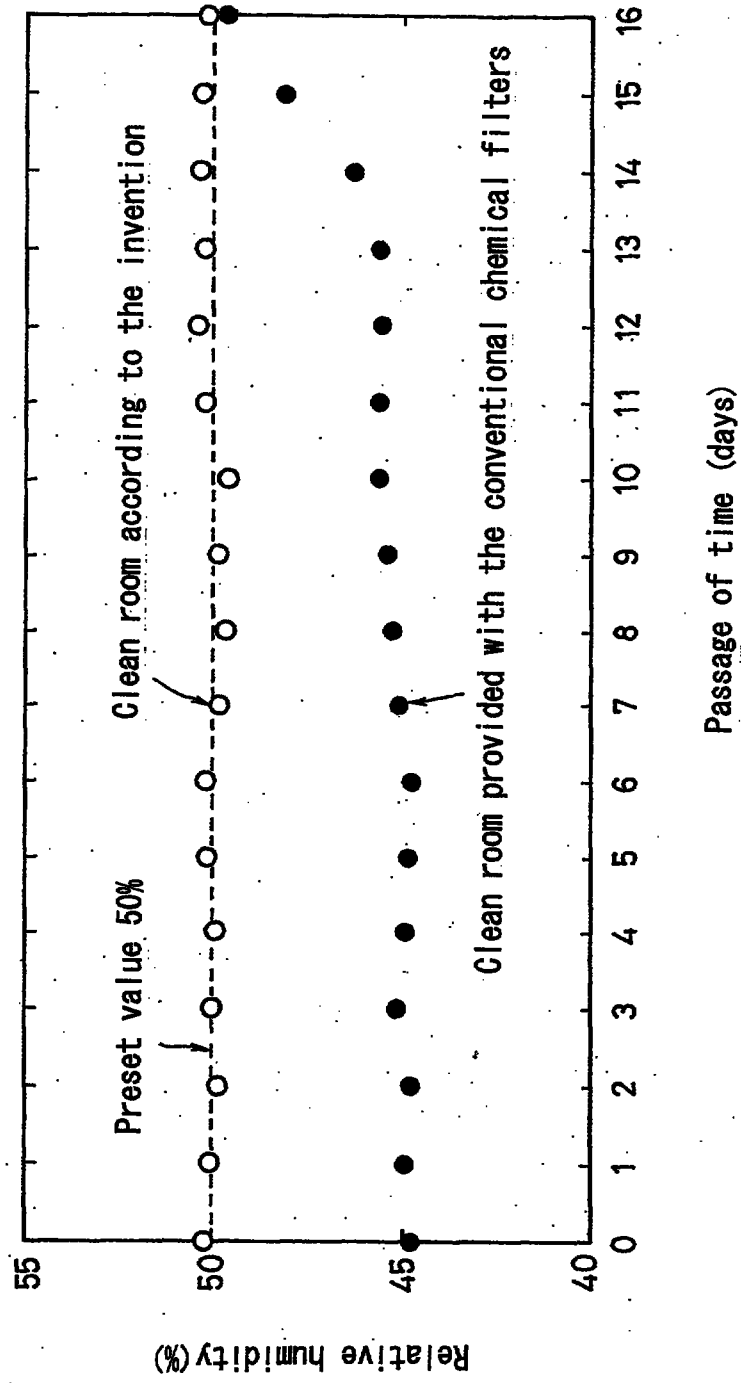


FIG. 30

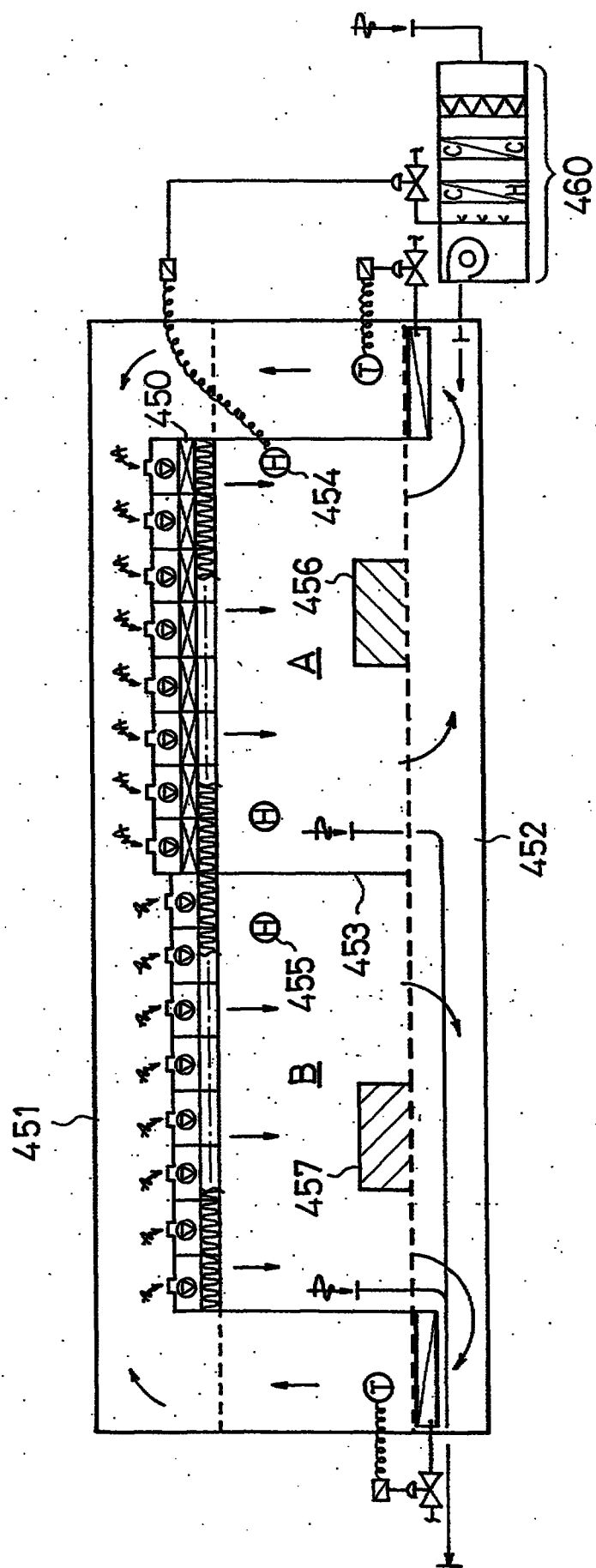


FIG. 31

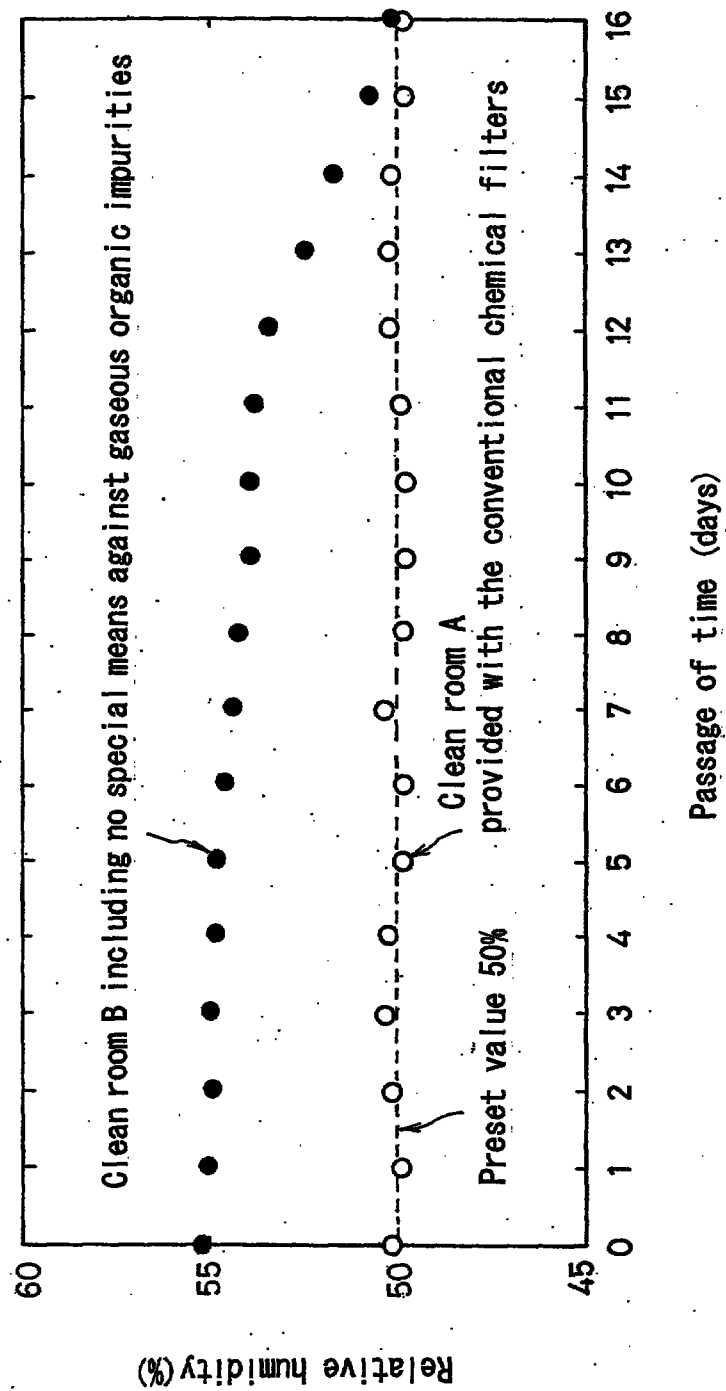




FIG. 32

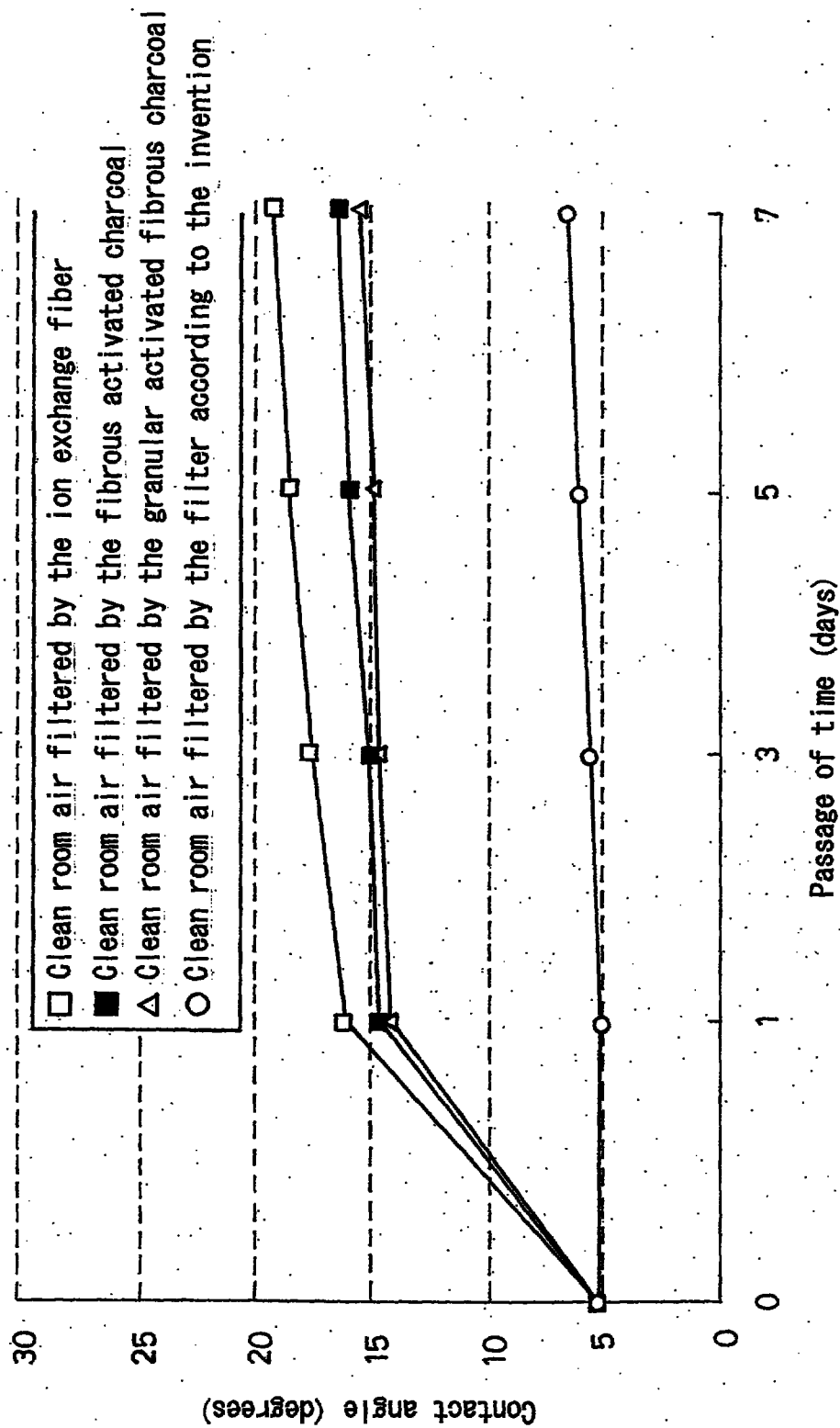


FIG. 33(a)

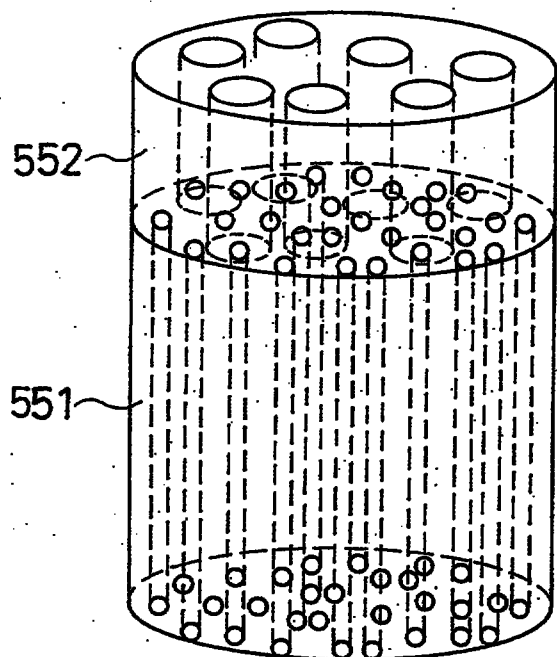


FIG. 33(b)

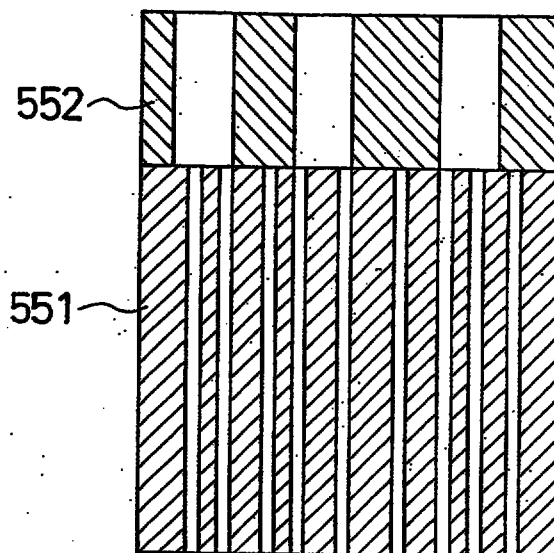


FIG. 34(a)

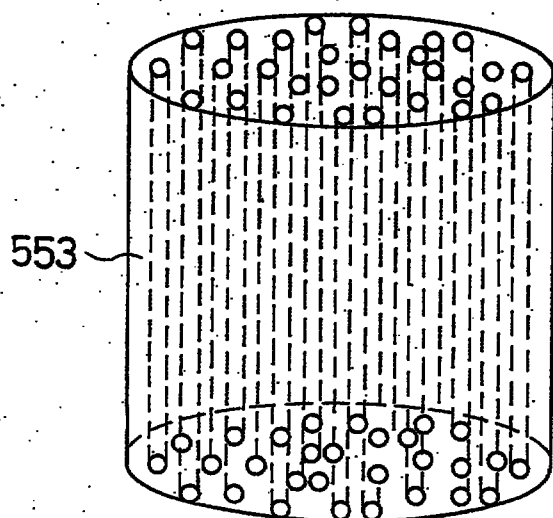


FIG. 34(b)

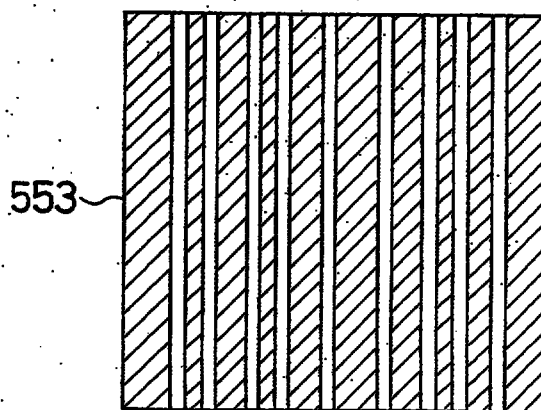


FIG. 35(a)

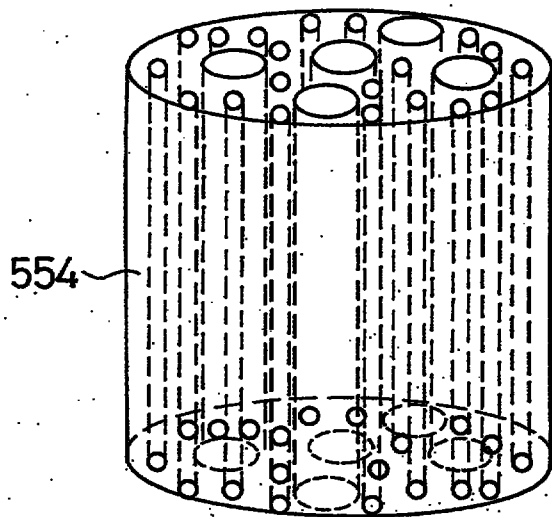


FIG. 35(b)

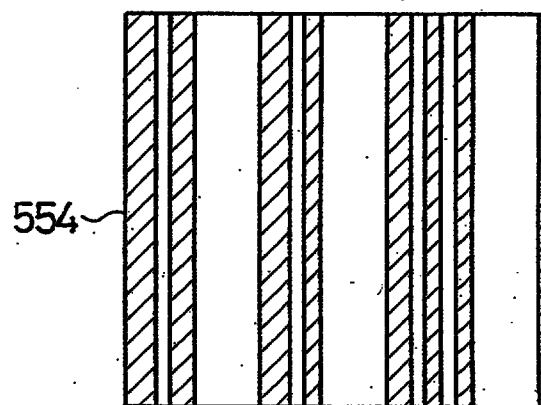


FIG. 36(a)

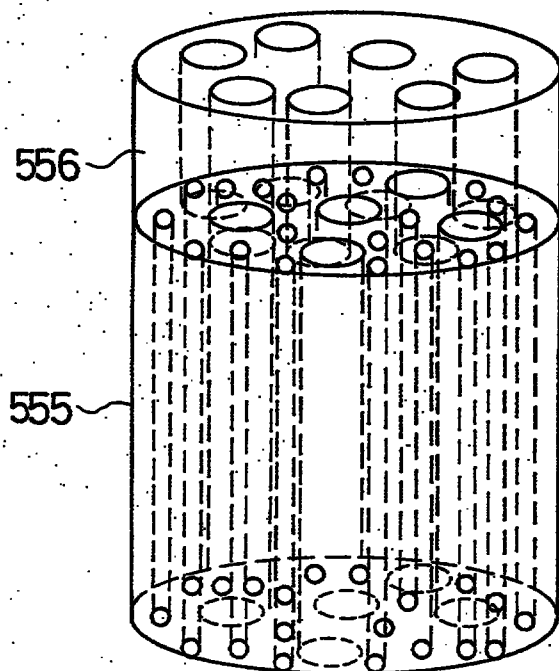


FIG. 36(b)

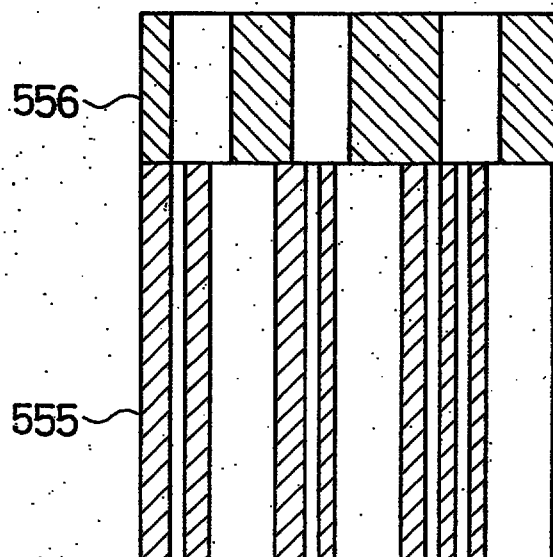


FIG. 37

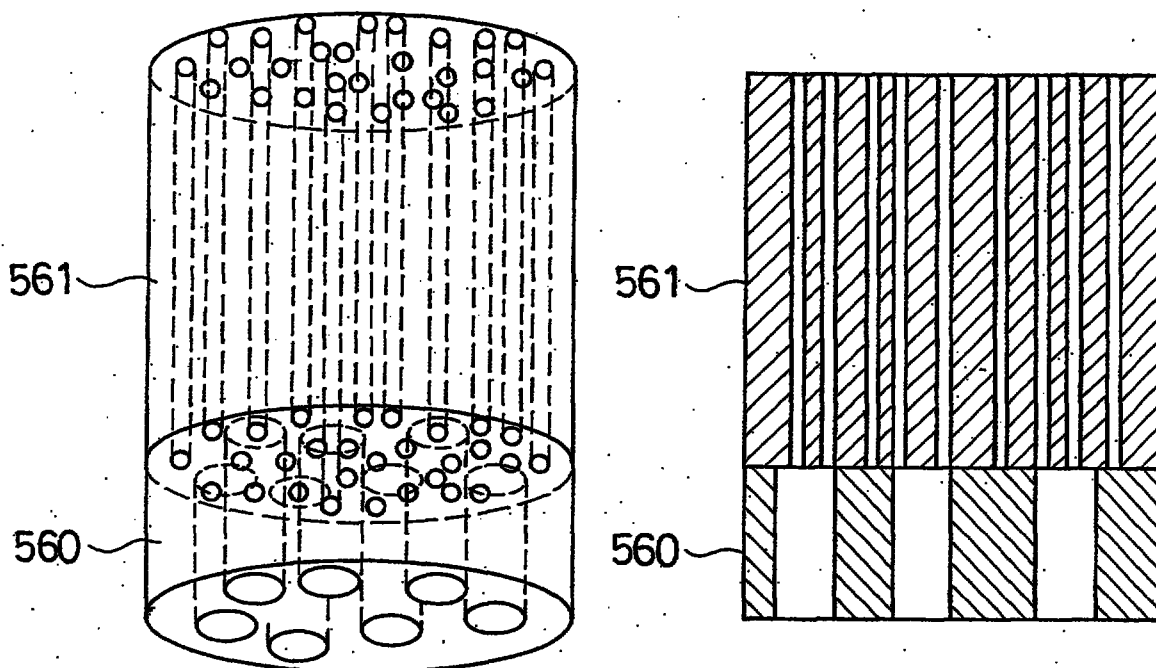


FIG. 38

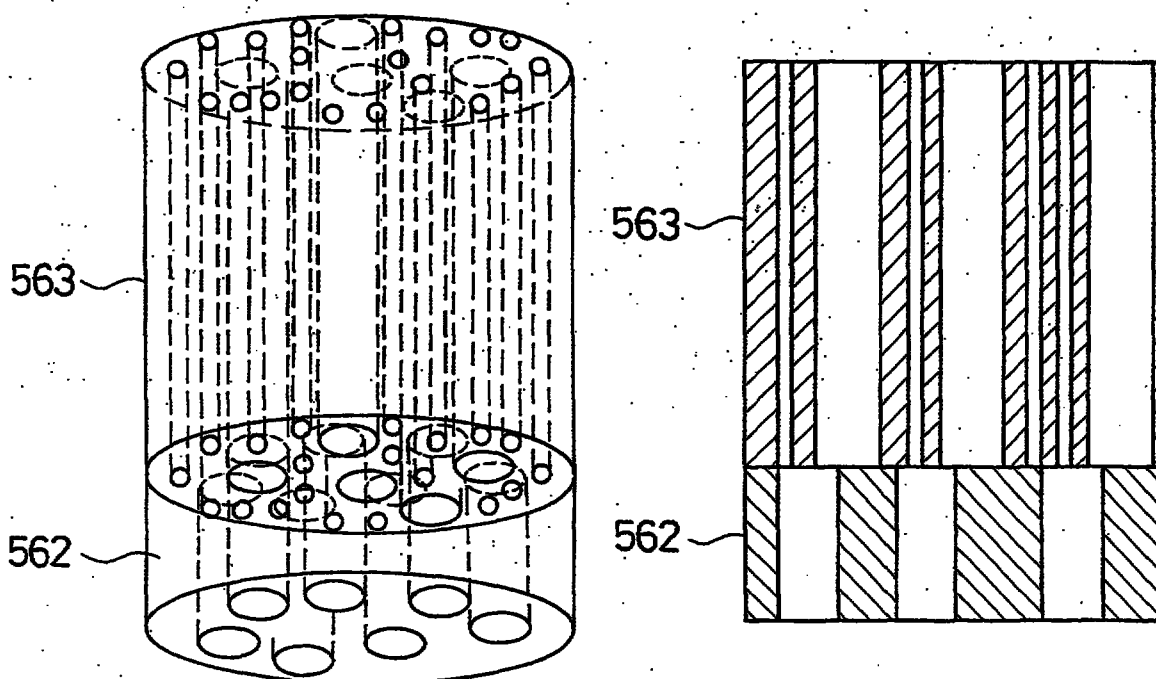


FIG. 39

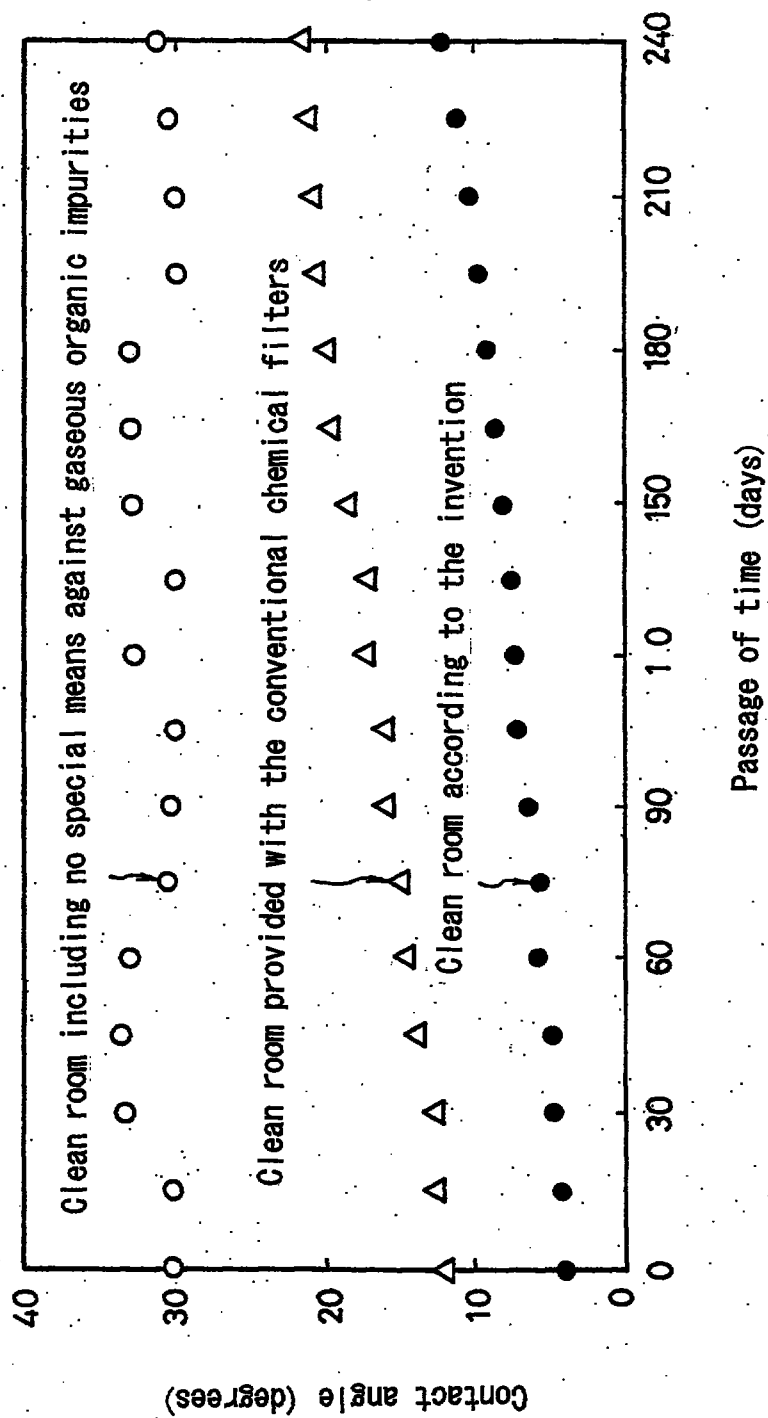


FIG. 40

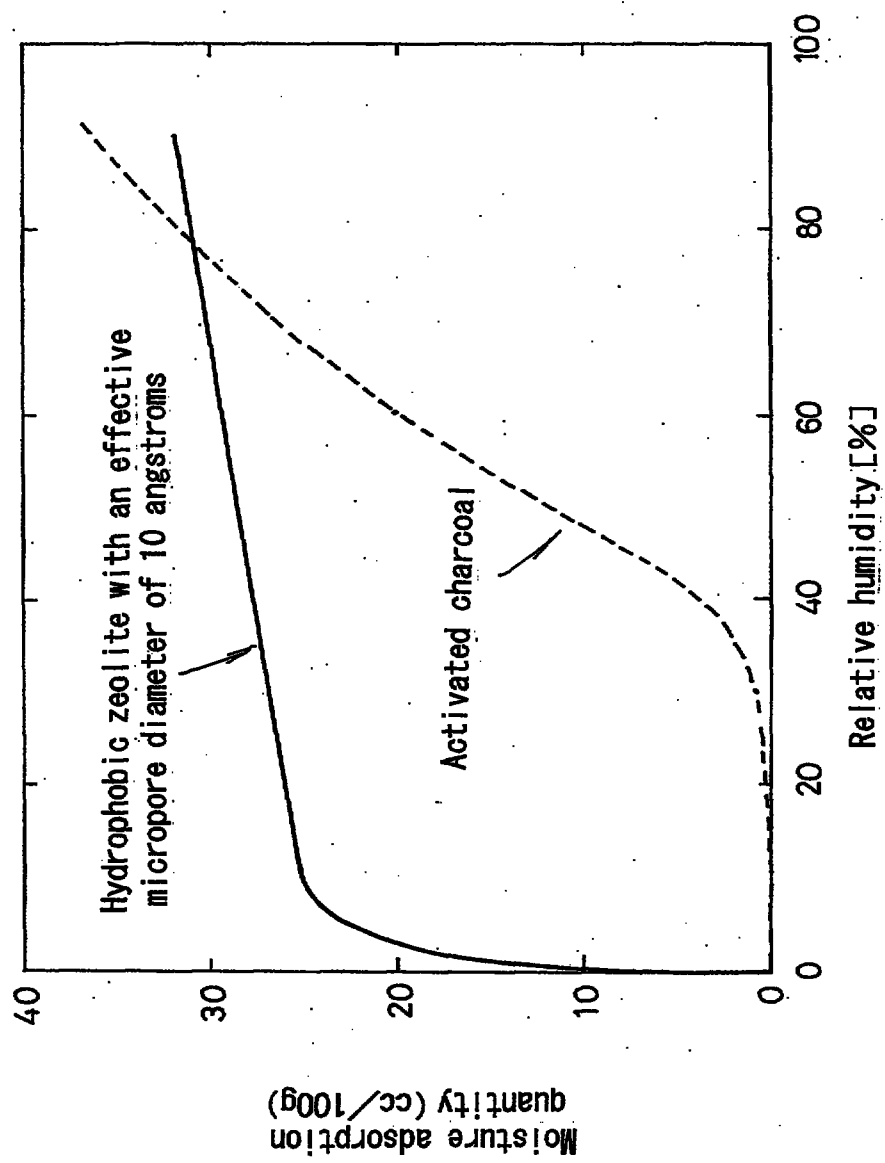


FIG. 41

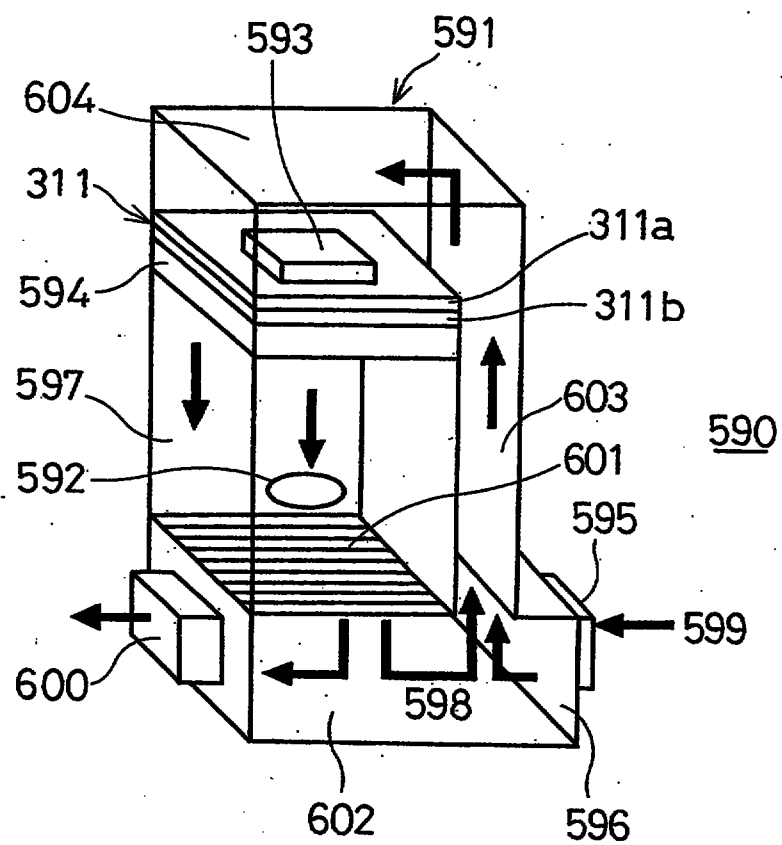


FIG. 42

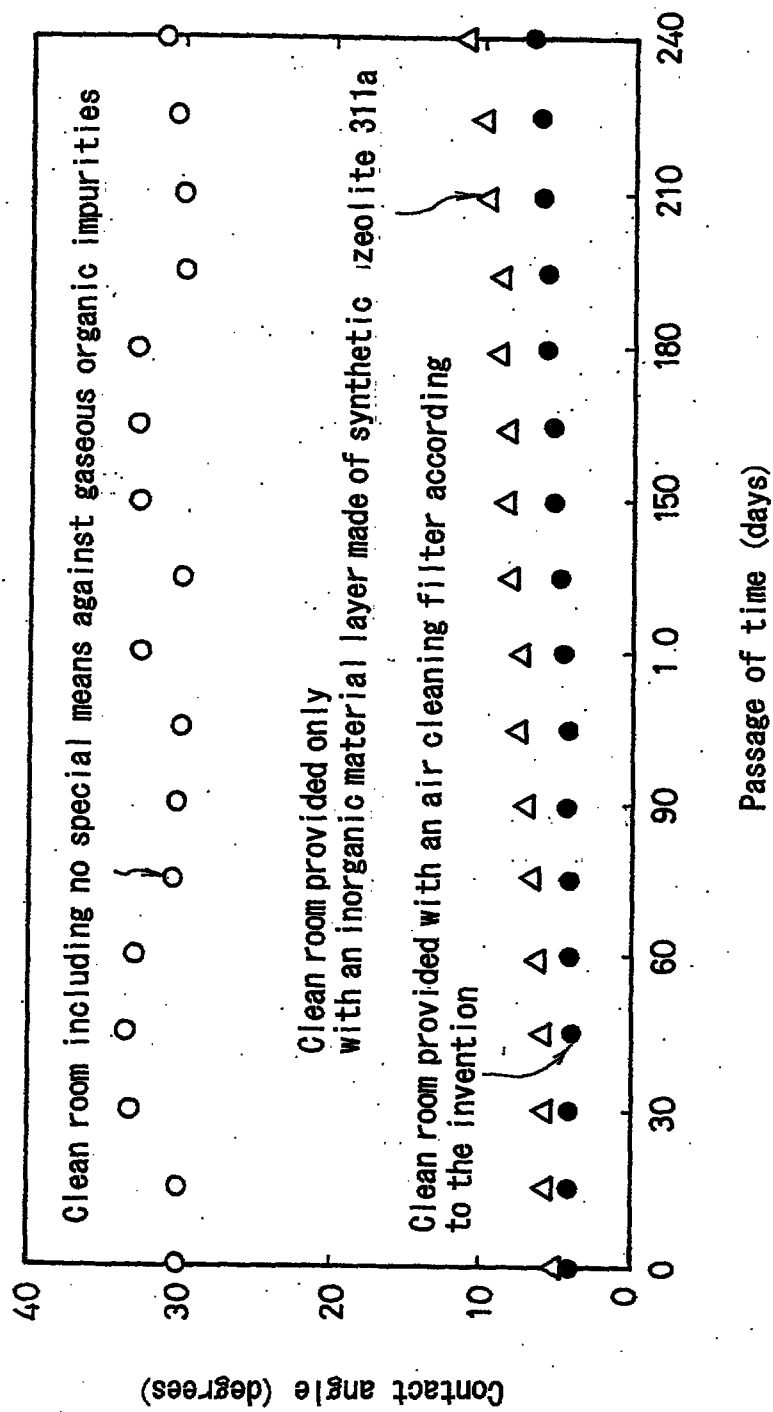
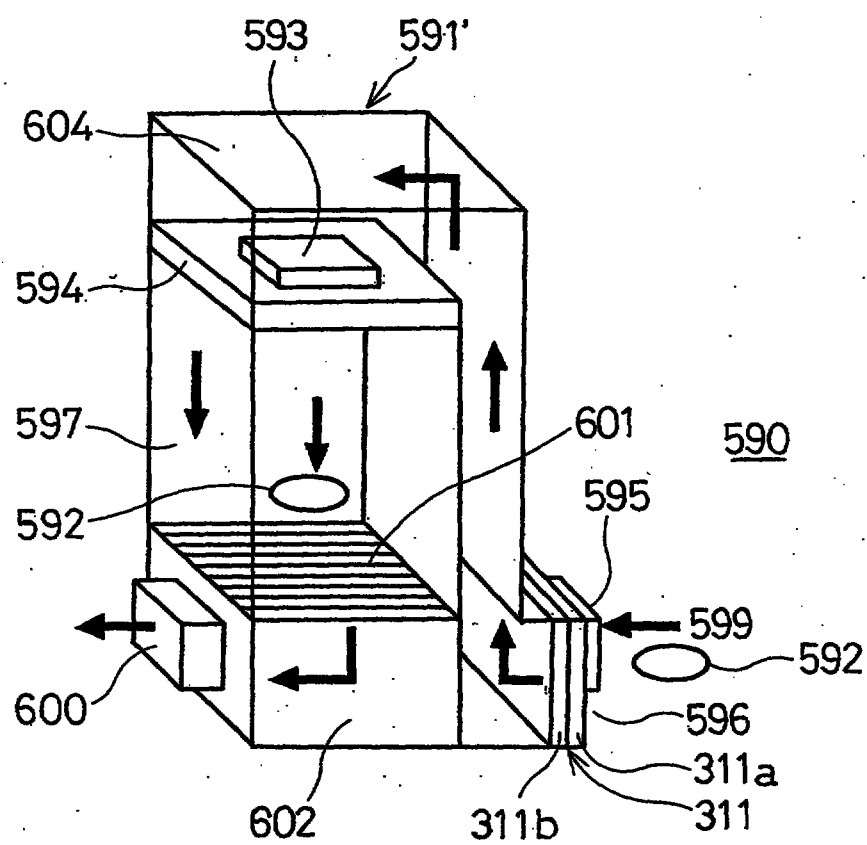




FIG. 43



**What is claimed is:**

1. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter which has a hydrophobic zeolite layer formed on its base filter media surface by using an inorganic substance as binder, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter having a hydrophobic zeolite layer and is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.
2. Apparatus as claimed in claim 1, wherein the base filter media of said filter having a hydrophobic layer thereon is formed into a honeycomb structure and said hydrophobic zeolite layer is firmly fixed to the surface of the honeycomb structure.
3. Apparatus as claimed in claim 2, wherein said hydrophobic zeolite layer is formed by immersing said honeycomb structure in a suspension in which hydrophobic zeolite powder is dispersed, and then drying it.
4. Apparatus as claimed in claim 2, wherein said hydrophobic zeolite layer is fixed to the honeycomb structure by means of an adhesive.
5. Apparatus as claimed in any one of claims 1, 2, 3 and 4, wherein said hydrophobic zeolite has an effective pore diameter of 7 angstroms or more.
6. An air cleaning apparatus such as a clean

REPLACEMENT SHEET

07 JUL 1999

9804758  
7/7/99



room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is firmly fixed to the surface of said supporter by using an inorganic substance as binder, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.

7. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, the first adsorption layer is formed by firmly fixing zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience to the surface of said supporter with the help of an inorganic substance as a binder, and the second adsorption layer is formed by firmly fixing another inorganic substance to the surface of said first adsorption layer, said another inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and having an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities contained in the

REPLACEMENT SHEET

07 JUL 1999



circulating air.

8. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, zeolite as an adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is pelletized by using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are firmly fixed to the surface of said supporter, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.

9. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter having a base filter media as a supporter for supporting an adsorbent, zeolite as the adsorbent for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience, is pelletized by using an inorganic substance as a binder, and the resultant zeolite pellets are coated with another inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities

REPLACEMENT SHEET

07 JUL 1999



contained in the circulating air.

10. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided with a filter provided with a casing which is charged with an adsorbent, said adsorbent has a shape of a pellet which is formed by pelletizing a mixture of zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience and an inorganic substance as a binder, said inorganic substance having ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is used for removing particulate impurities contained in the circulating air.
11. An air cleaning apparatus such as a clean room or the like having an air circulation mechanism which circulates the humidity controlled air through a predetermined air circulation path, wherein said air circulation path is provided such a filter provided with a casing which is charged with an adsorbent, said adsorbent has a shape of a pellet which is formed by pelletizing a mixture of zeolite for adsorbing gaseous organic impurities contained in an object ambience and an inorganic substance as a binder, and said resultant zeolite pellet is further coated with another inorganic substance which has ability to adsorb gaseous organic impurities and an effective pore diameter larger than that of zeolite, and another filter which is disposed downstream from said filter is

REPLACEMENT SHEET

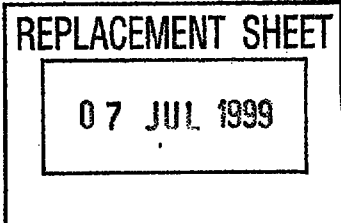
07 JUL 1999



99

Replacement Sheet : 6 July 1999

used for removing particulate impurities contained  
in the circulating air.



PCT

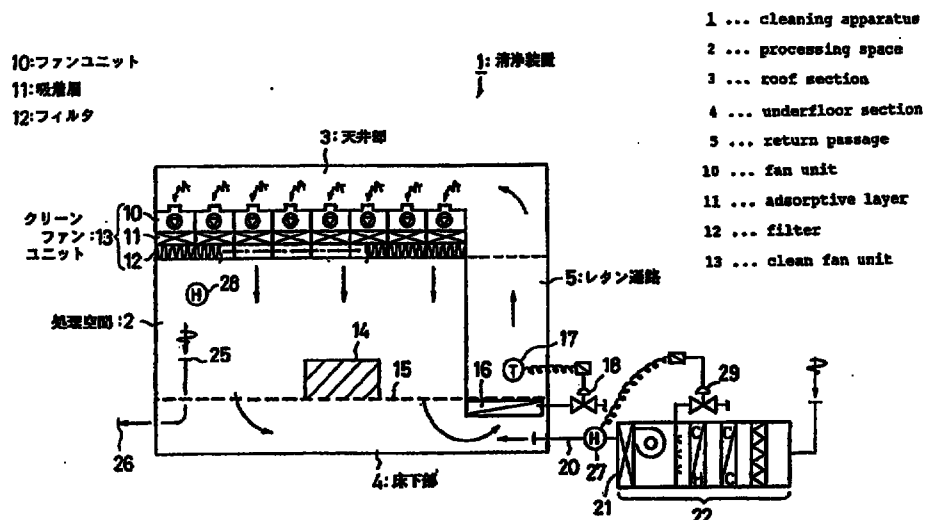
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



|                                                                                                                                                                      |    |                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6<br>B01D 39/14                                                                                                                                           | A1 | (11) 国際公開番号<br>WO98/33575                                                                                                                                                                                     |
|                                                                                                                                                                      |    | (43) 国際公開日<br>1998年8月6日(06.08.98)                                                                                                                                                                             |
| (21) 国際出願番号<br>✓ PCT/JP98/00383                                                                                                                                      |    | (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>高砂熱学工業株式会社<br>(TAKASAGO THERMAL ENGINEERING CO., LTD.)[JP/JP]<br>〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目二番地八 Tokyo, (JP)                                                                          |
| (22) 国際出願日<br>✓ 1998年1月30日(30.01.98)                                                                                                                                 |    | (72) 発明者; および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>阪田総一郎(SAKATA, Soichiro)[JP/JP]<br>〒227 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町807-43 Kanagawa, (JP)<br>佐藤克己(SATO, Katsumi)[JP/JP]<br>〒228 神奈川県相模原市東林間3丁目19番2号<br>ハイツ林間202号室 Kanagawa, (JP) |
| (30) 優先権データ<br>特願平9/33172 1997年1月31日(31.01.97) JP<br>特願平9/134304 1997年5月8日(08.05.97) JP<br>特願平9/224348 1997年8月5日(05.08.97) JP<br>特願平9/267784 1997年9月12日(12.09.97) JP |    | (74) 代理人<br>弁理士 金本哲男, 外(KANEMOTO, Tetsuo et al.)<br>〒162 東京都新宿区住吉町1-12 新宿曙橋ビル Tokyo, (JP)                                                                                                                     |
|                                                                                                                                                                      |    | (81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).                                                                                                           |
|                                                                                                                                                                      |    | 添付公開書類<br>国際調査報告書                                                                                                                                                                                             |

(54)Title: CLEANING APPARATUS, FILTER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称 清浄装置、フィルタ及びその製造方法



(57) Abstract

A cleaning apparatus provided with a mechanism for circulation of an air, of which humidity is controlled, characterized by a filter provided with zeolite and having a permeability, and a particle removing filter provided downstream of the filter for removing particulate impurities, the both filters being disposed in an air circulation path. The cleaning apparatus can remove gaseous organic impurities contained in an air circulating therein without decreasing a humidity of the air. Since the cleaning apparatus does not make use of activated charcoal which is combustible, it is excellent in disaster prevention, and enables arranging of the filter and the particle removing filter in a roof section of the cleaning apparatus.

(57) 要約

湿度が調節された空気を循環させる機構を備えた清浄装置において、空気の循環経路に、ゼオライトを備えた通気性を有するフィルタと、該フィルタの下流側に配された粒子状不純物を除去する粒子除去フィルタを設けたことを特徴とする。この清浄装置によれば、清浄装置内において循環している空気中のガス状有機不純物を、湿度を低下させることなく除去することが可能となる。この清浄装置は、可燃物である活性炭を使用していないので防災に優れており、前記フィルタと粒子除去フィルタを、清浄装置の天井部に配置することができるようになる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

|    |              |    |           |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|-----------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | FI | フィンランド    | LT | リトアニア             | SN | セネガル       |
| AM | アルメニア        | FR | フランス      | LU | ルクセンブルグ           | SZ | スワジランド     |
| AT | オーストリア       | GB | 英国        | LV | ラトヴィア             | TD | チャド        |
| AU | オーストラリア      | GE | グルジア      | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| AZ | アゼルバイジャン     | GH | ガーナ       | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BB | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GM | ガンビア      | MG | マダガスカル            | TM | トルクメニスタン   |
| BE | ベルギー         | GN | ギニア       | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ        |
| BG | ブルガリア        | GW | ギニア・ビサウ   | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| BJ | ベナン          | GR | ギリシャ      | MN | モンゴル              | UA | ウクライナ      |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GU | グアム       | MR | モロッコ              | UG | ウガンダ       |
| BG | ブルガリア        | HU | ハンガリー     | MW | モザンビーク            | US | 米国         |
| BR | ブラジル         | ID | インドネシア    | MX | メキシコ              | UZ | ウズベキスタン    |
| BS | バハマ          | IE | アイルランド    | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| BT | ブータン         | IL | イスラエル     | NL | オランダ              | WU | ウイグル自治区    |
| BY | ベラルーシ        | IT | イタリア      | NO | ノルウェー             | ZW | ジンバブエ      |
| CA | カナダ          | JP | 日本        | NZ | ニュージーランド          |    |            |
| CC | 中央アフリカ共和国    | KE | ケニア       | PL | ポーランド             |    |            |
| CF | 中央アフリカ共和国    | KR | 韓国        | PT | ポルトガル             |    |            |
| CG | コンゴ          | KZ | カザフスタン    | RO | ルーマニア             |    |            |
| CH | スイス          | LA | ラオス       | RU | ロシア               |    |            |
| CI | コートジボワール     | LC | セント・ルシア   | SE | スウェーデン            |    |            |
| CM | カメルーン        | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール            |    |            |
| CN | 中国           | LK | スリランカ     | SI | スロベニア             |    |            |
| CO | コロンビア        | LS | レソト       | SK | スロバキア             |    |            |
| CR | キューバ         |    |           | SL | シエラ・レオネ           |    |            |
| CU | キューバ         |    |           |    |                   |    |            |
| DE | ドイツ          |    |           |    |                   |    |            |
| DK | デンマーク        |    |           |    |                   |    |            |
| EE | エストニア        |    |           |    |                   |    |            |
| ES | スペイン         |    |           |    |                   |    |            |