

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（LSI）や液晶ディスプレイ（LCD）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、LSIやLCD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1MDRAMチップを製造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（LCD基板）から9.4型TFTを製造するまでに至るLCD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LCD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、TFT-LCD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、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LCD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、有機物が付着した状態でウェハ表面に絶縁酸化膜（ SiO_2 ）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 5×10^{13} 炭素原子個数/cm²、後工程で 1×10^{15} 炭素原子個数/cm²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 μm	0.35	0.25	0.18	0.13	0.1	0.07
前工程 有機物 (atoms of C/cm ²)	1E14	5E13	3E13	1E13	5E12	3E12
後工程 有機物 (atoms of C/cm ²)	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容

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ン

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

15 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、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
- 5 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、
- 10 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
- 15 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ーが開示されている。

- 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
- 20 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
- 25 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レ
10 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
20 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。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100m²/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
10 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
15 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
20 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、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、活性ペ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100m²/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
10 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
25

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、溶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 μm ）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 μm ）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 HEPA フィルタ、ULPA
- 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B H T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 1 1 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 1 1 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 1 1 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 1 1 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 1 0 0 を第 6 図において説明する。

このフィルタ 1 0 0 も、先に第 2 図で説明したフィルタ 1 1 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 1 0 0 では、ハニカム構造体 1 1 2 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

25 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

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HMDS、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
5 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
10 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28m²/g, 21m²/
15 g, 23m²/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、
20 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
25 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
10 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
15 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 μm 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 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 m^2/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、合成フライポントイトや、合成フライポント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100m²/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
15 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(SiO₂)とアルミナ(Al₂O₃)の含有重量比SiO₂/Al₂O₃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。SiO₂/Al₂O₃が2～5程度では親水性を示すのに対して、SiO₂/Al₂O₃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。
20

第11図に、含有重量比SiO₂/Al₂O₃とゼオライト100g当たりの水の吸着量(cc/100g)の関係を示す。SiO₂/Al₂O₃が20以上で水
25

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が、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

10 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 1 0 0 やフィルタ 1 3 1 を清浄装置 2 0 1 の天井部 2 0 3 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 3 1 1 について詳細に説明する。

- 5 第 1 7 図は、本発明の実施の形態にかかるフィルタ 3 1 1 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 3 1 1 は、第 1 7 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 3 1 1 a と、この第 1 のフィルタ部 3 1 1 a 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
- 10 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 3 1 1 b を備えている。第 1 7 図 (b) に示すように、これら第 1 のフィルタ部 3 1 1 a と第 2 のフィルタ部 3 1 1 b を互いに隣接するように重ね、ガス状有機不純物の発生の少ないフッ素樹脂系パッキン 3 3 9 を間に挟んで、フランジ 3 3 4 をねじ止めすることによって両者を連結する。
- 15 こうして連結されたフィルタ 3 1 1 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 3 2 0 が形成されている。なお、これら第 1、2 のフィルタ部 3 1 1 a、3 1 1 b はいずれも、フッ素樹脂系パッキン 3 3 9 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。
- 20 第 1 8 図は、これら第 1、2 のフィルタ部 3 1 1 a、3 1 1 b の概略的な分解組立図である。第 1、2 のフィルタ部 3 1 1 a、3 1 1 b はいずれも先に第 2 図で説明したフィルタ 1 1 と概ね同様の構成を有している。即ち、図 1 8 に示すように、隣接する波形シート 3 3 0 の間に、凹凸のない薄板シート 3 1 1 を挟み、処理空気の流通方向 3 3 3 に開口するようにアルミニウム製の外枠 3 3 5 a、3
- 25 3 5 b、3 3 5 c、3 3 5 d、およびフランジ 3 2 0、3 3 4 を組み立てた構造のハニカム構造体 3 3 2 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 比表面積 (m ² /g)	N ₂ ガス吸着法にて測定 細孔容積 (cc/g) 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 μ 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 μm ）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、多孔性ハニカム構造体 332 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 311a、311b 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 332 を浸した後乾燥しても、シリカゲルやアルミナゲルがハニカム構造体 332 の表面に固着された第２のフィルタ部 311b を得ることができる。

これら第１、２のフィルタ部 311a、311b によって構成されるフィルタ 311 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 311a、311b の別の連結の状態を示すための、フィルタ 311 の概略的な分解組立図である。この第１９図に示すフィルタ 311 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 335a、335b、335c、335d、およびフランジ 320 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 332a 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 332b の両方を配置することにより構成される。この場合、ハニカム構造体 332a、332b 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 332a、332b 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 311 や 370 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 24 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 25 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 24 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° 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° 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な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 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 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 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製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 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° 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° 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° 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° 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° 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° 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°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(SiO_2)とアルミナ(Al_2O_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、 SiO_2 / Al_2O_3 が40の疎水性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0.11cc/g、疎水性ゼオライト(g)への水吸着量(cc)は0.03cc/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℃, 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0.15cm²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・ 大きさ	充填密度 (g/cc)	充填量	カラム 断面積	充填体積 (cc)	
細孔径 6 Å の親水性ゼ オライト	塊状 0.30～ 0.85mm	0.58	0.04g	0.15cm ²	0.069	
細孔径 6 Å の疎水性ゼ オライト						
細孔径 8 Å の親水性ゼ オライト	塊状 0.30～ 0.85mm	0.42			0.096	
細孔径 8 Å の疎水性ゼ オライト						
椰子殻を出発原料とする天然物系活性炭	塊状 0.30～ 0.85mm	0.36				0.11
石油ピッチを出発原料とする合成物系活性炭	塊状 0.6～ 0.9mm	0.52				0.078

吸着剤の種類	充填層厚み (mm)	通気流量	通気風速	接触時間 (sec)
細孔径 6 Å の親水性ゼ オライト	4.6	3.0l/min	3.4m/s	0.0014
細孔径 6 Å の疎水性ゼ オライト				
細孔径 8 Å の親水性ゼ オライト	6.5			0.0019
細孔径 8 Å の疎水性ゼ オライト				
椰子殻を出発原料とす る天然物系活性炭	7.4			0.0022
石油ピッチを出発原料 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° 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441)と細孔径8オングストロームの親水性ゼオライト(曲線442)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441)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442)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445)と細孔径8オングストロームの疎水性ゼオライト(曲線446)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445)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446)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442と446)、および天然物系活性炭(曲線443)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441と445)、および合成物系活性炭(曲線444)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442と446)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нда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
- 10 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。
- 15 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
- 20 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
- 25 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 50%	13,000 50%	1,000 75%	0.1 90%
シリサイド	1	180 50%	13,000 25%	35,000 75%	1,000 75%
配線	24	5 50%	13,000 25%	2,000 75%	100,000 75%
フォトリソグラフィ	2	10,000 75%	1,000 90%	100,000 50%	10,000 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
5 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
10 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 を取り付けた直後から設定値 5
15 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
20 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。

25 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°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°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（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3000m²/m³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

5 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、

10 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 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 m^3 であり、1時間当たりの換気回数は100回であった。

20 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 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、

25 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° 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° 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

5 置雰囲気に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° 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° 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° 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° 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%の雰囲気の中で保管しておき、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%前後の雰囲気の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着する必要はなく、そのまま梱包して出荷できる。
- 25

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 μm 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3000m²/m³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311a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311b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311a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311b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311aで除去できる。一方，第1のフィルタ部311aで除去できず第2のフィルタ部311bで除去するBHTやD5(5量体のシロキサン)の空気中濃度は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311b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311a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 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 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 m^3 であり、1 時間当たりの換気回数は 1 0 0 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 1 5 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° 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° 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に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° 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° 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° 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° 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。その結果を表7に示す。
- 10

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大きいいため、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

- 5 バルブが設けられ、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。

- 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。



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
5 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100m²/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. 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。

21. 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
5 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。

22. 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21に記載のフィルタ。

23. 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
10 であることを特徴とする請求の範囲22に記載のフィルタ。

24. 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
15 範囲22に記載のフィルタ。

25. 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
20 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22に記載のフィルタ。

26. 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、
25



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、活性ベントナイト
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100m²/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。