

クリーンルーム内のケミカルフィルターによる汚染制御の検討について

田尻 哲司* 芦村 昌士**

Experiment of Chemical Contamination Control in Clean Room

by Satoshi TAJIRI and Shoji ASHIMURA

Abstract

An experiment of chemical contamination control using a chemical filter was carried out. After the filter establishment, chemicals concerning an inorganic ion ingredient, a metal ingredient, and an organic component, eight kinds of materials were measured. These trials should be helpful in improving our chemical contamination control technology in the semiconductor fabrication clean room. In addition, with reference to ammonia ions, please refer to the previous report "Construction of Clean room and Measurement of Chemical Contamination Concentration" (Vol.11 2005)

要 旨

近年半導体の高集積化に伴って粒子汚染の問題に加え、空気中の分子状化学汚染物質による汚染問題が重視されており、クリーンルーム建設時におけるケミカル汚染制御技術の向上が求められている。本報告は無機イオン成分・金属成分・有機成分等 8 種類の物質についてケミカルフィルターによる吸着性能試験を行う事により、設置前・設置後のクリーンルーム内におけるケミカル汚染濃度測定を実行し、その低減効果について検討した。なお無機イオン成分の 1 つであるアンモニウムイオン制御については既報 (Vol.11 2005) を参照とする。

キーワード：クリーンルーム / 垂直層流 / ケミカル汚染 / ケミカルフィルター

1 . はじめに

従来クリーンルーム (以下 CR とする) 内部における環境性能のニーズとしては、パーティクル汚染に対するスペック・床微振動スペックが主なものであったが、近年ナノテクノロジーの発達による半導体の高集積化・微細化に伴い、パーティクル汚染の問題に加え、空気中の分子状化学汚染物質 (AMC : Airborne Molecular Contaminant) による材料や装置の分子レベルにおける汚染が問題視され、CR 建設時におけるケミカル汚染制御技術の向上が強く求められている。

本報では前年度に引き続く形で、半導体や液晶 C

R に要求される分子汚染対策に用いられているケミカルフィルター (以下 CF) の性能を検証した。具体的には、CR システムへの CF の装着の仕方によって CR 中央部の気中濃度がどのように変化するか、当社 CR 内部で濃度測定・結果分析を行ったので、それらについて報告する。

2 . 実験概要

2.1 実験場所、時期

場所：安藤建設株式会社 技術研究所

環境実験棟内 実験用 CR

時期：2005 年 12 月 14 日 ~ 22 日

* 建築本部技術部門

** 技術研究所環境研究室

2.2 測定物質

a. 無機イオン成分

亜硝酸イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-)

b. 金属成分 ホウ素 (B)

c. 有機成分

・M2：ヘキサメチルジシロキサン

(トルエン換算によって総有機物量の定量を行う)

・環状シロキサン類 (D3~D6)

D3：ヘキサメチルシクロトリシロキサン

D4：オクタメチルシクロテトラシロキサン

D5：デカメチルシクロペンタシロキサン

D6：ドデカメチルシクロヘキサシロキサン

3. 実験・測定・分析方法

3.1 実験方法

酸性ガス用及びガス状有機物用 2 種類の CF を、外気処理空調機 (以下外調機) と CR 循環用レターンエアシャフト (以下循環系) の 2 箇所にそれぞれ装着する、しないの 4 つのケースについて CR 中央部、CF 下流位置の各点 (合計 12 点) の空気をサンプリングし濃度分析を行った。外気採取点と外気 CF 出口採取の濃度差によって外気処理 CF の性能、CR 中央採取点と循環系 CF (以下 CRF) 出口採取点の濃度差によって循環系 CF の性能を評価する。

概要を図 1、実験ケース (CF 組み合わせ) について表 1 にて示す。

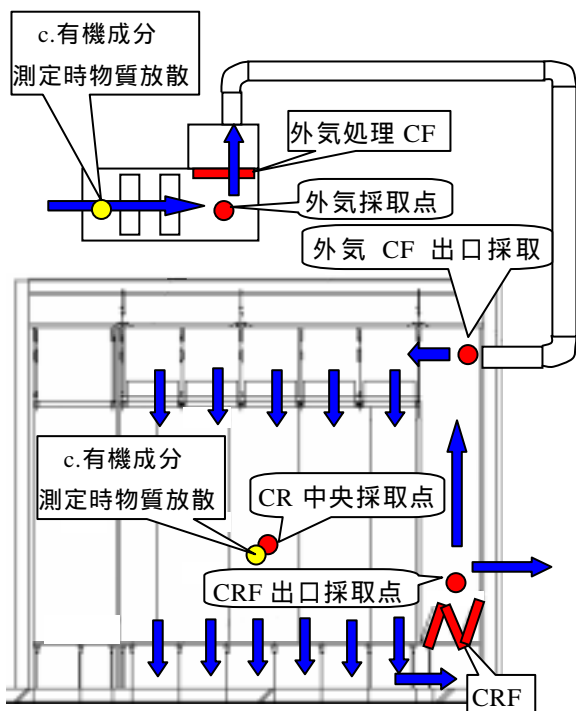


図 1 エアサンプリング位置と CF 装着位置

表 1 実験ケースと CF の有無

	循環系 CF	外気処理 CF
Case 1	有り	有り
Case 2	有り	無し
Case 3	無し	有り
Case 4 (Blank)	無し	無し

CR 寸法等は既報 (Vol.11, 2005) と同条件とする。

3.2 サンプリング・分析方法

a. 無機イオン成分

・サンプリング法

吸収液を充填した 2 段連結インピンジャ - を測定箇所 に設置して 2 (l/min) で通気し、エア - 中の目的成分を捕集した。図 2 にサンプリング装置並びにサンプリング中の写真を示す。



図 2 インピンジャーサンプリング装置写真

・前処理及び測定

前処理は行わず、サンプリング後の吸収液をイオンクロマトグラフ (IC) で測定した。カラムはダイオネクス社製 Ion Pac AS12A を使用した。

・分析値算出法

吸収液中の目的成分濃度に吸収量を乗じ、吸収液に捕集された目的成分質量を求め、これを採気量で除することにより気中濃度を算出した。

b. 金属成分

・サンプリング法： a. と同様とする。

・前処理及び測定

サンプリング後の吸収液を硝酸酸性溶液にして測定供試液とし、誘導結合プラズマ - 質量分析計 (ICP - MS) で測定した。なお、試料の取り扱い

全てCRに設置したクリーンドラフト内で実施した。

・分析値算出法

測定供試液中の目的成分濃度に測定供試液量を乗じ、吸収液に捕集された目的成分質量を求め、これを採気量で除する事により気中濃度を算出した。

c. 有機成分

・サンプリング法

吸着剤を充填した吸着管をダイヤフラム方式ミニポンプに接続して 0.5 (l/min) で通気し、エア中の有機成分を捕集した。図 3 にサンプリング装置並びにサンプリング中の写真を示す。



図 3 ミニポンプサンプリング装置写真

・前処理及び測定

前処理工程として、有機成分を捕集した吸着管に不活性ガスを通気させながら加熱する事で有機成分を脱離させる。分析機器は測定物質が揮発性を有している事から、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC - MS) を用いて測定した。

・分析値算出法

1: 総有機物量

トルエン標準物質の検量線を用いて、検出された有機成分のピーク面積値から総有機物量 (トルエン換算値) を求め、採気量で除することにより気中濃度を算出した。

2: ヘキサメチルジシロキサン (M2),

環状シロキサン類 (D3~D6)

各標準物質の検量線を用いて、検出された各々の目的成分 (M2, D3~D6) のピーク面積値から目的成分量を求め、採気量で除することにより気中濃度を算出した。

4. 分析結果

・サンプリング装置及び濃度分析は依頼分析により、住化分析センターに外注した。

a. 無機イオン成分

吸収液に捕集された NO₂⁻ を NO₃⁻ に換算し、含量した値を表 2 に示す。(NO₃⁻ に換算した NO₂⁻ を含む)

表 2 無機イオン成分：総窒素酸化物量

(NO₂⁻ + NO₃⁻) [μg/m³]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	6.9	12	5	15
外気 CF 出口	4.1	N.D	3.9	N.D
CR 中央	2.3	3.3	4.4	7.3
CR F 出口	1.8	2.4	N.D	N.D

b. 金属成分

金属成分 (ホウ素) 濃度分析結果を表 3 に示す。

表 3: 金属成分 (ホウ素) [ng/m³]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	5	7	3	7
外気 CF 出口	2	N.D	3	N.D
CR 中央	5	33	48	61
CR F 出口	3	3	N.D	N.D

c. 有機成分

総有機成分濃度分析結果を表 4 に、ヘキサメチルジシロキサン濃度分析結果を表 5 に、環状シロキサン類濃度分析結果を表 6~表 9 に示す。なお、有機成分についてはトルエン換算値で示しており、メタン、エタンなど低沸点化合物は含まれない。さらに外気 CF 出口と CR 中央部を点線で区切るが、これはこの時点で CR 内部において、有機成分の放散を行った事を意味している。

表 4: 総有機成分 (トルエン換算値) [μg/m³]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	190	180	220	250
外気 CF 出口	140	N.D	130	N.D
CR 中央	180	93	310	350
CR F 出口	47	50	N.D	N.D

表5 ヘキサメチルジシロキサン
分子式 $C_6H_{18}OSi_2$ M=162.37 (B2) [$\mu g/m^3$]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	12	1.5	50	68
外気CF出口	7.9	N.D	10	N.D
CR中央	0.44	0.5	77	210
CRF出口	0.6	0.2	N.D	N.D

表6 ヘキサメチルシクロトリシロキサン
分子式 $C_6H_{18}O_3Si_3$ M=222.46 (D3) [$\mu g/m^3$]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	47	32	220	200
外気CF出口	19	N.D	30	N.D
CR中央	0.82	2.6	150	210
CRF出口	1.5	1.1	N.D	N.D

表7 オクタメチルシクロテトラシロキサン
分子式 $C_8H_{24}O_4Si_4$ M=296.6 (D4) [$\mu g/m^3$]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	180	130	130	190
外気CF出口	81	N.D	66	N.D
CR中央	11	20	190	200
CRF出口	2.7	6.4	N.D	N.D

表8 デカメチルシクロペンタシロキサン
分子式 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ M=370.77 (D5) [$\mu g/m^3$]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	210	150	110	160
外気CF出口	42	N.D	25	N.D
CR中央	6.7	14	390	400
CRF出口	1	3.1	N.D	N.D

表9 ドデカメチルシクロヘキサシロキサン
分子式 $C_{12}H_{36}O_6Si_6$ M=444.92 (D6) [$\mu g/m^3$]

測定点	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
外気	9.6	9.7	9.3	8.4
外気CF出口	8.6	N.D	2.9	N.D
CR中央	2.2	18	18	25
CRF出口	0.4	0.9	N.D	N.D

5. 分析結果の考察

a. 無機イオン成分

無機イオンのCR内気中濃度は、取り入れ外気と共に侵入する無機イオンの量で決まると考えられる。すなわちプロセス装置が設置されていない本実験用CRにおいて、内部における無機イオン発生はほぼ皆無であると思われる。前回測定の結果評価に採用した某工場CRは、外気取り入れにケミカルワッシャー、循環系にCFが装着してあるが、その時点における測定結果が6.7($\mu g/m^3$)であるのに対して、今回の測定結果はCase 1〔両方にCF装着〕では、2.3($\mu g/m^3$)と良好であり、前回と比較してCFの効果が十分に期待できるものと考えられる。

〔この時の外気濃度は某工場6.7($\mu g/m^3$)に対して、今回6.9($\mu g/m^3$)でほぼ同条件となる〕

Case 2〔循環系のみCF装着〕の場合は、外気濃度が12($\mu g/m^3$)とCase 1と比較して少々高くなっているが、CR中央で3.3($\mu g/m^3$)との結果が得られ、Case 1と同程度の吸着効果を確認する事が出来る。

Case 3〔外調機のみCF装着〕においては、外気濃度5($\mu g/m^3$)に対してCR中央で4.4($\mu g/m^3$)でCFの効果がほとんど現れていない。この結果から、外調機にCFを取り付けるよりも循環系にCFを取り付ける事が無機イオンに対しては有効な対策になり得るものと思われる。

Case 4〔両方未装着〕では外気濃度15($\mu g/m^3$)の時に、CR中央で7.3($\mu g/m^3$)と、4ケース中最も濃度が高い。但し濃度自体は外気と比較して半分程度に低減している事から、CR内である程度の拡散効果が現れているものと考えられる。

それぞれの結果から考察すると、外調機内のCFを1パスで無機イオンが通過しても、70~80%程度CFに捕捉されるのみで、循環系のCFを繰り返し通過する事によってCR内の濃度が低下していると思われる。

b. 金属成分

CR使用時に金属成分の発生が問題になるケースとしては、CR内HEPAフィルター濾材のホウ酸ガラスの劣化によるものが大部分を占めている。

無機イオンと同一のCFを使用した測定を行い、各ケースの濃度の傾向は無機イオン成分とほぼ同様とした。無機イオンの測定と同様にCase 1にCFが装着された場合はCR中央の濃度は低めになる。

発生源が天井全面に敷設されたファンフィルターユニット〔FFU〕と考えられる為、ある程度想定出来た結果であると思われるが、最終的なエアーの出口に当たる循環系 CF 出口濃度が Case 1, Case 2 共に $3 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ であるにも拘らず、両者を比較すると中間地点となる CR 中央での濃度の差がかなり見られる事については多少不可解な結果となった。これらについては今後の検討課題となる。

Case 3 では外調機に CF が装着されているにも関わらず、外調機の入口と出口の濃度の差が生じていない。この理由として、外気内にはホウ素化合物の量が極めて少ない事、金属成分（ホウ酸）に関してはフィルター吸着能力の下限値が $2\sim 3 (\text{ng}/\text{m}^3)$ 程度である可能性と、分析機器の能力がこれ以上の濃度を計測するには感度が足りない事、もしくは分析誤差範囲にある事の 4 点が考えられる。測定感度に関して考察すると、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) は $10^{-12}\sim 10^{-15}(\text{g}/\text{ml})$ 程度の感度であり、本試験の単位である (ng/m^3) に換算すると測定値の下限值程度になる為、大きな理由としてはこの部分が考えられるが、他の理由も検討の余地があるものと思われる。

c. 有機成分

有機成分の測定に関しては、当 CR が完成後 2 年以上経過し、CR 内装材からの有機成分発生量が低減している事が予想される為、自然放散条件のみでは有機成分分析の定量下限値 $0.1 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ を下回る可能性があったので、擬似負荷として CR 中央及び外調機内（CF 上流位置）にシャーレに入れた溶剤を設置して測定した。なお、この溶剤の蒸発量や成分組成については、今回の測定と効果比較の考察には影響しないものとする。

各成分とも Case 1, Case 2 において循環系、外調機双方に CF を装着した時に CR 中央の濃度が最も低くなっており、CF が有機成分に関しても効力を発揮する事が再確認された。

対照溶剤の各シロキサンは分子量が異なるものを用意した。化学物質の基本的な性質として、分子量が高いほど高沸点となる為、気中物質として部屋内部に存在する量が減少し、半導体ウエハ表面に付着する挙動や半導体プロセスへの影響も異なるが、表 4～表 9 を評価した所、今回の分析では分子量の大小差が CF の性能に必ずしも影響しているとは言えない結果となった。

また Case 1 では測定中の事故により吸着管の破損があり、この吸着剤を別の吸着管に移して測定した。その為 Case 1 は若干吸着剤に有機成分が付着している可能性が存在する。

表 4 では外気 外気 F 出口において Case 1 では $190\sim 140 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、Case 3 では $220\sim 130 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ となり、CR 中央 CRF 出口では Case 1 で $180\sim 47 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 、Case 2 で $93\sim 50 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ となる為、総有機物量除去能力として外気処理 CF は 3～4 割、循環系 CF は 5～7 割程度の処理能力があるものと思われる。

表 5～表 9 における外気 外気 F 出口の除去率は全体的に見て 5～8 割程度の処理能力を保っているが、CR 中央 CRF 出口では分子量の大きい物質（約 300 以上）には同程度の効力が見られるものの、Case 1 のヘキサメチルジシロキサンとヘキサメチルシクロトリシロキサンでは濃度減衰が見られないケースが存在し、濃度が $1 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 程度かつ分子量 200 以下の物質については CF の吸着能力が低下するものと思われる。

なお表 9 では外気濃度が全ての Case において低く、分子量 400 以上では外気に飛散する能力そのものが低下すると考えられる。

結果の中で外気濃度に大きなばらつきが存在する理由として、外気温度変化による擬似負荷の蒸発量が影響していると考えられるので、上記前提で「この溶剤の蒸発量や成分組成については今回の測定と効果比較の考察には影響しない」としているが、この前提が必ずしも正しいと言えない測定対象もある。

5. まとめ

今回は 2 種類の CF を幾つかのパターンで配置した直後における、CR 内の様々なケミカル汚染濃度低減効果の確認を行った。

その結果、以下に示す知見が得られた。

- 1) 本検討で採用した CF 配置法によって、無機イオン成分・金属成分・有機成分 8 種全てについて吸着効果が見られた。
- 2) 有機成分の吸着効果は外気処理 CF、循環系 CF それぞれ 5～8 割程度の吸着効果が見られた為、本検討の Case 1 における配置を採用した場合、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダーで定常的に 8～9 割程度の除去効率が得られるものと思われる。
- 3) 有機成分に関して、濃度が $1 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 程度かつ分子量 200 以下の物質については CF の吸着能力が

減退する傾向が見られた。

実際の半導体工場等においては、CR 引渡し以降については CR 構成部材以外の影響も大きく、CR 建設引渡し時を想定した今回の実験において、CF 設置直後の効果を確認できたことは当社としても、さらなる CF の活用に十分な可能性を持たせるものになった。

今回は実施しなかったが、こうした手法を導入した場合における汚染濃度の時間的変化を把握する事も重要である。実際に今回の実験でも時間を経過させる事によって換気効果が働き、濃度がさらに低減する事によって CF の能力に変化が現れる事も推定される。但しこれらの変化を考慮する場合、濃度分析の作業負荷、経時変化に対応する能力等も問題となり、これらの技術革新も重要となる。

また、CR 構成部材の汚染物質の吸放出特性における二重指数関数モデル等の知見を生かしながら、シミュレーション技術の向上を図って行くことも重要である。これにより、構成部材による汚染物質の吸放出特性データベース化の進展と相俟い、CF 活用設計の信頼性向上と共にその検証のための濃度測定作業負荷等も著しく改善されると思われる。

参考文献

- [1]日本空気清浄協会：室内空気清浄便覧，2000.8
- [2]日本空気清浄協会：クリーンルームハンドブック，1989.1
- [3]日本建築学会：室内空気質環境設計法，2005.3