

次世代クリーンルームの汚染制御技術に関する研究（その1）

—エアフィルタ捕捉汚染物質の化学組成調査結果—

守屋 正裕 川地 武
増田 章子

Study on Technology of Contamination Control in Cleanroom Environments (Part 1)

—Chemical Analysis of Contaminants Trapped on Air Filters Used in Cleanrooms and Air-conditioning Units—

Masahiro Moriya Takeshi Kawachi
Akiko Masuda

Abstract

Improvement of contamination control technology is an important subject for contemplation in the semiconductor industry. This paper describes the results of analyses of contaminants on HEPA and ULPA filters being used in cleanrooms at semi-conductor manufacturing plants. The results were as follows: ① SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , and K^+ were detected as water-soluble contaminants on HEPA filters used in outdoor air inlet air-conditioning units. Then, SO_4^{2-} and NH_4^+ were found to exist as crystalline particles of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. ② It was inferred that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was generated from gas scrubbers which are used for recovery of NH_3 gas. ③ F^- was detected characteristically as a water-soluble contaminant on the ULPA filters. It was inferred that the source of this ion was an etching solution which contains a fluorine compound. ④ The authors studied and found the best conditions for analyses of filters.

概要

半導体工場のクリーンルームは、要求清浄度が次第に高まってきており、汚染物質の化学組成にも立ち入った清浄度向上（汚染制御）技術、評価技術が必要になってきている。そこで、ここでは、汚染物質の実態を把握する目的で、エアフィルタ捕捉物質に着目し、某半導体工場で使用中の HEPA、ULPA フィルタを5箇所より取り外し、付着物質の組成を調査した。その結果、次のような知見が得られた。

① 外気処理空調機の HEPA フィルタからは、水抽出物として、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ が検出され、 SO_4^{2-} と NH_4^+ は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の結晶として存在した。② $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、アンモニアガスを含んだ排出空気を処理するスクラバから発生していると推定された。③ クリーンルームの ULPA フィルタからは、 F^- が相対的に多く検出され、フッ酸系の洗浄液が発生源であると推定された。④ フィルタの分析法、分析条件についても検討し、適用性や有効性が確認できた。

1. はじめに

半導体産業における技術の目覚ましい発展は、DRAM (Dynamic Random Access Memory) の驚異的とも言える集積度の向上に現われている。1970年代の4KB(キロビット)の量産から始まり、現在は4MB(メガビット)が量産されている。この約20年間におけるメモリ容量の増大は実に1,000倍である。この支えとなっているのは超ミクロの加工技術である。次世代と言われる64MBでは、デバイス加工における最小パターン寸法が0.3~0.4 μm になる。このような製造技術の発展に伴って、その加工空間となるクリーンルームやクリーンブース内の清浄度の向上が極めて重要な課題である。DRAMの量産、コストダウンの要の一つは、製造過程における製品歩留りの向上であり、加工空間の清浄度の向上が不可欠である。汚染粒子（パーティクル）として除去しなければならな

い大きさは、最小パターン寸法の10分の1と言われている。すなわち0.03 μm の粒子まで制御しなくてはならない。さらに、パーティクルだけでなく、ガス状汚染物質の制御も重要な課題である。

当社では、これまで、半導体工場の建物、設備を設計、施工する立場から、清浄度の向上技術について、さまざまな角度から研究成果を蓄積し^{1)~3)}、工場建設の実績につないで来ている。

次世代を目指すこの研究テーマでは、従来の研究成果や設計、施工の実績を踏まえ、時代の要請に応じたクリーン空間の提供を行うべくパーティクルやガス状、分子状汚染物質の制御技術の向上を目標としている。

ここに報告する内容は、半導体関連工場の実際に稼働しているクリーンルーム空調系統の HEPA (High Efficiency Particulate Air) フィルタおよび ULPA (Ultra Low Penetration Air) フィルタを採取し、その

捕捉物質（付着している汚染物）の組成を分析調査した結果である。

清浄度の確保すなわち、汚染制御を効果的に行うためには、汚染物質の性状、組成、濃度を明らかにし、「発生源⇒移動経路⇒捕捉」の過程を把握する必要がある。そのためには、従来行われてきたパーティクルの大きさと個数濃度だけでなく、化学的な手法を駆使した評価、解析の必要性が高くなっている。フィルタ捕捉物質の組成を調査する意義もそこにある。ここでは併せて分析法の検討も行っている。

2. 調査対象エアフィルタ

フィルタを採取した3つの工場のクリーンルームの空調系統図を図-1に示す。クリーンルームの気流制御形式は、乱流型で、クラス1,000（粒径0.3 μ m）の設計である。各空調機のフィルタ構成は次のようである。

① 外気処理空調機

プレフィルタ⇒ケミカルフィルタ⇒中性能フィルタ⇒HEPA フィルタ

② クリーンルーム循環系空調機

プレフィルタ⇒ケミカルフィルタ⇒中性能フィルタ

③ クリーンルーム吹き出し口

ULPA フィルタ

今回調査したフィルタは、外気処理空調機（以下、外調機と略す）のHEPA フィルタ（No.1, 2）とクリーンルームのULPA フィルタ（No.3~5）である。

採取箇所を図-1に、採取時点までの使用期間等を表-1に示している。比較用のブランクとして、同じメーカーの新品素材を供試している。いずれも素材はガラス繊維である。

3. 分析内容

分析内容を図-2に示す。各種分析法の適用性の検討も念頭に、複数の手法を応用した。

方法については、必要に応じて分析結果のところで概説している。

4. 分析結果と検討

4.1 外観調査

フィルタの汚れ具合を判定するために、色差(ΔE)を測定した。測定法はJIS Z 8701によった。結果を表-2に示す。色差の一般的なグレーディングを表-3に示している。ブランクを基準とした色差の大小は、目視による汚れ程度に対応していた。

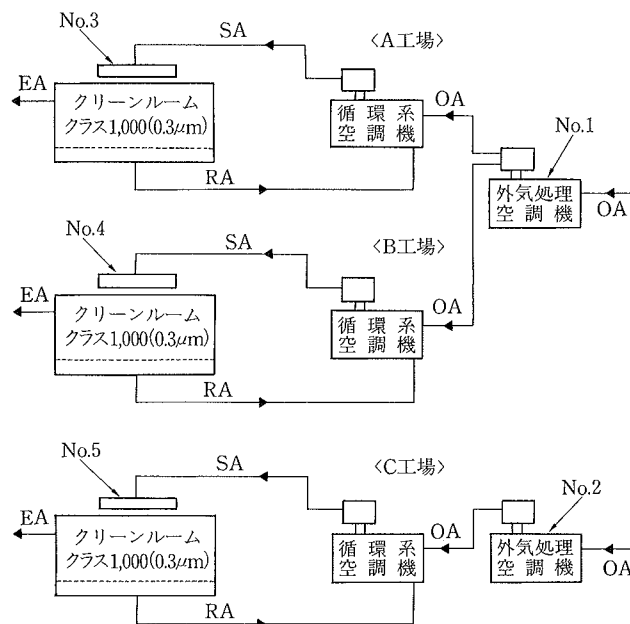
同じ使用期間で、外調機のHEPA フィルタよりもクリーンルームのULPA フィルタの方が明らかに汚れ具合が軽微で、同一使用部位のフィルタでも使用期間の短い方が汚れが少ない様子が明瞭である。

4.2 走査電子顕微鏡観察

各フィルタの上流面、下流面について、走査電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。No.1とNo.4のフィル

表-1 供試フィルタ一覧

記号	内 容	使用期間
No.1	A, B工場, 外気処理空調機 HEPA	約9年
No.2	C工場, 外気処理空調機 HEPA	約2年
No.3	A工場, クリーンルーム ULPA	約9年
No.4	B工場, クリーンルーム ULPA	約8年
No.5	C工場, クリーンルーム ULPA	約2年
HA	No.3~5の材質に相当するブランク	新材
HB	No.1, 2の材質に相当するブランク	新材



(No.1~5がフィルタ採取箇所) (OA:外気, SA:給気, RA:還気, EA:排気)

図-1 空調系統とフィルタ採取箇所

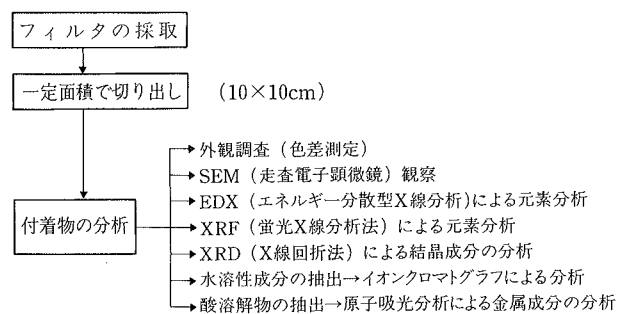


図-2 調査・分析内容

タについて、上流面の写真（二次電子像）を写真-1に例示する。

外調機のHEPA フィルタ（No.1, 2）は、パーティクルの付着が多い。径1 μ mを越える大きなパーティクルは少なく、前段のプレフィルタや中性能フィルタが効果的に機能していると判断される。

クリーンルームのULPA フィルタは、上述のフィルタと比べてパーティクルの付着が極端に少ない。

なお、フィルタの下流面を観察した場合には、No.1, 2のフィルタでも付着物はほとんど認められなかった。

表一2 色差測定結果

試料	色差
No.1	61.0
No.2	54.9
No.3	9.72
No.4	6.62
No.5	0.54

表一3 色差の区分

色 差	色差の程度の区分
0~0.5	きわめて僅かに異なる (trace)
0.5~1.5	僅かに異なる (Slight)
1.5~3.0	感知し得る (Noticable)
3.0~6.0	著しく異なる (Appreciable)
6.0~12.0	きわめて著しい (Much)
12.0 以上	別の色系になる (Very much)

表一4 XRF 分析結果

(FP 法による Si の含有率を1とした相対値)

元素	HA	HB	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
O	3.1	3.0	3.1	3.1	2.9	3.1	3.0
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
C	0.67	0.90	1.5 *	0.89	0.40	0.40	0.57
B	0.51	0.50	0.54	0.55	0.47	0.62	0.56
Na	0.31	0.33	0.29	0.33	0.33	0.35	0.32
Al	0.15	0.15	0.15	0.14	0.13	0.14	0.16
Ca	0.12	0.11	0.13	0.078	0.079	0.090	0.10
Ba	0.12	0.11	0.11	0.13	0.11	0.12	0.12
K	0.073	0.075	0.082	0.090	0.071	0.080	0.077
Zn	0.038	0.038	0.037	0.047	0.037	0.036	0.037
Mg	0.010	0.011	0.019	0.010	0.016	0.010	0.013
Fe	0.0027	0.0024	0.0035	0.0029	0.0026	0.0029	0.0021
Cl	0.0021	0.0025	0.018 *	0.0024	0.0016	0.0072 *	0.0020
S	0.0012	0.0013	0.13 *	0.076 *	0.0073 *	0.0058 *	0.0024
P	0.0009	0.0006	0.0013	0.0012	0.0003	0.0004	0.0011
Sr	0.0003	0.0002	0.0004	0.0004	0.0002	0.0004	0.0004
Ti	0.0003	0.0002	0.0007 *	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
Ni	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
N	0.0000	0.0000	0.24 *	0.039 *	0.0000	0.0000	0.0000
F	0.0000	0.0000	0.0081 *	0.0000	0.024 *	0.011 *	0.0000

*ブランクとの比較で明らかに多い元素

4.3 パーティクルの元素組成分析

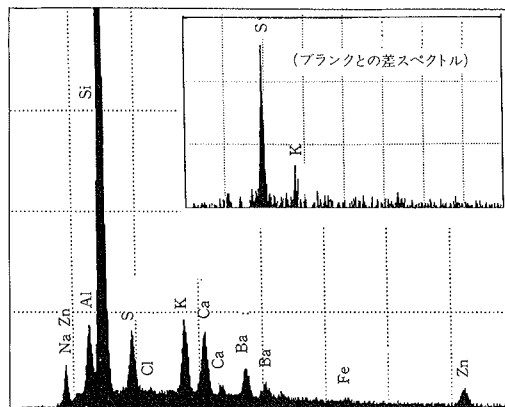
SEM と一体化したエネルギー分散型 X 線元素分析装置 (EDX) によって, SEM 像を観察しながら面分析, スポット分析でパーティクルの元素組成を調べた。

面分析データの一例を図一3に示す。この分析は, 検出感度が比較的劣るために, 微量成分は確認しにくい。

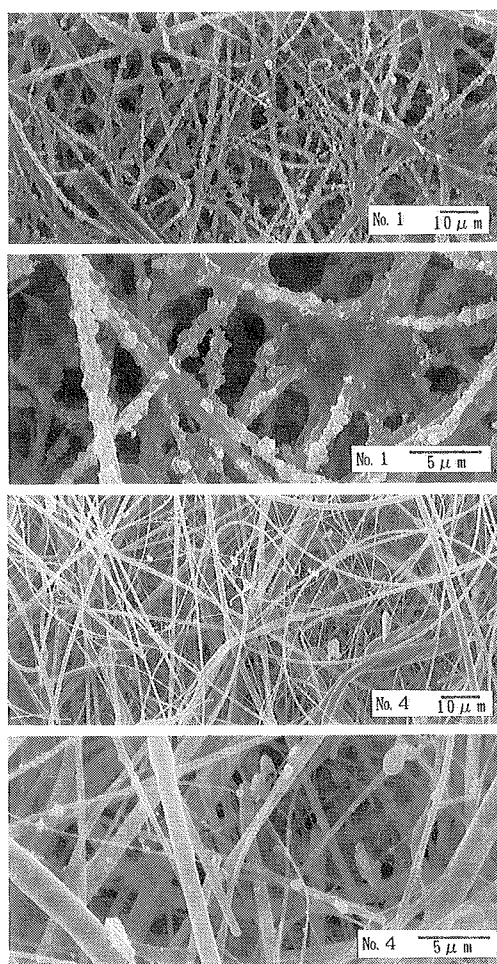
この分析で検出された元素は, Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ba, Zn で, S と Cl 以外はブランクからも検出されている。S は, 外調機の HEPA フィルタ (No. 1, 2) から, Cl は同 No.1 から検出された。鋭角な輪郭を有するパーティクルの多くは, Al, Si が主成分で, 土埃などの鉱物質塵埃と判断された。

4.4 蛍光 X 線分析 (XRF)

原子量が B (ボロン) 以上の元素を対象に, FP 法 (Fundamental Parameter Method) による簡易定量分析を行った。この方法は, X 線の質量吸収係数および装置の特性を考慮した理論計算によって, 標準試料を使わずに定量値を得るもので, おおよその含有率が把握できる。



図一3 EDX 分析データ例 (試料 No. 1)



写真一1 フィルタ上流面の SEM 写真例

分析結果をもとに, それぞれの Si の推定含有率を1.00として質量比に換算し表一4に示した。

この結果から, フィルタの素材を構成する主要元素は, O, Si, C, B, Na, Al, Ca, Ba, K, Znと判断される。フィルタ素材に多量含有する元素については, 付着物によって増加しているか否かを判定しにくい。

ブランクとの比較で, 明らかに付着物によって増加していると判断される元素は, Cl, S, N, F で, 外調機の

HEPA フィルタ (No.1, 2) に S と N が多く、クリーンルームの ULPA フィルタ (No.3, 4) には F が多いという特徴が見られる。

4.5 X線回折分析 (XRD)

付着物中の結晶性物質の確認を目的に、付着物の多い外調機の HEPA フィルタ (No.1, 2) を供試した。分析感度を高めるために、20 kw の高出力条件で分析している。分析結果の X 線プロファイルを図-4 に示す。同図に併記しているように、結晶性物質として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (硫酸アンモニウム) の存在が確認された。特に No.1 のフィルタからは強く検出されている。

この物質は、大気中から捕捉されているものの、一般的な大気塵とは異なると判断し、その由来源について検討した。その結果、当工場の、製品洗浄用にアンモニア溶液を使用している工程で、その排気ガスを硫酸で中和処理するスクラバが設置されている。このスクラバからの僅かなミストが大気中で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の結晶状パーティクルとなって、風向き等との関係で空調機取り入れ空气中に一部混入したものと推定された。

前述の XRF 分析等で特徴的に検出された S や N は主としてこの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ によるものと判断される。

4.6 水溶性成分の分析

試料のフィルタを純水中に浸漬し、溶出成分をイオンクロマトグラフで定量した。適切な抽出条件が不明なため、静置浸漬だけでなく超音波処理の組合せを含め、浸漬時間を変えて多数のデータを得た。

図-5, 6 に浸漬時間と溶出イオン量との関係を例示している。汚れ (付着物) の多いフィルタは図-5 のように、短い浸漬時間で抽出が平衡に達するが、汚れの少ないフィルタでは図-6 のように平衡に達するまでに長時間を要した。この違いは親水性の差異によると判断された。

抽出を促進するために、5~15分の超音波処理の併用も試みたが顕著な効果は得られなかった。

以下の評価は、各試料について、抽出が平衡に達したと判断されるデータをピックアップし、その平均値を使っている。

検出されたイオンは、アニオンが、 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 、カチオンが、 Na^+ , NH_4^+ , K^+ であった。図-7 は、アニオン、カチオンの総量をフィルタの単位面積あたりのミリ当量 (meq/m^2) に換算して示している。ブランクのフィルタからもわずかに約 $0.03 \text{ meq}/\text{dm}^2$ のイオンが溶出した。傾向として、外調機の HEPA フィルタは、クリーンルームの ULPA フィルタよりも水溶性汚染物の付着が多く、HEPA, ULPA フィルタともに使用期間に対応してその量が異なっている。

図-8 は、検出されたイオンの種類別に、ブランクの量を補正した溶出量を示している。外調機の HEPA フィルタ (No.1, 2) からは、 SO_4^{2-} と NH_4^+ が多く検出され、前述の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の存在を裏づけている。 NO_3^- および K^+ も No.1, 2 に多い。 Cl^- は No.1, 2, 4 で検出さ

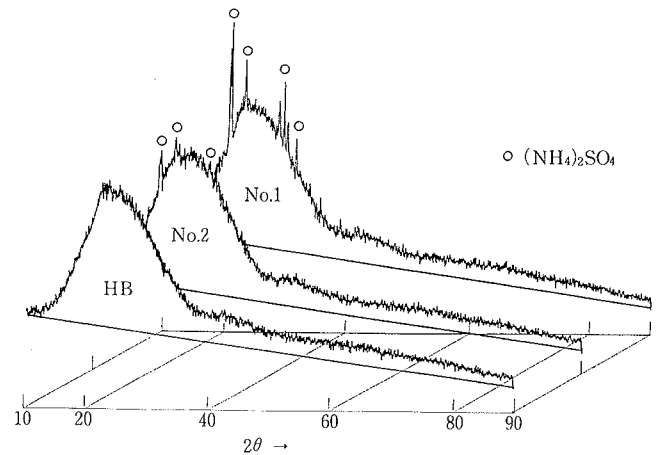


図-4 XRD による分析結果

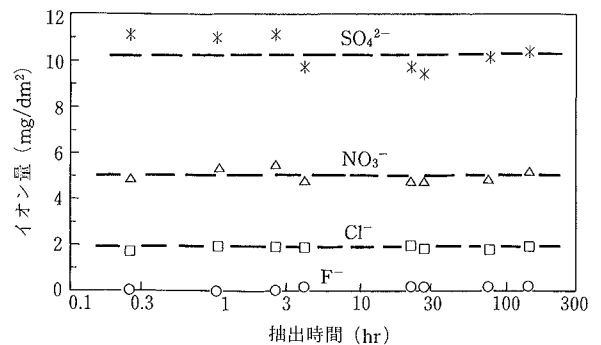


図-5 水抽出の時間と溶出イオン量 (試料 No.1)

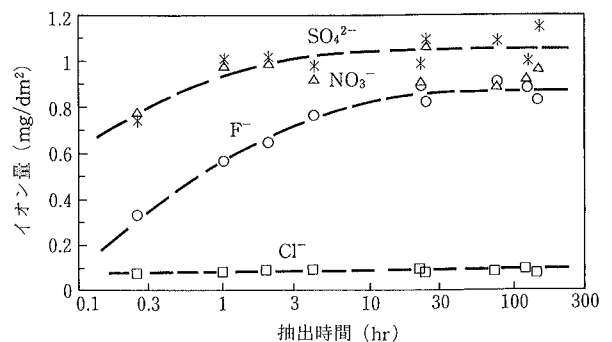


図-6 水抽出の時間と溶出イオン量 (試料 No.3)

れ、 Na^+ は No.5 を除いて同程度検出されている。

ところで、 F^- は、外調機の HEPA フィルタよりもクリーンルームの ULPA フィルタから多く検出されている。すなわち、外気に由来せず、クリーンルーム内で発生した汚染物と考えられる。おそらく、製品の洗浄工程で使われているフッ酸溶液に起因し、その一部がガス化してクリーンルーム循環系の空気にケミカル汚染を招いていると推測される。

図-9 は、アニオンとカチオンの構成を比較している。当量表示のため、分析が正確で、見落としているイオンがなければ、試料ごとにアニオンの合計とカチオンの合計は一致するはずである。図から明らかなように、両者はほぼ一致しており、分析値の信頼性が高いと言える。

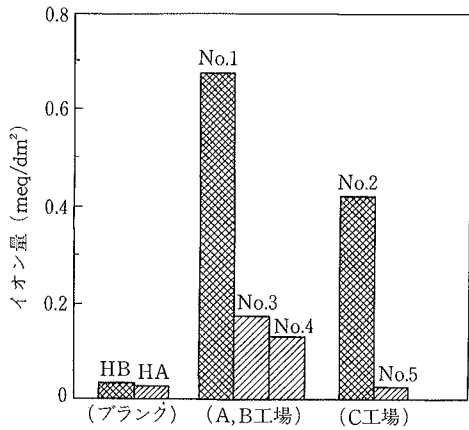


図-7 水抽出イオンの総量比較

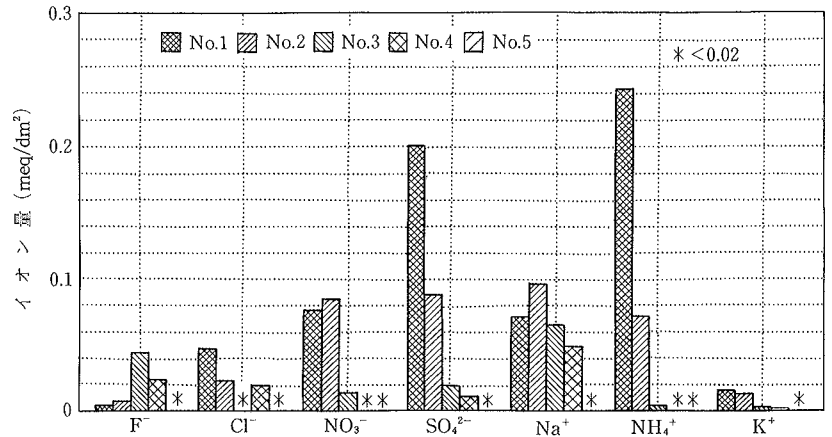


図-8 水抽出イオンの種類別比較

4.7 金属成分の酸抽出分析

汚染物質がフィルタに付着した状態での非破壊分析では、フィルタ素材のガラス繊維の影響を受け、微量成分の定量が困難である。そこで、酸抽出による分析を試みた。抽出条件は、6N-HCl、30分加熱とした。抽出液について、Zn, Al, Ni, Feの金属元素を対象にフレームレス原子吸光分光光度計で分析した。結果を図-10に示す。なお、Niはいずれの試料の場合も定量限界以下であった。同図のように、予想に反して、ブランクのフィルタからもZn, Al, Feが溶出し、試料との有意な差は認められなかった。今後、フィルタ素材の耐酸性(耐久性)の確認が必要であろう。

5. まとめと考察

5.1 分析結果に基づく知見

① 外気処理空調機のHEPAフィルタの付着物としては、土埃などの鉱物質パーティクルと、 $(NH_4)_2SO_4$, Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ の存在が確認された。このうち $(NH_4)_2SO_4$ は、同工場のアンモニア処理スクラバからの排出物と判断された。工場排気系からの汚染物のリターンは、いずれの工場でも発生している可能性があり、フィルタの寿命延長やクリーン度確保の観点から、外気取り入れ口の位置関係などについて、設計時点で十分な配慮が必要であると示唆される。

② クリーンルームのULPAフィルタからは、水溶性イオンの形態で、 F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ が検出されている。このうち、 F^- は、製品製造ラインのフッ酸洗浄工程からのガスに由来し、その他のイオン成分は外気に由来する可能性の他、内部発生、フィルタ素材からの溶出の可能性も考えられる。

ULPAフィルタから溶出したカチオンの中で、特に Na^+ は、他のイオンよりも多く検出された。その原因の一つとして、フッ化物や SO_x , NO_x などの酸性物質がフィルタのガラス繊維にアタックし、ガラス中のNaが溶出し易くなっている可能性も考えられる。

③ クリーンルーム内のパーティクルの成分として

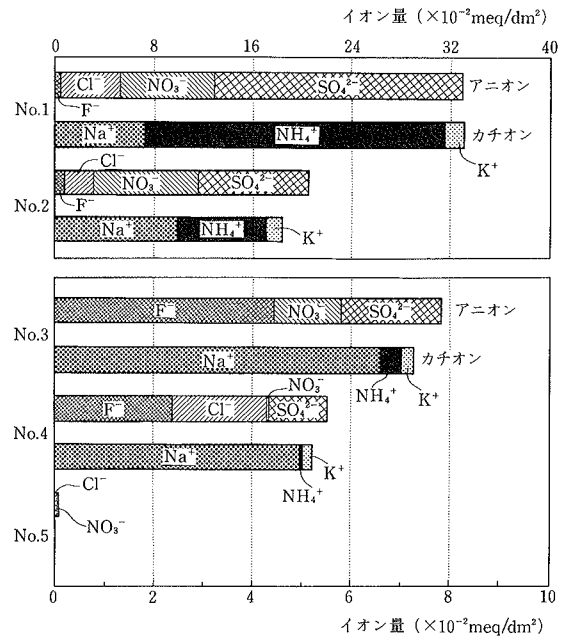


図-9 水抽出イオンの構成

Znが検出される例があり、その発生源は明らかとなっていない。今回のフィルタ付着物分析で、パーティクルとしてのZnは確認できなかったが、フィルタ素材のガラス繊維にZnの含有が認められた。フィルタの老朽化や酸性物質によるケミカルアタックによってフィルタ素材がZnを含むパーティクルの発生源になる可能性も考慮しておく必要がある。

参考までに、国内の空調用エアフィルタメーカーのうち4社から、中性能フィルタ(MF)を含む計14点のフィルタ素材を入手し、組成分析を行った。その結果を図-11に示している。この図は、蛍光X線分析(XRF)の結果で、Si K α のX線強度に対する各元素のX線強度比(%)で表わしている。ULPAとHEPAフィルタの素材成分は、4社間でほとんど差異がなく、また、ULPAとHEPAの差異も見られない。X線強度をもとに、前述のFP法でZnの含有率を求めた結果、ZnOとしてお

よそ2～3%の含有率であった。中性能フィルタは組成に若干の違いが認められる。供試した中で、d社の中性能フィルタ（米国製）だけはZnが検出限界以下であった。

Znを含む組成は、ガラスの分類におけるCガラス（Chemical glass）に相当し、一般にこのガラスは耐酸性が良好であるとされているが、今後、耐酸性（耐久性）の検討も必要であろう。

5.2 分析法に関する知見

① フィルタの汚染程度をマクロに比較評価する上で、色差測定が有効であると判断された。

② 面分析を行う上で、XRF法が有効である。最近の装置はB（ホウ素）までの軽元素の検出が可能で、検出感度も高くなっている。今後、標準試料を工夫することで定量精度を上げる必要がある。

③ 今回の試料では、高出力XRD分析で、 $(NH_4)_2SO_4$ の存在が明らかとなった。状態分析の一手法として今後も活用が期待できる。

④ 水溶性成分の抽出分析も非常に有効であった。抽出の際、フィルタの汚れ程度によって親水性が異なり、必要な抽出時間に差が見られた。汚れが少ないほど長時間を要し、安全側で判断するとおよそ5日間の浸漬期間が必要である。

⑤ 従来行われているクリーンルーム内外のガス状物質をインピンジャで液中に捕集して分析する際に、例えば、粒子状の $(NH_4)_2SO_4$ なども捕集液に溶け込むので、 SO_x 、 NO_x 等の分析評価においては考慮を要する。

6. おわりに

クリーンルームで問題となる汚染物質の素性解明や挙動解明を目指す上で、従来は、主にクリーン空間内の超微量の汚染物質を追跡調査する方向で力が傾注されてきた。この報告は、これまでほとんど行われていなかったもう少し上流側に着目し、調査、検討を行った例である。

ここにまとめた内容は、社内研究開発グループのバックアップの下に実施した研究の一部である。ご協力をいただいた関係各位に深謝申し上げます。

参考文献

1) 西岡, 竹内, 一橋: クリーンルームに関する研究, その1, その2, その3, 第3回空気清浄とコンタミネーションコ

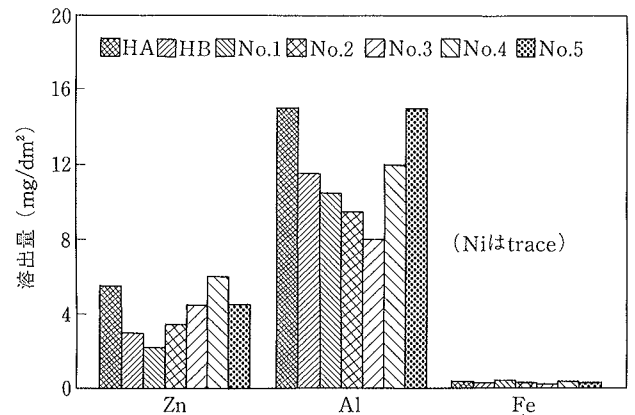


図-10 酸抽出金属成分の分析結果

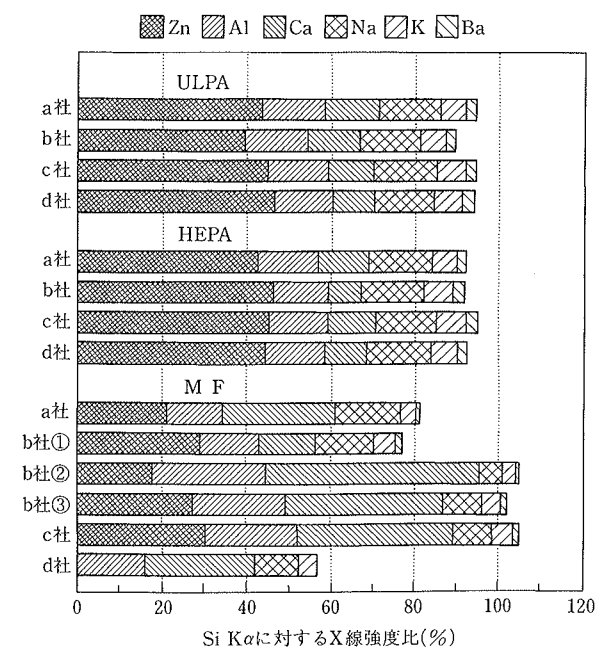


図-11 市販エアフィルタ素材のXRF分析結果

ントロールに関する技術研究大会予稿集, p. 25~36, (1984)
 2) 西岡, 他: クリーンルーム検査ロボットの開発, その1, 同上第5回, p. 105~108, (1986), その2, 同上第6回, p. 107~110, (1987)
 3) 西岡: 垂直層流クリーンルームでの熱上昇気流解析, 同上第8回, p. 229~232, (1989)