

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2）

——発塵源の調査検討結果（1）——

守屋 正裕 川地 武
増田 章子

Study on Technology of Contamination Control in Cleanroom Environments (Part 2)

——Investigation of Particle Generating Sources——

Masahiro Moriya Takeshi Kawachi
Akiko Masuda

Abstract

The authors are investigating the possibility of metallic particle generation from air ducts which are made of zinc-coated steel sheets. It is considered that because of zinc particle generation from a duct, zinc on the duct's surface probably is changed into compound forms by chemical reaction with certain contaminants in the air. This paper describes the results of analyses of samples from inner surfaces of ducts which were taken from air-conditioning lines for cleanrooms at semiconductor manufacturing plants.

The results were as follows: ① The measurement of specular gloss was effective for estimating degree of alteration of a duct's surface. ② There were some types of zinc chlorides and zinc sulfates found on the surface, which were formed with influence of contaminants in the air. ③ It was certified that zinc on the duct's surface slightly changed into some compounds (metallic particles), which are easily removed into the air.

Some samples of these metallic particles were taken with adhesive film and analyzed by XRF.

概 要

クリーンルームで問題となる汚染物質の発塵源を調査する目的で、亜鉛めっき鋼板製ダクトからの亜鉛含有粒子の発塵に着目し、発塵源としての可能性について調査検討した。半導体関連工場のクリーンルーム空調系統で、ダクト材を切断採取し、内表面の変質状況について調査、分析を行い、次のような知見を得た。

① ダクト表面の変質程度をマクロに評価する方法として、鏡面光沢度の測定が有効であった。② ダクト表面には、外気に由来する付着物だけでなく、気流中のCl化合物やSO_x成分の影響で亜鉛が化学的に変質し、亜鉛の硫酸塩や塩化物が生成している様子が確認された。③ 粘着フィルムをダクト表面に貼り付け、離脱し易い物質を転写して分析する方法で、発塵し易い亜鉛化合物の量とダクト表面の変質程度とが一致し、金属から金属化合物に変化した亜鉛が、脆弱化、粒子化し、発塵し易くなる傾向が確認された。

1. はじめに

この研究は、半導体工場クリーンルームの清浄度向上技術の改善を目的として、汚染実態の把握、汚染物質の発塵源および移動経路の究明、対策技術の改善・開発を課題としている。研究手法として、従来の主流である粒子状汚染物質の大きさや濃度の測定あるいは気流状態の調査だけでなく、粒子状、ガス状汚染物質の化学組成にも立ち入り、化学的な手法も駆使している。

前報¹⁾では、汚染物質のバックグラウンドを把握する目的で、エアフィルタに捕捉されている汚染物質に着目し、それらの化学組成を明らかにするとともに発塵源についてもある程度の知見を得た。

この報告では、汚染粒子の発塵源を究明するために、発塵源の可能性の一つとして、空調用エアダクト材に着目して調査した結果を報告する。

半導体関連工場のクリーンルーム内において、Zn（亜鉛）を主成分とするパーティクルが検出される例があるが、その発塵源は特定されていない。一方、空調系統のエアダクトには、亜鉛めっき鋼板の使用が一般的である。亜鉛は、反応性に富む金属で、腐食等によって変質し易い性質を有している。したがって、ダクトの内表面に、外気や循環空気中の酸性ガス等が長年にわたって接触し、亜鉛表面が脆弱な酸化物や金属塩に変化すると、発塵源になる可能性が考えられる。そこで、実際のクリーンルーム空調系統のダクト材を採取して、内表面の変質状況を調査し、主として亜鉛含有粒子の発塵に着目しながらダクトからの発塵の可能性について調査検討を行った。

2. 供試ダクト材

前報¹⁾と同じ半導体関連工場のクリーンルームの空調系統で、ダクト材の一部を採取した。図-1に空調系統

表-1 空調機のフィルタ構成

空調機	エアフィルタ
A/C-1,2	PF ⇒ CF ⇒ MF ⇒ HP
A/C-4,5,6	PF ⇒ CF ⇒ MF
A/C-3	PF ⇒ MF

PF : Pre-filter CF : Chemical filter
MF : Middle efficiency filter HP : HEPA filter

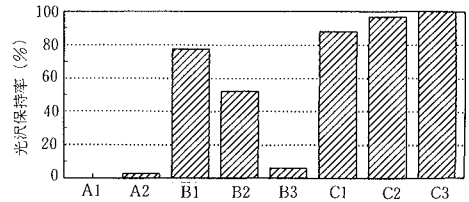


図-2 デクト表面の光沢度測定結果

4. 調査方法と調査結果

4.1 外観調査

外気処理空調機 (以下、外調機と略す) の上流側の A グループは、フィルタレーション前の外気が直接接触するため、外気中の汚れが付着し易い。特に A1 は、使用年数が長い (約 9 年) のので、最も外観的な変化が著しく、黒褐色の汚れが層状に固着し、その下の亜鉛めっき層に軽度の腐食が認められた。A2 は、経過年数が短い (約 2 年) ために目立つほどの汚れはなかった。ただし、光沢が消失し、明らかに亜鉛表面の変質が認められた。

外調機下流の B グループでは、B3 だけ光沢が失われていた。循環系の C グループは、3 試料とも、目視による外観的な変化は認められなかった。

4.2 光沢度測定

外観的な変質程度を定量化する一つの方法として、光沢度測定を試みた。JIS K 5400 の方法で、60° 鏡面光沢度を測定し、結果を図-2 に示した。同図は、BL (新材) の光沢度を 100% として光沢残存率 (光沢保持率とも言う) で示している。亜鉛めっき表面の汚れや化学的な作用による変質が光沢低下として現れている。

グループ別に見ると、A の光沢低下が著しく、A > B > C の順である。この傾向はダクト内を流れる空気の高浄度に関連していると判断される。なお、B グループの中では B3 が例外的に大きな光沢低下を示している。

4.3 走査電子顕微鏡観察

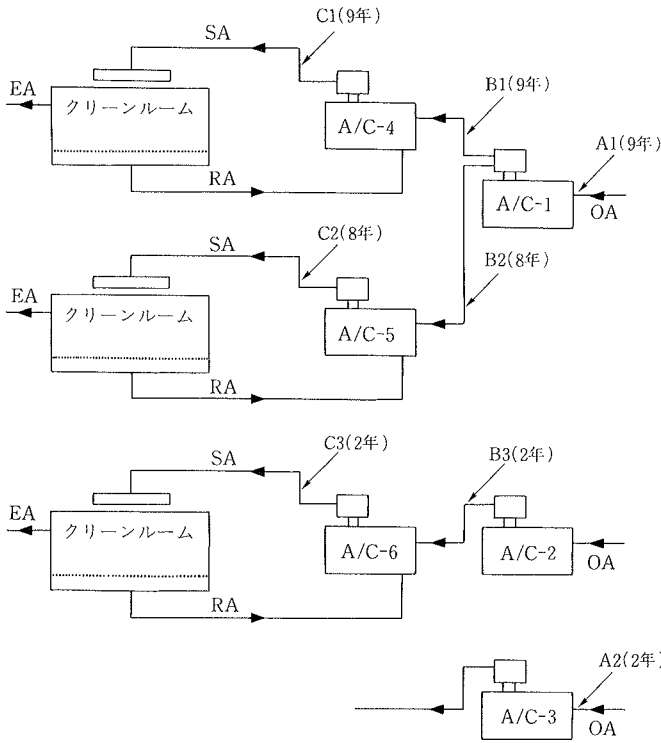
写真-1 に、二次電子像を例示する。汚れの著しい A1 は、粒子状付着物が視野のほぼ全面に認められる。A2 と B3 は結晶状粒子が視野のほぼ全面に認められた。B1, B2, C1 は、結晶状の粒子がまばらに認められた。C3 は最も変化が少なく、BL と同等であった。これらの様子は、前記の光沢度測定結果と同じ傾向にある。

4.4 蛍光 X 線分析

試料表層部の元素組成を FP (Fundamental Parameter) 法で分析した。分析結果のうち、主な成分について、含有率を相対値で図-3 に示している。

同図において、BL との比較で、それよりも明らかに多く検出されている元素は、外気や循環空気に由来して表面に付着していると判断できる。

BL よりも明らかに多く検出された元素のうち、Ca, Ti, Mn は一般大気塵の鉱物粒子 (土埃など) に由来し、Cl および S (図では SO₃ として表示している) は、大気中の塩化物 (海塩粒子など) や SO_x, H₂S などに起因し



A1~C3 : ダクト試料採取箇所, (年) : 供用年数
A/C-1~3 : 外気処理空調機
A/C-4~6 : 循環系空調機
OA : 外気, SA : 給気, RA : 還気, EA : 排気

図-1 調査対象クリーンルームの空調系統と試料採取箇所

と採取箇所を示している。図示した 8 箇所 (A1~C3) において、ダクトの側面をおよそ 20×20 cm の大ききで切り取り、試料とした。竣工後の供用年数は 2~9 年で、図中に併記している。比較用のブランクは、同じ材質の新材を入手して供試し、記号を BL とした。参考までに空調機のエアフィルタ構成を表-1 に示している。

3. 調査内容

調査した内容は次のようである。

- ① 外観調査
- ② 光沢度測定
- ③ 走査電子顕微鏡観察 (SEM)
- ④ 蛍光 X 線分析 (XRF)
- ⑤ X 線回折分析 (XRD)
- ⑥ 粘着フィルム転写物分析

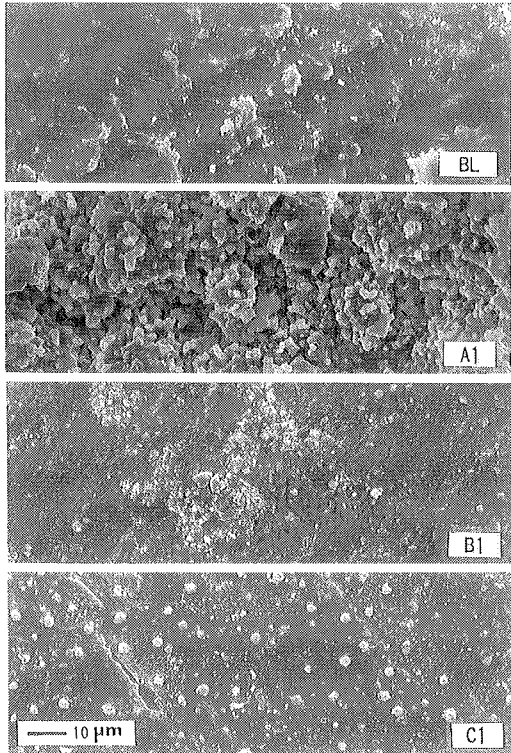


写真-1 ダクト表面のSEM観察像

ていると考えられる。

目視で最も汚れの著しいA1は、図示したいずれの元素もBLより明らかに強く検出されている。汚染物質に由来すると判断される検出成分の総量は、おおむねAグループが最も多く、次いでB、そしてCの順になっている。すなわち、空調機のフィルタを通過するごとに空気が浄化され、その結果ダクト表面への付着物も減少する傾向が明瞭に現れている。また、鉍物質塵埃の成分と考えられるCaやTiは、外調機の下流で激減している。

ここで特に注目するのはClとSの挙動である。ClおよびSの化合物は、亜鉛に限らず金属の腐食を促進する成分で、亜鉛めっき面に対しても反応性に富み、亜鉛を化学的に変質させる作用が大きい。図から明らかなように、循環系のCグループでも微量ながらClとSの増加が見られ、外調機および循環系空調機の下流まで到達している事実を示している。また、B3は、外調機の下流であるにもかかわらず、他のB1、B2よりもCl、Sが非常に多く、光沢測定結果とも符合し、何らかの特殊な条件が存在した可能性を示唆している。

4.5 X線回折分析

試料表面についてX線回折(XRD)による結晶成分の分析を行った。分析結果のX線プロファイルを図-4に例示し、検出された物質を表-2に示している。

ダクト表面には亜鉛の塩化物や硫酸塩の結晶性物質が生成していた。すなわち、前述したClやSの付着によって、それらが亜鉛めっき面に化学的に反応し、新たな化合物を生成している事実が証明された。

Cグループは、比較的BLに近く、亜鉛化合物のX線強度は弱いが、それでも変質の兆候が見られている。

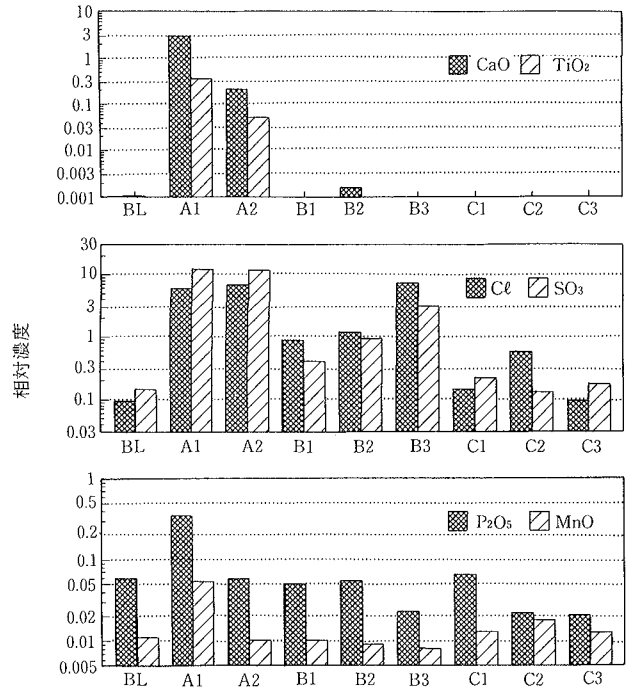


図-3 ダクト表面のXRF元素分析結果
(縦軸はX線強度に基づく相対濃度を示す)

表-2 XRD分析で検出された結晶物質の一覧

検出された物質	BL	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Zn, Fe, Pb	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Zn ₁₂ (SO ₄) ₃ Cl ₃ (OH) ₁₅	—	○	○	○	○	—	—	—	—
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₁₂ ·H ₂ O	—	○	○	○	○	○	—	○	○
Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·5H ₂ O	—	○	○	○	○	○	—	—	—
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	—	○	○	—	—	—	—	—	—
6Zn(OH) ₂ ·ZnSO ₄ ·4H ₂ O	—	○	—	—	—	—	—	—	—

○：検出 —：不検出

4.6 表層脆弱亜鉛量の分析

めっきの亜鉛は金属そのもので、金属特有の粘り(延展性)を有している。しかし、塩化物や硫酸塩などの化合物に変化すると、金属としての性質は失われ、当然粒子化しやすくなる。

そこで、試料表面に粘着フィルムを貼り付けて剥がし、表層の脆弱物を粘着面に転写して、その粘着フィルムに付着したZnを蛍光X線で分析した(以下、粘着フィルム転写法と呼ぶ)。この方法で、ダクト表面の化学変化によって変質し脆弱化した(粒子化しやすい)亜鉛量を比較検討できると予想した。厳密には、粘着フィルムの材質(粘着力)や貼り付け方、環境温度などを規定して、一定の条件を確立する必要があるが、ここでは、詳細な検討は行っていない。なお、定量するための検量線作成には、濾紙に原子吸光分析用のZn標準液を所定量含浸して乾燥したものを標準試料とした。X線強度に対する共存元素の影響は補正していない。

分析結果を図-5に示す。粘着面に付着した亜鉛量を面積当たりに換算して表示している。この結果によると、A1、A2、B3の亜鉛量が多く、次いでB2そしてB1がや

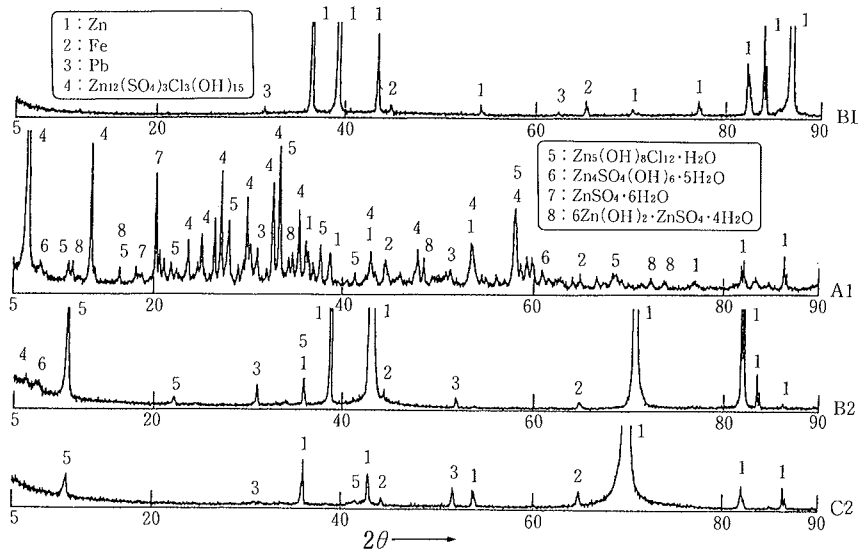


図-4 ダクト表面のXRD分析結果

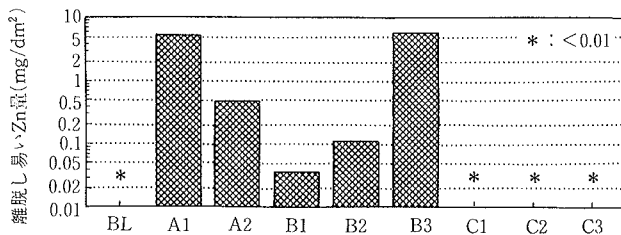


図-5 粘着フィルム転写法によるダクト表面からの離脱 Zn 量

や多い。Cグループの3試料はBLと同様である。グループ別の傾向はA>B>Cの順で、前記のCl、SO₃の付着量や光沢測定の結果と整合性がある。

図-6は、粘着フィルム転写法で測定された亜鉛量に対して、図-3のダクト表面付着成分のうちClとSO₃の含量との関係である。ClやSO₃の付着量が増えると亜鉛の脆弱化(化学的変質)が進む傾向にある。

5. まとめと考察

空調設備のエアダクトからの発塵の可能性を検討する目的で、特に、ダクト表面の亜鉛めっき層の化学的な変質に伴う亜鉛含有粒子の発塵に着目して調査検討を行い、次のような知見を得た。

5.1 分析法, 評価法

① ダクト表面の汚れや化学的な変質をマクロに評価する方法として、光沢度測定が有効であった。携帯型測定器を使って、工事の際の受け入れ検査や維持管理への応用も可能である。

② 表面の付着物や亜鉛めっき層の化学反応生成物など、気流中に離脱し易い粒子状物質を調査する方法として、粘着フィルムに転写して分析する手法が効果的であった。この方法は、ダクトに限らず、内装材や機器類の汚れ評価に応用が可能である。

③ 亜鉛めっき表面の化学的な変質の様子を評価する

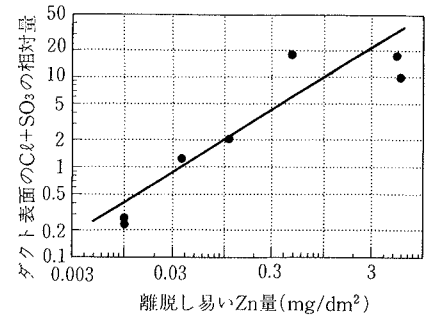


図-6 粘着フィルム転写法による離脱 Zn 量と表面付着 Cl + SO₃ 量の関係

状態分析法として X 線回折法が効果的であった。

5.2 ダクトからの発塵現象

① ダクト表面には、外気由来の鉛物質塵埃や Cl、S などの成分が付着しているが、空調機の下流ではエアフィルタの効果で付着物も減少する傾向が確認された。

② 外気が直接接触する外気取入れ口のダクトは、亜鉛めっきの変質(腐食)が早いので、より耐食性に優れた材料の使用が望ましい。外調機よりも下流では、ダクトの耐久性に影響するほどの大きな変化は認められなかった。

③ 亜鉛めっきダクトからの亜鉛の発塵は、亜鉛の表面に、空気中からの酸性物質などが接触し、亜鉛が化学的に変質(金属から化合物への変化、腐食)することが前提となる。調査の結果、ClやS化合物の接触によって、ダクト表面の亜鉛が塩化物や硫酸塩に変化している事実が明らかとなった。また、その程度は、クリーンルーム循環系よりも外気供給側のダクトで著しく、当然ながら流通空気清浄度と関連している傾向が認められた。

④ 粘着フィルム転写法で、ダクト表面の離脱し易い物質を採取して分析した結果、離脱物中の亜鉛量は、他の調査によるダクト表面の変質程度と相関し、ダクト表面のClとSの付着量の含量との間に一定の相関関係が認められた。すなわち、ダクト表面の化学的な変質を防ぎ、亜鉛の発塵を防止する上で、気流中のClやS化合物(ガス、粒子、ミスト)の低減が効果的である。

謝 辞

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、ダクト材の採取は、九州支店建築設計部、横森孝之課長のご協力を得た。関係者の皆様に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 守屋, 川地, 増田: 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), 大林組技術研究所報, No. 47, p. 63~68, (1993)