

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3）

—— PIXE 分析法による粒子汚染の実態調査（1） ——

守屋正裕 川地 武
増田章子 久保啓治
(本社 エンジニアリング
本部)

Study on Technology of Contamination Control in Cleanroom Environments (Part 3)

—— Survey and Characterization of Particulate Contaminants in
Cleanroom Environment Applying PIXE Analysis (1) ——

Masahiro Moriya Takeshi Kawachi
Akiko Masuda Keizi Kubo

Abstract

Chemical characteristics and elemental concentrations of particles in the air were analyzed by PIXE (Particle Induced X-ray Emission) analysis. Particles were collected from cleanrooms and air-conditioning lines at a semiconductor factory. The analytical results were summarized as follows: ① Particles were collected within a 5 mm ϕ diameter area at the center of the 25 mm ϕ diameter filter with 0.1 μ m pore-size, by attaching a thin teflon mask such that all the collected particles were bombarded with a 6 mm diameter ion beam during PIXE analysis. ② Si, Al, S, Cl, Ca, and Fe were detected as the main elements of the particles and totaled about 5,500 ng/m³ in outdoor air. They were eliminated effectively by air filters equipped in the air-conditioning units. ③ There was almost no particle generation from pellet-type chemical filters while the air-conditioning units were working normally. ④ The total contaminants concentration was 0.7 ng/m³ below the face of ULPA filter. ⑤ Important information was obtained about particle generation sources in the cleanrooms.

概 要

稼働中のクリーンルームを対象に、PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析法を適用して浮遊汚染粒子の実態調査を行った。得られた主な知見は次のようである。

① サンプル条件として、捕集用フィルタにマスキングを行い、捕集面積が PIXE のビーム径 (6 mm) に納まるようにした。これによって、捕集効率の向上や面積換算上の誤差をなくす利点が生じた。② 外気の粒子に由来する主要元素は、Si, Al, S, Cl, Ca, Fe で、合計濃度はおよそ 5,500 ng/m³ であった。空調機の各エアフィルタは、これらを効果的に除去していた。③ 定常稼働条件でのペレット状ケミカルフィルタからの発塵現象は認められなかった。④ ULPA フィルタの直下で合計濃度約 0.7 ng/m³ が得られ、SEM 観察の結果、フィルタを通過した微細粒子の集合ではなく、直径数 μ m の粒子が確認された。⑤ クリーンルーム内での発塵に関して、酸洗浄工程での S, Fe, Zn の発生、自走式搬送機の走行に伴う金属成分の発生などが示唆された。

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いる。粒子状あるいはガス状汚染物質の発生源や流動経路を明らかにし、適切な対策技術を確認する観点から、汚染物質の濃度や組成および発生源の実態調査を行っている。その一端を前報で報告した^{1),2)}。

この報告では、微量、微小物質の元素分析技術の一つである PIXE 法を適用し、クリーンルーム環境の空气中に存在する粒子状物質の元素組成および元素濃度の実態調査を行い、併せてサンプリング方法等について実験検討した結果について述べる。

清浄度の高い空気中の微量汚染物質を分析対象するこの種の研究においては、分析法や評価法の確立も重要な要素である。PIXE 法は、固体試料の超高感度分析技術として非常に有力な手段であるが、装置の特殊性によって、汎用化は進んでいない。クリーンルーム環境の分析に適用された例もまだ非常に少ない。

2. PIXE 分析法の概要

PIXE (Particle Induced X-ray Emission, 粒子励起 X 線分析) 法は、加速した陽電子や α 粒子などのイオンビームを固体試料に照射し、試料中の元素から発生する特性 X 線のエネルギー (波長) と発生頻度 (X 線収率) を検出して元素の定性および定量分析を行う方法である。

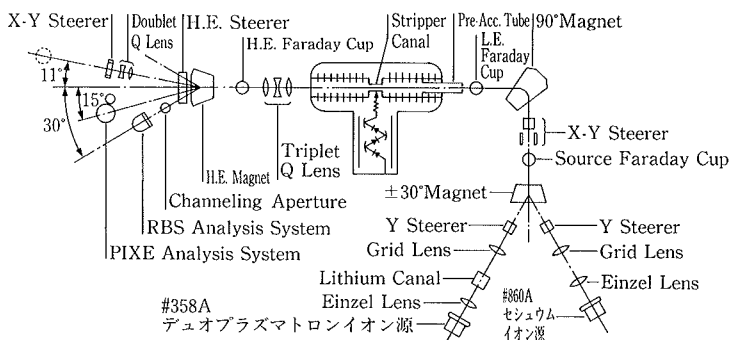


図-1 PIXE 分析装置の構成³⁾

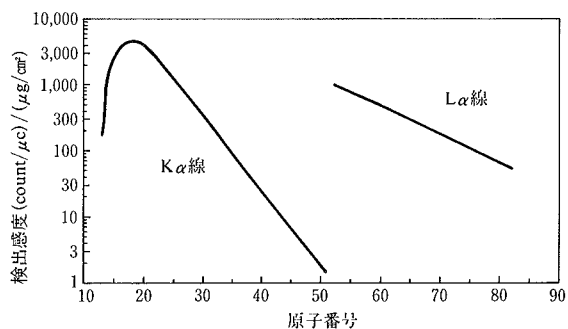


図-2 特性 X 線の検出感度曲線

使用した装置は、京都大学工学部のイオンビーム分析実験装置である。図-1 に構成を示す³⁾。

タンデム型加速器で陽電子 (H^+ イオン) を加速し、レンズで集束して高エネルギーのイオンビームを得る。

イオンビームを試料に照射すると、構成元素の内殻軌道電子が軌道外にはじき出され(励起)、その空孔に外殻の軌道電子が遷移する。その際に電子のエネルギー差が生じ、その過剰分が特性 X 線として放出される。

発生した X 線を Si (Li) 半導体検出器で検出し、エネルギースペクトルとして蓄積する。

各元素の特性 X 線に注目して、バックグラウンドを補正し、標準試料から求めた元素別感度係数と試料の特性 X 線強度をもとに元素含有量を求める。

類似の分析法としては、励起源に X 線を使う蛍光 X 線分析や電子ビームを励起源とする電子線プローブ法などが汎用されている。これらと比べて PIXE 法は、制動 X 線 (バックグラウンド) に対する特性 X 線の発生効率が非常に高いために、 μg 単位の微量試料に対して ng 単位の高感度分析が可能であり、さらに本研究のようにサンプリング条件、分析条件を改善すればより高い感度の分析も可能である。

分析条件は、ビームエネルギー：2.0 MeV (H^+)、ビーム照射量：220 μC (電荷量)、アプソーパー：厚さ約 39 μm のマイラー、測定最大エネルギー：27.8 keV で、Al よりも原子番号の大きい元素が検出できる。

3. 分析値の取り扱いと検出限界の検討

3.1 補正係数

検出される特性 X 線は、遷移する電子の軌道間の違いによって、 $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線、 $L\alpha$ 線、 $L\beta$ 線…のように分けられ、同一元素からエネルギーレベルの異なる複数の X 線が検出される。従って、検出される元素数が多くなるとそれらは相互に重なる場合があり、重なりや各 X 線の強度比を考慮して補正する必要がある。

補正方法の詳細は省略するが、重なり補正について計算上で考慮した要素は次の 3 点である。

- ① 原子番号の大きい元素からの L 線、M 線
- ② 他の元素からの $K\beta$ 線
- ③ 対象元素自身の $K\beta$ 線

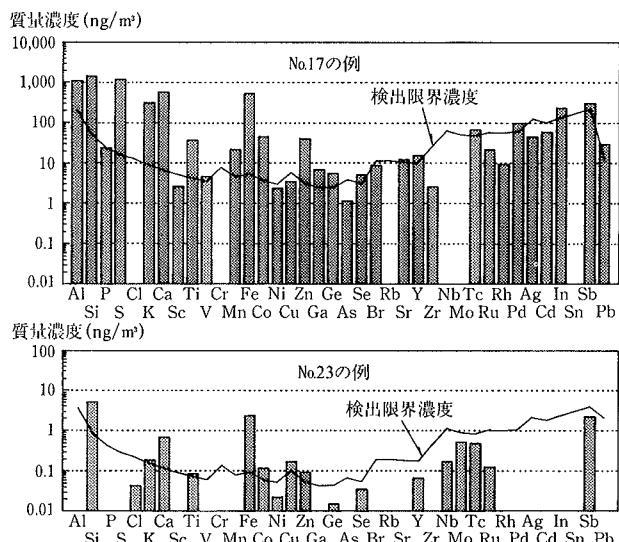


図-3 分析データ上での検出限界濃度

3.2 検出限界

PIXE 法における X 線の発生は、統計的ゆらぎを持ち、通常、ポアソン分布に従う。統計的変動を考慮して、検出限界については、1976年の IUPAC (国際純正・応用化学連合) 分光化学分科会において、ブランク値の標準偏差の 3 倍の測定値が得られる濃度を検出限界と定め、「検出限界」が学術用語として採択、勧告されている⁴⁾。

これを根拠として、ある元素に対応したブランク試料のバックグラウンドのカウント数を N_B 、試料の対象元素のバックグラウンドを減じた正味のカウント数を N とすると、 $N \geq 3\sqrt{N_B}$ のときに、99.87%の信頼度で検出できたとと言える。そこで、元素ごとに $3\sqrt{N_B}$ を検出限界とした。 N_B が 5 カウント以下の場合には $N_B=5$ とした。

検出限界を空気中の質量濃度 (ng/m^3) として表すと次式のようにであり、サンプリング条件や対象元素の検出感度によっても検出限界濃度 (DLi) は変化する。そこで、試料ごと、元素ごとに DLi を求めて有意判定をした。

$$DLi = 3\sqrt{N_B} \cdot S/QCi$$

DLi: 検出限界濃度, N_B : 元素 i のバックグラウンド, S: ビーム照射面積, Q: サンプリング時の空気吸引量, Ci: 元素 i の感度
標準試料の分析結果に基づく検出感度を原子番号に対

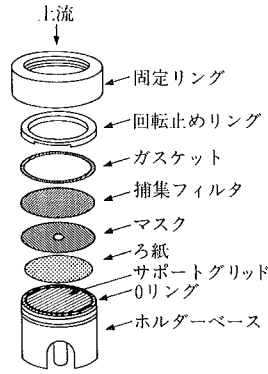
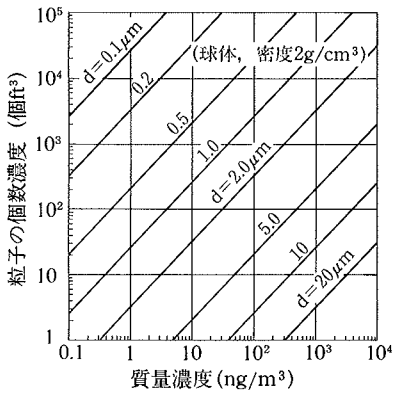


図-4 質量濃度と個数濃度の換算 図-5 試料捕集フィルタ部の構成

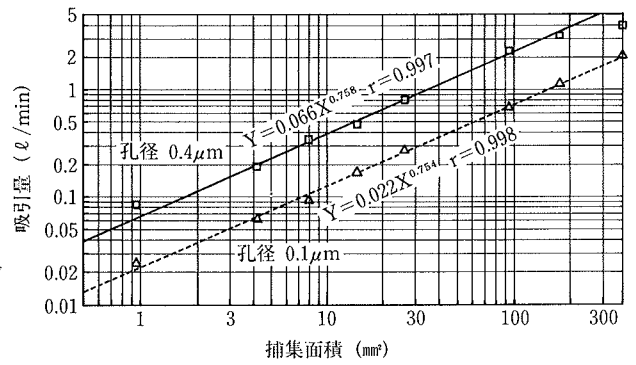


図-6 捕集面積による空気吸引量の変化

して表した感度曲線を図-2に、実際の試料で検出限界濃度を求めた例を図-3に示している。

3.3 個数濃度への換算

PIXE法の分析値は、最終的に、サンプリング時の空気吸引量に対する質量濃度 (ng/m³) として求められる。その結果をもとに、汚染粒子の密度、形状、大きさを仮定すれば、粒子の個数濃度に換算も可能である。

質量濃度を M (ng/m³)、密度を ρ (ng/μm³)、粒子を球体と仮定してその直径を d (μm) とすれば、個数濃度 N (個/ft³) は次のようになる。

$$N = M / \{4\pi\rho(d/2)^3 \cdot 37/3\}$$

注) 37は、m³ ⇒ ft³ の換算係数

ここで、 $\rho = 2.0$ (g/cm³) = 2.0×10^{-3} (ng/μm³) として換算図を作り、図-4に示した。

4. サンプリング法の検討

4.1 基本条件

分析対象である空気中の微小、微量粒子をメンブランフィルタ上に捕集してフィルタごと分析装置にセットする。捕集用具は、捕集用フィルタおよびフィルタホルダ、空気吸引用の真空ポンプ、吸引量を計測するための積算ガス体積計などである。

使用したフィルタは、COSTAR社のポリカーボネート製メンブランフィルタで、直径25mm、孔径0.1μmを選定した。

上記のフィルタは、PIXE分析のビーム照射に耐え、また不純物元素が少ないなどの特長を有する。

4.2 捕集法の改善

従来、大気エアロゾルなどのPIXE分析においては、フィルタの全面に試料を捕集し、その一部分の一定面積を対象に分析を行い、捕集面積と分析面積の比率を計算上で考慮している。

本研究はクリーンルーム環境を対象としているために空気中の粒子濃度が非常に低く、高感度のPIXE法といえどもサンプリングに月単位の長時間を要する。そこで、フィルタ上に試料を濃縮捕集する方法について検討し、捕集面積をビーム照射面積 (分析面積、直径6mm) 内に

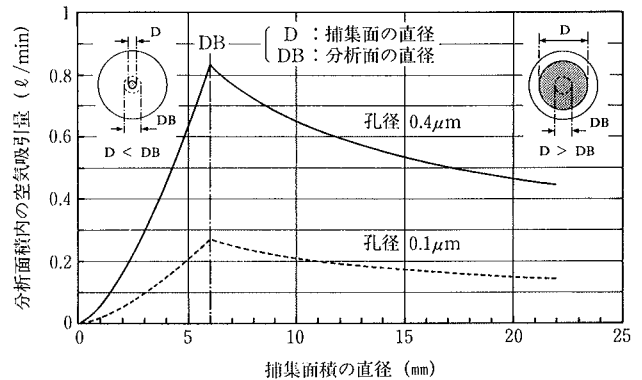


図-7 マスキング効果

制約するマスキング法を用いた。図-5にその構成を示す。

ビーム照射径6mmに対して、マスキングで捕集面積を直径5mmに設定した結果、次のような利点が生まれた。

- ① 捕集された試料のすべてが分析されるのでフィルタ上の部位ごとのバラツキがなくなる。
- ② 同じ吸引装置で比較した場合、分析面積 (ビーム照射面積: 直径6mm) 内の時間あたりの吸引量が増加し、濃縮効果がある。
- ③ 面積換算が不要となるので、ビーム径の変動を含む計算上の誤差が排除できる。

図-6は、マスキングによって捕集面積 (S_0) を段階的に変化させた場合の空気吸引量の実測結果である。使用した真空ポンプの性能は、排気量: 5.4 l/min (無負荷時)、到達真空度: 20 mmHg である。

分析対象面積 (S_b) は限定されるので、その面積内の空気吸引面流速 (V_{sb}) を高めるとサンプリング上での感度が増加する。図-6の実験結果をもとに、 V_{sb} に換算してマスキングの効果を示したのが図-7である。 $S_0 = S_b$ とすれば V_{sb} が最大となるが、試料を分析装置にセットする際のクリアランスを見込んで、捕集面積を直径5mmとした。直径25mmのフィルタは、有効直径が22mmで、直径5mmにマスキングすると V_{sb} は約2倍になる (捕集時間が1/2) と判明した。

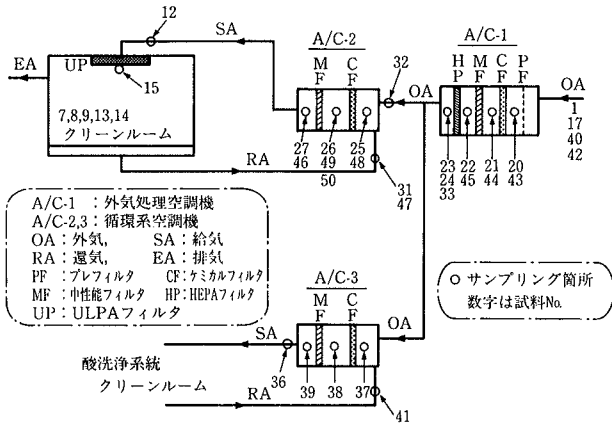


図-8 調査した空調系統とサンプリング箇所

5. 実機クリーンルームの調査

5.1 調査対象

某半導体関連工場のクリーンルーム空調系統を対象として、空気供給経路に沿って空気中の粒子組成を調査した。図-8に空調系統およびサンプリング箇所を示している。

サンプリング時間および空気吸引量は、外気については数時間で30~180ℓ, その他は数日~約1月で1~30m³であった。

なお、以下の文中では、空調システムに使われているエアフィルタの種類を次の記号で記述している。

- プレフィルタ……PF
- ケミカルフィルタ…CF
- 中性能フィルタ……MF

HEPA (High Efficiency Particulate Air) フィルタ
…HEPA

ULPA (Ultra Low Penetration Air) フィルタ
…ULPA

5.2 PIXE 分析の結果と考察

5.2.1 外気処理空調機系統 図-9は、工場の外気(空調機の外気取り入れ口)および外気処理空調機(以下、外調機とする)の各エアフィルタ間での調査結果を示している。Znよりも原子番号の大きい元素については、Ag, In, Sbなどがわずかに検出されたが一部省略して図示している。また、図中には、検出された(検出限界以上の)元素の質量濃度の合計値を併記している。この結果から次の点が考察される。

(1) 外気は、粒子濃度が高く短時間でサンプリングしているために、繰返し調査のデータが広い濃度範囲で変動した。気象条件の影響を平均化して評価する目的の場合には、空気吸引面流速を小さくして長時間のサンプリングが必要である。

今回得られた外気の分析結果は、既往の文献データ⁵⁾と比較すると合計質量濃度が低めである。

(2) 外気から捕集された汚染物質の成分としては、Al, Si, S, Cl, Ca, Fe, Kが多い。これらは主として

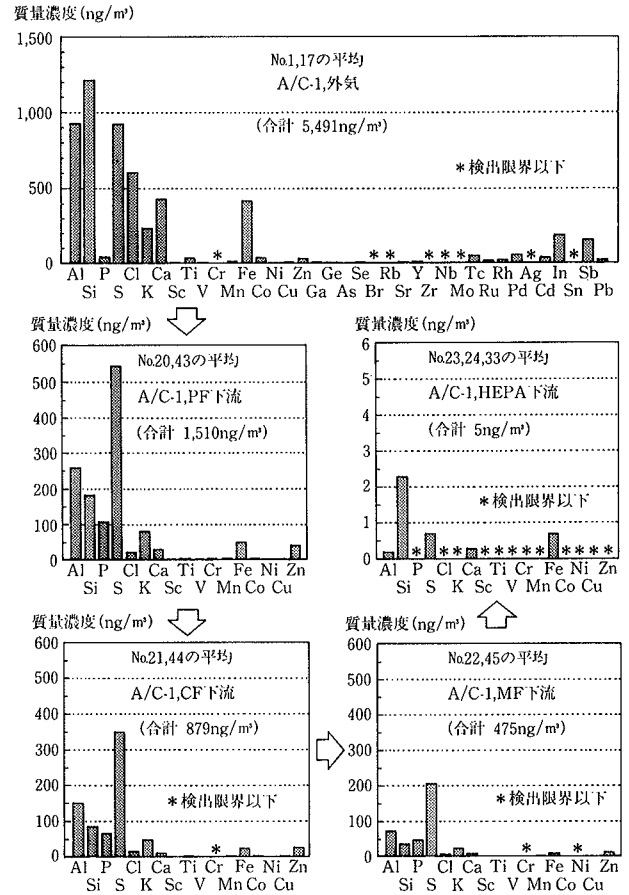


図-9 外気処理空調機系統での分析結果

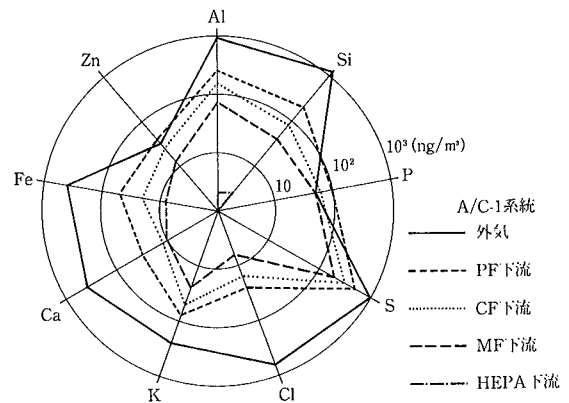


図-10 外気処理空調機系統での元素濃度の比較

土埃など鉱物質の塵埃に由来すると判断される。主要元素の濃度構成比は、大気汚染物質についての放射化分析による文献値⁵⁾とおおむね一致していた。Clは、当工場が海からの飛来塩分の影響を受ける立地環境のため、その影響も考えられる。

(3) 上流側から順番に眺めると、外調機内の各フィルタを通過するごとに次第に質量濃度が低下しており、エアフィルタの効果が明らかである。外気の合計質量濃度が5,500 ng/m³前後に対して、外調機のHEPA下流では3試料の平均が5 ng/m³に低下し、約1/1,000の比率であ

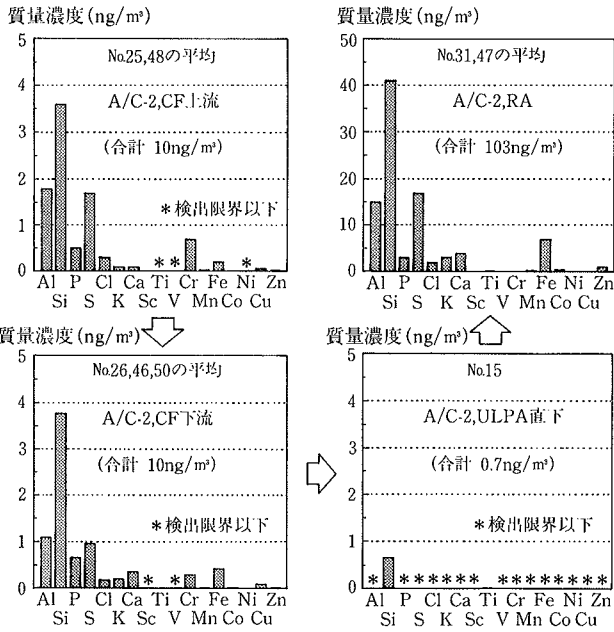


図-11 クリーンルーム循環系統での分析結果

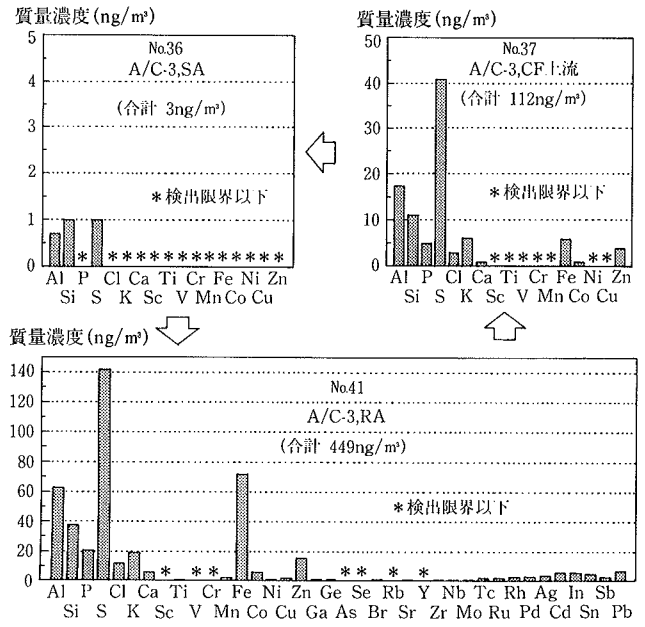


図-12 酸洗浄系統での分析結果

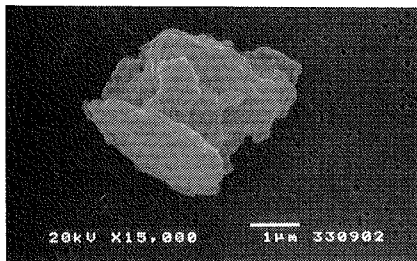


写真-1 ULPA 直下で捕集された粒子のSEM像

る。飛来塩分に由来すると考えられるClもHEPA下流では検出限界以下の濃度になっている。外調機のHEPAは、設計時点で飛来塩分の除去を意図して組込まれており、期待通りに機能していると言える。

(4) 大気中のSO_x除去の目的でペレットタイプのCF(成分としてMn, Kなどを含む)が使われており、そこからの発塵にも注目したが、定常運転下でサンプリングした今回の分析結果ではその兆候は認められていない。むしろCF下流で質量濃度が低下しており、CFについても粒子状汚染物質の除去効果が認められた。

(5) 検出された元素の質量濃度構成比を試料間で比較するために、図-10にレーダチャートで示した。HEPAの前段まで(PF→CF→MF)では、P, S, Znが比較的除去されにくい様子が見られる。PF下流, CF下流, MF下流の3箇所は、元素間の質量濃度構成比が類似している。

5.2.2 クリーンルーム循環系統 図-11, 12は、クリーンルーム循環系統の調査結果である。次の点が考察される。

(1) 図-11で、クリーンルーム吹き出し口のULPAの効果特に際立っており、同フィルタの直下で検出された元素はSi, Tiの2成分のみで、合計質量濃度も0.7 ng/m³

と非常に低い。

ここで、図-4に示した個数濃度換算を適用すると、0.7 ng/m³程度でも、粒径によっては個数濃度が予想外に高くなるのがわかる。PIXE分析後に、同試料について、SEM/EDX(分析電子顕微鏡)による観察を行った結果、写真-1に示すように、長径数μmの大きい粒子が認められ、1μm以下の粒子は見られなかった。すなわち、ULPA直下で検出された微量の元素は、ULPAを通過した微細粒子の集合ではなく、偶発的に捕集された比較的大きい粒子に由来し、その個数濃度は非常に低いと言える。

一般的なパーティクルカウンタによる測定でも、クリーンルームのフィルタ直下で、比較的大きい粒子が検出される例がまれにあり、今後注目すべき点のひとつである。

(2) 図-11においてクリーンルームの吹き出し口とクリーンルームからのリターン空気を比較すると、リターン空气中的濃度がおよそ140倍を示している。この濃度増加分は、クリーンルーム内部やリターンダクトの経路中で発生した汚染粒子に由来すると理解できる。

さらに、個々の元素に注目すると、循環系空調機の上流側で低濃度ながらCrが特異的に検出されており、外調機下流の送風ファンなど機械設備からの発塵成分に由来する可能性が考えられる。

また、この循環系では、Si/Alの質量濃度比が他の調査箇所比べて大きく、工場内で取り扱われているシリコン素材からの発塵が示唆される。

(3) 図-12は、製品の酸洗浄が行われているクリーンルーム循環系についての調査結果である。この系統では、相対的にSの濃度が目だって高く、FeやZnも多い。これらはクリーンルーム内で発生していると考えられ、Sは、洗浄用に使われている硫酸に由来する可能性がある。

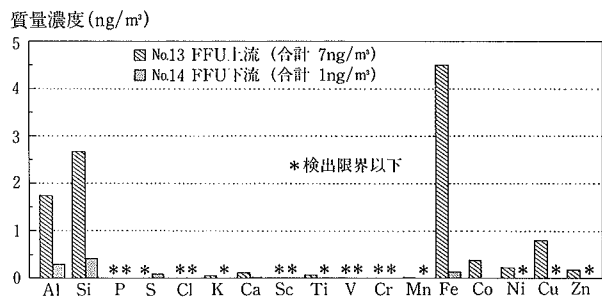


図-13 FFU上, 下流での分析結果

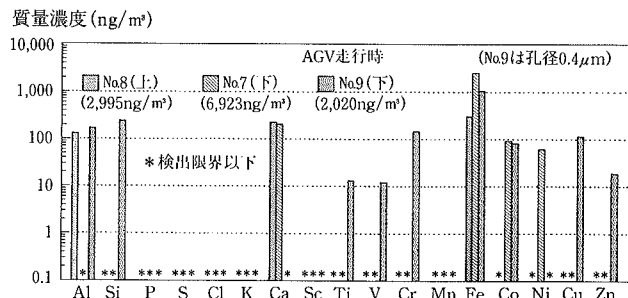


図-14 AGV 走行時に捕集した試料の分析結果

5.2.3 その他の部位

(1) 図-13は、クリーンルーム内に設置されているFFU(ファンフィルタユニット)のULPA上流と下流を比較している。上流側は、製品製造装置のメンテナンスエリアで、ややクリーン度が低い。上流側でFe, Cu, Co, Ni, Znなどの金属元素が検出されている点に特徴があり、メンテナンス作業に伴って発生している可能性がある。下流側は清浄度が高く、FFUの効果が明らかである。

(2) 図-14は、クリーンルーム内で稼働しているAGV(自走式自動搬送機)の走行に伴う発塵の有無を調査する目的で、サンプリング用のフィルタ部をAGVの2箇所(上部, 下部)に取り付け、走行中に捕集した試料の分析結果である。元素濃度の構成比が他の試料とは全く異なり、Feが最も多く、それ以外にも重元素のCr, Co, Ni, Cu, Znなどが検出されている。AGV自体から発塵している可能性が示唆される。

同一試料について、PIXE分析後にSEM/EDXで調査したデータの例を図-15に示す。不定形の比較的大きな粒子が認められ、この例では、検出された元素からステンレス材料に由来する粒子と推定できる。

6. まとめ

高感度元素分析法の一つであるPIXE法を適用して、稼働中のクリーンルーム系統における空気中の粒子状汚染物質の分析調査を行い、以下のような知見を得た。

分析に先立ち、サンプリング方法について検討を行い、捕集面積を分析面積内に限定するマスキング方法を適用した。これによって捕集効率の向上が図れた。

空調機内の各エアフィルタ間の分析で、エアフィルタによる浄化(粒子除去)効果が確認できた。

定常運転条件下で、ペレット状ケミカルフィルタからの発塵現象は認められなかった。

ULPAフィルタの直下で、フィルタを通過しえない直径数 μm の粒子が認められた。この点については、フィルタからの発塵の可能性を含めてさらに検討を要する。

クリーンルーム内での発塵に関して、酸洗浄工程でのS, Fe, Znの発生、メンテナンスエリアでのFe, Cuなどの発生、自動搬送機の走行に伴うFeを主体とした金属成分の発生などが示唆された。

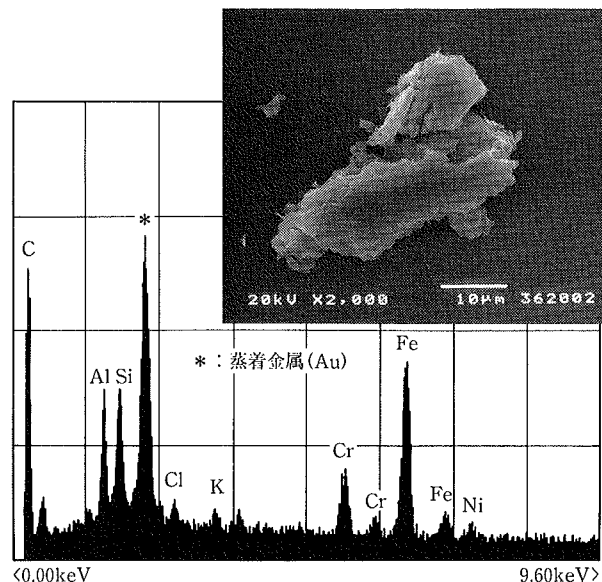


図-15 AGV 走行時捕集試料のSEM/EDX 分析例

PIXE法は、非常に効果的な分析手法であり、今後もこの分野での活用が期待できる。

謝 辞

ここにとりまとめた内容は、京都大学、笠原三紀夫助教授のご指導のもとに、同大学大学院工学研究科、多田頭子氏にPIXE分析とその解析を担当していただき、同氏の修士論文に盛り込まれている。PIXE法の概要は修士論文から引用させて頂いた。ご両名に心より感謝申し上げます。

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)
- 2) 守屋, 川地, 増田: 同題(その2), 大林組技術研究所報, No. 48, p. 147~150, (1994)
- 3) 京都大学工学部原子核工学教室: イオンビーム分析 実験装置, (1989)
- 4) S. A. E. Johansson, T. B. Johansson: Nucl. Instr. Meth., 137, p. 173~516, (1976)
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課: 平成元年度一般環境 大気測定局測定結果報告, (1990)