

# クリーンルーム内の化学汚染物質の分析評価技術

佐渡 直彦(さわたり なおひこ)

蛭田 玲子(ひるた れいこ)

岩田 英之(いわた ひでゆき)

## 1 まえがき

半導体や記録媒体をはじめとする先端デバイス製造にかかるクリーンルームでは、クリーンルーム内汚染の制御技術として高性能な粒子除去フィルタの開発により粒子状汚染物の制御が可能になり問題は解消されつつあるが、新たな問題として半導体の欠陥や媒体の記録特性に影響を及ぼす<sup>(1) (2) (3)</sup>化学汚染物質の制御が不可欠になっている。

富士電機では、クリーン度の高いクリーンルームの建設において高感度の分析技術を開発して材料分析を行い、発生ガスの少ない建材を選定している。さらに、クリーンルームの建設後はエア環境の空気汚染分析評価を行い、高度クリーン化に取り組んでいる。

この化学汚染物質（または分子汚染）は、外部の大気汚染由来のものとクリーンルームを構成する材料（内装材、製造装置、薬品、プロセスに伴う発生物）や作業者由來のものがあり、その種類として金属粒子、無機塩の微粒子、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、アンモニアなどの無機系ガスと、炭化水素類、シロキサンなどの有機系ガスが主なものである。製品の歩留りおよび性能向上を図るうえで微量の汚染物質を把握して対策することが重要になっている。

本稿では、クリーンルームの化学汚染物質の分析評価技術とその適用例について述べる。

## 2 化学汚染物質の分析法

クリーンルーム内の化学汚染物質は一般に大気中で粒子除去用 HEPA (High Efficiency Particulate Air) フィルタでは除去できない物質<sup>(3), (4)</sup>で、原子、分子状、イオン状などの状態で存在するものであり、半導体素子をはじめとするデバイス製品に何らかの悪影響を与えるものといえる。

化学汚染物質の主な発生源は、大気汚染とクリーンルーム用建材と考えられる。そこで目的に応じたサンプリング条件と分析法の設定を行い、分析試料の調製法を確立して微量分析を行う。

検討した代表的な評価方法は、無機系ガスについて試料

液中のイオン成分を分離定量する陰・陽イオンクロマトグラフ法 (Anion-IC, Cation-IC)、微量元素、アルカリ成分の定量分析に高感度なフレームレス原子吸光 (FLAAS) 法、高周波誘導結合形プラズマー質量分析 (ICP-MS) 法を用いた。有機系ガスについてはガス成分分析に有効なガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法と成分の分離定量に効果的なガスクロマトグラフ (GC) を適用している。

いずれも微量の無機・有機系ガス成分評価のうえで分析の前処理は重要であり、建材の分析とエア環境ガス分析での最適化を図った。表1、表2にこれらの分析法と特徴、前処理方法と検出感度を示す。

表1 建材の含有成分分析法と検出感度

対象試料	分析法	特 徴	前処理法と検出感度
硬化処理物 (塗料、 コーティング 材、壁紙、 接着剤など)	抽出液の分析 ◦ Anion-IC ◦ Cation-IC	無機陰・陽イオ ンの分析 有機酸イオンの 分析	①25°C × 24 h 加熱処理試 料 ②超純水超音波抽出 ③感度: 0.1 μg/g
	加熱発生ガス 分析 ◦ ヘッド スペース/ GC-MS 法 ◦ FT-IR (抽出液)	有機発生ガスの 分析 ◦ 芳香族炭化水 素 ◦ 脂肪族アル コール ◦ 低分子量シロ キサンなど多 成分の特定	①25°C × 24 h 加熱処理、 50°C × 5 h 加熱処理試 料 ②定性・半定量分析 (発生ガスのピーク面 積/試料の質量)

表2 エア環境の微量ガス分析法と検出感度

評価箇所	分析法	特 徴	前処理法と検出感度
CR エア入口 (大気) フィルタ出口	Anion-IC Cation-IC FLAAS ICP-MS	無機陰・陽イオンの 分析 有機酸イオンの分析 金属微粒子成分の 分析	①インピッシャ溶液吸 收法 ②感度: 0.05 μg/m <sup>3</sup> ~ 1 ng/m <sup>3</sup> (21成分の定量評価 可能)
CR 内 A CR 内 B CR 内 C (建設後 6 か 月)	GC-MS GC	有機ガス成分の分析 ◦ 芳香族炭化水素類 ◦ ハロゲン化炭化水 素類 ◦ 含酸素化合物類 ◦ シロキサン化合物 類	①Tenax-GR ガス吸着濃縮捕集法 ②感度: 0.1 ~ 数 ppb (50成分以上の有機 ガス成分と 4 種類分 類定量評価可能)



佐渡 直彦

化学分析、微量分析技術の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所材料技術研究所解析技術グループ副主査研究員。



蛭田 玲子

磁気記録媒体の解析技術および有機材料の分析技術の開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所材料技術研究所解析技術グループ。



岩田 英之

半導体デバイス、磁気ディスク媒体などの分析評価業務に従事。現在、松本工場材料研究部。

クリーンルームの高度クリーン化に伴い、高感度の分析技術による評価の重要性が高まっている。ここでは、化学汚染物質の分析評価のために行った試料の前処理を含めて確立した方法と応用例について述べる。

### ③ クリーンルーム用建材の分析・解析

HEPA フィルタの捕捉粒子径は現在  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  以上といわれており、クリーンルーム内の化学汚染物質は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$  以下から原子サイズの  $0.0001\text{ }\mu\text{m}$  レベルのものでガス状物質である。<sup>(3)</sup> これらの化学汚染物質（ケミカルコンタミネーション）を把握することは、その低減対策を図るうえで重要である。

化学汚染物質の発生源の一つに建材からの無機・有機系発生ガスやイオン成分があり、各種の微量分析技術を展開して評価し発生ガス量の少ない建材を選定している。

#### 3.1 建材の有機系発生ガスの分析

クリーンルーム用建材の選定のため、建築構成要素の塗料、コーティング材、シーリング材など33種類の候補材料から主に有機系発生ガスの分析を行い、約90成分を特定した。主な発生ガスは、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、エタノール、ブチルアルコールなどのアルコール類、酢酸メチルなどのエステル類、低分子のシロキサン化合物類や脂肪族炭化水素類などであり、各建材に含まれる発生ガス成分を把握した。

分析評価方法は、加熱発生ガス分析（ヘッドスペース/GC-MS 法）を主体に行い、発生ガスの総量（発生ガス測定ピークの面積/試料の質量）で評価する分析技術を確立して適用した。

GC-MS 法の測定概略を図 1 に示し、測定例を図 2 に示す。また材料は、あらかじめ加熱減量測定実験で揮発分を除去し、クリーンルーム用建材として用いられる実際の状態に近い硬化物を調製して分析試料に供した。

材料の選定は、発生ガス量の少ないもので、有機系ガス（フタル酸ジオクチル、シロキサンなど）および無機系ガス（アミン系、塩素系など）が認められないことを基準にし、さらに建材の加熱減量特性を比較検討して決定している。

#### 3.2 建材のイオン成分の分析

クリーンルーム用建材選定の第一段階では、有機系発生ガスの少ない材料を選んでいる。さらに、建材からの無機系ガスやイオン成分も化学汚染物質を把握するうえで重要な評価項目であり分析を実施している。

建築構成要素候補の塗料、コーティング材、壁紙、接着剤などからのイオン成分分析を行い、陰・陽イオン10成分を特定した。特定したイオン成分は、無機イオン種の塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、臭素イオン、リン酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオンと有機酸イオン種の辛酸イオン、酢酸イオンである。

図 1 ヘッドスペース/GC-MS 法の測定概略

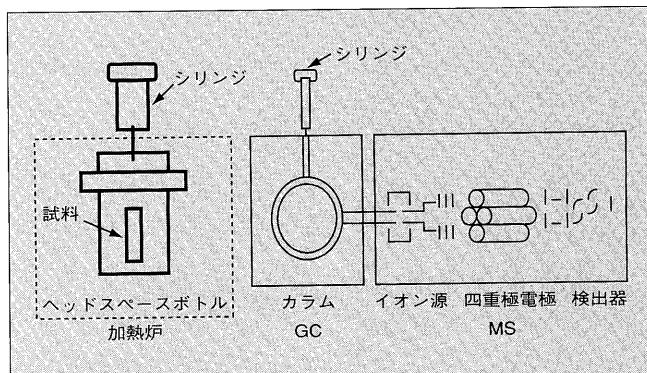


図 2 塗料のトータルイオンクロマトグラム

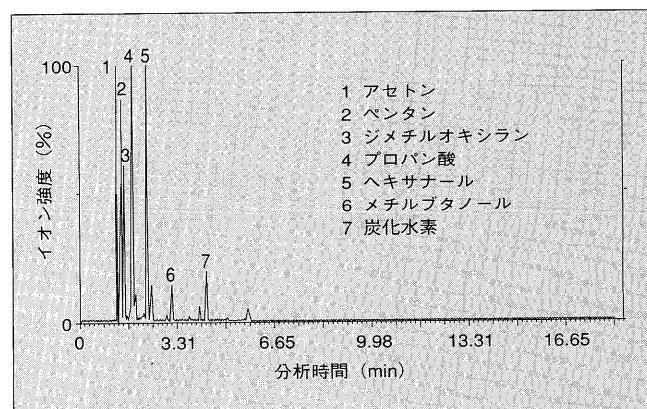
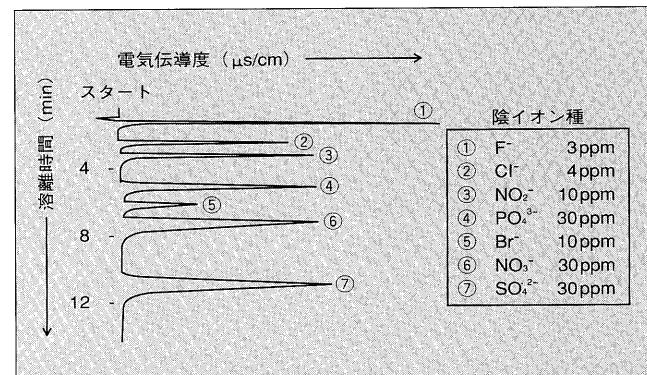


図 3 陰イオンクロマトグラム



分析評価方法は、試料を超純水で超音波抽出しイオンクロマトグラフ法でイオン量 ( $\mu\text{g/g}$ ) を定量する分析技術を確立して適用した。陰イオンクロマトグラムの例を図 3 に示す。

上記のように建材は、有機系発生ガス量が少なく、かつイオン成分含有量の少ないものを選定している。

### ④ クリーンルームエアの分析・解析

クリーンルーム建設後の空気汚染分析は、化学汚染物質の微量レベルを把握した清浄度の評価と改善対策のために重要である。化学汚染物質は有機系ガスが主体であり、無機系ガスは正確にはエア中の超微粒子である。<sup>(3), (4)</sup>

この評価に必要な大気中での測定濃度下限は有機系ガス

で0.1~数 ppb、無機成分で $1\text{ ng}/\text{m}^3$  レベルであり、微量成分をいかにサンプリングするかがポイントとなる。そこで各種の微量分析技術を開発してエア環境のモニタリング評価を展開している。

#### 4.1 クリーンルームエアの有機系ガス成分分析

エア環境の化学汚染物質の評価のため、微量ガス分析技術の高度化を図り、クリーンルーム内ガスの低沸点成分(フロンやイソプロピルアルコールなど)から高沸点成分[DBP(フタルジブチル)やDOP(フタル酸ジオクチル)など]の分析を行った。さらに約50成分を検出した有機系ガスは、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素化合物類、シロキサン化合物類の4種類に分類し、標準試料(フロン、トルエン、プロペニルオキシベンゼン、デカメチルシクロヘキサン)で検定して定量分析できるようにした。

分析評価方法は、エアの約100リットルをTenax-GR(吸着ポリマー+カーボン系)ガス吸着剤に濃縮捕集し、熱脱着/GC-MS法とGC法で確立したppbレベルの定量分析技術を適用した。クリーンルーム内のガス吸収サンプリング箇所では、排出するエアは床下排気に送り込み、室内には直接戻らないように設定している。測定では、ガス

図4 有機系ガスのサンプリング方法

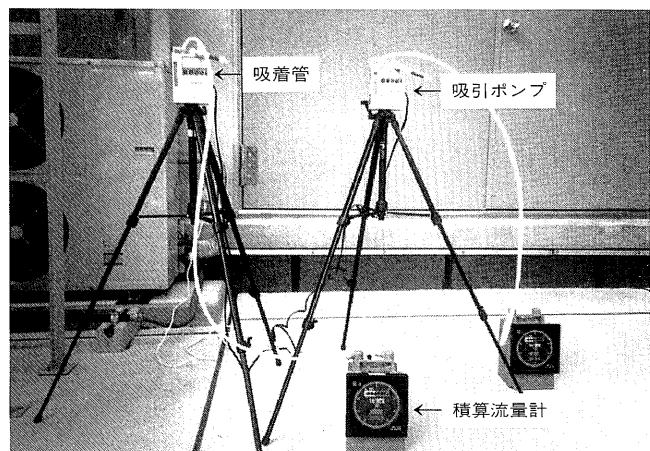
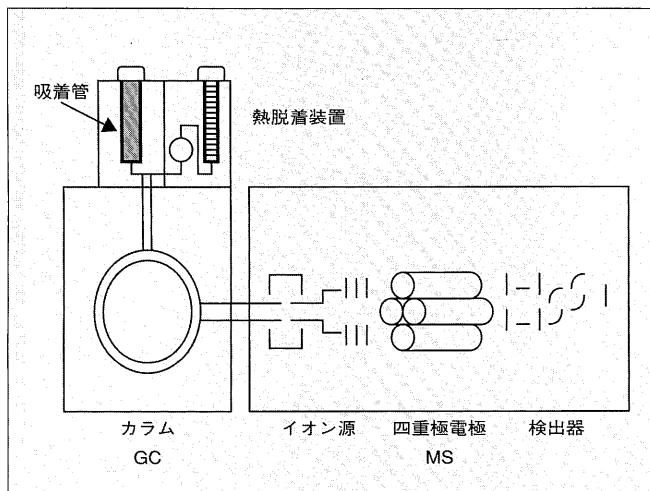


図5 有機系ガスの採取法と分析法の測定概略



吸着剤の選定、採気量、熱脱着装置などの諸条件の最適化を図り安定化させた。有機系ガスのサンプリング方法を図4に、また測定概略を図5に、測定例を図6に示す。

エア環境のモニタリングは、クリーンルーム建設後定期的に行い、数百ng/Lレベルの発生ガス量と建材由来のガスの種類と量についてその減少傾向などを評価している。図7に総発生ガス量の推移の例を示す。

#### 4.2 クリーンルームエアの無機系ガス成分分析

エア環境の化学汚染物質の評価のため、サンプリング方法と感度の高い微量分析技術を確立し、無機成分は微量金属の10元素(Na, K, B, Fe, Cr, Ni, Cu, Co, Pt, Ta)の $\text{ng}/\text{m}^3$  レベルと微量イオンの11種( $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , シュウ酸,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ )の $\mu\text{g}/\text{m}^3$  レベルを定量分析できるようにした。

分析評価方法は、エアの約240~1,000リットルをインビンジャ溶液吸収法で超純水に捕集し、金属成分をFLAAS法とICP-MS法で、イオン種を濃縮タイプの陰・陽イオンクロマトグラフ法で確立したppt~ppbレベルの定量分析技術を適用した。また、ガス吸収サンプリングでは容器

図6 CRエアのトータルイオンクロマトグラム

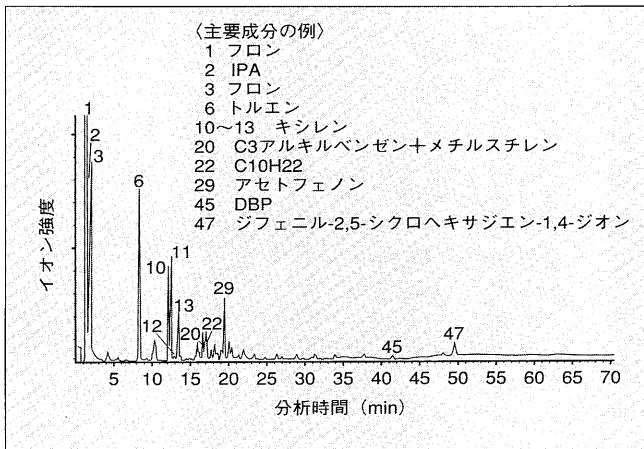


図7 クリーンルーム内総発生ガス量の推移

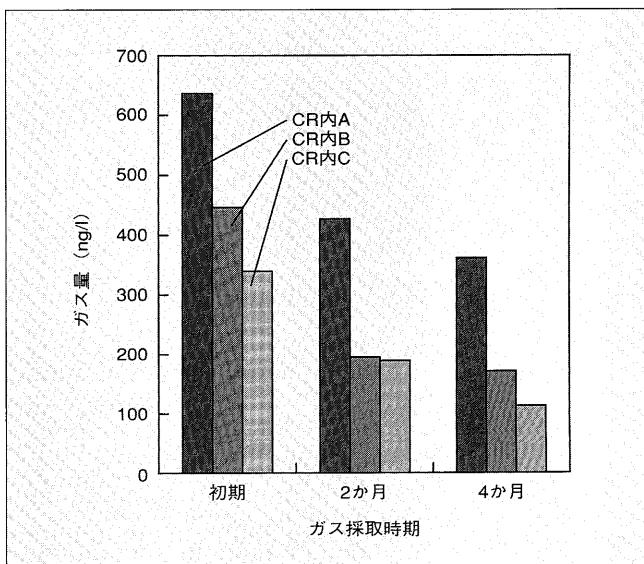


図8 インピングによる無機系ガス採取法

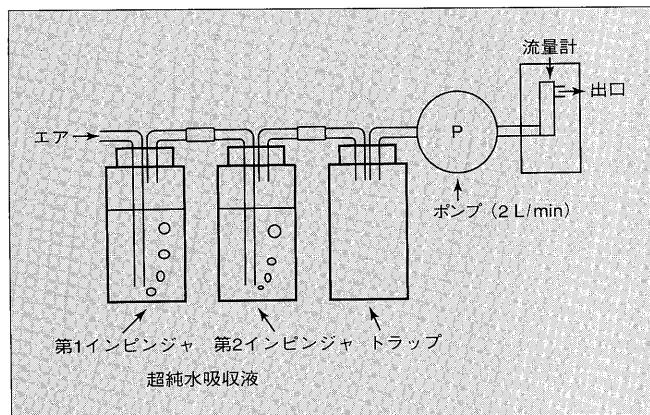
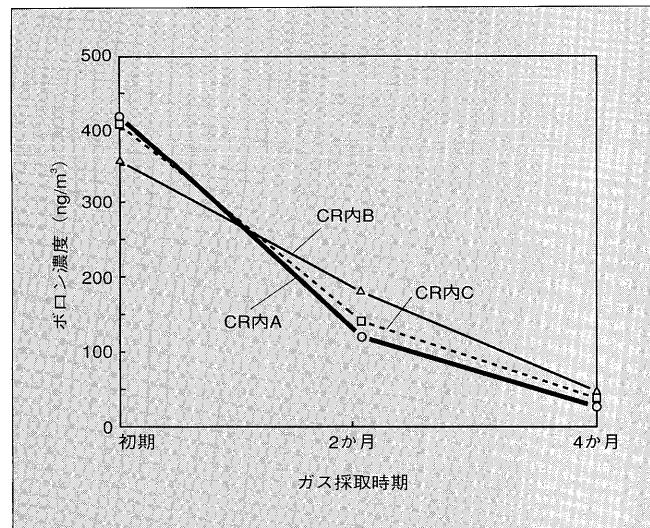


図9 クリーンルーム内ボロン量の推移



材質、採気量などを検討し、微量金属とイオン成分分析用に同じ位置で個々に設定した。無機系ガスのサンプリング概略を図8に示す。

微量イオン種の分析は吸収液をそのまま用い、微量金属の測定では吸収液を希薄な硝酸溶液に調製し分析用クリーンルーム（クラス100）内で実施している。

エア環境のモニタリングは、クリーンルーム建設後定期的に行い、建材由来の無機系ガス成分はきわめて少ないことが分かった。ただし、当初 HEPA フィルタ由来のボロン（B）が検出されたがその後、数十 ng/m<sup>3</sup> 以下に減少していることなどを評価している。図9にボロン量の推移を示す。

## 5 あとがき

クリーンルームの化学汚染物質の評価に関して主な発生源となるクリーンルーム用建材に注目し、その発生ガス成分とクリーンルーム建設後の空気汚染物質の微量分析評価技術を開発した適用例を述べた。ケミカルコンタミネーションコントロールの基本は、まず汚染を測定把握することであり、これらの実現により製品の歩留り、信頼性を左右するパラメータの因果関係を解明し、制御していく必要がある。また、大気由來の化学汚染物質は、既設の化学吸着フィルタなどで除去効果を上げており、成分によっては連続測定を含め微量分析技術を適用したフィルタ寿命評価についても取り組み中である。さらにクリーン度の高いクリーンルームの建設を進めている。

いずれの場合も化学汚染物質の評価は、特殊なサンプリングや分析装置が必要であり、評価する試料数の制限や分析評価時間が長いことなどが課題になっている。今後は、クリーンルーム内での汚染メカニズムの解析や清浄化改善には各工程での自動かつ連続測定評価ができる高感度で安定した「化学汚染モニタリング装置」が必要になるとを考えている。また次世代クリーンルーム技術の一つとして、これまでに確立した微量分析評価技術を展開していく。

## 参考文献

- (1) 謙訪延行ほか：クリーンルーム空気中の有機分析とシリコンウェハの表面汚染、第14回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、A-29, p.249-255 (1996)
- (2) 藤本武利：超微量分析とともに発展するクリーンルーム管理、金属、Vol.65, No.7, p.603-612 (1995)
- (3) 清田省吾：半導体製造 CR 内ケミカル汚染の現状、クリーンテクノロジー、No.10, p.35-40 (1994)
- (4) 藤本武利：クリーンルーム中の不純物の分析法、クリーンテクノロジー、No.4, p.11-14 (1993)
- (5) 藤本武利ほか：クリーンルーム空気中の不純物の分析技術、空気清浄、Vol.32, No.3, p.16-25 (1994)
- (6) 須志田一義：ICP 質量分析法の進歩と半導体関連試料中微量不純物元素分析への適用、質量分析、Vol.45, No.2, p.159-174 (1997)
- (7) 服部毅：次世代半導体工場のクリーンテクノロジー、クリーンテクノロジー、No.2, p.19-23 (1996)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する商標または登録商標である場合があります。