クリーンルーム構成材料のアウトガス評価法

EVALUATION METHOD OF OUTGASSING FROM CLEANROOM MATERIALS

神戸正純 — *1 稲毛亮太 — *2
高塚 威 — *3 三浦邦夫 — *4
田辺新一 — *5

Masazumi GODO — *1 Ryota INAGE — *2
Takeshi TAKATSUKA — *3 Kunio MIURA — *4
Shin-ichi TANABE — *5

キーワード：
クリーンルーム, 構成材料, アウトガス, 分子状汚染物質, 放散速度

Keywords:
Cleanroom, Construction material, Outgassing, Airborne molecular contaminants, Emission rate

The evaluation of outgassing emission rate from cleanroom construction materials is an important technology to control the concentration of airborne molecular contaminants in the clean room air. The CR-ADPAC system (Clean Room-ADvanced Pollution and Air quality Chamber system) was developed to evaluate the outgassing emission rate in consideration of an actual cleanroom for electronic device fabrication. The CR-ADPAC system is consisted of a small stainless steel chamber equipped with an inner circulation fan and purified air supply unit which supplies humidified controlled air. It is able to control temperature, humidity, ventilation rate and the air velocity on the surface of test piece. The measurements of outgassing emission rates from sealants were performed using the CR-ADPAC. It was clarified that the air velocity on the surface of test piece influenced remarkably on the outgassing emission rate.

1. はじめに

半導体の高集積化や液晶デバイスの高精細化に伴い、クリーンルーム環境中の分子状汚染物質 (AMCs) の低減が強く求められている¹⁾。クリーンルーム竣工直後における AMCs の発生源としては、クリーンルームを構成する材料が主なものであり、クリーンルーム内の AMCs を低減させるには、アウトガスの少ない構成材料を使用する必要がある。これまでに各種フィルタ、シーリング材、ビニル床シート類などの多くのメーカーからアウトガス対策を施した製品が開発されており、その性能評価を適正に行うにはクリーンルームと同一条件で評価を行う必要がある。アウトガス測定方法としては、試験体を測定容器に設置した状態で、常温かつ一定の湿度でキャリアガスを連続的に流通させて発生ガスを評価するダイナミックヘッドスペース・エンジニアリング法をはじめ、いくつかの測定方法^{2)~4)}が提案されているが、実際のクリーンルームの条件とは大きく異なるものであった。

そこで、実際のクリーンルームに近似した条件 (温度, 湿度, 換気回数及び表面流速) が設定できる CR-ADPAC (Clean Room-ADvanced Pollution and Air quality Chamber) システムを開発し、アウトガス発生量に対する部材の表面流速の影響について検討を行ったので報告する。

2. チャンバー材質の検討

チャンバー法によるアウトガス評価においては、測定試料から放散したガスの一部はチャンバー内壁に吸着し、流通初期においてはチャンバーから流出しないため測定誤差の要因となる。そこで、チャンバー材質の選定のため、各種材質に対する分子状汚染物質および

揮発性有機化合物の吸着性の評価を行った。

評価した表面材質は実際にチャンバー材質として使用し得る SUS304 の電解研磨 (SUS-EP), SUS304 のバフ研磨 #320 (SUS-BA), アルミニウムのバフ研磨 #320 (AI-BA), 石英ガラス (Q-glass), さらに参考として熱酸化膜シリコンウェハ (Si-wafer) の 150φ 基板を用いた。

各基板をイソプロピルアルコール及び超純水中に浸漬して振蕩することで表面の汚染物質を洗浄した。270°C×4hr カラ焼きを行ってから、実験室 A 及び B 内に 24 時間暴露した後、ウェハ加熱脱離ガスクロマトグラフ質量分析計: WTD-GC-MS (日本分析工業製 SW-8400) にて基板吸着成分を分析した。WTD は図 1 に示したように基板を真空吸引することでステージに密着させ、裏面からの脱着の影響を無視できる構造となっている。暴露した基板をステージに設置した後、ステージ全体を 250°C まで加熱して吸着成分を熱脱着させ、吸着管に捕集して GC-MS 分析を行った。キャリアガスは高純度窒素ガスを用い、昇温開始から捕集が終了するまで 40 分間とした。

図1 WTDの構造

*1 新日本空調機技術研究所 主任研究員・工博
*2 新日本空調機技術研究所 研究員
*3 新日本空調機技術研究所 研究員
*4 新日本空調機技術研究所 所長・工博
*5 早稲田大学理工学部建築学科 教授・工博

*1 Head Researcher, Shin Nippon Air Technologies Co., LTD., Dr. Eng.
*2 Researcher, Shin Nippon Air Technologies Co., LTD.
*3 Researcher, Shin Nippon Air Technologies Co., LTD.
*4 General Manager, Shin Nippon Air Technologies Co., LTD., Dr. Eng.
*5 Prof., Department of Architecture, Waseda University, Dr. Eng.

図2にWTD-GC-MSの分析例として、実験室AのSUS-BAとQ-glassの結果を示した。このように素材が異なると吸着成分と量に変化する。

図2 WTD-GC-MSのトータルイオンクロマトグラム例

表1に、実験室に暴露前のブランク値と、暴露後のフタル酸エステル(DBP, DOP)及び総有機成分量(TVOC)の分析結果を示した。SUS及びアルミニウム表面にも、石英ガラス及びシリコンウェハと同様に有機物質の吸着があるが、DBP, DOPの吸着量は相対的に少ない。SUSとAIを比較すると、実験室AではSUSバフ研磨への吸着が最も少なかった。実験室BではSUS電解研磨面へのDBP吸着と、アルミニウム面へのDOP吸着量が多い。以上の結果から、気中組成によって傾向は異なるものの、SUSバフ研磨が吸着量の観点からチャンバー素材として好ましい。

表1 各種基板の吸着量分析結果

Blank	Unit:ng/cm ²				
Compound	SUS-EP	SUS-BA	Al-BA	Q-glass	Si-wafer
DBP	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.04
DOP	<0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01
TVOC	0.92	1.2	1.5	1.1	0.96
Room A					
Unit:ng/cm ²					
Compound	SUS-EP	SUS-BA	Al-BA	Q-glass	Si-wafer
DBP	0.07	0.03	0.07	0.13	0.50
DOP	0.01	0.01	0.11	0.20	0.12
TVOC	3.6	2.8	3.9	4.4	2.8
Room B					
Unit:ng/cm ²					
Compound	SUS-EP	SUS-BA	Al-BA	Q-glass	Si-wafer
DBP	0.38	0.29	0.07	0.18	0.50
DOP	0.08	0.60	1.81	2.44	1.98
TVOC	3.7	4.8	7.9	5.9	5.0

以上の結果は、WTD-GC-MSを用いた分析結果であるが、基板に吸着した成分は分析時の昇温脱離の過程で基板表面やWTD装置内

で熱分解、あるいは装置内壁への吸着などで、全量検出されていない可能性がある。そこで、図3に示したように標準試料(C16-20, TBP, BHT, DBP, DOP)のノルマルヘキサン溶液を基板に滴下して、WTDで250°Cmax.にて昇温脱離させTENAX-GR吸着管に吸着させたものと、図4に示したようにTENAX-GR吸着管に直接吸着させたもののGC-MS分析を行い、基板からの昇温脱離過程の効率を求めた。

図3 基板表面への直接滴下

図4 吸着管への直接吸引

GC-MSで得られた検出量の比を表2に示す。各基板ともWTD-GC-MSでの昇温脱離を行うことで、検出効率は100%以下となり検出量が低下している。つまり、表1で得られた分析結果より実際の基板への吸着量は多かったことになる。しかしながら、検出効率が極端に低い成分および基板はなく、さらに、成分毎で比較すると基板材質が違っても効率に極端な差は表れない。表1の値を検出効率で割ることで、ウェハ表面における吸着量を補正計算したとしても、

表2 WTD-GC-MSの検出効率

(Dropping on various plates)/(Injected into Tenax GR) %					
Compound	SUS-EP	SUS-BA	Al-BA	Q-glass	Si-wafer
C16	77	83	92	85	77
C17	72	77	93	81	74
C18	66	69	84	72	66
C19	63	62	76	66	62
C20	57	56	61	63	54
TBP	47	90	83	71	60
BHT	56	75	89	76	51
DBP	53	51	66	60	51
DOP	89	88	88	99	79

SUS バフ研磨仕上げの吸着量が最も小さいという吸着性の傾向は変わらない。CR-ADPAC システムのチャンバーは SUS バフ研磨仕上げとした。

3. CR-ADPAC システムフロー

CR-ADPAC システムの概略フローを図5に示した。チャンバーは 20L, 300φ, SUS 製バフ研磨仕上げで、キャリアガスは、底部から流入し、天板部から流出する。サンプルは、裏面からの放散の影響のないシールボックスを用いてチャンバー内に設置する。システムを構成する流量制御バルブ、エアーポンプ及び流量計のアウトガス分析の結果では DBP, DOP 等の発生が確認されたため、エアーポンプや流量計はチャンバー下流側として、吸引方式としている。キャリアガス流通時にチャンバーは負圧となるためシール性を確保するためチャンバー天板はフランジ構造として、パッキンはテフロン製のものを用了。湿度の調整はキャリアガスの一部を純水バブリングした後、残部のガスと混合することで所定湿度に調湿する。

図5 CR-ADPAC フロー

ダイナミックヘッドスペース法において、アウトガス発生の律速過程が表面の蒸散にある場合、試料表面の気流速度はアウトガス発生量に大きく影響を与えると考えられる。キャリアガス流量を一般的な工業用クリーンルームにおける気流速度に合わせると、キャリア流量は莫大となり、汚染物質濃度が希釈され、分析精度が確保できないという問題が生じる。そこで、キャリアガス流量はそのまま、チャンバー内に攪拌翼を設置し、上下循環流を生成させることで試料近傍の気流速度を増加させることができる構造とした。

4. 内部循環風速の確認

チャンバーを二重円筒構造として、マグネチックスターラーを用いて底部に設置した攪拌翼を回転させた。導入空気 2L/min (換気回数 6 回/hr), 回転数 420rpm のときのチャンバー内の気流速度分布を図6に示した。測定は CR-ADPAC と同一形状の亚克力製容器を用い、微風速計を用いて測定を行った。円筒内部にはほぼ均一速度の下降流 (平均風速 0.3m/sec) が形成されていることを確認した。

図6 CR-ADPAC 内の風速分析

5. アウトガス分析結果

5.1 シリコンシール材の分析

半導体や液晶製造用クリーンルーム内の部材目地シーリングや、ダクト廻り・配管ジョイント・貫通パイプ廻り等のシーリングに使用されるシリコンシール材 (1 成分形オキシムタイプ) のアウトガス分析を行った。

分析の前に、図5に示した各パーツを有機溶剤と純水で洗浄後、260°C×12時間のから焼きを行った。装置を組み上げ後、-600 mH₂O で5時間保持を行い、減圧度に変化がないことを確認した。外気を酸・アルカリ・有機の各ケミカルフィルタ (ダン・タクマ製 PURATEX) と、アウトガス対策 ULPA フィルタ (近藤工業製 GIGAMASTER) を用いて化学成分と塵埃成分を除去し、一部をバブリングすることで湿度 40%RH に調整した清浄空気を、23°C の恒温槽内に設置したチャンバーに 2L/min の流量で導入した。評価サンプルを設置していない場合、チャンバー出口の TVOC の値は 0.2μg/m³であった。チャンバー中央部に、テフロンシート上に塗布した 20mm×20mm×2mm のシール材評価サンプルを設置し、チャンバー出口ガスの一部をサンプリングして GC-MS で有機成分分析することでアウトガス量を評価した。

図7にシリコンシール材の硬化反応で生成するオキシムの濃度変化を示した。また、図8及び9に低分子量環状シロキサン (D4) 及び5量体 (D5) の発生量変化を示した。攪拌翼を回転させて循環風がある場合と、攪拌翼を停止して循環風がない場合とで比較せると、攪拌翼を回転して気流速度を上げた場合、オキシムの

図7 シール材のアウトガス発生量
オキシム濃度変化

図8 シール材のアウトガス発生量
D4 濃度変化

図10 D4 発生量の二重指数関数プロット

図9 シール材のアウトガス発生量
D5 濃度変化

図11 D5 発生量の二重指数関数プロット

流通直後の値が増加している。また、半導体用クリーンルームで重要管理物質となっている D4 及び D5 については、流通直後から高濃度となり、その後、攪拌無しの値と逆転する傾向となっている。

建材からのアウトガスの発生速度に関しては、初期段階では材料表面における蒸散が、後期段階では材料内部拡散の発生機構が支配的であるとする、式(1)で表した二重指数関数モデルが提案されている⁵⁾。

$$R(t) = R_{01} \exp(-k_1 t) + R_{02} \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

$R(t)$: ガス発生速度 $[g/m^2 h]$

R_{01}, R_{02} : 初期ガス発生速度 $[g/m^2 h]$

k_1, k_2 : 速度定数 $[h^{-1}]$

図10及び図11に、低分子量環状シロキサン(4量体(D4)及び5量体(D5))について、横軸に時間、縦軸にガス発生量 $[g/m^2 hr]$ とした二重指数関数プロットを示した。ガス発生量は評価サンプルの表面積から単位面積当りに補正し、さらにキャリアガス量とサンプリング量から単位時間当りの発生量に補正した。攪拌翼を回転させて循環風がある場合と、攪拌翼を停止して循環風がない場合とで比較すると、攪拌翼を回転して気流速度を上げた場合、流通直後からガス発生量が多く、その後、攪拌無しの値と逆転する傾向となっている。蒸散の初期過程と、内部拡散の後期過程における速度定数を表す直線の傾きを最小二乗法で求めた結果を表3に示した。ただし、攪拌無しのキャリアガス流通直後の値は、チャンバー内の混合拡散が不十分と考えられ、計算データからは除外した。蒸散過程及び内

表3 ガス発生速度定数

$[h^{-1}]$			
	攪拌	表面蒸散過程	内部拡散過程
D4	有	1.4×10^{-1}	1.3×10^{-2}
	無	6.7×10^{-2}	6.6×10^{-3}
D5	有	1.3×10^{-1}	2.1×10^{-2}
	無	5.4×10^{-2}	3.8×10^{-3}

部拡散過程とも攪拌有りのほうが速度定数が大きく、試料表面の気流速度は蒸散過程の発生速度のみではなく、内部拡散が支配する過程の発生速度も増加させることが分かった。

5.2 プチルゴムの分析

半導体や液晶製造用クリーンルーム内のダクトフランジ用ガスケットとして使用される耐油性プチルゴムガスケットのアウトガス分析を行った。評価サンプルはテフロンシート上に接着させた148mm×148mm×3mmのサンプルを用いた。図12に総有機成分量(TVOC)の濃度変化を示した。循環風のある条件で評価することで、TVOCは2倍以上となり、循環風無しでは妥当な評価ができない。

6. まとめ

構成パーツの吸着性、及び発生するアウトガスの影響を低減し、内部循環流で試料近傍の気流風速を増加させることを可能としたCR-ADPACを用いて、シール材のアウトガス測定を行った。その結

図12 プチルゴムのアウトガス
TVOC の経時変化

果、部材の表面流速がアウトガス発生量に大きく影響を及ぼすことが分かった。

【参考文献】

- 1) 服部 毅, 嵯峨幸一郎, 新版シリコンウェハ表面クリーン化技術: リアライズ社 pp.37-46(2000)
- 2) 日本空気清浄協会, クリーンルーム構成材料から発生する分子状汚染物質の測定方法指針, (1999)
- 3) 田辺新一, 舟木理香, 島田菜穂美, 小型チャンバーADPACを用いた建材・施工材からの室内汚染化学物質放散速度の測定: 日本建築学会技術報告集第10号, pp.153-157(2000)
- 4) 田辺新一, 池田礼子, 舟木理香, 島田菜穂美, 伴野正幸, 田中博, 建材からの揮発性有機化合物放散速度測定に関する研究(その5 壁装材料を用いたチャンバー法とデシケータ法の比較): 平成13年度空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp.689-692(2001)
- 5) 鍵 直樹, 藤井修二, 田中貴織, 田村 一, 建材における揮発性有機化合物の挙動からみた発生特性: 第18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予稿集, pp.34-36(2000)

[2003年4月18日原稿受理 2003年7月29日採用決定]