クリーンルーム環境における静電気対策と 粒子汚染機構に関する研究

並 木 則 和*

Norikazu NAMIKI

1. 研究の動機

半導体を製造するクリーンルーム環境では、様々な物質・現象が汚染を引き起こし、製品の歩留まり低下を引き起こす。その中でも静電気現象により粒子汚染が促進され、素子自身が破壊される。これは、クリーンルーム空気が比較的低湿度で気中イオン濃度の低い状態にあり、その中で多くの絶縁物を使用していることに起因する。その対策の1つとして、コロナ放電により空気をイオン化して帯電物体を中和するイオナイザが使用されているが、長時間使用するとイオナイザ電極から発塵することが指摘されており、粒子汚染の観点から問題とされてきた。

そこで、本論文はイオナイザ電極の発塵機構を粒子の組成分析や粒子濃度の時系列解析等により明らかにすることを主たる目的とした。とりわけ、生成粒子の主成分の1つであるSiの供給機構について詳細な検討を行った。

2. 研究遂行上感じた点

本研究では、粒子および有機系ガスについて多面的な検討を加えるため、単なる量的な測定だけでなく、様々な組成分析手法を取り入れた。具体的には、粒子の組成分析にはPIXE(荷電粒子励起X線放射分析)とFT-IR(フーリエ変換赤外分光分析)、有機系ガスの分析にはガスクロマトグラフ(GC)に加えてGC-MS(GC質量分析計)を使用した。

イオナイザからの生成粒子を対象とした組成分析は、従来の研究では電極付着物で行っており、電極から飛散した粒子のみを分析した例は見られなかった。そこで、電極から飛散した粒子をメンブレンフィルターで捕集し、高感度なPIXEで分析を行うことで良好な結果を得ることができた。

さらに、高清浄度クリーンルームでイオナイザ電極から生成する粒子の主要構成元素Siの起源を、シリコーンシーラントから発生するLMCS(低分子シロキサン)と仮定し実証できたことは、関連業界に新しい知見を提供できたものと推察される。

3. 研究の主な成果

3.1 イオナイザによる粒子生成

イオナイザの発塵特性を調べるため、研究用クリーンルームのフィルター天井にイオナイザを設置し、正負の各電極直下においてCNCによる発塵粒子の個数濃度測定とメンブレンフィルターによる粒子捕集を行った。まず、PIXEによる粒子の組成分析の結果、両極共にSi、Sが主成分であり、電極の母材であるWは検出下限以下であった。次に、粒子個数濃度、気中の水分濃度の時系列データについてスペクトル解析を行った結果、個数濃度と水分濃度のパワースペクトルの傾向が一致することがわかり、イオナイザによる粒子生成に水分が大きく関与することが示唆された。

本研究の結果と従来の研究成果から、イオナイザの発塵機構はTable 1に示すように電極の摩耗、ガス-粒子変換、付着した外来粒子の再飛散に分けられる。本研究では、母材のWが検出下限以下であり、周囲の粒子濃度は極めて低く外来粒子の付着も考えられないことから、ガス-粒子変換が主要な発塵機構であることが示された。検出されたSは、SO₂が硫酸ミストに変換したものである。一方、主成分のSiは、ULPAフ

1996年 8月 19日受付

* 金沢大学工学部物質化学工学科

(〒920 金沢市小立野 2-40-20) TEL. 0762-34-4815

〈著 者 紹 介〉

昭和63年筑波大第一学群自然科学類卒、平成6年3月東工大大学院(修士)修了後、同年4月金沢大学工学部助手、工学博士。

専門：エアロゾル工学、コンタミネーションコントロール

Table 1 Origins of various elements composing particles formed from tungstic electrodes of ionizer

Element	Source		Mechanism
W	Elec-trode	Erosion of electrode material	$W \rightarrow WO_x$
S	OD	Gas-to-particle conversion	$SO_2 \rightarrow$ Sulfate
N	OD		$NO_x \rightarrow$ Nitrate
C	OD		$CO_2 \rightarrow$ Carbonate(?)
C	OD, ID		Volatile HC $\rightarrow$ Nonvolatile oxygenated HC
Si	(?)	(?)	Siloxane $\rightarrow$ Silica(?)
Various elements	OD, ID	Breakup of deposited layer of foreign particles	

Note : OD=Outdoor source, ID=Indoor source

フィルター下流での同様の測定値($1.3\text{ng}/\text{m}^3$)の約2倍の濃度で検出されており、フィルターろ材の劣化物や外気由来粒子が付着して再飛散したのではなく、ガス状物質から供給された可能性を考える必要が出てきた。

そこで、ガス状Si化合物として、クリーンルーム内でシール材として大量に使用されているシリコンから発生するLMCSを取り上げ、クリーンルーム空気中の存在量をGCとGC-MSにより測定した。その結果、1ppbのLMCS(D_4 : 4員環化合物)が検出され、イオナイザ電極で生成した粒子に含まれるSiを供給するのに十分な量が存在していることを確認した。

さらに、このクリーンルーム空気にLMCSを添加してイオナイザを動作させると、添加しない場合と比較して粒子濃度が3.5倍に増加し、負極で粒子に含まれるSiが約2倍に増加したことから、LMCSを添加することによりあらたにSiを含む粒子が生成することが示された。

3.2 イオナイザによるLMCSの粒子生成機構

コロナ放電によるLMCSの粒子生成機構を検討するため、針状電極から構成されるコロナ放電反応器を作成し、まずコロナ放電によりLMCSから生成される粒子の粒径分布を測定した。その分布は、10~20nm付近と50nm付近にピークを有する多重山分布となり、湿度の増加により平均粒径が大きくなる方向へ分布がシフトすることがわかった。

次に、粒子の生成機構を検討するため、4つの異なる雰囲気(高湿度空気、低湿度空気、高湿度窒素、低湿度窒素)で生成した粒子の化学組成をFT-IRにより分析した。そのスペクトルから、生成粒子は原料のLMCSに比べてメチル基が減少し、シロキサン結合の割合が多くなり、あらたにSi-OH、Si-CH₂-Si結合が形成されることが示された。さらに、この分析結果に基づき電子衝突によるメチル基の解離と酸素の関与する脱水素反応の寄与を推算したところ、電子衝突によるメチル基解離が、いずれの雰囲気においても粒子生成の初期反応において重要な役割を担っており、脱水素反応の寄与は高湿度空気の雰囲気において相対的に大きくなることがわかった。

これまで得られた知見をもとに、LMCSからの粒子生成(SiO₂クラスタ構造の形成)に関する反応モデルをFig. 1のように提案した。一連の反応は、LMCS、

Fig. 1 Proposed model of the gaseous LMCS-to-particle conversion

酸素、水を含むガス成分に対する電極から発生した電子の衝突により開始される。シロキサン結合を形成する反応は、主に2種類の経路が考えられる。一つは、加速電子の衝突により Si-CH_3 結合からメチル基が選択的に解離し、反応活性点 $\text{Si}\cdot$ が生成する。反応活性点 $\text{Si}\cdot$ は、同様に加速電子の衝突により水から生成するOHラジカル($\cdot\text{OH}$)と即座に結合して Si-OH 基を生成する。この Si-OH 基は、不安定で反応性が高く、即座に縮合して新しいシロキサン結合を形成する。もう一つの経路は、励起酸素活性種($\text{O}-\text{O}\cdot$)や $\cdot\text{OH}$ による脱水素反応である。この反応により生成した $\text{Si-CH}_2\cdot$ は、前述の反応経路で生成する $\text{Si}\cdot$ と結合し、 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 結合を形成する。高湿度空気では、 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 結合の形成が粒子成長を促進していると考えられる。また、粒径分布から10~20nm前後の粒子が気相中で生成すると同時に、電極近傍では表面反応や気相中で生成した粒子が堆積する。最終的には、堆積層の絶縁破壊により、大粒径(>50nm)の粒子が再飛散するものと考えられる。このように、LMCSはイオナイザのコロナ放電によりメチル基の解離を伴う再重合反応を通して、 SiO_2 クラスタへと成長していくと考えられる。

4. 今後の展開

現在、イオナイザの発塵対策として、ガス処理を施した空気を電極に供給するシースイア方式の製品が市販されており、本研究の成果がその対策の有効性を裏付けたことになる。しかしながら、本研究で提案したイオナイザのコロナ放電によるLMCSの粒子生成モデルは、主に水と酸素との反応を想定しており、粒子化する SO_2 等の微量汚染ガスとの相互作用を考慮しておらず、更に実環境に近い条件での検討が必要である。

今後、ガス汚染の問題が深刻化して行く中で、汚染源の特定が粒子以上に困難であり、多角的にガスの測定を行っていく必要がある。しかしながら、現実のクリーンルーム環境において歩留まり低下のほとんどが粒子であることから、微量汚染ガスの挙動をガス-粒子変換現象を通じてとらえて行くことが重要であると考えられる。

末筆ではあるが、本研究を遂行するにあたり、ご指導を頂いた東京工業大学大学院情報理工学研究科藤井修二教授、ならびに金沢大学工学部江見準教授、同大谷吉生助教授に感謝の意を表する。