

JACA No. 34—1999

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

Standard for Evaluation of Airborne Molecular Contaminants Emitted
from Construction/Composition Materials for Cleanroom

受 控

2023年9月20日

JACA

公益社団法人 日本空気清浄協会

JAPAN AIR CLEANING ASSOCIATION

目 次

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	1
附属書1 スタティックヘッドスペース法	6
附属書2 ダイナミックヘッドスペーススクリーニングテスト法	12
附属書3 ダイナミックヘッドスペースエンジニアリングテスト法	16
附属書4 基板表面吸着—加熱脱着法	18
附属書5 現場測定法	22
附属書6 イオンクロマトグラフ法	25
附属書7 ガスクロマトグラフ質量分析法	27
附属書8 高速液体クロマトグラフ法	29
附属書9 誘導結合プラズマ質量分析法	31
附属書10 炭化水素自動計測法	33
参 考	
○発生ガスの評価(1)	
ガス状汚染物質の表面汚染の理論的考察	34
○発生ガスの評価(2)	
ウェーハへの付着率と分子状汚染物質の許容濃度	39
○発生ガスの評価(3)	
化学汚染の影響と測定の留意点	43

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

Standard for Evaluation of Airborne Molecular Contaminants Emitted from Construction/
Composition Materials for Cleanroom

JACA No.34—1999

はじめに

クリーンルーム空気中の分子状汚染物質 (Airborne Molecular Contaminants: AMC) は、近年半導体産業を始めとする先端産業の汚染要因の一つとして重要視されてきている。AMCs の少ない空気環境をつくり出すためには、その主要な発生源であるクリーンルームの構成材料からの発生物質を建設前に把握することが有効であると考えられる。

そこで日本空気清浄協会では、「クリーンルーム内装材料から発生するガス濃度測定方法基準制定委員会」を平成 9 年 7 月に発足し、基準制定への検討を行ってきた。

また、現在審議中の ISO TC/209「クリーンルーム及び関連制御環境」の審議が最終段階を迎えているが、本委員会のテーマの内容に関して新たに WG 8 として取り上げられ、本委員会の幹事である 2 人が登録されている。

本委員会での活動内容を少し詳しく報告すると「材料から発生する分子状物質の測定方法」(A グループ)と「ウェハなどの表面に付着した分子状物質の評価及び理論的解析」(B グループ)の 2 つからなる分科会により作業を行ってきた。全体会議では、各委員が自社で行っているガス濃度測定方法の紹介を基に議論を行った。分科会 A グループでは各委員による分析方法の紹介と測定方法に関するアンケート調査を行い、標準化を行う際に必要な事柄をまとめた。また分科会 B グループでは、分科会 A グループを補佐する役目として内装材料から発生した分子状汚染物質の表面への吸着・付着現象および関連する理論の調査を行った。以上の作業により、全体会議において「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」を作成した。

尚、当初は委員会名を「ガス濃度」として発足したがその後「分子状汚染物質」が適当であるとして改めた。

また、B グループによる「ウェハなどの表面に付着した分子状物質の評価及び理論的解析」に対する成果を参考として掲載する。

委員会構成は以下の通り。

クリーンルーム内装材から発生する分子状 汚染物質の測定方法基準制定委員会 名簿

委員長 藤井修二 (東工大)
幹 事 並木則和 (金沢大学)
幹 事 藤本武利 (㈱住化分析センター)
幹 事 湯浅和博 (東工大)
鍵 直哉 (東工大)
田中貴織 (東工大)
板倉幸弘 (日比谷総合設備㈱)
石黒 武 (㈱竹中工務店)
高橋和宏 (日本無機㈱)
小林八郎 (日本シーアイシー技研㈱)
長塚孝二部 (㈱忍足研究所)
斎藤 修 (日本ドナルドソン㈱)
北林厚生 (日立冷熱㈱)
大倉雅広 (東芝空調㈱)
水谷 旬 (新日本空調㈱)
中島啓之 (㈱朝日工業社)
田村 一 (㈱テクノ菱和)
藤井雅則 (三機工業㈱)
小倉 哲 (㈱タクマ)、
大谷光幸 (三建設備工業㈱)
藤沢一郎 (ダイゲン㈱)
五味 弘 (高砂熱学工業㈱)
桜田直幹 (日本軽金属㈱)
岩坪竜二 (富士通㈱)
吉川文恵 (㈱熊谷組)
金子一夫 (三洋電機㈱)
原口雅子 (プロ・ワイパー㈱)
丸山耕司 (積水化学工業㈱)
大井 亨 (大成建設㈱)
西村直樹 (日本バイリーン㈱)
住岡将行 (ニッタ㈱)
野口直也 (信越化学工業㈱)
斉木 篤 (日立プラント建設㈱)
小濱 覚 (東芝シリコン㈱)

岡本正行（日本エアー・フィルター㈱）
藪本周邦（NTTアドバンステクノロジー㈱）
大越日出男（富士電機総設㈱）
樋口人志（昭和電工㈱）
星野邦広（ジーエルサイエンス㈱）
八嶋 博（㈱東レリサーチセンター）
大竹信義（(社) 日本空気清浄協会）

1. 適用範囲

この指針は、クリーンルーム構成材料等から発生し、クリーンルーム内での製品生産で問題となる分子状汚染物質の測定方法に関する指針を定めたものである。

- 備考 1. この指針におけるクリーンルームは、主として半導体、表示パネル、磁気媒体などの製造に用いられる工業用クリーンルームを前提とする。
2. クリーンルームにおける分子状汚染物質 (Airborne Molecular Contaminants; AMCs) は、酸性ガス、塩基性ガス、凝縮性有機物質、ドーパント及び低沸点有機物質の5項目に分類される。ただし、金属物質についてはこの指針では取り扱わない。

2. 用語の定義

この指針で用いる主な用語の定義は、JIS Z 8122（コンタミネーションコントロール用語）によるほか、次による。

- a) 酸性ガス (Acids) 二酸化硫黄(SO₂)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、塩化水素(HCl)、塩素(Cl₂)、フッ化水素(HF)などの酸性のガス状物質。
- b) 塩基性ガス (Bases) アンモニア(NH₃)、アミンなどの塩基性のガス状物質。
- c) 凝縮性有機物質 (Condensables) ガスクロマトグラフ法により容易に分析できる、沸点50℃程度以上の有機物質。
- d) ドーパント (Dopants) 半導体製造時に使用されるドーパ剤。主にホウ素、リン。
- e) 低沸点有機物質 (Very volatile organic compounds) 凝縮性有機物質に当てはまらない沸点の低い有機物質。
- f) 発生ガス 試験体とする内装材料、設備機器等から発生する分子状汚染物質。

3. 試験体、測定容器の種類

3.1 試験体の種類

この指針で取り扱う材料は、次による。

- a) 平面形状部材 シート、パネルなど平面形状の部材。
- b) 充填材 シール材など使用箇所により形状が異なってくる部材。
- c) 塗布材 塗料、接着剤など材料に塗布する部材。
- d) 立体形状 (小) パッキン、電線被覆など立体形状を有し、比較的小さい部材。
- e) 立体形状 (大) 空調機器、製造装置など立体形状を有し、比較的大きい部材。
- f) 複合部材 フィルタ、パーティションパネルなど上記のa)からe)に当てはまらない複合的な部材。

3.2 測定容器の種類

この指針で取り扱う測定容器は、ステンレス製又はガラス製⁽¹⁾とし、その大きさに応じて次の3項目に分類される。なお、これらは4.1.(測定方法) による。

注⁽¹⁾ 金属製容器は、原則としてステンレス製とするが、その他の金属を用いる場合は吸着特性に注意を払うこと。また、ガラス製に関しては石英ガラスが望ましい。

- a) マイクロチャンバー (～0.001 m³) 対象材料の小さいもの、充填材等 [3.1 b), d)] に適用する。また、マイクロチャンバーはさらに次の2種類に分類される。
 - 1) バイアル瓶
 - 2) その他
- b) スモールチャンバー (0.001 m³～1 m³) 測定対象内装材料の比較的小さい部材 [3.1 a), c), d), f)] に適用する。
- c) ラージチャンバー (1 m³～) 立体形状 (大)、複合部材など分解せずにそのまま取り扱う部材 [3.1 e), f)] に適用する。

4. 測定分析方法

4.1 測定方法

測定方法は、次の5種類とする。ただし、目的によっては、試験体表面の溶媒洗浄により分子状汚染物質の抽出を行うなど、他の方法を取ってもよい。

- a) スタティックヘッドスペース法 この方法は、試験体を密閉した測定容器に封入し、一定期間放置後⁽²⁾に充満した発生ガスを容器中の気相部と共に捕集し分析する方法である。また、放置期間中に発生ガスを促進するため、試験体を加熱する場合がある。この方法は、附属書1による。

注⁽²⁾ 長時間の発生ガスの蓄積が可能なことから、発生ガス量の少ない試験体の評価には

特に有効な手法であるが、反応性の発生ガスを分析するときには注意が必要である。

- b) ダイナミックヘッドスペーススクリーニングテスト法 この方法は、ダイナミックヘッドスペース法⁽³⁾を行う上で、試験体を加熱し発生ガスを評価する方法で、附属書2による。

注⁽³⁾ ダイナミックヘッドスペース法は、試験体を測定容器に設置し、キャリアガスを連続的に流通させ、流出空気に含まれる発生ガスを吸着剤、または吸収液などによって捕集し分析する方法である。

- c) ダイナミックヘッドスペースエンジニアリングテスト法 この方法は、ダイナミックヘッドスペース法を行う上で、クリーンルーム環境を考慮し、常温かつ一定湿度の条件下で発生ガスを評価する方法で、附属書3による。
- d) 基板表面吸着－加熱脱着法 この方法は、まず試験体と共にシリコンウェハ、ガラスなどの基板を同一の測定容器内に定温で一定期間放置し、発生ガスをこの基板上に吸着させる。次に、その基板を加熱し、脱着した分子状汚染物質を分析する方法で、附属書4による。
- e) 現場試験法 この方法は、実際のクリーンルーム内に施工された内装材料等の現場における発生ガスを、試験体のおもて面からの発生ガスのみを測定する容器によって評価する方法で、附属書5による。

4.2 捕集方法

発生ガスを捕集する方法は、次による。捕集の際に使用する器具は、石英ガラス製又はフッ素樹脂製とし、用途に応じて溶出のない材料を選択すること。また、対象とする分子状汚染物質に対して充分な清浄を行うこと。なお、発生ガスを捕集しないで、直接分析装置に導入する場合もある。

- a) 溶液吸収法 この方法は、発生ガスに含まれる酸性ガス、塩基性ガス、ドーパントなどを目的成分とし、イオンクロマトグラフ法、誘導イオンプラズマ質量分析法などに適用する。

発生ガスの含まれた空気を、インピンジャー内の超純水、脱イオン化水、弱酸溶液、弱アルカリ溶液などの溶媒に通して目的成分の捕集を行う方法である。溶媒は、捕集する分子状汚染物質を考慮して選択すること。また、インピンジャーは2連以上の直列配置とし、目的成分の吸収率の確認を行うこと。

- b) 固体吸着法 この方法は、発生ガスに含まれるアミン、凝縮性有機物質などを目的成分とし、ガスクロ

マトグラフ質量分析法などに適用する。

発生ガスの含まれた空気を、捕集管内の活性炭、ポリマービーズなどの吸着剤に通して目的成分の捕集を行う方法である。吸着剤は、捕集する分子状汚染物質を考慮して選択すること。

- c) フィルター捕集法 この方法は、発生ガスに含まれる塩基性ガスなどを目的成分とし、高速液体クロマトグラフ質量分析法などに適用する。

発生ガスの含まれた空気を、カートリッジ内のフィルターに通して目的成分の捕集を行う方法である。

- d) 直接捕集法 この方法は、発生ガスに含まれる低沸点有機物質などを目的成分とし、ガスクロマトグラフ質量分析法に適用する。

発生ガスの含まれた空気を、真空捕集瓶、捕集袋などに捕集する方法である。

4.3 分析方法

発生ガスを分析するには、その種類に応じて次の方法がある。

4.3.1 酸性ガスの場合

- a) イオンクロマトグラフ分析法 酸性ガスに関して、溶液吸収法によって目的成分を捕集した後、イオンクロマトグラフを用いて分析する方法で、附属書6による。

4.3.2 塩基性ガスの場合

- a) イオンクロマトグラフ分析法 アンモニア、アミンに関して、溶液吸収法によって目的成分を捕集した後、イオンクロマトグラフを用いて分析する方法で、附属書6による。
- b) ガスクロマトグラフ質量分析法 アミンに関して、固体吸着法などによって目的成分を捕集した後、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析する方法で、附属書7による。
- c) 高速液体クロマトグラフ分析法 アンモニア、アミンに関して、溶液吸収法によって目的成分を捕集した後、又はフィルター捕集法によって目的成分を捕集し溶媒溶出による前処理を行い、高速液体クロマトグラフを用いて分析する方法で、附属書8による。

4.3.3 凝縮性有機物質の場合

- a) ガスクロマトグラフ質量分析法 凝縮性有機物質に関して、固体吸着法などによって目的成分を捕集した後、加熱脱着などによる前処理を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析する方法で、附属書7による。なお、ガスクロマトグラフに適用する検出器として、水素炎イオン化検出器 (FID) など

を用いてもよい。

4.3.4 ドーパントの場合

- a) ガスクロマトグラフ質量分析法 有機リン化合物に関して、固体吸着法などによって目的成分を捕集した後、加熱脱着などによる前処理を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析する方法で、附属書7による。なお、ガスクロマトグラフに適用する検出器として、炎光光度検出器 (FPD) などを用いてもよい。
- b) 誘導結合プラズマ質量分析法 揮発性のボロン、リンに関して、溶液吸収法によって目的成分を捕集した後、誘導プラズマ質量分析装置を用いて分析する方法で、附属書9による。

4.3.5 低沸点有機物質の場合

- a) ガスクロマトグラフ質量分析法 低沸点有機物質に関して、発生ガスの含まれた空気をキャニスター管等により採取した後、低温濃縮装置によって前処理を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析する方法で、附属書7による。なお、ガスクロマトグラフに適用する検出器として、水素炎イオン化検出器 (FID) などを用いてもよい。
- b) 炭化水素自動計測法 低沸点有機物質に関して、発生ガスの含まれた空気を炭化水素自動計測器に導入することで分析を行なう方法で、附属書10による。

5. 注意事項

5.1 試料作成等の留意点

測定対象材料を測定する場合、以下の点について考慮しなければならない。

- a) 測定対象内装材料の履歴 履歴0時間及び測定開始時の明記をすること。原則として納品された時点をもととする。また、0時点までの履歴（出荷時期、納入時期、納品前の状態）及び履歴0時間から測定時までの材料の状態の概略を明記すること。
- b) 測定対象内装材料の調製・養生方法（特に3.1 b), d) の内装材料に関して）
- c) 測定対象内装材料の形状及び加工状態（切り出した場合の断面処理等）

注記：標準的な測定時期

5.2 ブランクの低減

測定・分析の際に生じる汚染を可能な限り低減すること。

5.2.1 測定装置由来のブランク

5.2.2 捕集の際のブランク

トラベルブランク、空試験値及びその他のブランクの

値とばらつき

5.2.3 分析装置由来のブランク

5.2.4 測定環境

ブランク測定時の対象とする分子状汚染物質の強度が、サンプルの1割以下となる測定環境が望ましい。

5.2.5 測定

- a) 空試験を行うこととする。

トラベルブランク、空試験の値を試料の値と共に併記すること。

- b) 試薬類 高純度品又は自ら精製したものを使用すること。

6. 試験結果の報告

内装材料・設備機器から発生する分子状汚染物質の定性・定量測定の測定結果には、次の事項を記録すること。なお、各測定方法において表記すべき単位を表1に、分析方法に対応する捕集方法及び対象分子状汚染物質を表2に示す。

- a) 測定対象とする分子状汚染物質の種類

- b) 試験体の概要

- 1) 履歴
- 2) 調製方法・特殊処理
- 3) 形状及び加工状態

- c) 測定方法

- 1) 測定容器の概要
- 2) 測定方法及びその条件

- d) 捕集方法

- 1) 捕集方法及びその条件
- 2) 捕集試料の保存場所及び保存方法

- e) 分析方法及びその条件

- f) 測定結果

- 1) 測定日時及び場所
- 2) ブランク値
- 3) バックグラウンド値
- 4) 定量値 各測定方法に基づいた表記をすること。
- 5) 本測定方法における検出下限

表1 発生ガス測定方法と適用する測定容器及び試験体の種類

			マイクロ チャンバー		スモール チャンバー			ラージ チャンバー	
			塗布材	立体形状 (小)	平面形状 部材	充填材	複合部材	立体形状 (大)	
附属書1	SHS 法	(g/m ²) or (g/g)	○	○	○	○	○	—	—
附属書2	DHS - Screening 法	(g/m ² h ⁻¹) or (g/gh ⁻¹)	○	○	○	○	○	—	—
附属書3	DHS - Engineering 法	(g/m ² h ⁻¹) or (g/gh ⁻¹)	○	○	○	○	○	○	○
附属書4	基板表面吸着 —加熱脱着法	(atoms/cm ²), (ngC ₁₆ /cm ²) or (Patoms/cm ²)	—	—	○	○	○	—	—
附属書5	現場試験法	(g/m ²) or (g/g), (g/m ² h ⁻¹) or (g/gh ⁻¹)	○	○	○	○	○	—	—

備考 1. 各方法の評価で用いる単位に関して、オーダーによっては分子にμg, ng を、分母にkg を用いてもよい。
2. 炭化水素自動計測法を適用する場合、単位に volppmC 又は volppbC を用いてもよい。

表2 分析方法と適用する捕集方法及び分子状汚染物質

		溶液吸収法	固体吸着法	フィルター 捕集法	直接捕集法	(直接導入)
附属書6	IC	A, B, D	—	—	—	—
附属書7	GC/MS	—	アミン, C, 有機リン化合物	—	VVOC	—
附属書8	HPLC	B	—	B	—	—
附属書9	ICP-MS	D	—	—	—	—
附属書10	NMHC	—	—	—	—	VVOC

A:酸性ガス, B:塩基性ガス, C:凝縮性有機物質, D:ドーパント, VVOC:低沸点有機物質

附属書1 スタティックヘッドスペース法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム構成材料等から発生するガスの測定評価を行うために用いなければならない手法のひとつであるスタティックヘッドスペース法（以下SHS法と略す）について規定するとともに、スクリーニング試験ならびに評価した内装材を用いて施工した実際のクリーンルームの効果の程度を確認するために行う環境空気中の微量化学物質の測定方法についても記述する。

この規定でガス発生に用いる試験チャンバー、試料形状、ガス発生方法、発生ガスの捕集方法および分析方法などの試験条件について具体的に示す。

2. 引用規定

JIS K 0050 化学分析方法通則

JIS K 0557 化学分析用の水

JIS Z 8402 分析・試験の許容差通則

EPA Methods TO-1, 1984 Method for The Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Spectrometry(GC/MS)

EPA Methods TO-2, 1984 Method for The Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)

3. 用語の定義

この附属書で用いる主な用語の定義はJIS K 0211～K 0215（分析化学用語）、JIS K 0553（超純水中の金属原子試験方法および解説）、JIS Z 8122（コンタミネーションコントロール用語）及びJIS Z 8402（分析・試験の許容差通則）による。

4. 評価用設備、装置

4.1 装置の基本構成

試験チャンバー、恒温槽、発生ガス捕集部、キャリアガス、流量調整部

4.2 装置の材質

試験チャンバー、各装置、配管等の接続部分の材質は、発生ガスの組成などを考慮して化学反応、吸着作用などにより発生ガスの分析結果に影響を与えないものを選択する。ステンレス、ホウケイ酸ガラス、石英およびテフロン製が望ましい。

4.3 試験チャンバー

試験チャンバーは評価の目的に応じてマイクロチャンバー、スモールチャンバーを用いる。それぞれのチャンバーの定義は本指針の4.3による。これらのチャンバーは次の性能を有するものを用いる。

- 内面は吸着性がなく不活性で表面が滑らかであること。
- ガスの発生や吸着のあるコーキング材・接着剤などが使用されていないこと。
- ヘッドスペースガスを採取あるいはキャリアガスで追い出すことのできるサンプリング口が設けられていること。
- サンプリング口と導管の接続部で漏れないこと。
また、ガスの発生や吸着がないこと。

4.4 恒温槽

通常のSHS法に使用する恒温槽は100℃程度までの温度が維持でき、かつその内部に試験チャンバーあるいは試験体を収納するに十分な容積を持ち、更に恒温槽内を清浄空気で所定回数換気しても±1℃程度の一定温度を保つことのできる能力を有するものであること。また槽内の材質はステンレス等ガスの発生や強い吸着性がないものとする。

また、スクリーニング試験に用いる恒温槽の場合には、最高温度が200℃程度で±5℃程度制御ができるものとする。

4.5 捕集器

化学分析のために用いる捕集部の構成の一例を図2に示す。捕集対象となる発生ガスにより捕集方法が異なり、インピンジャーによる液体捕集法あるいは多孔質高分子吸着剤などの固体吸着剤による固体捕集法とする。

チャンバー内に発生したガスの捕集は、発生ガス量の多い場合にのみガスタイトシリンジによる直接捕集で行うが、通常は発生させた後に窒素ガス（N₂）または清浄

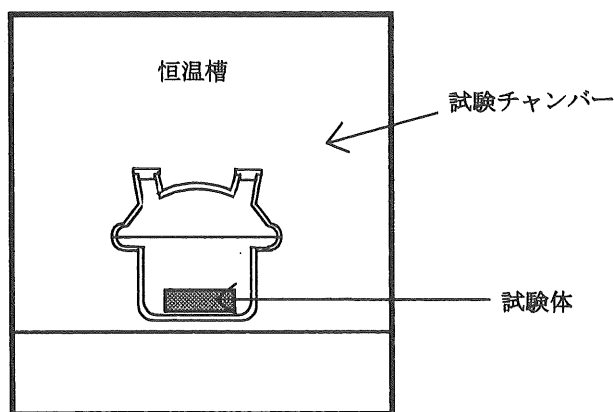


図1 恒温槽内に入れた試験チャンパーでのガス発生状態

空気でチャンパー内の発生ガスをチャンパー容積の5倍程度置換して、追い出したガスを捕集するものとする。

4.5.1 溶液吸収法

- この捕集方法は、酸性ガス、塩基性ガス、水溶性有機ガス、ドーパントなどを目的成分とし、イオンクロマトグラフ法、誘導イオンプラズマ質量分析法などに適用する。
- 構成は、キャリアガス、試験チャンパー、インピンジャー2連、吸収液、ポンプおよび積算流量計とする。インピンジャーは2連で用いることを基本とし、後段の吸収液中濃度が前段の吸収液中濃度の50%を超えないように注意すること。
- インピンジャーはホウケイ酸ガラス製、石英製、テフロン製などの測定対象成分の溶出の少ないものとし、使用時には必ずブランク値を確認すること。
- 吸収液には脱イオン化水のほか、測定対象が酸系であれば微アルカリ性溶液、アルカリ系であれば微酸性溶液が用いられる。両性を示す数wt.%以下の過

酸化水素水が使われる場合もある。吸収液の組成の一例を次に示す。用いる吸収液は、測定対象成分のブランク値が低いことを確認して使用すること。

- | | | |
|---------|---|--|
| 酸性ガス | : | 純水、微アルカリ性溶液、両性を示す数wt.%以下の過酸化水素水 (SO _x , NO _x 対象) |
| 塩基性ガス | : | 純水、微酸性溶液 |
| 水溶性有機ガス | : | 純水 |
| ドーパント | : | 純水又は希硝酸水溶液 |

4.5.2 固体吸着法

- この捕集方法は、アミン、凝縮性有機物質、有機りん化合物を目的成分とし、ガスクロマトグラフ質量分析法などに適用する。
- 構成は、キャリアガス、試験チャンパー、捕集管、固体吸着剤、ポンプおよび積算流量計とする。
- 固体吸着剤の一例を次に示す。

- 例 多孔質高分子吸着剤 (TENAX-GRなど) : 沸点50℃以上の有機化合物全般
 活性炭 (作業環境用など) : フタル酸エステル類、シロキサン類
 Sep Pak PS Air : リン酸エステル類、フタル酸エステル類
 酒石酸コーティングPTFEフィルター : アニモニア、アミン類

- 捕集管の材質は4.2項に準じ、また保管、移動時に雰囲気空気からの汚染を防ぐために栓、容器等で密封すること。

4.5.3 フィルター捕集法

- 酒石酸コーティング親水性PTFEフィルタ捕集方法は、塩基性ガスを目的成分とし、高速液体クロマト

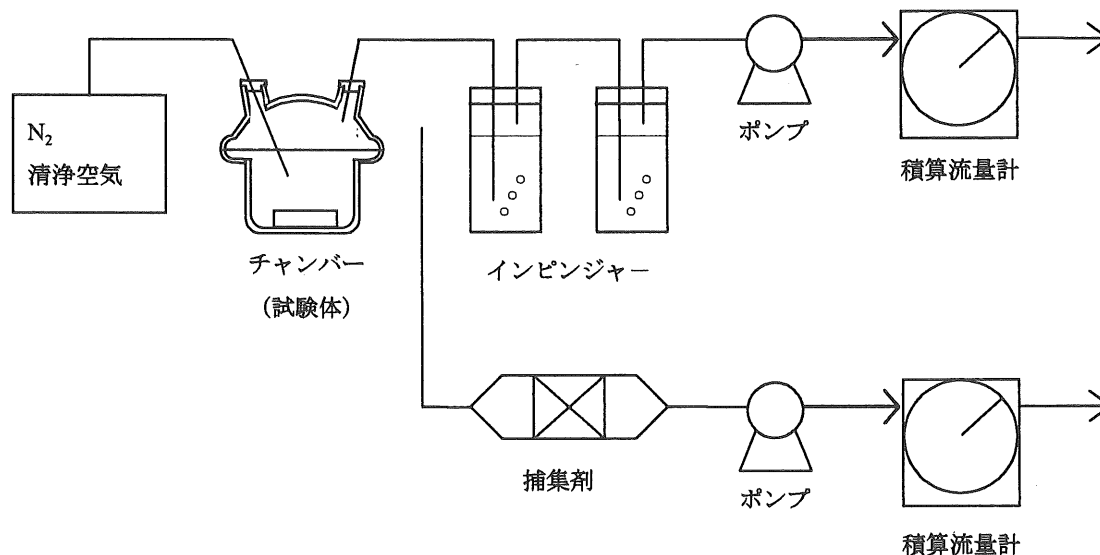


図2 試験チャンパー内の気相の捕集部の構成

グラフ質量分析法などに適用する。

- b) 0.3%酒石酸メタノール溶液を通過、乾燥させた PTFE フィルタ (ディスポーザブルカートリッジ) にポンプを用いて試験チャンバーからの発生ガスあるいはクリーンルーム空気を通過させ、酸・塩基の反応でアンモニアおよびアミン類の捕集を行う。

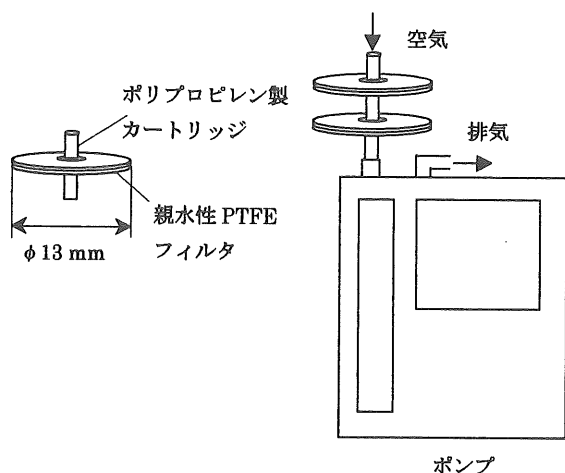


図3 親水性PTFEフィルタカートリッジの模式図

c) 特徴

- 1) ブランク値が十分低く、気中サブ ppb レベルのアンモニアおよびアミン類が測定可能である。
- 2) 拡散スクラバー法で捕集できない粒子やミスト状で存在するものも捕集可能である。
- 3) わずか 2 ml の純水で抽出可能なので、100 ml 以上の純水を使用するインピンジャー法と比較して液中濃度を 50 倍以上に濃縮できる。
- 4) アンモニアおよびアミン類はフィルタ中で塩を作った状態で捕集されているため、長期保存後も安定である。
- 5) 捕集したアンモニアおよびアミン類を、純水の他にメタノールなどの有機溶媒で抽出することも可能である。

4.5.4 直接捕集法

- a) この方法は、発生ガスに含まれる低沸点有機物質などを目的成分とし、ガスクロマトグラフ質量分析法に適用する。
- b) 発生ガスの含まれた空気を、真空捕集瓶、捕集袋などに捕集する方法である。
- c) SHS法におけるガスタイトシリンジによる直接捕集法は、チャンバー容積の 5 % 以内とする。

4.6 試料形状

試験チャンバーに入る形状に調製する。同一材料の比較試験ができるように、試験体の条件 (表面積、質量、

寸法など) をほぼ等しくするとともに、比較する試験体の調製する時刻はできるだけ同一にすること。

5. 実験計画

5.1 実験パラメータ

材料から発生するガス量に影響を与える因子として温度、湿度、ローディングファクターなどがある。実験の際には評価目的に応じて決定し、実験条件として明記する。

- a) 温度 25℃あるいは40℃とし、実験中の変動幅は±1℃程度とする。スクリーニング試験においては、80℃あるいは100℃を標準とするが、対象物質、目的によっては200℃程度までの任意の温度における発生ガスを測定しても良い。
- b) 湿度 35～60% RHの範囲とし、実験中の変動幅は±5%程度とする。
- c) ローディングファクター 評価目的に応じて決定するが、チャンバー体積あたりの試料量の一例を次に示す。

バイアルピン (10～200 ml) : 試料量 約 0.02
～0.04 g/ml

セパラブルフラスコ (200～500 ml) : 試料量 約
0.02～0.04 g/ml

三角フラスコ (300～500 ml) : 試料量 約 0.02
～0.04 g/ml

デシケータ (1～50 l) : 試料量 約 20～40 g/l

5.2 材料の履歴

試験に供する材料の履歴は次に示す項目について記録すること。

- a) 製造年月日
- b) 試験体の製作年月日
- c) 保管状態 (材料、試験体)
温度、湿度、表面の状態、保管時間

5.3 供試験体の選択

同一箇所に適用する材料の比較検討を行う場合、供試験体の材料履歴はほぼ同一にする必要がある。

6. SHS 法の実験手順

6.1 試験体の設置

- a) 試験体は、試験チャンバーの大きさおよびローディングファクタを考慮して調製する。また、評価目的に応じて、切断面や裏面などが問題となる材料についてはアルミホイルなどで覆い影響を少なくする。
- b) 試験チャンバー内に試験体を収納した後に、内部空気を窒素ガスなどで置換する必要がある時は、蓋を

しめた後直ちに行う。導入する置換ガス量はチャンバー容積の5倍程度とする。

- c) 試験チャンバーに試験体を収納し、蓋を閉めて内部と外部の空気を遮断した後、直ちに試験チャンバーを恒温槽中に入れて予め定めた温度で24時間、恒温槽中に保持する。発生ガス量、分析感度に応じて保持する時間は短くしても良い。この時の測定結果を経時変化のデータのひとつとして表示すると、「0日目のデータ」になる。
- d) 引き続き経時変化の試験を行う場合には施工時の状態に近い試験条件とするために、試験体をチャンバーから出して所定の換気回数に維持されている恒温槽中に直接収納し、予め定めた時間(T日)保持する。
- e) その後、再び試験体を試験チャンバーに収納してc)と同様に恒温槽中に24時間保持する。24時間経過した後に試験チャンバーを取り出して室温に戻し、4.5に示すように対象ガスに応じた捕集法で試験チャンバー内の発生ガスを捕集する。ガスタイトシリンジで捕集するときは、直接内部ガスを採取する。この時の測定結果を経時変化のデータのひとつとして表示すると、「T日目のデータ」になる。
- f) 恒温槽内での換気回数は0.5~1回/時程度を標準とするが実験条件として記述すれば特に限定しない。

6.2 固体吸着法

評価対象が有機物およびアンモニア、アミン類の場合に本法を用いる。

6.2.1 捕集管の準備

- a) 捕集管は対象ガスに適した吸着剤を充填する。充填量は、分析感度、捕集時間、破過量などを考慮して決定する。
- b) 吸着剤を充填した捕集管は、必要に応じて洗浄を行い吸着剤中に対象ガスブランク値を分析に影響のない量まで低くする。吸着剤の量は標準的にはTENAX-GRの場合、1/4×3.5 in.の捕集管1本当たり約100mgとするが、測定条件として明記すればこの限りではない。
- c) 吸着剤を充填した捕集管は、使用開始前に吸着剤の温度範囲を超えない温度でエージングを行う。
- d) エージングを行った捕集管は両端を密栓し、更にシリカゲル、活性炭などを入れた容器中に保管し、外部からの汚染の侵入を防止する。
- e) 捕集管を使用するまで保管期間は最長で1週間程度とした方が良い。

6.2.2 捕集管の取り付け

- a) 捕集管を採取管に接続する際は、汚染防止のため手

袋等を用いて速やかに取り付ける。

- b) 捕集管の取り付けに用いる接続管は、分析に影響する量の発生ガスが無い材質のものをを用いること。また、捕集管の上流側に用いる接続管の長さはできるだけ短くする。
- c) 試験チャンバーの上流側にキャリヤガスあるいは清浄空気、捕集管の下流側に吸引ポンプ、積算流量計を接続する。

6.2.3 発生ガスの捕集

- a) 吸引ポンプを作動させ、試験チャンバー内の発生ガスを捕集管に導入する。
- b) 捕集に用いる吸着剤の量は試験チャンバーの発生ガス濃度にもよるが、試験チャンバー容積の10倍程度を吸引しても破過しない量とする。
- c) 吸引速度は試験チャンバーの種類にもよるが、マイクロチャンバーの場合は次の速度を基本とし、またスモールチャンバーの場合には試験チャンバーの容積を1~2分程度で吸引できる速度を基本とする。
TENAX-GR : 約50~100 ml/min.
活性炭 : 約1 l/min.
Sep Pak PS Air : 約1 l/min.
酒石酸コーティングPTFEフィルタ : 約1 l/min.
- d) 試験チャンバーの容積の5倍程度を吸引した後に、ポンプを停止する。吸引停止後、捕集管は両端を密栓する。

6.3 溶液吸収法

評価対象が酸性ガス、塩基性ガスおよびドーパントの場合に本法を用いる。

6.3.1 インピンジャーの準備

- a) インピンジャーは対象ガスの測定に影響を与えない程度まで十分に洗浄し、純水あるいは希硝酸溶液中に保管する。使用の前に純水のみで洗浄し、組み立てる。
- b) インピンジャーの材質および吸収液は4.6.2に従う。

6.3.2 インピンジャーの取り付け

- a) インピンジャーは2本を直列に連結し、試験チャンバーに接続する。
- b) 試験チャンバーの上流側にキャリヤガスあるいは清浄空気、インピンジャーの下流側に吸引ポンプ、積算流量計を接続する。
- c) 必要に応じてポンプを保護するためバッファや乾燥管を取り付ける。

6.3.3 発生ガスの捕集

- a) 吸引ポンプを作動させ、試験チャンバー内の発生ガスをインピンジャーに導入する。

- b) 吸引速度は2 l/min.を基本とするが、予め回収率などで評価し測定に影響しないことが明らかになっている流量であれば、その限りではない。
- c) 試験チャンバーの容積の5倍程度吸引した後に、ポンプを停止する。
- d) 吸引停止後、インピンジャーの導入項を密栓する。
- e) 分析の前にインピンジャー内の吸収液を秤量器具に移し、正確に容積を求める。

6.4 ブランク値の確認

- a) 試験チャンバーは試験体を収納しない状態で対象ガス濃度を確認する。
- b) 固体捕集管、特にTENAX-GRなどの多孔質高分子吸着剤を用いる場合には、発生ガスを導入しない状態でのブランク値を確認した後に、実際の測定に用いる。
- c) サンプルを吸着した後に溶媒を用いて脱着する固体捕集管（活性炭など）は、未使用の状態で脱着溶媒を用いて溶媒抽出し、ブランク値を確認する。
- d) インピンジャーは測定用のインピンジャーを調製するときには必ず空試験用のインピンジャーを調製し、試料と同時に分析してブランク値とすること。（ムービングブランク）
- e) 分析を行う場合には、空試験（試薬ブランク）を行う。

6.5 回収率の測定

試験チャンバーや配管内壁に対する測定対象成分の吸着の有無を確認するため、回収率の測定を行う。測定は、以下の手順による。

- a) 測定成分の純物質を容器に既知量滴下させる。容器は汚染物質の発生が無いものを選択し、あらかじめ洗浄したものを用いる。
- b) 純物質を滴下した容器は試験チャンバー内に設置測定を行う。測定手順は6.2、6.3に準じる。

6.6 スクリーニング試験の実験条件

スクリーニング試験を行う場合には、次に示す条件以外の実験手順はSHS法に準じて行うものとする。

- a) 試験体を入れた試験チャンバーを収納する恒温槽の温度は、80℃または100℃を基本とするが、対象物質、目的によっては200℃までの間の任意の温度として試験を行っても良い。ただし、材料の熱分解条件などを考慮して温度条件を定め、実験条件として記述する。
- b) 恒温槽中に保管する時間については特に定めない。
- c) SHS法と比較して、測定対象とする発生するガス成分が熱分解等で大きく変化しないことを、予備試験にて確認する。

6.7 クリーンルーム室内環境の測定

材料の評価を行い、選定した材料で実際にクリーンルームを施工した場合、その効果について検証するためにクリーンルーム内の空気をサンプリングし、行う場合には次の手中により行うものとする。

- a) クリーンルームが完成し、定格の循環空気量で運転開始した後、少なくとも24時間以上経過した後にサンプリングを開始すること。
- b) 測定方法は、測定対象により異なるが、4.5に準じて行う。
- c) 室内空気の吸引速度は6.2.3に準じて行う。
- d) サンプリング時間は次に示す時間を基本とするが、濃度に応じて必要十分な感度を維持できればこの限りではない。

多孔質高分子吸着剤（TENAX-GRなど）：10
～30分

活性炭（作業環境用など）：24時間

Sep Pak PS Air：24時間

酒石酸コーティングPTFEフィルタ：2時間

7. 分析方法

捕集成分の分析は、評価対象に応じてガスクロマトグラフ法、イオンクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法および誘導結合プラズマ質量分析法にて行う。

7.1 ガスクロマトグラフ質量分析法

有機物質の測定に用いる。検出器は目的に応じて水素炎イオン化検出器や質量分析器を用いる。分析法は附属書7に従う。

7.2 イオンクロマトグラフ法

酸性物質、塩基性物質の分析に用いる。分析法は附属書6に従う。

7.3 高速液体クロマトグラフ法

アンモニア、アミン類を固体捕集法（酒石酸コーティングPTFEフィルタ）で捕集した場合の分析に用いる。分析法は附属書8に従う。

7.4 誘導結合プラズマ質量分析法

ドーパント（B、P）の分析に用いる。分析法は附属書9に従う。

8. データ解析

8.1 実験条件

5.1に示した実験条件についてそれぞれ記録する。

8.2 測定データ

測定データはブランク値を差し引いて評価する。

8.3 発生ガス量の算出

発生ガス量は次項以降で定める式により求める。

ここで用いる変数を次に示す。

EF : 単位面積または単位重量当たりのガス発生
量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ または $\mu\text{g}/\text{g}$)

S : 試験体の表面積 (m^2)

W : 試験体に塗布した重量 (g)

V1 : 吸収量 (m^3)

Cs : 固体捕集法の分析結果 (μg)

Cl : 液体捕集法の分析結果 ($\mu\text{g}/\text{l}$)

a) 固体吸着法

$EF = Cs/W$ または $EF = Cs/S$

b) 溶液吸収法

$EF = C_1 \cdot V_1 \cdot 10^3/W$ または $EF = C_1 \cdot V_1 \cdot 10^3/S$

附属書 2 ダイナミックヘッドスペーススクリーニングテスト法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム内装材・設備機械から発生する分子状汚染物質 (Airborne Molecular Contaminants; AMC) の低減を目的とした材料選択を行うための発生ガス評価法 (スクリーニングテスト) について規定する。

2. 引用規格

附属書 1 に準じる。

3. 用語の定義

附属書 1 に準じる。

4. 評価用設備・装置

4.1 装置の基本構成

4.1.1 オンライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→試験チャンバー→分析計

注 [] 部はなくても可。

4.1.2 オフライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→捕集部→試験チャンバー→捕集部

注 [] 部はなくても可。

以下に装置構成の一例を示す。

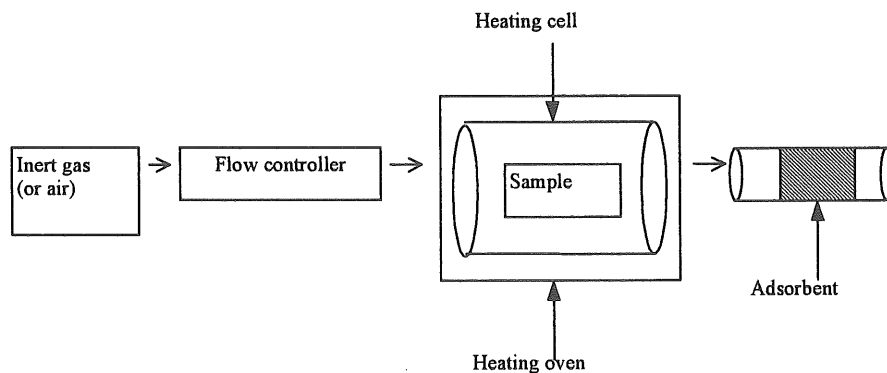


図1 マイクロチャンバーでの装置構成の一例

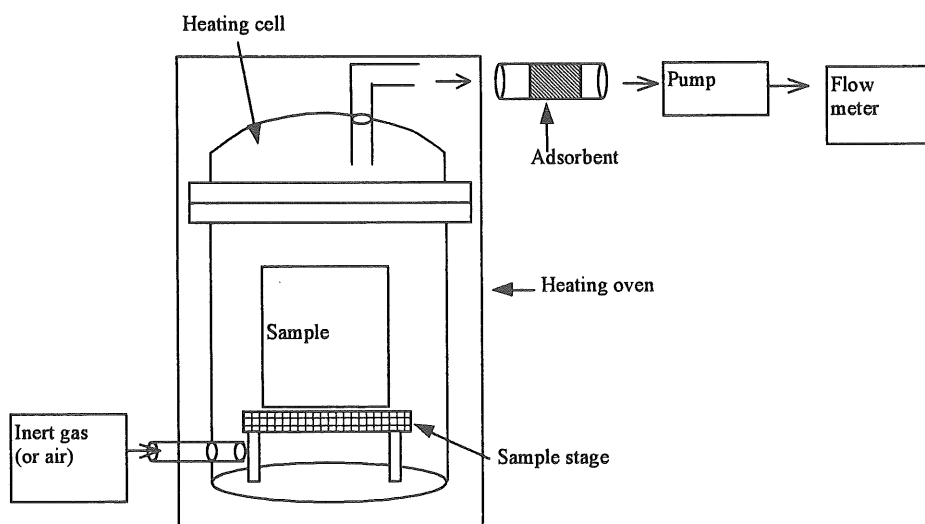


図2 スモールチャンバーでの装置構成の一例

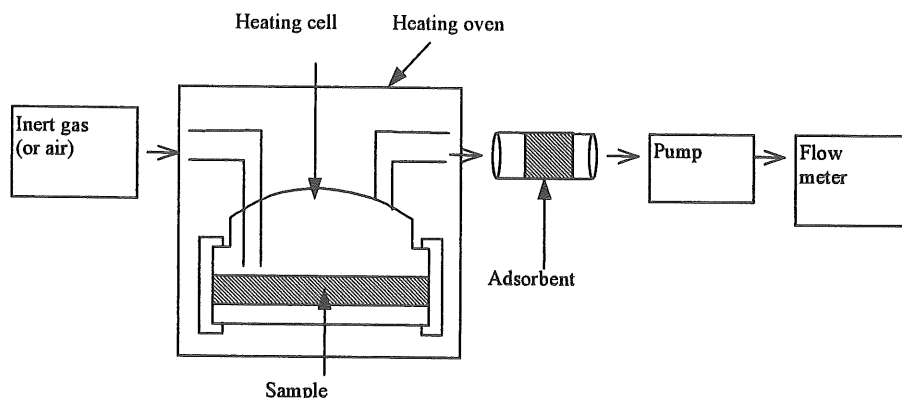


図3 片面採取の場合の装置構成の一例

4.2 装置の材質

配管、試験チャンバー及びそれらを接続する部分の材質は、発生ガスの組成などを考慮して化学反応、吸着作用などにより発生ガスの分析結果に影響を与えないものを選択する。ステンレス製またはガラス製が望ましい。

4.3 キャリヤガス

キャリヤガスには窒素などの不活性ガスのほか、ガス除去フィルタなどで処理した清浄空気を用いる。ガス除去フィルタには測定対象ガス成分に応じて適当な吸着剤やフィルタを選択する。

4.4 流量調整部

流量調整部は、キャリヤガスの流量を制御するためのもので、抵抗管、圧力調整器、ニードル弁、フロート形面積流量計、圧力計などからなる。

4.5 ガス再清浄化部

ガス再清浄化部は、流量調整部の通気によりキャリヤガスが測定対象ガス成分等で汚染される場合に設ける。ガス再清浄化部には対象ガスに応じた吸着剤やガス除去フィルタなどを選択する。

4.6 温湿度調整部

必要に応じて温湿度調節部を設ける。温湿度調整部はキャリヤガスの質に影響を与えない材質を用いる。

4.7 捕集部

化学分析に用いる捕集部は、採取管、捕集容器、吸引ポンプ、流量計などからなる。

- 採取管 採取管は、試験チャンバーまたはキャリヤガス給排気管に取り付けて発生ガスまたはバックグラウンドとしてのキャリヤガスを採取する管で、材質は4.2による。
- 捕集部 捕集部は、対象ガスに応じて、固体捕集、液体捕集のいずれかを選択する。
- 吸引ポンプ
- 流量計 流量計は、装置構成に応じ瞬間型または積

算型の何れかを用いる。

4.7.1 溶液吸収

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。

- 吸収瓶 材質は附属書1に準じる。
- 吸収液 評価対象物成分を含まない超純水、又は捕集効率の向上を目的に薬品などを添加した超純水などを用いる。測定対象毎の吸収液の組成例は附属書1に準じる。

4.7.2 固体吸着

対象が有機物質の場合、本方法を用いる。

- 捕集管 材質及び構造は附属書1に準じる。
- 吸着剤 ポーラスポリマーあるいは活性炭を用いる。測定対象毎の固体吸着剤の選択例は附属書1に準じる。

4.8 試験チャンバー

スクリーニングテストでは試験チャンバーとしてマイクロチャンバーまたはスモールチャンバーを用いる。マイクロチャンバー及びスモールチャンバーの定義は、本指針3.2による。これらのチャンバーは、以下の性能を有するものを選択する。

- 内面は吸着性がなく、不活性で表面が滑らかであること
- ガスの発生や吸着のあるコーキング材・接着剤などが使用されていないこと
- キャリヤガス供給のための給排気口が設けられていること
- 給排気口と導管の接続部で漏れがないこと。ただし、ガスの発生や吸着性がないようにすること。

4.9 試験体加温部

試験体を加熱できる装置を設置する。加熱の方法については特に定めないが試験体を再現性良く加熱可能な方法を用いる。

5. 実験計画

5.1 実験パラメーター

材料から発生するガス量に影響を与える因子として、試料サイズ、温度、湿度、時間、流速、キャリアガス種、換気回数、ローティングファクターなどがある。実験の際には評価目的に応じたパラメーターを採用すること。それぞれのパラメーターは以下に定める。

- a) 試料サイズ 1 g 前後の小片を目安とし、試料形状や目的に応じて選択する。
- b) 温度 60～100℃の範囲を目安とし、試料材料の物性や目的に応じて選択する。
- c) 湿度 必要に応じて湿度を調整する。
- d) 時間 1時間を目安とし、試料や実験サイズに応じて調整する。
- e) 流速 実験サイズ及び換気回数に応じて決定する。
- f) 換気回数 評価目的に応じて決定する。
- g) キャリヤガス種 4.3による。
- h) ローティングファクター 評価目的に応じて決定する。

5.2 材料履歴

試験に供する材料の履歴は以下の項目を記録する。

- a) 製造年月日
- b) 保管状態 (温度・湿度・時間・表面状態など) なお、シール材や接着剤など、容器に抽出する必要がある材料については抽出後の保管状態を、また複合材料については成型後の保管状態を記録する。

5.3 供試験体の選択

評価に供する材料は、部材の種類や適用対象毎に履歴を統一し、試料の履歴の差が評価結果に影響しないよう配慮する。

6. 実験手順

6.1 試験体の設置

- a) 試験体の設置は、試験チャンバーの大きさ及びローディングファクターを考慮して調整する。また、評価目的に応じて切断面や裏面などが問題となる材料については適切な処理を施す。
- b) 試験体チャンバー設置後はキャリアガスで置換されるまで常温で十分な時間放置する。
- c) 試験体チャンバーに設置された試料を予め評価温度に加熱された加熱部に導入するか、または、常温から評価温度まで段階的に昇温することにより加熱する。

6.2 溶液吸収法

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。

6.2.1 吸収瓶の準備

- a) 吸収瓶は対象ガスの測定に影響を与えない程度まで十分に洗浄し、純水あるいは希硝酸溶液中に保管する。
- b) 吸収液は4.7.1 b)に従う。液量は捕集時間、分析感度に応じて決定する。

6.2.2 吸収瓶の取り付け

- a) 所定の本数の吸収瓶を用意し、採取管に取り付ける。
- b) 吸収瓶の下流には必要に応じて吸引ポンプ、流量計を取り付ける。
- c) 必要に応じてポンプを保護するためにバッファまたは乾燥管を取り付ける。

6.2.3 発生ガスの捕集

- a) 吸収瓶の試料ガスを加圧または吸引により通気させる。キャリアガスの流速及び捕集成分量は分析感度、分析時間に応じて決定する。
- b) 通気停止後、吸収瓶の給排気口を密栓する。

6.3 固体吸着法

評価対象が有機物質の場合、本方法を用いる。

6.3.1 捕集管の準備

- a) 捕集管は対象測定成分に適した吸着剤を充填する。充填量は分析感度、捕集時間、破過量などを考慮して決定する。
- b) 吸着剤を充填した捕集管は、必要に応じて洗浄を行い、吸着材の使用温度を超えない温度でエージングを行う。
- c) エージングを行った捕集管は、栓・容器などで密栓する。

6.3.2 捕集管の取り付け

- a) 捕集管を採取管に接続する。取り付ける際は汚染しないように速やかに取り付ける。
- b) 捕集管の下流側には必要に応じて吸引ポンプ、流量計などを接続する。

6.3.3 発生ガスの捕集

- a) 捕集管に試料ガスを加圧または吸引により通気させる。試料ガスの流速及び捕集ガス量は、分析感度、破過容量に応じて決定する。
- b) 試料ガスの通気終了後、捕集管は栓・容器などで速やかに密栓する。

6.4 バックグラウンドの測定

試験チャンバーに試験体を入れない状態でバックグラウンドを測定しておく必要がある。測定手順は、6.2、6.3に準じる。

6.5 回収率の測定

試験チャンバーや配管内壁に対する測定成分の吸着の有無を確認するため、回収率の測定を行う必要がある。測定は、以下の手順による。

- a) 測定成分の純物質を容器に規定量滴加させる。容器は汚染物質の発生がないものを選択し、あらかじめ超純水や溶剤による超音波洗浄やUV/O₃洗浄などを行ったものを用いる。
- b) 純物質を滴加した容器は試験チャンバー内に設置し測定を行う。測定手順は6.2、6.3に準じる。

7. 分析方法

捕集成分の分析は、評価対象に応じてイオンクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法、誘導結合プラズマ質量分析法、炭化水素自動計測法にて行う。

7.1 イオンクロマトグラフ法

酸性物質、塩基性物質の分析に用いる。分析は、附属書6に従う。

7.2 ガスクロマトグラフ法

有機物質の分析に用いる。検出器は目的に応じて、水素炎イオン化検出器や質量分析器を用いる。分析法は附属書7に従う。

7.3 高速液体クロマトグラフ法

アンモニア、アミンの分析に用いる。分析は附属書8に従う。

7.4 誘導結合プラズマ質量分析法

ドーパントの分析に用いる。分析法は附属書9に従う。

7.5 炭化水素自動計測法

低沸点有機物質の分析に用いる。分析法は附属書10に従う。

8. データの解析

8.1 周辺環境のデータ

5.1に示した実験パラメーターについてそれぞれ記録する。

8.2 測定データ

測定データはバックグラウンドで得られたデータ値から判断される定量下限界をもとに評価する。

8.3 発生ガス速度の算出

発生ガスを測定したデータを用い(1)により発生速度を算出する。なお、試験結果にはその実験に関わるトラベルブランクや空試験値などの値を併記して示す。

$$R=C/At \dots\dots\dots (1)式$$

R : 発生ガス速度 [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$] または [$\mu\text{g}/\text{kg}\text{h}$]

C : 発生ガス量 [μg]

A : 試料表面積 [m^2] または 試料重量 [kg]

t : 時間 [h]

附属書3 ダイナミックヘッドスペースーエンジニアリングテスト法

1. 適用範囲

この附属書はクリーンルーム構成材料等から発生するガスの測定を行なう上で、クリーンルーム環境を考慮し、一定温湿度条件の下で発生ガスを評価する方法について規定する。

2. 引用規格

JIS K 0050 化学分析方法通則

JIS K 0095 排ガス試料採取法

JIS K 0557 化学分析用の水

3. 用語の定義

この附属書で用いる主な用語の意味は、JIS K 0211～K 0215 (分析化学用語)、JIS Z 8122 (コンタミネーションコントロール用語) によるほか、次による。

4. 評価用設備・装置

4.1 装置の基本構成

4.1.1 オンライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→試験チャンバー→分析計

注 部はなくても可。

4.1.2 オフライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→捕集部→試験チャンバー→捕集部

注 部はなくても可。

4.2 装置の材質

配管、試験チャンバー及びそれら接続部分の材質は、発生ガスの組成などを考慮して化学反応、吸着作用などにより発生ガスの分析結果に影響を与えないものを選択する。ステンレスまたはガラス製が望ましい。

4.3 キャリヤガス

キャリアガスには窒素などの不活性ガスのほか、乾燥空気、ガス除去フィルタなどで処理した清浄空気を用いる。ガス除去フィルタには測定対象ガス成分に応じて適当なフィルタを選択する。

4.4 流量調整部

附属書2の4.4に同じ。

4.5 不純物除去部

附属書2の4.5に同じ。

4.6 温湿度調整部

附属書2の4.6に同じ。

4.7 捕集部

化学分析に用いる捕集部は採取管、捕集容器、吸引ポンプ、流量計などからなる。附属書1の4.5に同じ

4.7.1 溶液吸収

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。附属書1の4.5.1に同じ。

4.7.2 固体吸着

評価対象が有機物質の場合、本方法を用いる。附属書1の4.5.2に同じ。

4.8 試験チャンバー

試験チャンバーは評価の目的に応じて、マイクロチャンバー、スモールチャンバー、ラージチャンバーを用いる。それぞれのチャンバーの定義は本指針3.2に、性能については附属書1の4.3に従う。

4.9 試験体加温部

場合によっては試験体を加熱できるような装置を設置する。

5. 実験計画

5.1 実験パラメーター

材料から発生するガス量に影響を与える因子として温

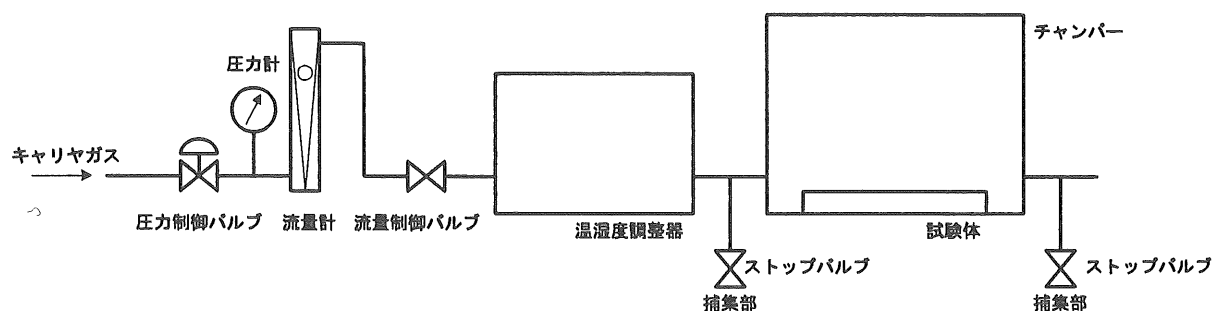


図1 ダイナミックヘッドスペースーエンジニアリングテストのシステム構成例

度、湿度、気流速度、換気回数、ローディングファクターなどがある。実験の際には評価目的に応じて適当な値を採用すること。それぞれの数値は以下に定める。

- a) 試料サイズ 試料サイズはローディングファクターを考慮し適当な大きさにする。
- b) 温度 20℃～25℃の範囲。実験中の変動幅は±1℃とする。
- c) 湿度 加湿の有無については特に規定しない。ただし調湿する場合は35%～60%RHの範囲とし、実験中の変動幅は±5%程度とする。
- d) 時間 対象物質の破過時間及び分析感度に応じて決定する。
- e) 流速 評価目的に応じて決定する。
- f) 換気回数 評価目的に応じて決定する。
- g) ローディングファクター 評価目的に応じて決定する。

5.2 材料履歴

試験に供する材料の履歴は以下の項目について記録する。

- a) 製造年月日
- b) 保管状態（温度・湿度・時間・表面の状態）なおシール材や接着剤など、容器に抽出する必要がある材料については抽出後の保管状態を、また複合材料については成型後の保管状態を記録する。

5.3 供試験体の選択

同一箇所に適用する材料の比較検討を行う場合、供試験体の材料履歴は同一にする必要がある。

6. 実験手順

6.1 試験体の設置

- a) 試験体は試験チャンバーの大きさ及びローディングファクターを考慮して調整する。また評価目的に応じて、切断面や裏面などが問題となる材料については適切な処理を施す。
- b) 試験チャンバー設置後はキャリヤガスが置換されるまで十分な時間放置する。

6.2 溶液吸収法

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。方法は附属書1の6.3に従う。

6.3 固体吸着法

評価対象が有機物質の場合、本方法を用いる。方法は附属書1の6.2に従う。

6.4 バックブランドの測定

試験チャンバに試験体を入れない状態でバックブランドを測定しておく必要がある。測定手順は6.2、6.3に準

じる。

6.5 回収率の測定

試験チャンバーや配管内壁に対する測定成分の吸着の有無を確認するため、回収率の測定を行う必要がある。測定は以下の手順による。

- a) 測定成分の純物質を、容器に規定量滴下させる。容器は汚染物質の発生がないものを選択し、あらかじめ超純水による超音波洗浄やUV/O₃洗浄などを行ったものを用いる。
- b) 純物質を滴下した容器は試験チャンバ内に設置し測定を行う。測定手順は6.2、6.3に準じる。

7. 分析方法

捕集成分の分析は、評価対象に応じてイオンクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法、誘導結合プラズマ質量分析法、炭化水素自動計測法にて行う。

7.1 イオンクロマトグラフ法

酸性物質、塩基性物質の分析に用いる。分析は附属書6に従う。

7.2 ガスクロマトグラフ質量分析法

有機物質の分析に用いる。検出器は目的に応じて、水素炎イオン化検出器や質量分析器を用いる。分析法は附属書7に従う。

7.3 高速液体クロマトグラフ法

アンモニア、アミンの分析に用いる。分析法は附属書8に従う。

7.4 誘導結合プラズマ質量分析法

ドーパントの分析に用いる。分析法は附属書9に従う。

7.5 炭化水素自動計測法

低沸点有機物質の分析に用いる。分析法は附属書10に従う。

8. データ解析

8.1 周囲環境のデータ

5.1に示した実験パラメーターについてそれぞれ記録する。

8.2 測定データ

測定データはバックブランドで得られたデータ値を差し引いた値を用いる。

8.3 発生ガス量の評価

試験体から発生するガスの評価は、検出量、単位面積（または単位体積）あたりの発生量、発生ガス速度（単位面積、単位時間の発生量）を用いる。附属書2の8.3に同じ。

附属書 4 基板表面吸着－加熱脱着法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム構成材料等から発生する分子状汚染物質をシリコンウェーハあるいはガラスなどの基板に吸着させた後、加熱脱着－ガスクロマトグラフ (TD-GC) による分析方法について規定する。

測定対象成分は分子状汚染物質である凝縮性有機物質、ドーパント (リン系有機物質) を対象とする。

2. 引用規格

ASTMで審議中の New Standard (Ref. Z6834Z) Standard Test Method for Analyzing Organic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces by Thermal Desorption Gas Chromatography

3. 用語の定義

この附属書で用いる主な用語の意味は JIS K 0211～K 0215 (分析化学用語)、JIS Z 8122 (コンタミネーションコントロール用語)、JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)、JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則) によるほか、次による。

3.1 TD-GC (加熱脱着－ガスクロマトグラフ)

捕集剤に捕集した分子状汚染物質を熱により脱着させガスクロマトグラフに導入する分析方法。

3.2 AED

原子発光検出器

3.3 NPD

窒素リン検出器

4. 評価用設備・装置

4.1 分子状汚染物質の基板への転写

4.1.1 試験チャンバー

試験体から発生するガスを基板に吸着させるために使われる密閉容器で、容器からの分子状汚染物質が発生しないものとし、金属製、ガラス製、石英製などの容器 (マイグロチャンバーもしくはスモールチャンバー) が望ましい。

4.2 基板に吸着した分子状汚染物質の加熱脱着および捕集剤への捕集

4.2.1 石英チャンバーユニット

基板表面から分子状汚染物質を加熱脱着し、捕集管へと導入するユニット。このユニットは基板を設置するための石英製のチャンバー、チャンバーを加熱するための加熱炉、不活性処理され、かつ高温で保温されたチャンバーと捕集管を接続するトランスファーラインから構成される。

4.2.2 捕集管

目的とする分子状汚染物質を捕集するための捕集剤が充填されたガラスチューブ。

4.2.3 捕集剤

目的とする分子状汚染物質の捕集に合わせてポーラスポリマービーズ、グラファイトカーボン、活性炭もしくはそれらの組合せたものを用いる。

4.2.4 流調ユニット

石英チャンバーへのパージガスの供給、捕集管への捕集流量の調整等を行うユニットで調圧器、マスフローコントローラー、吸引ポンプなどから構成される。

4.2.5 基板パージガス

パージガスにはヘリウム、窒素などの不活性ガスのほか、清浄空気を用いる。

4.3 捕集剤に捕集した分子状汚染物質の加熱脱着とガスクロマトグラフへの導入

4.3.1 広範囲の有機化合物を分離するためのキャピラリーカラムを装備し、かつ目的に応じた検出器 (質量分析計、FID 等) を有しているガスクロマトグラフ

4.3.2 捕集管加熱器 捕集管に捕集した分子状汚染物質を加熱脱着し、クライオフォーカスユニットへ導入するために使用される。

4.3.3 クライオフォーカスユニット

捕集管から脱着した分子状汚染物質を冷却濃縮し、その後急速加熱によりガスクロマトグラフへ注入するために使われる。

5. 実験計画

5.1 実験パラメーター

材料から発生するガス量に影響を与える因子として温度、湿度などがある。実験の際には評価目的に応じて適当な値を採用すること。それぞれの数値は以下に定める。

- a) 温度 20℃～26℃の範囲。実験中の変動幅は±1℃とする。
- b) 湿度 35%～45%の範囲。実験中の変動幅は±5%とする。

5.2 材料履歴

試験に供する材料の履歴は以下の項目について記録する。

- a) 製造年月日
- b) 保管状態（温度・湿度・時間・表面の状態）
 なお、シール材や接着剤など、容器に抽出する必要のある材料については抽出後の保管状態を、また複合材料については成型後の保管状態を記録する。

5.3 供試験体の選択

同一箇所に適用する材料の比較検討を行う場合、供試験体の材料履歴は同一にする必要がある。

6. 実験手順

6.1 各種形状の評価材料から発生する分子状汚染の基板への転写方法

6.1.1 平面形状

評価材料から切断した一定面積（例えば100×100mm）の試験体と基板とを試験チャンバー内に、一定温度（例えば23℃程度）で、一定時間（例えば24時間程度）放置し、材料から発生する分子状汚染物質を基板に転写させる（図1）。基板のサイズに関しては試験チャンバー内に収まるものであれば特に指定はしない（例えば直径150mmウェーハ、200mmウェーハ等）。

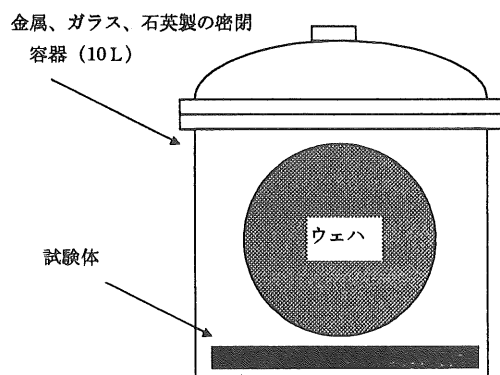


図1 基板材料への材料から発生する分子状汚染物質の転写例

6.1.2 立体形状（大）

空調機器・製造装置等の大型の立体形状を有するものに関しては、実稼働条件（温度、風量）に近い状態を模擬し、基板材料を当該部位に放置して分子状汚染物質の転写を行なう。

基板のサイズに関しては特に指定はしない（例えば直径150mmウェーハ、200mmウェーハ等）。

6.1.3 立体形状（小）

パッキン、電線被覆等の小型の立体形状を有する材料に関しては、6.1.1平面形状部材の転写方法に準ずるものとする。なお、密閉容器内にその形状のままでは入らないものは適宜切断して試験体とする。

6.1.4 充填材

シール材などの充填材は、一定条件（23℃、40%、7日間）で平面形状に硬化させたものを試験体とし、転写方法は6.1.1平面形状部材の転写方法に準ずるものとする。

6.1.5 塗布材

塗料、接着材等の塗布材料については、分子状汚染物質の発生しない金属製、ガラス製等の平板に当該材料を塗布し、一定条件（25℃、40%、7日間）で硬化させたものを試験体とし、転写方法は6.1.1平面形状部材の転写方法に準ずるものとする。

6.1.6 複合部材

数種類の材料で構成される複合部材に関しては、マイクロチャンバーもしくはスモールチャンバーに入れられる小型の部材の場合、部材1個と基板とを同チャンバーに入れ転写を行なう。転写条件については6.1.1平面形状部材の転写方法に準ずる。フィルタ等の大型の複合部材は、6.1.2立体形状（大）に準ずる。

6.2 基板に吸着した分子状汚染物質測定

基板を加熱し分子状汚染物質を脱着させ捕集管に導入する。その後、加熱脱離ーガスクロマトグラフ（TD-GC）により分析を行う。

6.2.1 ブランク測定

ブランク基板もしくは装置ブランクの測定を少なくとも一日に1回は行う。また、サンプルデータにブランクデータを添付して報告すること。

注 (1) ブランク基板の加熱条件として石英チャンバーユニット内でサンプル基板加熱温度以上で30分間保持することを推奨する。通常はヘリウムがパージガスとして使用される。

6.2.2 基板からの有機物の脱着

基板を石英チャンバーユニット内の石英チャンバーに（図2）入れて加熱炉の加熱を開始する。石英チャンバーにヘリウムガス等の不活性ガスを供給しながらチャンバーを初期温度（40℃もしくはそれ以下）から設定加熱温度（例えば400℃）まで毎分10℃から30℃の昇温速度で加熱し、設定加熱温度（例えば400℃）にて15分間保持する。基板吸着した分子状汚染物質は基板表面から加熱脱着されて捕集管へ送り込まれて吸着される。

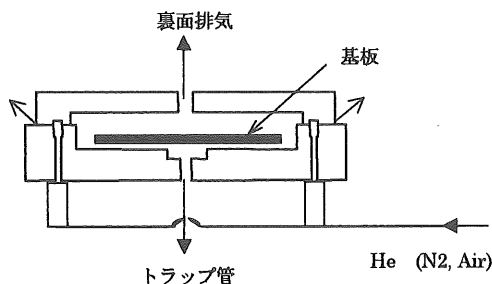


図2 基板からの分子状汚染物質脱着用石英チャンパー例

6.2.3 捕集管の加熱とガスクロマトグラフへの導入

捕集管を加熱し、吸着された分子状汚染物質をクライオフォーカスユニットのコールドトラップへ送り込み濃縮を行う。その後、コールドトラップを250～300℃まで急速加熱し、分子状汚染物質をキャピラリーカラムへと注入する。

注⁽²⁾ 捕集管を加熱する条件として次の2つのどちらかを推奨する。

- 捕集剤としてグラファイトカーボンを使用する時は400℃まで加熱して400℃にて15分間保持する。
- 捕集剤として2,6ジフェニル-p-フェニレンオキシドを使用する時は270℃まで加熱して270℃にて15分間保持する。コールドトラップの温度は-130℃に保持する。

6.2.4 ガスクロマトグラフ分析

検出器は目的に応じて質量分析計 (MS)、水素炎イオン化検出器 (FID)、炎光光度検出器 (FPD)、窒素リン検出器 (NPD)、原子発光検出器 (AED) 等を用いる。分析法は附属書7に従う。

6.2.5 検量線の作成

トータル凝縮性有機物質分析の標準物質としてn-ヘキサデカン $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 、トータルリン系有機物質分析の標準物質としてトリス (2-クロロエチル) ホスフェート (TCEP) もしくはトリブチルホスフェート (TBP) を用いて検量線の作成を行い、相対的に定量を行うことができる。これらの標準物質はあらかじめ清浄化された基板に添加して測定を行う。

注⁽³⁾ 装置の性能を確認する方法として2点検量線法を用いることを推奨する。推奨する標準試料はa) トータル凝縮性有機物質分析の場合、2種類の濃度の $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}(\text{C}_{16})$ そして、b) トータルリン系有機物質分析の場合、2種類の濃度のトリス (2-クロロエチル) ホスフェート (TCEP) である。これらの測定頻度は少なくとも1週間に1回を推奨する。

注⁽⁴⁾ 上記標準物質の検量線を用いて単一物質ごと

の定量を行うこともできる。

注⁽⁵⁾ 基板に吸着している分子状汚染物質の中で目的とする物質の標準物質 (例えばジ (2エチルヘキシル) フタレート DOP) を基板に添加して測定を行い検量線を作成することは目的物質の定量精度を向上させることにつながる。

7. データ解析

7.1 トータル凝縮性有機物質の計算

7.1.1 AED もしくは FID を使用した場合

$TC (\text{Catoms}/\text{cm}^2) =$

$$\frac{A_s - A_b}{A_c} \times \frac{W_c \times 10^{-9}}{MW_c} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w} \times 16$$

$TC =$ トータル有機炭素, $\text{Catoms}/\text{cm}^2$

$A_s = GC - AED$ もしくは FID によるサンプル基板の炭素化合物に対するクロマトグラムのトータル面積値

$A_b = GC - AED$ もしくは FID によるブランク基板もしくは装置ブランクのクロマトグラムのトータル面積値

$A_c = GC - AED$ もしくは FID による標準試料のクロマトグラム面積値

$W_c =$ 基板に添加する標準物質 C_{16} の重量 (ng)

$MW_c = n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ の分子量 = 226.45

$S_w =$ サンプル基板の面積 (cm^2)

注⁽⁶⁾ 基板がシリコンウェーハの場合 S_w は片側の面積とする。

7.1.2 MS を使用した場合

$$TO (\text{ngC}_{16}\text{eq.}/\text{cm}^2) = \frac{A_s - A_b}{A_c} \times W_c \times \frac{1}{S_w}$$

$TO =$ トータル凝縮性有機物質, ngC_{16} ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) 相当値/ cm^2

$A_s = GC - MS$ によるサンプル基板のクロマトグラムのトータル面積値

$A_b = GC - MS$ によるブランク基板もしくは装置ブランクのクロマトグラムのトータル面積値

$A_c = GC - MS$ による標準物質のクロマトグラム面積値

$W_c =$ 基板に添加する標準物質 C_{16} の重量 (ng)

$S_w =$ サンプル基板の面積 (cm^2)

注⁽⁶⁾ を参照。

注⁽⁷⁾ 質量分析計での測定質量範囲としては33から700 amu を推奨する。

7.2 トータルリン系有機物質 (TP) の計算

7.2.1 FPD、NPD、AED を使用した場合

$$TP(Patoms/cm^2) =$$

$$\frac{A_s - A_b}{A_p} \times \frac{W_p \times 10^{-9}}{MW_p} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{S_w}$$

TP=トータル有機燐、P atoms/cm²

A_s=GC-燐検出器によるサンプル基板のリン系有機物質のみに対するクロマトグラムのトータル面積値

A_b=GC-燐検出器による基板ウェーハもしくは装置ブランクのクロマトグラムのトータル面積値

A_p=GC-燐検出器による標準物質のクロマトグラム面積値

W_p=基板に添加する標準物質 (TCEPもしくはTBP) の重量 (ng)

MW_c=燐標準物質の分子量 (TCEP=285.49、もしくはTBP=266.3)

S_w=サンプル基板の面積 (cm²)

注⁽⁶⁾を参照。

8. 試験結果の報告

8.1 評価材料からの基板への転写

8.1.1 平面形状

転写条件 (①試料面積 (または重量)、②放置温度、③放置時間、および④密閉容器容積) を明記する。

8.1.2 立体形状 (大)

試験体の稼働条件 (温度、風量) および転写条件を明記する。

8.1.3 立体形状 (小)

転写条件 (①試料面積 (または重量)、②放置温度、③放置時間、および④密閉容器容積) を明記する。

8.1.4 充填材

硬化条件 (①温度、②相対湿度、③硬化時間) と転写条件とを明記する。

8.1.5 塗布材

転写条件 (①試料面積 (または重量)、②放置温度、③放置時間、および④密閉容器容積) を明記する。

8.1.6 複合部材

転写条件 (①試料面積 (または重量)、②放置温度、③放置時間、および④密閉容器容積) を明記する。

8.2 基板の測定

8.2.1 基板の確認、基板の大きさ、基板が送られて来た場合、受け取り時の状況、梱包状態など基板の履歴、加熱した基板面 (前面、背面もしくは両面)。(基板の輸送はしばしば有機物の付着や除去を招く)。

8.2.2 分析を行った日、分析方法、基板加熱脱着時間と温度そして使用したパージガスの種類。

8.2.3 装置の製造業者、型そして様式

8.2.4 測定者の証明

8.2.5 分析を行った研究機関

8.2.6 装置のソフトウェアバージョン

8.2.7 分析結果

トータル凝縮性有機物質

atoms/cm² (AEDもしくはFIDを使用した場合) もしくは ng C₁₆ (n-C₁₆H₃₄) 相当値/cm² (MSを使用した場合)

トータルリン系有機物質

P atoms/cm²

8.2.8 ブランク基板データ。ブランク基板は転写基板と同じ脱着方法により取り扱われなければならない。

8.2.9 検量線データ

附属書 5 現場測定法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム施工後においてクリーンルーム構成材料等から発生するガスの測定および評価を行う現場測定法について規定する。

2. 引用規格

JIS K 0050 化学分析方法通則

JIS K 0095 排ガス試料採取法

JIS K 0557 化学分析用の水

3. 用語の定義

この附属書で用いる主な用語の意味は、JIS K 0211～K 0215 (分析化学用語)、JIS Z 8122 (コンタミネーションコントロール用語) による。

4. 評価用設備・装置

4.1 装置の基本構成

4.1.1 オンライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→試験チャンバー→分析計

注 部はなくても可。

4.1.2 オフライン分析による場合

キャリアガス→流量調整部→不純物除去部→
温湿度調整部→捕集部→試験チャンバー→捕集部

注 部はなくても可。

4.2 装置の材質

配管、チャンバー及びそれら接続部分の材質は、発生ガスの組成などを考慮して化学反応、吸着作用などに

り発生ガスの分析結果に影響を与えないものを選択する。ステンレスまたはガラス製が望ましい。

4.3 キャリヤガス

キャリヤガスには窒素などの不活性ガスのほか、乾燥空気、ガス除去フィルタなどで処理した清浄空気を用いる。ガス除去フィルタには測定対象ガス成分に応じて適当なフィルタを選択する。

4.4 流量調整部

附属書 2 の 4.4 に同じ。

4.5 不純物除去部

附属書 2 の 4.5 に同じ。

4.6 温湿度調整部

附属書 2 の 4.6 に同じ。

4.7 捕集部

化学分析に用いる捕集部は採取管、捕集容器、吸引ポンプ、流量計などからなる。附属書 1 の 4.5 に同じ

4.7.1 溶液吸収

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。附属書 1 の 4.5.1 に同じ。

4.7.2 固体吸着

評価対象が有機物質の場合、本方法を用いる。附属書 1 の 4.5.2 に同じ。

4.8 チャンバー

チャンバーは図 2 に示すようにスモールチャンバーを用いる。チャンバーの定義は本指針 5.2 による。チャンバーの基本的性能は附属書 1 の 4.3 に従うが、さらに以下の性能を有するものを選択する。

a) 評価対象物を切断・加工することなく、施工済みの部材から発生するガスを捕集できる機構になっている

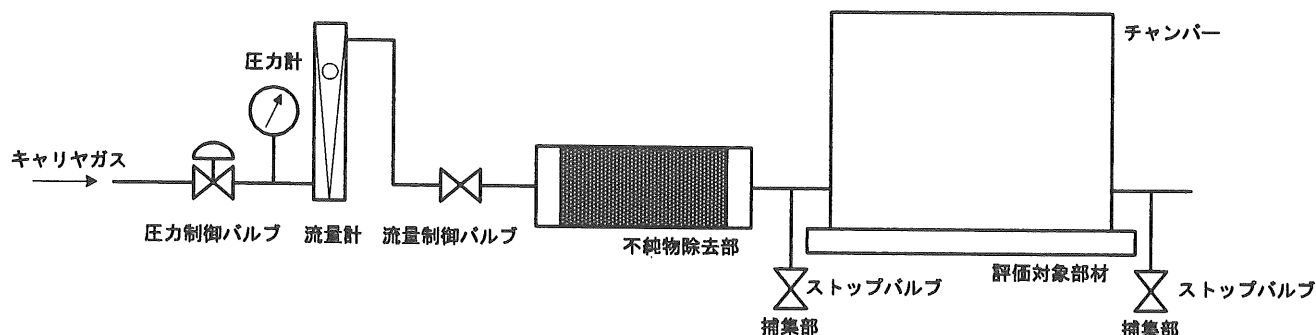


図1 現場測定システムの構成例

ること。

- b) 施工済み部材の基本性能に影響を与えない材質・構造であること。

4.9 試験体加温部

場合によっては評価部材を加熱できるような装置を設置する。

5. 測定計画

5.1 測定パラメーター

材料から発生するガス量に影響を与える因子として温度、湿度、気流速度、換気回数、ローディングファクターなどがある。測定の際には評価目的に応じて適当な値を採用すること。それぞれの数値は以下に定める。

- a) 温度 20℃～25℃の範囲。測定中の変動幅は±1℃とする。
- b) 湿度 評価目的に応じて決定する。調湿する場合は測定中の変動幅が±5%とする。
- c) 流速 評価目的に応じて決定する。
- d) 換気回数 評価目的に応じて決定する。
- e) ローディングファクター 評価目的に応じて決定する。

5.2 材料履歴

測定対象とする材料の履歴は以下の項目について記録する。

- a) 製造年月日、施工日。
- b) 設置状態（雰囲気温湿度・表面の状態）。
- c) その他必要と認められる事項。

6. 測定手順

6.1 捕集装置の設置

- a) 評価対象とする部材の上にチャンバーを設置する。
この時必要に応じて部材の洗浄等を行う。
- b) チャンバー設置後はキャリヤガスが置換されるまで十分な時間放置する。

6.2 液体吸収法

評価対象が酸性物質、塩基性物質、ドーパントの場合、本方法を用いる。方法は附属書1の6.3に従う。

6.3 固体吸着法

評価対象が有機物質の場合、本方法を用いる。方法は附属書1の6.2に従う。

7. 分析方法

捕集成分の分析は、評価対象に応じてイオンクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法、誘導結合プラズマ質量分析法、炭化水素自動計測法にて行う。

7.1 イオンクロマトグラフ法

酸性物質、塩基性物質の分析に用いる。分析法は附属書6に従う。

7.2 ガスクロマトグラフ質量分析法

有機物質の分析に用いる。検出器は目的に応じて、水素炎イオン化検出器や質量分析器を用いる。分析法は附属書7に従う。

7.3 高速液体クロマトグラフ法

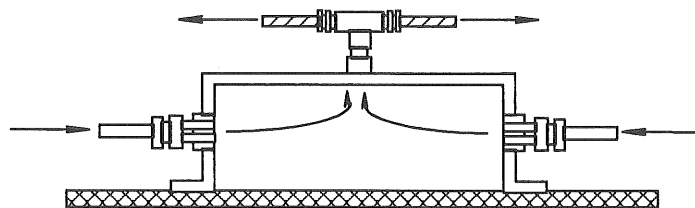
アンモニア、アミンの分析に用いる。分析法は附属書8に従う。

7.4 誘導結合プラズマ質量分析法

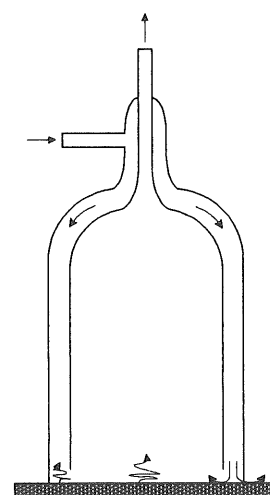
ドーパントの分析に用いる。分析法は附属書9に従う。

7.5 炭化水素自動計測法

低沸点有機物質の分析に用いる。分析法は附属書10に従う。



(1) '98 JACA (A-18)



(2) '98 JACA (A-19, 20)

図2 現場測定用チャンバーの例

従う。

8. データ解析

8.1 周囲環境のデータ

5.1に示した実験パラメーターについてそれぞれ記録する。

8.2 測定データ

測定データはバックグラウンドで得られたデータ値を差し引いた値を用いる。

8.3 発生ガス速度の算出

試験体から発生するガスの評価は、検出量、単位面積（または単位体積）あたりの発生量、発生ガス速度（単位面積、単位時間の発生量）を用いる。附属書1の8.3又は附属書2の8.3に同じ。

附属書6 イオンクロマトグラフ法

1. 適用範囲

この附属書は、イオンクロマトグラフ法を用いて、クリーンルーム中及びクリーンルーム構成材料等から発生する不純物⁽¹⁾の定性及び定量分析を行う方法について規定する。

注⁽¹⁾ 空气中に浮遊する主として無機系不純物の測定を行う。有機系不純物についても下記 c)、d) に示すものの検出が可能である。

- a) 無機陰イオン フッ化物、塩化物、亜硝酸、硝酸、リン酸、硫酸、臭化物、ヨウ化物、シアン化物、臭素酸、ヨウ素酸等。
- b) 無機陽イオン、金属類 リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニア、マグネシウム、カルシウム、鉄、鉛、銅、亜鉛、アルミニウム等。
- c) 有機イオン類 ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、マレイン酸、酪酸、安息香酸、リンゴ酸、メチルアミン、ジメチルアミン等。
- d) 生体関連成分 糖類、アルコール類、アミノ酸系等。

2. 引用規格

次に掲げる規格は、この附属書に引用されることによって、この附属書の規定の一部を構成する。これらの規格は、その最新版を適用する。

JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則

3. 用語の定義

この附属書に用いる用語の定義は、JIS K 0127によるほか、次による。

- a) 除去液 イオンクロマトグラフで使用する溶離液は、約1000 μ S/cmと高い伝導度を持つため、強電解質イオンを除去して約15 μ S/cmの伝導度とした溶液。
- b) 吸収液 測定対象とする成分を捕集するための溶液。

4. 試料ガス捕集方法

溶液吸収法によって試料ガスの捕集を行い、捕集試料を作成する。この捕集方法の装置の構成及び捕集手順は、

附属書1の4.5.1及び6.3を参照のこと。

5. 分析装置

5.1 原理

イオンクロマトグラフ法は、溶液中のイオン成分を測定する方法である。クリーンルーム中の不純物分析に適用する場合、空气中の対象不純物を吸収液に吸収させ、その濃度から空气中濃度に換算して不純物濃度を求める。分析対象物質はイオン交換樹脂の詰まった分離カラムの保持時間の差により分離し、電気伝導度検出器で各成分の導伝率を検出する。定量は、濃度既知の標準溶液から検量線を作成して行う。

5.2 分析装置の構成

イオンクロマトグラフの装置構成は、図1に示すように、分離カラム、伝導度検出器、定流量送液ポンプ、溶離液用貯留槽、除去カラム、除去液用貯留槽、ループインジェクション式試料注入装置、濃縮法時に使用する濃縮カラム、データ処理装置からなる。伝導度検出器は温度依存性（約2%/°C）があるので、温度変化の少ない場所での使用あるいは装置を恒温に保つ必要がある。ここに示す分析装置及び操作法、定性・定量方法はJIS K 0127によるほか、次の通りとする。

- a) 試料導入 シリンジを使用して試料注入用バルブより10 μ l～100 μ l導入する方法と、濃縮機能を持ち試料注入量を増やすことにより感度を上げる方法がある。
- b) 溶離液 溶離液には陰イオンクロマトグラフでは低濃度のアルカリ性溶液が、陽イオンクロマトグラフでは低濃度の酸性溶液が使用される。分離カラムには低いイオン交換容量の樹脂を使用するため溶離液組成の濃度もmM/l(数百wt・ppm)程度と低くする。pH、濃度に依存して溶出イオンの保持時間が変化する。
- c) 除去液 溶離液の伝導度は約1000 μ S/cmあり、そのままでは対象イオンが検出され難いので、伝導度を20 μ S/cm以下まで下げることを目的として除去液を使用する。イオンクロマトによっては除去液を使用しないものもある。

5.3 器具管理

使用器具からの汚染が存在すると検出下限を上げてしまうので、器具類の洗浄に心掛けなければならない。イオンクロマトグラフでは微量の酸アルカリを始めとする溶液中の微量イオン成分を測定するので最終洗浄には脱イオン化水を使用する必要がある。また、ナトリウムを測定対象とする時のソーダガラス製器具、フッ素を測定対象とする時のテフロン製器具の使用には注意を要する。

6. 測定手順

6.1 標準溶液の調製

標準溶液調製用の試薬には高純度なものをを用いる。目的により高速液体クロマトグラフ用試薬や蛍光分析用試薬を用いることもある。標準溶液の原液濃度は1000wt・ppmに調製する。一般には目的のイオン種の塩化物を脱イオン化水で溶解しながら調製する。検量線作成に必要な対象濃度の溶液または混合溶液は、使用の都度この標準溶液の原液から調製する。

6.2 測定対象の確認

各元素により吸収率が異なる。また、空気中に含まれる量により吸引時間、吸収液量、吸引量、吸収液が異なる。

例 アンモニアが対象であれば脱イオン化水20mlのインピンジャーで10分ほどの吸引で充分である。

6.3 イオンクロマト装置への試料導入

固形異物、気泡等が目視されなければ、吸収液をそのまま装置に導入して良い。導入方法には、シリンジを使うマニュアル導入と、サンプルチューブを使用する自動導入がある。なお、固形異物が含まれる場合はフィルターで除去するが、対象成分がフィルターにトラップしないように注意すること。また、気泡がある場合は、脱気してから測定すること。

6.4 測定

捕集したサンプル濃度は未知であるので、まずループインジェクション式で試料を注入して測定を行う。この場合の検出下限は、数wt・ppb～数十wt・ppbであるため、それ以下の濃度の測定を行う場合は、濃縮カラムを用いる。この時の検出下限は、ループインジェクション式より1桁～2桁低くなる。

6.5 定量分析

イオンクロマトグラフで得られるピークは対称性が良く濃度によるピーク形状に変化が少ないので、ピーク高さで定量してもよい。ピーク面積での定量も可能である。

既知濃度の標準試料を使い、横軸を濃度、縦軸を伝導度とする検量線を作成し、この検量線と測定対象のイオン強度から定量する。

7. 結果の表示

7.1 分析条件

下記を記述する。

- 試料名
- 分析日時
- 試料量
- 希釈率
- カラムの種類
- 溶離液の種類と濃度
- 除去液の種類と濃度
- 検出限界値
- ブランクデーター吸収液に起因する測定対象成分が検出下限以下であるように注意する。ただしアンモニアや亜硝酸のように水に溶解し易く、一般的に吸収液のブランクからも検出される成分も存在する。このような成分はブランクで検出された値をサンプルの測定値から減算する。

7.2 データの報告

下記を記述する。

- 試料名
- 捕集日時
- 分析日時
- 大気中濃度 (ng/m³、または、mol・ppb)、又は溶液濃度 (wt・ppb)

イオンクロマトグラフで測定した結果は吸収液中に含まれるイオン濃度なので、空気中のイオン濃度に換算する方が望ましい。換算方法を下記に示す。

8. 検出限界

a) 下限

検出下限はベースラインの安定性に依存する。例えばベースラインのS/N比の2倍又は3倍、若しくは3σの伝導度をチャートより求め、その値を検出下限とする。溶液濃度で1～0.1wt・ppb程度の値となることが多い。

b) 上限

イオン種総量0.1wt・%以下。この値を越える場合は希釈して測定する。

附属書7 ガスクロマトグラフ質量分析法

1. 適用範囲

この附属書は、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて試験体から発生する分子状汚染物質、主としてアミン、凝縮性有機物質、有機りん化合物、低沸点有機物質の定性及び定量分析を行う方法について規定する。ただし、測定の対象とする物質によっては、質量分析計以外の検出器を用いてもよい。

2. 引用規格

次に掲げる規格は、この附属書に引用されることによって、この附属書の規定の一部を構成する。これらの規格は、その最新版を適用する。

JIS K 0114 ガスクロマトグラフ分析通則

JIS K 0123 ガスクロマトグラフ質量分析通則

3. 用語の定義

この附属書に用いる用語の定義は、JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)、JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則) による。

4. 試料ガス捕集方法及び導入前処理方法

4.1 試料ガス捕集方法

この分析方法に適用する発生ガスの捕集方法は、固体吸着法、直接捕集法などによる。各捕集方法の装置の構成及び捕集手順は、附属書1の4.5.2、6.2及び4.5.4を参照のこと。

4.2 導入前処理方法

捕集を行って作成した捕集試料をガスクロマトグラフに導入するまでに、前処理を行う場合がある。

4.2.1 固体吸着法の場合

固体吸着法に適用する前処理方法は次による。

- a) 加熱脱離法 捕集後の吸着剤に対して、一定流量の清浄ガスを流通させながら加熱を行い、吸着剤に捕集された各成分を脱離させる方法である。主として、ポラスポリマー系などの吸着剤に対して行われる。脱離後の成分をさらに濃縮(4.2.2 a)させてから、分析カラムに導入する場合がある。
- b) 溶媒溶出法 捕集後の吸着剤に対して、溶出用溶

媒⁽¹⁾を一定量加え一定時間以上溶出した後、この溶液を測定溶液とし、分析カラムに導入する。主として、活性炭やシリカゲルなどの吸着剤に対して行われる。

注⁽¹⁾ 溶出用溶媒の選択には、目的成分の官能基、極性などの性質及び選択する溶媒の性質を考慮すること。また、あらかじめ目的成分に対する溶出率を確認しておく必要がある。

4.2.2 直接捕集法の場合

直接捕集法により捕集試料を作成した場合、その気体試料を直接分析装置に導入する方法と濃縮後に導入する方法がある。

- a) 濃縮 液体窒素などの冷媒により冷却したキャピラリーなどの細管に目的成分が含まれた気体を濃縮再捕集(クライオフォーカス)した後、急加熱することにより分析カラムに導入する方法である。この方法を行う上では、測定ブランクに対して十分な注意を要する。また、あらかじめ吸着剤からの回収率を確認しておく必要がある。

5. 分析装置

5.1 原理

試料ガスを、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)に導入すると、ガスクロマトグラフ(GC)で分離された各成分は、連続的に質量分析計のイオン源に導かれてイオン化される。生じた正又は負のイオンは、質量分離部(アナライザー)に入り、磁場や電場などによって質量/電荷数(m/z)に応じて分離される。これを順次検出記録し、質量スペクトル又は検出された特定のイオンから定性、イオンの量に対応する電流量から定量を行う。

5.2 装置の構成

この分析方法で用いる装置は、JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則) 又はJIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則) に準ずるものとする。

5.2.1 検出器

ガスクロマトグラフに適用する検出器は、原則として質量分析計とするが、測定対象物質によって、次によるような質量分析計以外の検出器を用いてもよい。

- a) 水素炎イオン化検出器(FID) 水素炎イオン化検出器は、有機化合物のほとんどを高感度に検出する機

器である。

- b) 炎光光度検出器 (FPD) 炎光光度検出器は、含硫黄化合物及び含りん有機化合物などを選択的、高感度に検出する機器である。

6. 測定手順

6.1 定性分析

定性分析は、原則としてJIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則) に準じた方法によって行う。質量分析計以外の検出器を用いて、同一条件下で測定した未知成分と推定成分の保持値を比較して行ってもよい。

6.2 定量分析

操作は次のとおり行う。

- a) ガスクロマトグラフを分析対象物質に応じた測定条件で作動状態とする。カラム温度、キャリアーガス流量などの測定条件に関しては結果の表示に明記すること。
- b) 試料ガスを捕集試料に応じた操作、場合によっては前処理を行ってガスクロマトグラフに導入し、ガスクロマトグラムを記録する。
- c) クロマトグラム上の各物質のそれぞれに相当するピークについて、ピーク面積を求める。
- d) 各種ブランク試験 測定全般における汚染などの影響を把握するため、各種ブランク試験を行い、6.4の計算式に適用して分析値の補正を行う。ブランク試験としては、捕集管又は操作上のブランクなどの捕集作業におけるブランクを確認する試験がある。

例 試料ガスの代わりに分子状汚染物質を除いた窒素または空気を用い、試料ガス捕集操作を行った後、a)～c)に準じて操作してブランク試験値を求める。

- e) 6.3によって作成した検量線から各物質質量 (g) を求める。

備考 基準物質 (トルエン、デカン等) 換算について—未知の物質又は同時に複数の物質を扱う場合に、各物質を基準物質と仮定して、基準物質を

用いて作成した検量線から各物質質量を算出する換算を行ってもよい。

6.3 検量線の作成

検量線用に調製した標準物質を一定量とり、捕集方法及び前処理方法を考慮し、6.2 a)～d)に準じて操作を行う。対象物質の質量 (μg) と、空試験の値を差し引いたピーク面積との関係線を作成する。

6.4 計算

次の式によって、試料ガス中の対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{W_a - W_b}{V}$$

ここに、C：試料ガス中の対象物質の質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

V：捕集剤に吸引した試料ガス量 (m^3)

W_a ：検量線から求めた対象物質の質量 (μg)

W_b ：各種ブランク試験で得られた対象物質の質量 (μg)

7. 結果の表示

この方法における分析結果として記録する項目は、次のとおりとする。

- a) 分析値⁽²⁾

注⁽²⁾ 各種ブランク試験の値を併記すること

- b) ガスクロマトグラフへの試料導入方法

- c) 分析条件

- 1) 分析日時、場所
- 2) 分析装置の製造会社及び形式名
- 3) 分析成分及びその濃度範囲
- 4) カラムの種類及びその分析条件
- 5) 検出器の種類

- d) その他必要と認められる事項

れた。

7. 結果の表示

この方法における分析結果として記録する項目は、次のとおりとする。

a) 分析値⁽¹⁾

注⁽¹⁾ 各種ブランク試験の値を併記すること

b) 分析条件

- 1) 分析日時、場所
- 2) 分析装置の製造会社及び形式名
- 3) 分析成分及びその濃度範囲
- 4) カラムの種類及びその分析条件
- 5) 検出器の種類

c) その他必要と認められる事項

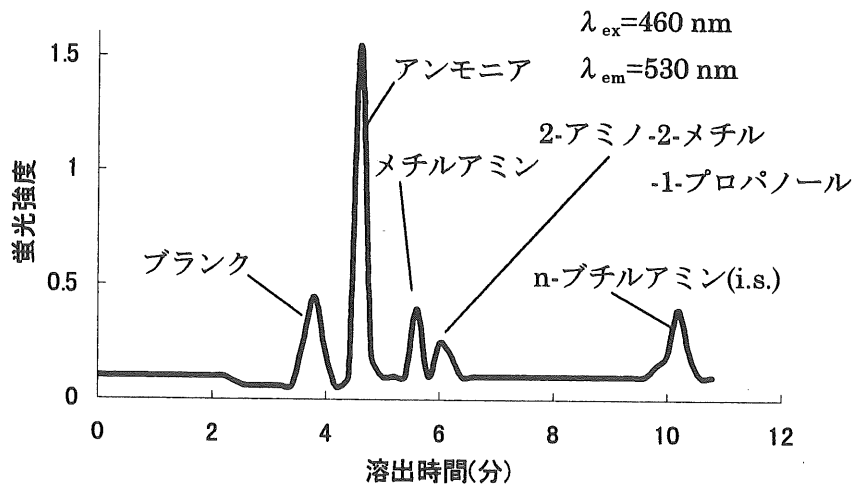


図2 クリーンルーム空気中のアンモニアおよびアミン類の分析結果

附属書 9 誘導結合プラズマ質量分析法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム中の空気あるいはクリーンルーム構成材料等から発生するドーパント成分（揮発性のボロン(B)、リン(P)など）を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いて定量分析する方法について規定する。

2. 引用規格

次に掲げる規格は、この附属書に引用されることによって、この附属書の規定の一部を構成する。これらの規格は、その最新版を適用する。

- JIS K 0050 化学分析方法通則
- JIS K 0116 発光分光分析通則
- JIS K 0211 分析化学用語（基礎部門）
- JIS K 0212 分析化学用語（光学部門）
- JIS K 0553 超純水中の金属元素試験方法および解説
- JIS K 0557 化学分析用の水
- JIS Z 8402 分析・試験の許容差通則

3. 用語の定義

この附属書に用いる用語の定義は、JIS K 0116（発光分光分析通則）、JIS K 0211～K 0215（分析化学用語）、JIS K 0553（超純水中の金属元素試験方法および解説）、JIS Z 8122（コンタミネーションコントロール用語）及び JIS Z 8402（分析・試験の許容差通則）による。

4. 試料ガス捕集方法

溶液吸収法によって試料ガスの捕集を行い、捕集試料を作成する。この捕集方法の装置の構成及び捕集手順は、附属書 1 の 4.5 を参照のこと。

5. 分析装置

クリーンルーム中又は試験体の発生ガス成分（特にドーパント成分として用いられる B、P 等）を溶液吸収法によって捕集し、得られた試料溶液について ICP-MS を用いて定量分析を行う。分析装置としての ICP-MS についての概要は、JIS K 0553（超純水中の金属元素試験方法解説）中の 4.2 を参照。

6. 測定手順

吸収液を試料導入部に通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、B又はPの質量/電荷数におけるイオンの電流を測定してB又はPを定量する。

6.1 測定

試薬、装置及び操作については JIS K 0553（超純水中の金属元素試験方法）中の 4.2 に準ずる。具体的な定量法としては B 及び P を既知濃度含有する標準液を用いて検量線を作成した後、測定対象物の測定を行い求めることとする。

6.2 各種ブランク測定

各種ブランク試験を行い、測定全般における汚染等の影響を把握し必要に応じて換算式に用いて測定値の補正を行う。

6.2.1 ブランク値の測定

インピンジャは測定用のインピンジャと共に必ず空試験用のインピンジャも調製し、測定を実施してブランク値を求めておくこと。なお、測定手順は 6.1 に準ずる。

6.2.2 回収率の測定

B又はPが分析対象物質の場合、捕集液に対してB又はPの化合物を添加し、その溶液を ICP-MS によって測定し回収率を求めておく。なお、測定手順は 6.1 に準ずる。

6.3 計算

次式を用いてクリーンルーム雰囲気中の B、P 等濃度を求める。

$$C = \frac{L \times A}{Q}$$

ここに、C：クリーンルーム気相中 B または P 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ 又は ng/m^3)⁽¹⁾

L：捕集液中 B または P 濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$ または ng/l)

A：捕集液量⁽¹⁾

Q：クリーンルーム気相捕集量(m^3)=吸引流量 V (ml/min)×捕集時間 h (min)

注⁽¹⁾ 本換算式中にはブランク値を記載していないが、測定時の状況に応じて各種ブランク処理時のデータ値を用いて補正を加えることも必要である。

7. 結果の表示

この方法における分析結果として記録する項目は、次のとおりとする。

a) 分析値⁽²⁾

注⁽²⁾ 各種ブランク試験の値を併記すること

- a) 容器のブランク
- b) ハンドリング（操作上）のブランク
- c) その他

b) 分析条件

- 1) 分析日時、場所
- 2) 分析装置の製造会社及び形式名
- 3) 分析成分及びその濃度範囲
- 4) カラムの種類及びその分析条件
- 5) 検出器の種類

c) その他必要と認められる事項

8. ICP-MS 定量下限および変動係数

ここに示す定量下限値は ICP-MS 測定における液中濃度を意味しており、気相中の測定についての定量下限値は捕集条件その他によって異なってくるため充分注意を要する。

a) Bについて 定量下限は「0.01ng/ml」、繰返し分析精度：変動係数⁽³⁾で「5～20%⁽⁴⁾」

b) Pについて 定量下限は「0.1ng/ml」、繰返し分析精度：変動係数⁽³⁾で「5～20%⁽⁴⁾」

注⁽³⁾ 変動係数(%) = $(\sigma / x) \times 100$

ここに、 σ ：標準偏差

x：平均値

注⁽⁴⁾ 装置、測定条件によって異なる。

附属書10 炭化水素自動計測法

1. 適用範囲

この附属書は、クリーンルーム構成材料等から発生した炭化水素濃度を炭化水素自動計測器（以下、計測器という。）を用いて連続的に測定する方法について規定する。

備考 計測器には次に掲げる方式があり、それぞれ対象とするガス種が異なるため、目的にあわせて計測器を選定する必要がある。

- a) 全炭化水素測定方式 水素炎イオン化検出法により試料中の全炭化水素濃度を測定する。
全炭化水素を測定する場合、メタンが支配的になるため注意を要する。
- b) 非メタン炭化水素測定方式 試料中のメタンとメタン以外の炭化水素濃度を測定する。
- c) 活性炭化水素測定方式 スクラバを用いて活性炭化水素を除去した試料中の炭化水素濃度と、全炭化水素との差から、活性炭化水素濃度を求める。

2. 引用規格

次に掲げる規格は、この附属書に引用されることによって、この附属書の規定の一部を構成する。これらの規格は、その最新版を適用する。

JIS B 7956 大気中の炭化水素自動計測器

3. 用語の定義

この附属書に用いる用語の定義は、JIS B 7956（大気中の炭化水素自動計測器）、JIS K 0214（分析化学用語）、JIS Z 8103（計測用語）、JIS Z 8122（コンタミネーションコントロール用語）による。

4. 発生ガス捕集方法

試料ガスは、直接または必要に応じて希釈した後、計測器に導入する。

5. 分析装置

5.1 原理

炭化水素が水素炎中で燃焼するときに生ずるイオンによる微小電流を測定して、試料中の炭化水素濃度を連続的に測定する。測定方式の概要は、JIS B 7956（大気中

の炭化水素自動計測器）中の4.2を参照のこと。

6. 測定手順

6.1 測定準備

計測器は、所定の暖気を行った後校正を行う。なお、校正操作についてはJIS B 7956（大気中の炭化水素自動計測器）に準ずる。

6.2 試料の導入

内装材料・設備機器等から発生した炭化水素を含む試料は、直接計測器に導入する。試料中に炭化水素が高濃度で存在し計測器の測定範囲を超えてしまう場合は、必要に応じて希釈した後、計測器へ導入してもよい。その際、希釈空気中の炭化水素濃度も測定しておく必要がある。なお、試料導入管⁽¹⁾は極力短くする。

注⁽¹⁾ 試料導入管に用いる材質は、吸着の少ない四ふっ化エチレン樹脂などを用いる。

7. 結果の表示

7.1 測定条件

下記を記述する。

- a) 試料名
- b) 測定日時、期間
- c) 測定機種、メーカー名
- d) 測定レンジ
- e) その他

7.2 データの報告

- a) 試料名
- b) 測定日時、期間
- c) 大気中濃度(volppmC、またはvolppbC場合にはngC/m³（カーボン質量）に換算することがある）
- d) 発生ガス速度の算出

附属書2及び3に準じ、次式を用いて発生ガス速度を算出できる。

$$FE = \frac{(C - C_0) \times Q}{A}$$

ここに、EF：単位面積当たりのガス発生量 (volppmC・m³/h/m²)

C：試験チャンバ出口濃度 (volppmC)

C₀：試験チャンバ入口濃度 (volppmC)

Q：換気量 (m³/h)

A：材料表面積 (m²)

発生ガスの評価（１） —ガス状汚染物質の表面汚染の理論的考察—

並木 則和（金沢大学）

1. はじめに

現在、従来の粒子による表面汚染だけでなく、ガス分子による汚染（AMC; Airborne Molecular Contamination）を含めた総合的な対策が必要である。そのためには、まずある環境条件（風速、温湿度、汚染物質空間濃度等）に製品を一定時間放置したとき、結果的にどの程度の汚染物質が付着しているかを予測することは非常に重要である。気中に存在するガス分子の物質表面への吸着現象の解析は、従来静止流体場において、圧力および温度により決定される平衡吸着量を求めることが主眼であった。しかし、クリーンルーム空気中に放置されたウェハ表面へのガス分子（特に有機系ガス）の吸着においては、様々な環境条件のもとで短時間の付着量を予測することが重要となってくる。そのため、流れ場を考慮した非定常の吸脱着過程を考えていく必要がある。なお、粒子の沈着現象については、既にいくつかの解説¹⁻³⁾が出ている。そこで、これらを参考にしながら、本稿ではガスの付着現象を解析していく上で重要となる輸送・付着過程を粒子の沈着現象と対比しながら説明し、表面濃度と空間濃度との関係性を評価する指標について紹介した上で、提案されているいくつかの表面濃度の予測式について紹介する。

2. ガス状および粒子状物質による汚染機構

空気中に浮遊するガス分子および粒子含む汚染物質の表面汚染機構は、2つの過程に分けて考えることができる。1つは、様々な力学的現象により表面近傍へ輸送される過程（バルク輸送）であり、もう1つは、壁面近傍に到達した粒子が、付着力により捕らえられて保持される過程である。

前者のバルク輸送に関する力学的現象には、図1に示すように拡散（ブラウン拡散・乱流拡散）、その他に粒子については慣性、重力、外力（静電気力、熱泳動力）等が作用する。通常、汚染物質は、流体の流れによって表面付近まで輸送され、外力や拡散により流線から外れて、流体の粘性の影響が大きくなる境界層に到達すると、主

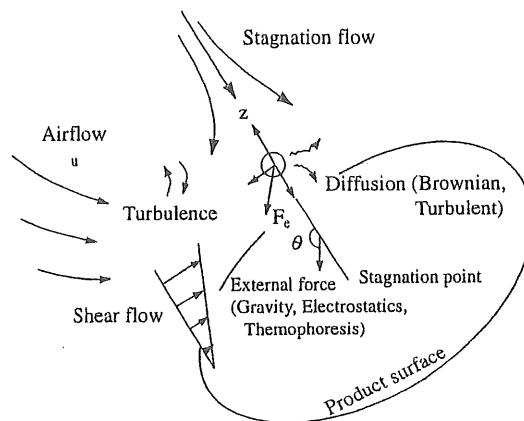


図1 汚染物質の付着現象に関する様々な力学的現象

に拡散により表面近傍へ運ばれていく。

表面のごく近傍では、慣性が働かないような条件において、その周囲の温度に見合った平均熱運動速度 V_T で表面に衝突する。

$$V_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{48k_B T}{\pi^2 p_p d_p^3}} \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)、 m はガス分子または粒子の質量、 M は分子量、 p_p は密度である。この衝突時の運動エネルギーと付着エネルギーのバランスにより、表面にとどまる場合と跳ね返る場合が考えられる。そして、最終的に表面に到達した汚染物質の量を把握するためには、自由空間中にある汚染物質が表面に到達する確率（衝突確率 η_c ）と表面に到達して安定して表面に保持される確率（付着確率 η_a ）の評価が必要である。微粒子の場合、同様に慣性が働かないような条件においては、図2に示すように η_a は1である。一方、ガス分子の場合は1以下である。さらに、表面に付着しているガス分子の量が大きくなってくると、ガス分子の相互作用および空間濃度との濃度勾配から、 η_a は時間とともに減少し、飽和表面濃度になったところで0となる。

図3は、ガス分子および粒子 ($\rho_p = 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、温度 20°C) の移動速度の計算例を大きさに対してプロットしたものである。図では、ガス分子の領域では水を例にと

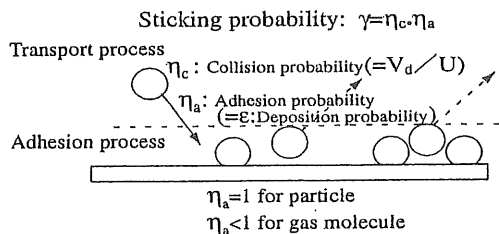


図2 衝突確率 η_c と付着（沈着） η_a 確率($=\epsilon$)

つて構成する分子数 n を併記している。なお、ガス分子と粒子の境界つまり η_a が1でなくなる大きさは、過去の研究^{4,5)}においてイオンおよび粒子の混合系で行った実験から1.5nm前後と考えられており、水分子として考えると 10^3 個程度の集合体と考えられる。図から、平均熱運動速度 V_T は $0.1\mu\text{m}$ 以下で他の力学的現象に起因する速度よりも大きい、この速度は表面近傍でのみ有効な値である。外力が作用しない場合には、通常 $0.2\mu\text{m}$ 以下では拡散が、それ以上では重力が支配的となる。また、表面が帯電している場合には、電荷を有しているガス分子(イオン)、粒子に働くクーロン力が非常に大きな移動速度を有することがわかるが、表面およびガス分子・粒子の帯電状態は雰囲気大きく影響される。

2. 付着現象に関する指標とこれらの関係

次に、これまでに提案されている付着現象に関する指標について述べる。まず、SEMATECH Technology Transfer (#95052812A-TR)⁶⁾では、表面濃度 C_s を暴露

時間 t で除した値と、空間濃度 C_o と $V_T/4$ の積の比として、付着指数 E (Stickingcoefficient) を定義している。

$$E = \frac{C_s/t}{C_o \cdot V_T/4} \quad (2)$$

実際の表面近傍の濃度は空間濃度に比べて低いため、この指標は表面に到達する濃度を過剰に見積もっている恐れがある。

次に、斎木⁷⁾らが提案している付着確率 γ (Sticking probability) は、次式のように表面濃度 C_s を暴露時間 t で除した値と空間濃度 C_o と、空間中の気流速度 U の積の比で定義される。

$$\gamma = \frac{C_s/t}{C_o \cdot U} \quad (3)$$

粒子の場合の γ は、沈着速度 V_D ($=C_s/t/C_o$) と U との比に該当する。前述の図3中の破線は、直径30cmの円盤が $=30\text{cm/s}$ の気流中に垂直におかれた場合の計算例である。孤立円盤への粒子沈着速度の理論式として、Liu & Ahn モデル⁸⁾が有名である。それは、次式に示すような垂直（上から下へ）気流（平均流速 U ）の中に、水平に置かれた直径 L の円盤への粒子の沈着速度の推定式である。

$$V_D = k_c + V_F \quad (4)$$

なお、 k_c は孤立円盤へのブラウン拡散による平均物質移動速度である。

$$k_c = 1.08 \left(\frac{D}{L} \right) \left(\frac{\rho_f U L}{\mu} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{流れと垂直}) \quad (5)$$

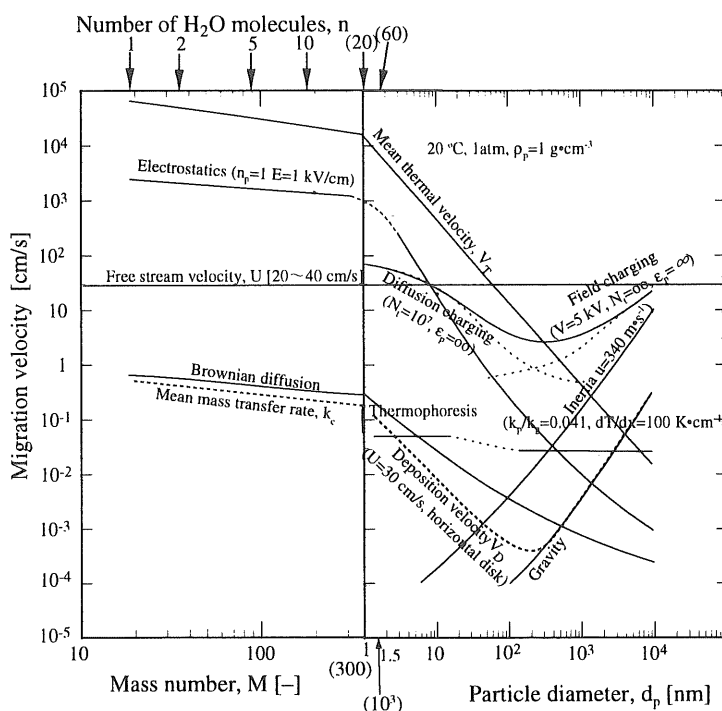


図3 ガス分子・粒子の移動速度および単位時間あたりの平均移動距離と沈着速度

$$k_c = 0.739 \left(\frac{D}{L} \right) \left(\frac{p_f U L}{\mu} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{流れと平行}) \quad (6)$$

ここで、 p_f は空気密度 (1.2 kg/m^3)、 μ は空気粘度 ($1.81 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)、 λ は空気平均自由行程 ($l = 6.53 \times 10^{-8} \text{ m}$)、 k_B はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}$)、 Sc はシュミット数 ($\mu/p_f D$) である。 V_F は外力項 (重力を含む) で、ここでは重力のみを考慮する。

他に、謝・藤井モデル⁹⁾や江見・大谷モデル¹⁰⁾があるが、いずれも大きな差異はない。そこで、図中の計算例 (破線) は江見・大谷モデルの式を用いて行っている。

$$V_D = \frac{-V_F}{\exp \left[\frac{-\pi V_F}{3 \sin(\pi/3) \sqrt{K_e D^2}} \right] - 1} \quad (7)$$

$$K_e = 2.23 \left(\frac{p_f U L}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{U}{L^2} \right) \quad (8)$$

$0.2 \mu\text{m}$ あたりで最もつきにくく、これより小さい粒子は拡散で、大きい粒子は重力によりつきやすくなる。この値を風速 U で除したものが、前述のように粒子の付着確率 γ に相当する。粒子の付着確率は、粒径により $10^{-2} \sim 10^{-5}$ の範囲で変化する。ただ、粒子および表面が帯電していれば、帯電状態により $0.5 \mu\text{m}$ 以下で $1 \sim 2$ 桁大きくなりうる。

以上の2つの指標は、汚染物質の輸送過程を十分に考慮していないため、それに代わって付着現象をより正確に考慮した指標として、次式のように C_s を t で除した値と、 C_0 と平均物質移動速度 k_c の積の比で定義される沈着確率がある。

$$\varepsilon = \frac{C_s/t}{C_0 \cdot k_c} \quad (9)$$

図4は、空間濃度と表面濃度の関係^{11,12)}を、クリーンルーム環境に暴露した場合にウェハに付着する主要な有機物である LMCS (低分子環状シロキサン) および DOP に

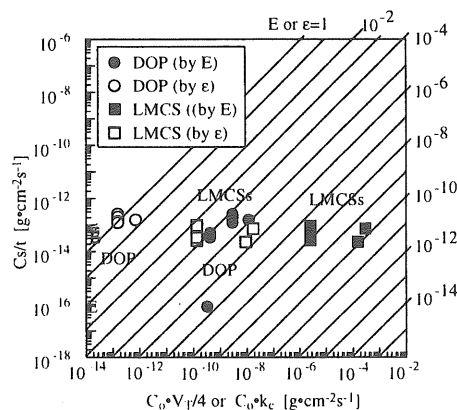


図4 付着指数 E と沈着効率 ε による表面濃度と空間濃度の関係

ついて、 E および ε でプロットしたものである。DOP は、 ε でプロットするとほぼその値が1付近にあることから、表面に衝突した DOP 分子はほぼ100%付着することが予想される。

しかし、これらの指標の関係は、表面濃度が低く、付着したガス分子間の相互作用が無い場合のみ成立する。通常、 ε は時間の経過とともに減少し、飽和表面濃度に達すると0になる。そのため、ガス分子の付着現象を定量的に把握するためには、特に付着過程でのモデル化が重要となってくる。次に、ガス分子の付着現象のモデル化を試みた二者の例について概要を述べる。

3. ガス分子の特着現象に関するモデル

3.1 Zhu モデル^{13~15)}

S.B.Zhu は、固体表面とガス分子の相互作用力を物理化学的な見地から理論的に求めた上で、ガス分子の輸送過程を含めたガス分子の付着現象のモデル化を行っている。このモデルでは、図5-(a)のように表面濃度が低く吸着しているガス分子の相互作用はないとして、 k_a の割合で吸着し、表面濃度 C_s に対して k_d の割合で脱離すると仮定している。そして、図6に示すような物質収支を立てて $C_s(t)$ を求めている。この関数は、時間の経過と共に飽和表面濃度 $C_{s\infty} (=k_a C_0/k_d)$ に漸近する。

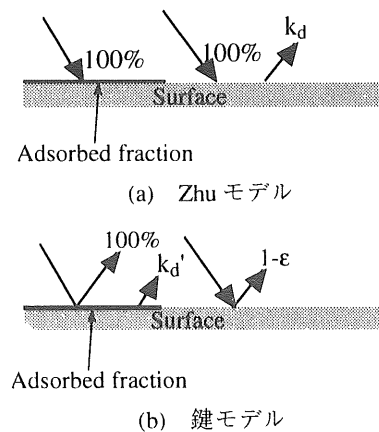


図5 Zhuモデルと鍵モデルの付着過程における考え方

Forced flow field

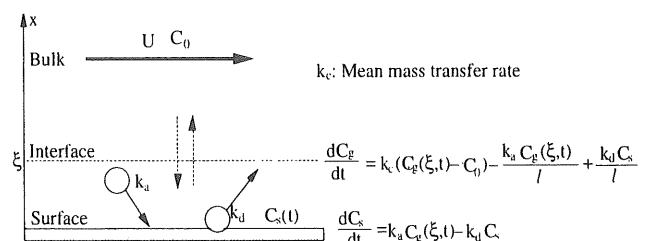


図6 強制対流場における Zhu モデルの考え方

$$C_s(t) = \frac{k_a C_0}{k_d} \left\{ 1 - \frac{a \cdot \exp(-bt) - b \cdot \exp(-at)}{a - b} \right\} \quad (10)$$

ここで、 a 、 b は k_a 、 k_c 、 k_d の関数である。また、 k_d は近似式として次式のように活性化エネルギー E とガス分子-表面再接近距離 z_0 (0.3~0.4nm) で表現できることから、本モデルでは E をいかに導出するかが重要となる。

$$k_d = \frac{0.827\sqrt{E/m}}{z_0} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Zhu は、シリコンウェハ表面へのガス分子の物理吸着として E を理論的に求めている。図7は、4種類の芳香族化合物の計算例である E が大きいくほど一定値に到達する時間が長くなる。また、ベンゼンについては自然対流場での近似解で計算したものも載せている。強制対流の場合に比べて、飽和に達するまでに3倍程度の時間を要する。

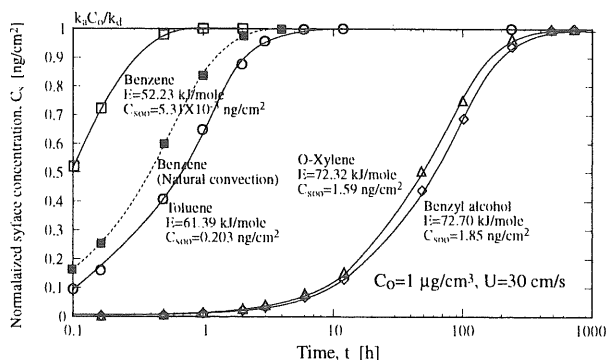


図7 Zhuモデルによる表面濃度の経時変化の計算例

しかし、本モデルは、先ほども述べたようにウェハのガス分子の吸着が物理吸着であるとした点や表面に付着した分子間の相互作用を無視している点等により、比較的低沸点の単成分の物質の付着については予測が可能であるが、DOPのような高沸点の物質の付着や多成分系での適用は無理である。

3.2 鍵モデル

鍵¹⁶⁾は、実際のクリーンルーム環境におけるウェハ表面への有機物の付着現象を評価するため、Langmuir型吸着を考慮に入れてZhuモデルを改良している。さらに、空気中に含まれる水分子との相互作用を考慮し、DOPを例に取り脱離係数 k_{ad}' をTDS-APIHMSによる実測値をもとに算出している。

本モデルは、図5-(b)に示すように、既に吸着している部位では100ガス分子は跳ね返り、付着していない部位でこの割合で吸着する。さらに、ガス分子の付着量に応じて k_{ad}' の割合で脱離すると考えると次式のようになる。

$$\frac{dC_s}{dt} = \epsilon k_c \frac{C_{s00} - C_s}{C_{s00}} - k_d C_s = \epsilon k_c - \left(\frac{\epsilon k_c}{C_{s00}} + k_d \right) C_s \quad (12)$$

解くと、

$$C_s(t) = \frac{\epsilon k_c}{\frac{\epsilon k_c}{C_{s00}} + k_d} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\epsilon k_c}{C_{s00}} + k_d \right) t \right] \right\} \quad (13)$$

となる、ここで、用いられる k_{ad}' は乾燥、湿潤雰囲気に置いた表面状態(酸化膜付き、水素終端)の異なるウェハに付着したDOPを、TDS-APIHMSの昇温脱離スペクトル¹⁷⁾から求めている。また、このスペクトルから水分子はいずれの条件においても1分子層程度表面を覆っていることがわかっている。この分析から得られた k_{ad}' は $1.46 \times 10^{-21} \text{ s}^{-1}$ であった。この値を用いて、 $\epsilon = 1$ としてDOPの実測値と比較した図を図8に示す。図より、実測値¹⁶⁾の経時変化をよく推定できていることがわかる。しかし、本モデルでは ϵ をどのように決定するかが問題であり、 k_{ad}' も含めた2つのパラメータの理論的な裏付けが必要である。

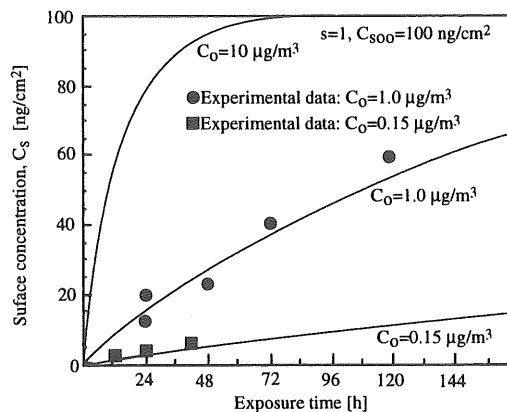


図8 鍵モデルによるDOPの表面濃度の計算線と実測値の比較

参考文献

- 1) 島田学、向阪保雄：エアロゾル研究、3巻 (1988) 273
- 2) 島田学、奥山喜久夫：空気清浄、28巻 (1990) 16
- 3) 並木則和、藤井修二：環境の管理、8号 (1992) 23
- 4) Y. Otani et al., Adv. Powder Technol., Vol.6 (1995) 271
- 5) H. Ichitsubo et al., Aerosol Sci. & Technol., Vol. 24 (1995) 119
- 6) SEMATECH, Forecast of Airborne Molecular Contamination Limits for the 0.25 Micron High Performance Logic Process, [http:// \(WWW.semtech.org, 1995\)](http://www.semtech.org) 30

- 7) 斎木篤：第14回空気清浄協会大会予稿集 (1996) 117
- 8) B.Y.H. Liu and K.H. Ahn: Aerosol Sci. Technol., 9 (1987) 215
- 9) 謝国平、藤井修二、金光映：日本建築学会計画系論文報告集、397号 (1989) 30
- 10) 江見準ほか：第8回空気清浄協会大会予稿集 (1989) 9
- 11) 野中辰夫ほか：第14回空気清浄協会大会手稿集 (1996) 4
- 12) 武田菊男ほか：第15回空気清浄協会大会予稿集 (1997) 5
- 13) S.B.Zhu: Proc. of the ICCCS 14th Int. Symp. on Contamination Control (1998) 391
- 14) S.B.Zhu: J. IEST, Vol.41No.4 (1998) 30
- 15) S.B.Zhu: J. IEST, Vol.41No.5 (1998) 36
- 16) 鍵直樹：クリーンルームにおける有機物質のシリコンウェハ表面への吸着機構に関する研究、東京工業大学博士論文 (1999)
- 17) 鍵直樹：第16回空気清浄協会大会予稿集 (1998) 233

発生ガスの評価（２）

－ウェーハへの付着率と分子状汚染物質の許容濃度－

日立プラント建設(株) 齊木 篤

1. はじめに

クリーンルーム内の分子状汚染物質の濃度は、建設時期が新しいほど内装材からの揮発物質の影響が大きいことから、内装材からの揮発物質の測定方法について標準的な手法が確立されつつある。分子状汚染物質の半導体生産に与える影響に関しては、次第に情報が多くなってきておりかなりのことが明らかになっているが、定量的な関係についてはまだ情報が十分でないように思われる。すなわち、ウェーハ上においてどの位汚染があるとよくないのか、これに関連してクリーンルーム環境中の汚染物質の濃度はどのように管理したら良いか、などである。

本講演では、これらの疑問に対して少しでも答えに近づく考え方を述べてみたい。

2. 分子状汚染物質の分類

分子状汚染物質は SEMATECH の分類によれば次の４種類になる¹⁾。

A Acid Gas

酸性ガス：HF、HCl、SO_x、NO_xなど。

B Basic Gas

塩基性ガス：NH₃、アミンなど。

C Condensable Hydrocarbon

有機物質：DOP、シロキサンなど。

D Dopant B（ボロン）、P（リン）など。

発生源を図示すれば図１のようである。すなわち分子状汚染物質のうち、酸性ガスでは HF、HCl は洗浄装置などプロセス装置から、SO_x、NO_xは外気からである。また塩基性ガスでは NH₃ はやはり洗浄装置からと、作業員からの発生がある。そして内装材からは、B化合物が HEPA フィルタろ材や壁装材から、P化合物も壁装材から発生する。またプラスチック建材からは各種の有機物質が揮発する。たとえば塩化ビニール材からは可塑剤として含まれている DOP (Di-octyl Phthalate)、シール材やコーキング材からはシロキサンの発生が典型的である。

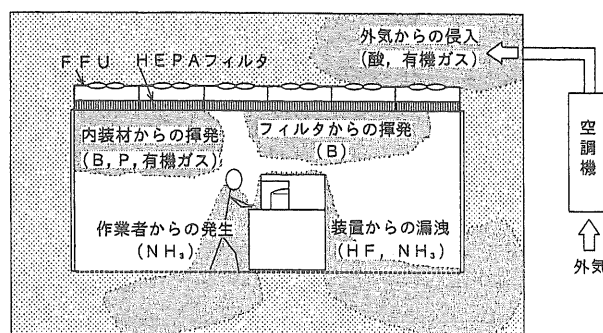


図1 分子状汚染物質と発生要因

3. 分子状汚染物質の濃度

分子状汚染物質は HEPA フィルターでは除去できないため、外気から導入されたり、内部で発生すれば、低減することなくそのまま滞留する。図2は、いくつかのクリーンルームの複数のポイントで計測された濃度の数値の範囲を示している²⁾。HFなどの酸性ガスは、1 μ g/m³を中心に2～3桁の幅で存在している。NH₃はこれより1桁多く存在し、また有機物質 (HC、Hydrocarbon) はさらに1桁多く存在している。

これらの濃度をじん埃の濃度と対比させてみることにより、分子状汚染物質の存在の多さが理解できる。例えば清浄度クラス1、0.1、0.01 (FED.ST.209D、>0.5 μ m、1/cf)の環境中のじん埃を重量換算すると、同図に示したように、それぞれ10⁻⁵～10⁻⁴4 μ g/m³、10⁻⁶～10⁻⁵ μ g/m³、10⁻⁷～10⁻⁶ μ g/m³などとなる。これらの清浄環境は、DRAMの集積度でいうと、それぞれ16Mbit、64Mbit、256Mbitの生産に必要な清浄度に対応する³⁾。分子状汚染物質はじん埃の濃度に比べて7～9桁も多く存在していることが分かる。

4. 分子状汚染物質の生産への影響

分子状汚染物質は様々な形で半導体の生産に影響を与える。これまでの報告の中から代表的な例を紹介する。

4.1 HF

HFの発生源はもっぱら洗浄装置である。HEPAろ材のガラス繊維を腐食し、含まれている B₂O₃と反応して

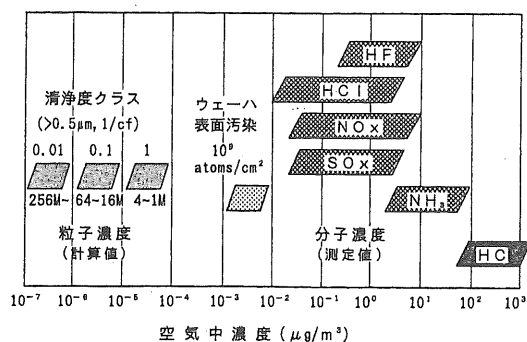
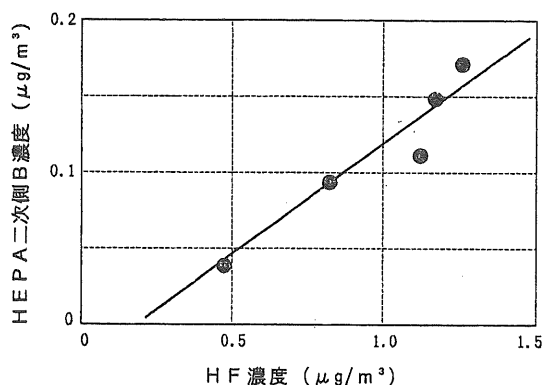


図2 粒子濃度と分子状汚染物質濃度の比較

常温で気体の BF_3 を発生させ、B汚染を起こす。図3はBの発生濃度とHF濃度との関係を示している⁴⁾。HF濃度 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後において、BはHF濃度のほぼ1/10に相当する $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を発生している。

図3 HEPA フィルタからの揮発BのHF濃度依存性⁴⁾

4.2 B

HEPAフィルタからのBの発生は、HFの存在下だけでなく、図4に示すようにも発生する。すなわち新しいフィルタからは高い濃度のBの揮発が観測される。その濃度は湿度に依存し、湿度が高いほど揮発濃度も高い。揮発量が湿度と関係することから、この場合のBの化学状態はほう酸 (H_3BO_3 または $\text{B}(\text{OH})_3$) と考えられる。通常の湿度である40% RHにおいても発生濃度は $0.14\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。通気が進行すると発生濃度は急速に低減し、ほぼ1カ月で $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ のレベルになる。低減後、通気を50日間停止したのち再開した時には、あらためての高濃度での発生は認められず、一度枯らせば良いこともわかる。

BはLSIの基本素子であるトランジスタのP型領域を形成するドーパントであり、通常はイオン打込み装置で精密に制御された微量の量が導入される。しかし環境から付着したBが余分に導入されると素子が正常に動作しなくなり、不良となる。

4.3 NH_3

NH_3 の生産への影響は、化学増幅レジストの解像障害

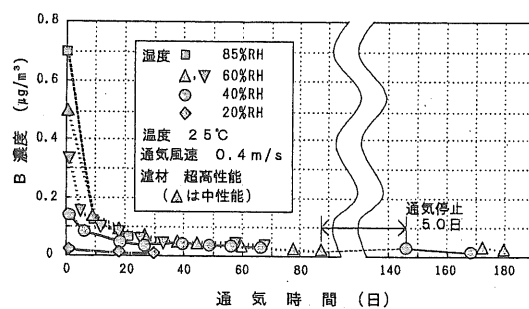


図4 HEPA 濾材からのBの揮発

が典型的である。図5にその状況を示すD。レジストを塗布し、線幅間隔とも $0.25\mu\text{m}$ のテストパターンを露光し、次いでポストイクボージャベークを加えて現像をする。露光からポストイクボージャベークまでを迅速に行えば空気中の NH_3 影響を受けることなく正常なパターンを得るが、待機時間が長くなると、 NH_3 の影響により光が照射された領域に発生した化学増幅剤であるプロトンが中和して消失してしまう。このため現像しても露光部分が溶解せず、正常なパターンが得られない。このような不良が生じた時の NH_3 の濃度は $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、正常な時は $0.18\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

NH_3 の影響の他の例として曇りの発生がある。レジストの除去方法の一つに硫酸系の洗浄液が用いられるが、洗浄後のウェーハをクリーンルーム中に放置すると表面に曇りが生じる現象が多く発生する。曇りの程度は放置時間と共に増す。図6は、表面異物検査装置を用いて曇りの状態を評価した例を示している²⁾。曇りは放置2日後から観察されるようになり、日数の経過とともに面積が拡大し、密度も大になる。これに対して NH_3 の濃度を低減した環境では曇りの発生は著しく抑制される。曇りが成長した時の NH_3 の濃度は $4.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、成長がなかった時は $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。曇りの原因物質は硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) の析出物であって、酸化工程においてSi基板に積層欠陥を誘起し、デバイスの動作不良を発生させる。

レジストの解像への影響と曇りの発生とに共通しているのは、 NH_3 濃度が $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下では影響が極めて少ないが、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上では障害となることである。

4.4 有機物質 (HC: Hydrocarbon)

HCはここ2～3年急速に注目されている汚染物質である。特にDOPやシロキサンに関する報告が多い。DOPはプラスチック製品の可塑剤として存在するほかに、HEPAフィルタの性能試験の時に擬似粒子として用いられ、フィルタに付着した状態でクリーンルームに設置される。生産への影響に関しては絶縁膜の耐圧特性への影響についての発表が多い。嶋崎は C_8H_{16} がウェーハ当

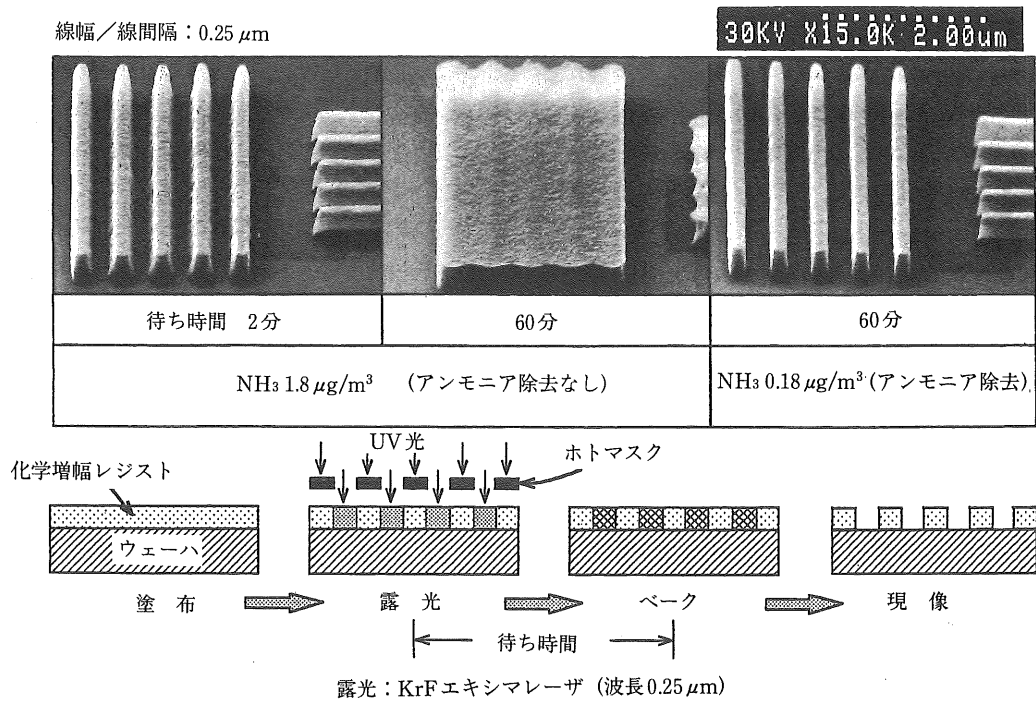


図5 化学増幅レジスト解像性能のアンモニア濃度依存性

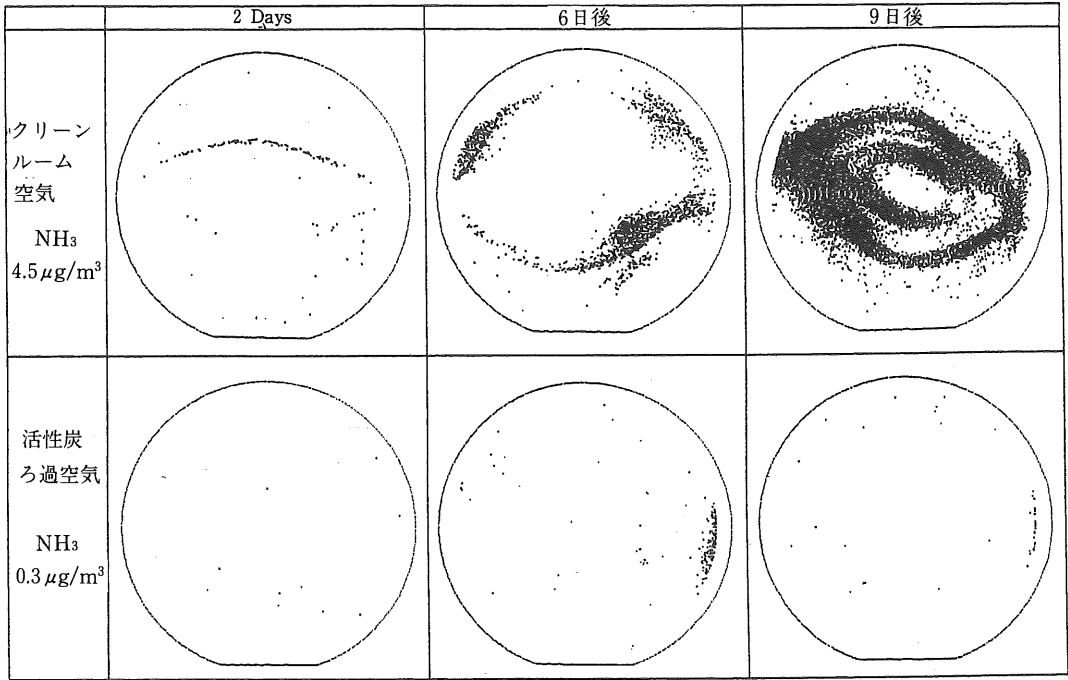


図6 曇りの発生状況とアンモニア濃度の影響

たり50ng以上付着すると SiO_2 膜の耐圧歩留が0%になると報告している⁶⁾。 C_8H_{16} はDOP から解離して生ずる物質でもある。ウェーハサイズを6インチとするとウェーハ当たり50ngはすなわち0.28ng/ cm^2 となる。また白水は、DOPが密度0.2ng/ cm^2 で存在する場合、ゲート酸化膜の絶縁破壊が生ずると報告しており、オーダー的に一致している。

5. 付着率

流中にほぼ垂直に置かれたウェーハに衝突する浮遊粒子のうち、ウェーハに付着する割合を付着率とすると、約1/2000であることが実験的に確かめられている⁸⁾。すなわちウェーハに付着した粒子の数を N_s 、空気中の粒子の濃度を n 、空気の流速を v 、放置時間を t とすると、
$$N_s = n \cdot v \cdot t \cdot \gamma$$
で定義される γ が付着率である⁹⁾。ここでは分子状汚染物質の分子も粒子と同様に振る舞い、付着率の概念が適用できるものとする。

図7は付着率が1/2000としていくつかの化学汚染物質の空気中の濃度とウェーハ表面に付着する密度との関係を示す。縦軸の単位は atoms or molecules/cm² である。この内Bに関しては清田らによって実験値が報告されている⁹⁾。それを図7に加えて比較すると、1/2000と考えた場合より4、5倍高い密度で付着している。これから、Bの付着率は粒子よりも高い1/400程度であると考えることができる。

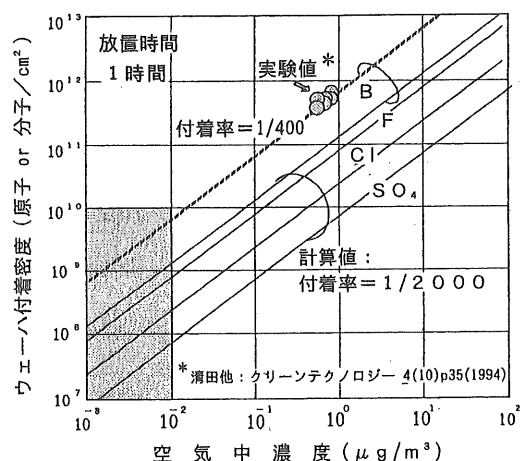


図7 分子状汚染物質の気中濃度とウェーハ付着密度

重金属がウェーハ上に存在して許される密度は10¹⁰ atoms/cm²であるとされるが、Bにもこの値が適用出来ると考えると、空気中において管理すべきBの濃度は0.01μg/m³であると求めることが出来る。図2の「ウェーハ表面汚染」はこの事を表現している。また、HEPAフィルタから発生するBをこの濃度以下にするためには図8の実験事実から、HF濃度はこの10倍の0.1μg/m³以下にすべきであることが求められることが出来る。

一方有機物質に関しては、藤本らにより図8に示すように付着率が報告されている。この場合縦軸はng/cm²で表現されている。DOPは1/120~1/160、TCEP (Tetra Chloro Ethyl Phosphate) は1/100~1/200、環状シロキサン3量体(D3)は1/30,000~1/60,000である¹⁰⁾。この図を用いると、放置時間1時間にDOPが付着する密度を0.2ng/cm²以下にするためには、空気中の濃度を0.1μg/m³以下にする必要があることを読み取ることが出来る。

6. 結 言

付着率を介してウェーハ表面に付着する汚染物質の密度と空気中の濃度を関連付けることが出来ることを示した。すなわちウェーハ表面許容密度が与えられれば、クリーンルーム空気中の許容濃度を定めることが出来る。この考え方がLSI製造環境の清浄度管理に役立てば幸いである。

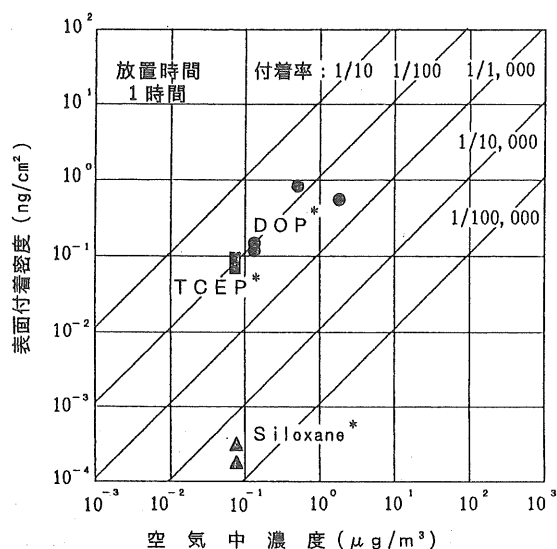


図8 有機物質の気中濃度とウェーハ付着密度

参考文献

- 1) SEMATECH # 95052812A-TR.
- 2) 齊木篤：クオータミクロンプロセス環境における塵埃および化学汚染制御、ウルトラクリーンテクノロジー、6 [5/6] p.265-271 (1994)。
- 3) 齊木篤：電子情報通信学会論文誌C-II、Vol.J73-C-II、No.5、p.343 (1990-5)。
- 4) 石割修一、清田省吾：半導体プロセスにおける化学計測とその適用、第11回超LSIウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム講演テキスト(リアライズ社)、p.7、東京(1990)。
- 5) A.Saiki, R.Oshio, M.Suzuki, A.Tanaka, T.Itoga and R.Yamanaka, JPN.J.Appl.Phys.33 p.2504-2508 (1994)。
- 6) 嶋崎綾子：気中有機物汚染制御技術、半導体製造ラインにおける次世代ウェーハ汚染制御と除外設備対策講演テキスト(サイエンスフォーラム社)、東京(1995-10)。
- 7) Y.Shiramizu, et.al. Proceedings of 16th SSDMM '95) p.273-275。
- 8) 鈴木道夫、牧道義：付着量測定による浮遊塵埃推定法、第2回空気清浄技術研究大会予稿集、p.17-18 (1983)。
- 9) 清田省吾、石割修一：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4 [10] p.35-40 (1994-10)。
- 10) 竹田菊男、坂本保子、平敏和、藤本武利：クリーンルーム空気およびウェーハ表面の有機物汚染挙動、クリーンテクノロジー9 [1] p.38-42 (1999-1)。

発生ガスの評価（３） —化学汚染の影響と測定の留意点—

NTTアドバンステクノロジー 篠本 周邦

1. 化学汚染の影響

クリーンルーム中で問題となる化学汚染とは、大気中に存在するガス（原子、分子、または、クラスター）状の汚染物質で、ウェハに付着してデバイス特性を劣化させるものと定義できる。図1で網掛けした部分がこれらに当たり、酸、アルカリ、ドーパント類、種々の凝縮性有機物質類などである。クリーンルーム構成材料を始め、製造装置、人間など Si ウェハを取り巻く多くのものがそれらの原因となる。

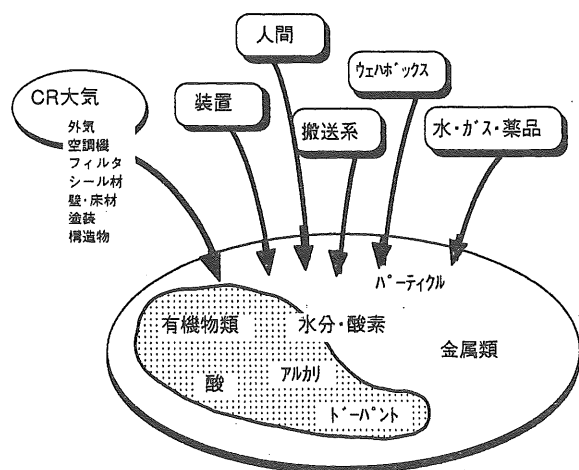


図1 ウェハ周辺環境からウェハへ付着する可能性のある不純物と化学汚染

酸はフッ酸ミストが HEPA フィルタからの B 汚染を引き起こしたり、 SO_x や NO_x がウェハ上のヘイズの原因となったり¹⁾、露光用レンズを曇らせたり、大気中の金属汚染濃度と相関したり²⁾する。アルカリはアンモニアやアミン類が化学増幅型レジストの T トップ欠陥の原因となること^{3,4)}や SO_x と一体化してヘイズの原因となったり⁵⁾、さらに面荒れを起こしたりする。ドーパントはフィルタや内装材から発生する B や P が P-N 反転を引き起こすとされる。有機物はウェハ上への吸着が XPS⁶⁾や TDS で指摘⁷⁾されて以来その影響が調べられるようになり、ウェハ上に 10ng 程度存在すると絶縁膜の耐压性能を劣化させること⁸⁾、クリーンルーム大気中からウェハ上に吸着する有機物は DOP などのエステル系可塑剤であ

ることが GC-MS 測定から明らかにされた⁹⁾。嵯峨等はウェハに最も近く存在するものとしてウェハボックスからの脱ガスに着目し、BHT や DBP がウェハ上へ吸着することを見いだした¹⁰⁾。この頃半導体メーカー各社も有機物汚染によるデバイスへの影響を指摘している¹¹⁻¹³⁾。図2はその一例で IPA で故意汚染したウェハで TDDB 偶発故障を増加させることを示している¹¹⁾。

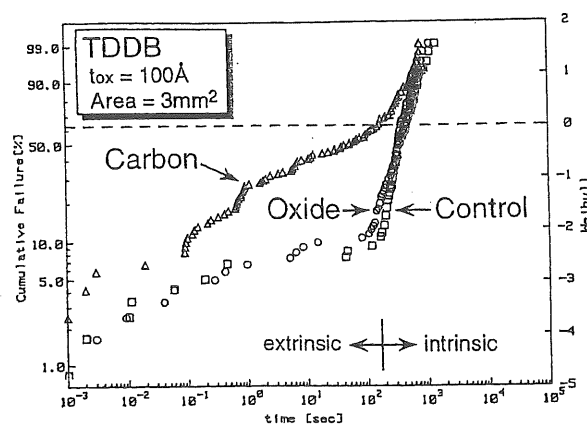


図2 有機物で汚染されたウェハの TDDB 劣化

2. 測定時の留意点

2.1 ブランク

化学汚染は分析対象量が微量であるのでサンプリング、測定環境に注意を払う必要がある。器具類は石英やフッ素樹脂製を基本とし、対象とする化学汚染成分に対して十分に清浄化したものを使う。有機物汚染では吸着剤を十分に焼き出し、そのバックグラウンドレベルをチェックしなければならない。ブランク測定時の対象不純物の強度がサンプルの1割以下となる測定環境を持つようにすべきである。ブランクにはトラベルブランクも用い輸送時の汚染をチェックする。

図3はナトリウムを測定する際のブランクの揺らぎの例である。クリーンルーム内で一定条件の下で使用している（はずの）分析装置と器具、定常的に供給されている純水を使つての約100日間の測定結果を示す。使用装置の検出下限の0.01ppbから0.1ppbまで1桁変動している。相当に気を使つても極微量分析を行う場合には、どんな

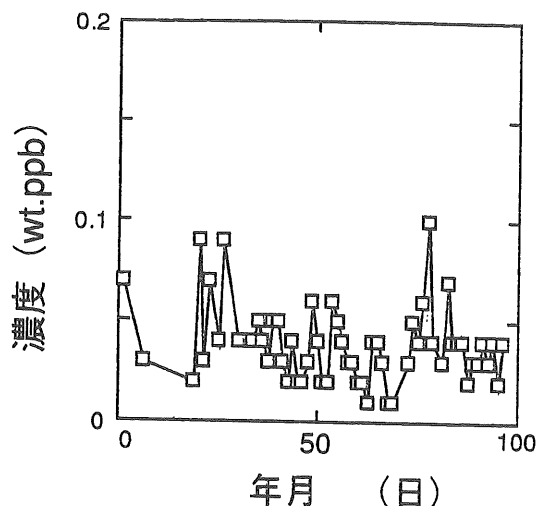


図3 Na濃度のバックグラウンドレベルの変動

物質に対しても、ブランクレベルがある程度揺らいでしまうことを認識しておく必要がある。

2.2 捕集率

インピンジャーや吸着剤での吸引は直列に2連以上を繋いで、捕集率を確認する。捕集率は1本目と2本目の分析値の比より算出する。1本目の分析値を重量濃度で $C1$ (g/g)、吸着剤量を重量単位で $W1$ (g)、2本目の分析値を $C2$ (g)、吸着剤量を $W2$ (g) とすると、それぞれに捕集される分析対象物の重量 Q (g) は、分析対象物の元々の絶対量を A (g)、捕集率を k (—) として

$$Q1 = C1 \cdot W1 = A \cdot k \quad (1)$$

$$Q1 = C2 \cdot W2 = A \cdot (1 - k) \quad (2)$$

と表される。通常1本目と2本目に使用する吸着剤量は同じであるので、上式より $W1 = W2$ と仮定して k を求めると

$$k = 1 - C2 / C1 \quad (3)$$

を得る。この式は有機物を対象とするポーラスポリマーや活性炭、無機物を対象とするインピンジャー中の吸引液のいずれにも適用できる。また3本目を用意して2本目と3本目の比からも同様に k を求め得る。しかし、3本目は往々にして検出限界以下となることが多い。

2.3 保管と輸送

化学汚染の測定に当たっては、ブランクの項でも述べたように、試料の保管と輸送に分析対象となる汚染を発生しない容器や栓、包装を使い、汚染を含む雰囲気を排除するよう注意する必要がある。ウェハ上の有機物汚染の測定に当たってチッ素ガス連続パージ機能付きウェハ搬送機¹⁴⁾を使うことで雰囲気からの汚染の影響を排除した例を以下に示す。この搬送機は内表面を電解研磨したアルミニウム製チャンバーにミニボンベからウルトラクリーンガス配管を通してチッ素ガスを流し、有機物その

他の汚染から試料を保護している。図4は、チッ素ガス連続パージ機能付きウェハ搬送機で搬送後の spin-DHF 洗浄ウェハ、市販ウェハ、石英ビーカー中での DHF 洗浄ウェハ、テフロンビーカー中での DHF 洗浄ウェハの AES 分析結果である。spin-DHF 洗浄はスピン洗浄で希フッ酸に引き続いてオゾン添加水で洗浄する方法であり、有機物汚染をしない方法である¹⁵⁾。spin-DHF、洗浄ウェハは、チッ素ガス搬送後、チッ素ガスを流しているデシケータ中に一晩放置、ウェハをカット後 AES 分析装置にセットしている。市販ウェハは、ウェハボックスを開封、ウェハをカット後 AES 分析装置にセットしている。DHF 洗浄は RCA 洗浄後、ウェハをカット、その後石英ビーカー中とテフロンビーカー中で、DHF 洗浄、水洗を行った後、AES 分析装置にセットしている。有機物に出来る C 量は、spin-DHF 洗浄ウェハ < 石英ビーカー中での DHF 洗浄ウェハ < テフロンビーカー中での DHF 洗浄ウェハ ≒ 市販ウェハの順に増加する。注目した C 汚染は、spin-DHF 洗浄ウェハが最も少なく、搬送や保管をチッ素ガス雰囲気とすることで有機物汚染を防ぐことができる。わずかに検出される C も実際には短時間接触している大気から汚染される可能性が強い。

有機物汚染に対してはガラスや金属製の容器、場合によっては金属箔に包むと言う方法によっても保護することができる。

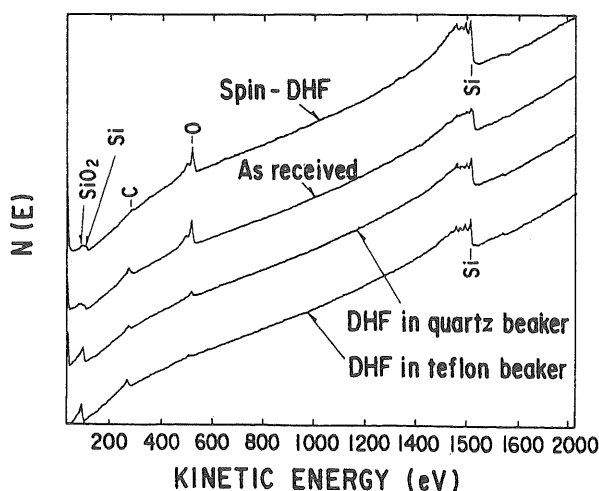


図4 チッ素ガス連続パージ機能付きウェハ搬送機中の保管した spin-DHF 洗浄ウェハ、テフロン槽中での DHF 洗浄、石英槽中での DHF 洗浄、市販ウェハの AES 分析結果

3. ウェハ上の有機物汚染分析における GC-MS と TDS

有機物汚染の分析には GC-MS が有効であり、微量

の発生ガス種を同定できる唯一の方法と言っても過言ではない。しかし、微量の低分子量物質やウェハ上に付着した成分を熱脱離させて定量する時には注意を有する。

Si ウェハを熱酸化する過程の TD-APIMS スペクトルを図5に示す。酸素を流しながら1012 molecules/cm²程度の有機物が付着したSi ウェハを加熱し、APIMSで測定した。C、H、O等から構成される有機物は酸化するとCO₂、H₂Oになり、表面からは除かれると予想される。ここでH₂Oはウェハ表面に存在するHからも生じるので、CO₂を検出することで有機物の燃焼を確認することができる。CO₂は酸素中ではAPIMSでCO₃⁻として検出されるので、APIMSを負イオンモード、質量数を60に設定して測定した。まず試料を電気炉外の上流にセットした時(図6の破線の位置)に測定し、温度軸に対してCO₃⁻がフラットであることを確認した(図5の点線)。炉内温度が室温まで下がってから試料を炉内に移動し(図6の実線の位置)、再度昇温する時に得られるデータが図5の実線のスペクトルである。10⁻¹¹A台と言う微弱な信号ながら有機物の燃焼によると考えられるCO₃⁻のスペクトルが450°Cと530°C付近に2つのピークを持って検出される。有機物は酸素中ではスペクトルがバックグラウンドレベルまで戻る650°Cまでで完全に燃焼してしまうものと推定できる。多くの有機物の空気中での発火点が350-550°C程度であることもこの結果を支持している。

しかし、真空中や不活性雰囲気中での加熱では650°C以上でなおSi ウェハから有機物が脱離することがある。図7はTDSで測定した或るクリーンルーム中に放置したSi ウェハからの低分子有機物の脱離スペクトル例である。M/e=14、39、43はそれぞれCH₂⁺、C₃H₃⁺、C₃H₇⁺に相当する。飽和低分子炭化水素はそのままではSi ウェハには吸着しにくい物質であるので、これらはより高分子の有機物が脱離する際のフラグメントイオンである可能性が高い。800°Cを越えてこれらの脱離ピークが存在する点は注目しなければならない。このような高温におい

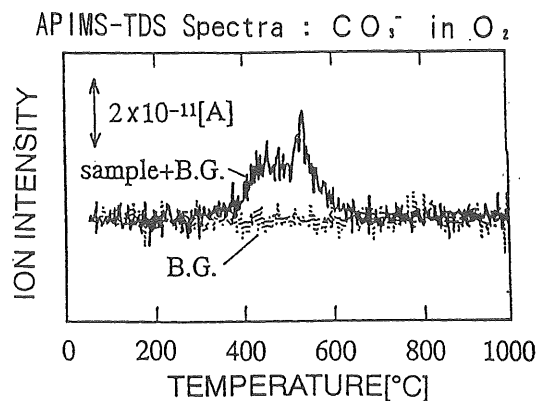


図5 微量の有機物汚染を有するSi ウェハを熱酸化する過程のTD-APIMS スペクトル

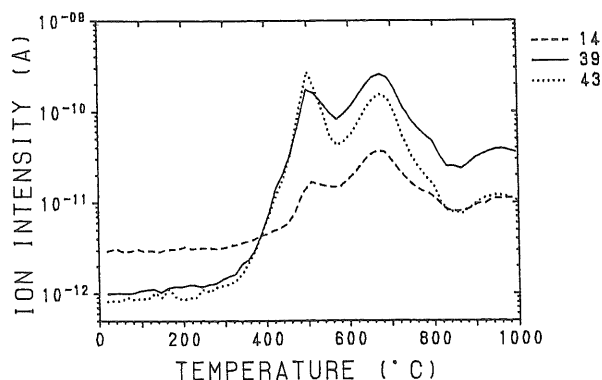


図7 TDSで測定したクリーンルーム中に放置したSi ウェハからの低分子有機物の脱離スペクトル例

てなお表面には有機物が残存する場合があるからである。また、エチレンのような不飽和低分子炭化水素は表面に吸着する¹⁶⁾ので、これらの分析にはTDSが有効である。但し、TDSでは複数の有機物が存在する場合、脱離するイオンの質量数から親分子を特定することは困難であり、有機物を同定すると言う点ではGC-MSが断然有効である。

Si ウェハ上の有機物の分析に当たってはGC-MSやTDSのそれぞれの利点を併用し、有機溶媒による抽出も併せて行うことでより精度の高い分析としていくことができる。

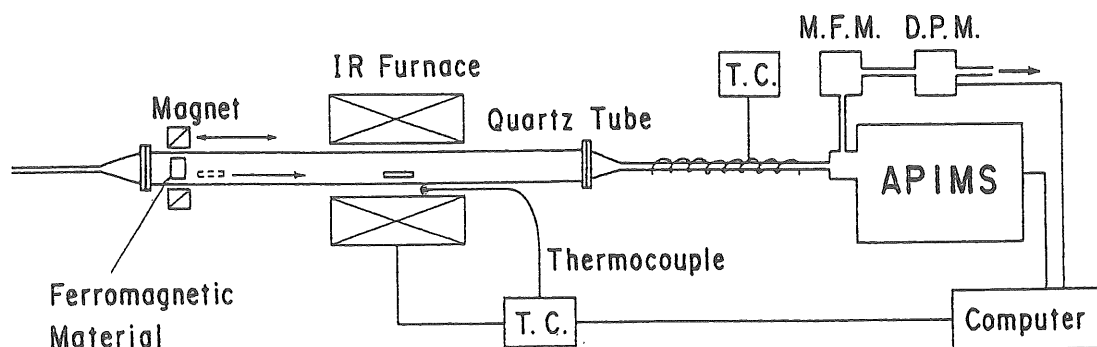


図6 TD-APIMS システム

参考文献

- 1) 大王宏、大川真司、薬師寺健次：第56回応物学会予稿集、金沢、28a-ZV-9、715 (1995).
- 2) N.Yabumoto and M.Tanaka、DENKIKAGAKU、Vol.63、494 (1995).
- 3) S.A.Macdonald et al., SPIE Vol.1466 Advances in Resist Technology and Proceeding 8.2 (1991).
- 4) 及川朗、畠中泰範：第23回超 LSI ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム、東京、172 (1994).
- 5) A.Saiki, R.Oshio, M.Suzuki, A.Tanaka, T.Itoga, and R.Yamanaka : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, 2504 (1994).
- 6) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishida, H. Kuroda and Y. Nagasawa : J. Appl. Phys., 64, 3516 (1988).
- 7) N. Yabumoto, K. Minegishi, K. Saito, M. Morita and T. Ohmi : Semiconductor Cleaning Technology 1989, 90-9, Electrochem. Soc., ed. J. Ruzyllo and A. E. Novak (1990) 265.
- 8) 嶋崎綾子、玉置真希子、佐々木裕美、松村剛：第39回応物関係連合学会予稿集、習志野、30a-ZF-6、686 (1992).
- 9) 佐々木裕美、高瀬貴代子、玉置真希子、嶋崎綾子：第41回応物関係連合学会予稿集、川崎、28a-ZQ-4、650 (1992).
- 10) K. Saga and T. Hattori : J. Electrochem. Soc., 143, 3279 (1996).
- 11) 木村幹広、久米盛彦、山本秀和、大森寿朗、片山俊治：第55回応用物理学会学術講演会予稿集、19pZC4、名古屋、610 (1994).
- 12) Y. Shiramizu and H. Kitajima : Ext. Abst. 1995 Int. Conf. Solid State Device and Materials, Osaka, 273 (1995).
- 13) T. Jimbo, S. Sakai, K. Katsuyama, M. Ito and H. H. Tomioka, Proc. Int. Symp. Semiconductor Manufacturing, San Francisco, E-5 (1997).
- 14) K. Yamamoto, K. Makiharu and T. Ohmi : 1993 Proceed. Inst. Environment Science, Vol.1, Las Vegas, 500 (1993).
- 15) N. Yonekawa, S. Yasui, S. Ojima and T. Ohmi : Extended Abst. Int. Symp. Semiconductor Manufacturing, P-19, Tokyo, 219 (1994).
- 16) 鍵直樹、藤井修二、湯浅和博、田中克昌、篠本周邦：第16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、東京、A-27、233 (1998).

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方針

平成11年9月1日

・コピーライト ©2012 公益社団法人日本空気清浄協会

本書籍に掲載されたすべての記事内容は、公益社団法人日本空気清浄協会の許可なく転載・複製することは出来ません。

発行所：公益社団法人日本空気清浄協会

〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-7-5 伊藤紅浜町ビル 3 階

TEL (03) 3665-5591 FAX (03) 3665-5593

発行人：猪原正泰

公益社団法人 **日本空気清浄協会**

東京都中央区日本橋浜町2-7-5
伊藤紅浜町ビル3階 〒103-0007

TEL 03-3665-5591

FAX 03-3665-5593