

# 新規固体サンプラー“BremS<sup>®</sup>”及び“FasiliS<sup>®</sup>”を用いた半導体製造環境の清浄度評価法

電子事業部兼営業本部東京営業所 長谷 郁枝 / 千葉事業所 守屋 達

## 1 はじめに

クリーンルーム空気中の分子状汚染物質（AMC; Airborne Molecular Contaminants）の評価は、クリーンルーム空気を一定時間サンプリングすることで気中の AMC 平均濃度を求める方法が一般に用いられてきた。しかしながら、製造プロセスの局所清浄化と製品の少量多品種化が進むにつれて、製造の1ロット処理毎に装置内部に排出される汚染物質の量を定量的に把握することや、FOUP（Front Opening Unified Pod）、FOSB（Front Opening Shipping Box）といった局所空間内の清浄度評価、ストッカー内などでの24時間を超える長時間スパンでの評価も重要とされるようになり、従来よりも短時間での、あるいはポンプ等の動力源を必要としない AMC 評価技術が求められるようになってきた。

このような要望に応えるため、当社では、露光工程においてレンズ、ミラー及びマスクの曇り原因となるアンモニア、硫酸及びヘキサメチル

ジシラザン（HMDS）の新規なサンプリング技術の開発を進め、短時間、高感度な分析を可能とする2種類のアクティブサンプラー；BremS<sup>®</sup>-B（ブレムス-タイプB）及びBremS<sup>®</sup>-LS（ブレムス-タイプLS）と、マスク保管容器等の局所空間やケミカルフィルター寿命調査などの長時間サンプリングへの要望に対応する2種類のパッシブサンプラー；FasiliS<sup>®</sup>-B（ファシリス-タイプB）及びFasiliS<sup>®</sup>-A（ファシリス-タイプA）を完成した。開発した4種のサンプラーの分析対象成分と性能概要を表1に示す。以下、これらの新規サンプラーであるBremS<sup>®</sup>およびFasiliS<sup>®</sup>の特徴について詳述する。

## 2 新規固体サンプラーの性能と特徴

### 2.1 アンモニア分析用短時間・高感度アクティブサンプラー “BremS<sup>®</sup>-B”

#### 2.1.1 サンプラーの概要

アンモニア分析用新規サンプラー“BremS<sup>®</sup>-B”は、特殊処理を施した吸着剤を充填した吸着管になっ

ており、この吸着管にクリーンルーム空気等を通気することによってアンモニアを捕集する。サンプラーに捕集されたア



図1 BremS<sup>®</sup>-Bの外観

ンモニアは、その全量がイオンクロマトグラフ(IC)に導入されることで、高感度な定量を可能としている。“BremS<sup>®</sup>-B”は片手に収まるコンパクトな形状となっている(図1)。

このサンプラーをダイヤフラム式ポンプに接続し、サンプリングを行う。サンプラーに通気する空気等の流量は、0.5L/minを標準条件としている。この手法で30分間のサンプリングで0.04 $\mu$ g/m<sup>3</sup>のアンモニアが測定可能となるが、この定量下限はクリーンルームエア中の気中濃度評価に広く用いられるインピンジャー法では10時間以上のサンプリングが必要である(表2)。

表1 新規ケミカル成分評価用 固体サンプラー性能一覧

サンプラー名称	対象項目	標準採取時間	定量範囲
アンモニア分析用短時間・高感度アクティブサンプラー BremS <sup>®</sup> -B	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	30min~2h	0.01~33 $\mu$ g/m <sup>3</sup>
HMDS分析用短時間・高感度アクティブサンプラー BremS <sup>®</sup> -LS	HMDS	30min	0.1~10 $\mu$ g/m <sup>3</sup>
アンモニア分析用パッシブサンプラー FasiliS <sup>®</sup> -B	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	24h~1週間	0.1~420 $\mu$ g
硫酸イオン分析用パッシブサンプラー FasiliS <sup>®</sup> -A	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24h~1週間	0.1~120 $\mu$ g

表2 BremS<sup>®</sup>-B 及びインピンジャー法の採気量と定量下限 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (μg/m<sup>3</sup>)

サンプリング時間		30分	1時間	2時間	5時間	10時間	24時間	48時間
BremS <sup>®</sup> -B	定量下限	0.04	0.02	0.01	0.003	0.002	0.001	0.0005
	定量上限	33	16	8.3	3.3	1.6	0.69	0.34
インピンジャー法	定量下限	—	—	0.3	0.1	0.04	0.02	—

注) BremS<sup>®</sup>-Bの5時間以上の定量下限及び上限は計算上の理論定量下限及び上限である。

### 2.1.2 インピンジャー法との比較

“BremS<sup>®</sup>-B”の性能を評価するため、従来のインピンジャー法とBremS<sup>®</sup>-Bの2法にて各種環境中の空気中アンモニア濃度を測定し、その相関性を評価した結果を図2に示す。相関性確認試験で測定した環境中のアンモニア濃度は、定量下限付近から10μg/m<sup>3</sup>付近までの濃度範囲となっている。この濃度範囲における2つの方法の相関係数は0.99となっており、非常によい相関を示した。従来のインピンジャー法は空気中汚染物の日内平均濃度を求める方法として有効であり、これに対して“BremS<sup>®</sup>-B”は、短時間での濃度変化を調査することが可能なサンプラーであることを特徴としている。平均濃度と瞬間濃度を見る2つのサンプリング方法は、評価目的を異にしており、環境中やプロセスにおける汚染評価の目的によって手法を選択することが出来る。双方の評価結果が高い相関性を有しているという結果が得られたことは、本手法の信頼性を示す結果の一つであると考える。

### 2.1.3 超高感度分析への応用

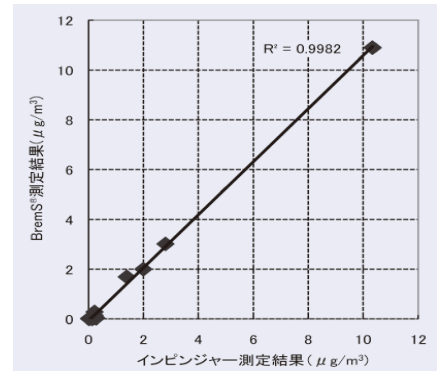
“BremS<sup>®</sup>-B”を用いて長時間サンプリングすることで、従来のインピンジャー法では評価が困難であっ

た微量域のアンモニア濃度評価への適用が期待される。“BremS<sup>®</sup>-B”の採取時間に対する定量下限及び定量上限を表2中に示した。長時間サンプリングの妥当性を確認するため、インピンジャー法と“BremS<sup>®</sup>-B”を用いて24時間サンプリングして比較した結果、2つの手法による結果は比較的良く一致しており、新規サンプラーは長時間捕集でも使用できることが確認された。但し、実際に0.01μg/m<sup>3</sup>未満といった超低濃度を分析する場合には、その精度について更に検証する必要がある、今後も検討を継続する。

## 2.2 ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 分析用短時間・高感度アクティブサンプラー “BremS<sup>®</sup>-LS”

### 2.2.1 サンプラーの概要

露光工程で使用されるヘキサメチルジシラザン (HMDS) は空気中の水分により加水分解し、トリメチルシラノール (TMS) 及びヘキサメチルジシロキサン (M2) を生成する。HMDSの定量はTMS及びM2の定量結果の換算により行うが、これまでその分析には吸着剤に24時間程度エアのサンプリングを行い、吸着剤に捕集した成分を前処理後、GC-MSで測定する手法を用いてきた。今回、当社では独自の固体サンプラー

図2 BremS<sup>®</sup>-Bとインピンジャー法の相関

“BremS<sup>®</sup>-LS”の開発により、30分サンプリングで従来法と同等の定量下限でHMDSの分析が可能とした。

図3 BremS<sup>®</sup>-LSの外観

“BremS<sup>®</sup>-LS”はガラスチューブに吸着剤を充填したものであり、このサンプラーをダイヤフラム式ポンプに接続し、サンプリングを行う(図3)。吸着剤に捕集した成分を前処理後、GC-MSで測定するが、サンプラーに通気する空気の流量及び通気時間は、0.5L/minで30分間を標準条件としている。この場合の定量下限は0.1μg/m<sup>3</sup>であり、これは従来までの手法で17時間のサンプリングを行った場合の定量下限と同等である。尚、“BremS<sup>®</sup>-LS”は高感度な分析手法のため、10μg/m<sup>3</sup>が定量上限となる。このため、濃度レベルの不明な測定箇所については、従来法の30分採取を併行して行うことで低濃度から高濃度までの範囲の定量が可能となる。

### 2.2.2 従来法との比較

“BremS<sup>®</sup>-LS”の性能評価のため、従来法4時間採取と併行して“BremS<sup>®</sup>-LS”で30分採取を8回実施し、測定値の比較を行った。その結果を表3に示す。従来法の結果は4時間の評価時間の平均濃度を示しているが、“BremS<sup>®</sup>-LS”で30分毎の採取を行った結果の平均値とほぼ一致した。また、“BremS<sup>®</sup>-LS”の結果より、今回評価を行った測定箇所は、HMDS濃度の時間による変動が小さいということが示された。定量下限(0.1 μg/m<sup>3</sup>)付近から10 μg/m<sup>3</sup>までの濃度の範囲で従来法との相関を確認した結果、良い相関が確認された(図4)。日内平均濃度や高濃度空間を評価する際に有効な従来法に対し、“BremS<sup>®</sup>-LS”は短時間で高感度な分析を実施したい場合に有効な評価手段であることが示された。また、“BremS<sup>®</sup>-LS”についても、長時間サンプリングによる高感度分析への応用が期待され、今後も高感度化に向けての検討を継続する予定である。

表3 BremS<sup>®</sup>-LS (30分採取) と従来法 (4h採取) の比較 (μg/m<sup>3</sup>)

採取時間	BremS <sup>®</sup> -LS 30min採取			従来法 4h採取		
	TMS	M2	HMDS	TMS	M2	HMDS
0-30min	0.3	N.D.	0.3	0.4	N.D.	0.4
30-60min	0.4	N.D.	0.3			
60-90min	0.4	N.D.	0.3			
90-120min	0.4	N.D.	0.3			
120-150min	0.4	N.D.	0.3			
150-180min	0.3	N.D.	0.3			
180-210min	0.4	N.D.	0.3			
210-240min	0.4	N.D.	0.3			

注) HMDSはTMS及びM2からの換算値である。

### 2.3 アンモニア分析用パッシブサンプラー “FasiliS<sup>®</sup>-B” 及び硫酸イオン分析用パッシブサンプラー “FasiliS<sup>®</sup>-A”

#### 2.3.1 サンプラーの概要

アンモニア分析用パッシブサンプラー “FasiliS<sup>®</sup>-B” はアンモニア吸着フィルターをホルダーに固定したパッシブサンプラーであり(図5)、サンプリングは測定対象空間に設置して、一定時間暴露後、汚染の無い保管容器に戻すことで行う。硫酸イオン用パッシブサンプラー “FasiliS<sup>®</sup>-A” は “FasiliS<sup>®</sup>-B” の吸着フィルターを酸成分吸着フィルターに変更したものであり、“FasiliS<sup>®</sup>-B” 同様測定対象空間に一定時間暴露してサンプリングを行うものである。“FasiliS<sup>®</sup>-B” 及び “FasiliS<sup>®</sup>-A” は気中成分の拡散現象を利用して吸着を行うため、ポンプ等の運転機器を使用せずにサンプラーを設置するのみでサンプリングが可能である。このため、密閉された空間や長期間のサンプリングも比較的容易に行うことが出来る。サンプリング後は吸着成分を溶解し、溶解液をイオンクロマトグラフ法により測定し、サンプラーへの吸着量を評価する。

#### 2.3.2 気中濃度との相関

“FasiliS<sup>®</sup>-B” 及び “FasiliS<sup>®</sup>-A” は評価空間の汚染物質量をサンプラーへの吸着量で評価する手法であるが、気中濃度の評価方法であるインピンジャー法と同一空間においてそれぞれ24時間のサンプリングを行い、相関の確認を行った。“FasiliS<sup>®</sup>-B” について、インピンジャー法から得られたアンモニアの気中濃度を横軸に、“FasiliS<sup>®</sup>-B” へのアンモニア吸着量を縦軸にとり、インピンジャー法との相関を確認した結果を図6に示す。この結果、気中濃度が0.2~30 μg/m<sup>3</sup>の環境下において、両者間には相関係数0.99以上の相関が得られた。得られた換算係数を用いてパッシブサンプラーへの付着量から気中濃度を推測することが可能であることが分かった。

“FasiliS<sup>®</sup>-A” についても “FasiliS<sup>®</sup>-B” 同様に気中濃度との相関確認を実施

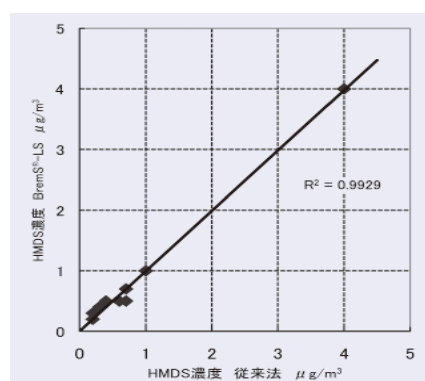


図4 BremS<sup>®</sup>-LSと従来法との相関

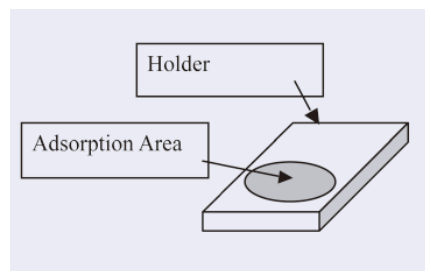


図5 FasiliS<sup>®</sup>の外観

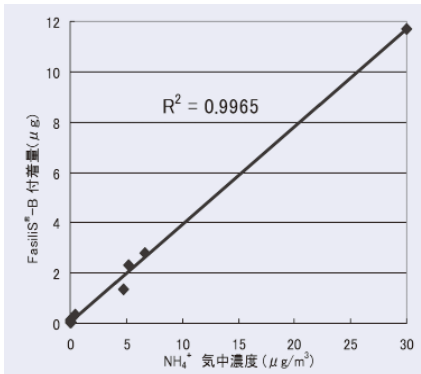


図6 FasiliS®-B と 気中濃度の相関

した。その結果、硫酸イオン濃度が  $0.2 \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の環境下において、気中濃度と“FasiliS®-A”への吸着量に相関が確認された。

### 2.3.3 局所空間の評価及び長時間サンプリングへの応用

通常のポンプを用いたアクティブサンプリングでは測定が難しい密閉空間の評価として、洗浄前後のウェハーケース(8インチ用)内について、内部雰囲気のアモニア量を“FasiliS®-B”を用いて比較した。サンプラーの設置、取り出しはクリーンブース内において行い、ケースの内部に上向きに設置して24時間暴露を行った。この結果、未洗浄のケース内に暴露したサンプラーの付着量が  $0.3 \mu\text{g}$  であったのに対し、洗浄済みのケース内に暴露したサンプラーへの付着量は定量下限未満であり、“FasiliS®-B”を使用し密閉空間内の汚染物質の評価が可能ということがわかった。

また、同様の試験の評価期間を1週間としてサンプリングを行った結果を表4に示す。1週間の評価結果では、さらに付着量の差が明確となり、“FasiliS®-B”は1週間という

表4 洗浄前後のウェハーケース内に暴露したFasiliS®-Bのアモニア付着量

暴露期間 \ 評価空間	FasiliS®-B付着量 ( $\mu\text{g}$ )	
	洗浄前ケース内	洗浄後ケース内
24時間	0.3	<0.1
1週間	0.4	<0.1
定量下限	0.1	0.1

長期間での評価も可能であることがわかった。さらに、1ヶ月といったサンプリング時間を長く設定することで、これまで評価不可能であった微量な汚染物質濃度の差異の評価が可能となることが期待され、今後も検討を継続する。

## 3 おわりに

新規に開発した固体アクティブサンプラー“BremS®-B”及び“BremS®-LS”により、気中のアモニア及びHMDS濃度を30分間程度の短時間サンプリングで高感度に定量することを可能とした。これにより、従来の手法では数時間毎の濃度変化しか評価ができなかったアモニア及びHMDS濃度の変化を30分毎で評価が可能となった。また、パッシブサンプラー“FasiliS®-B”及び“FasiliS®-A”により、密閉空間におけるアモニア及び硫酸イオン量の評価や24時間を越える長期間サンプリング評価が可能となった。これらのパッシブサンプラー；FasiliS®について、今後他の塩基性成分及び酸性成分への応用と高感度化、固体アクティブサンプラー；BremS®について酸性成分評価用サンプラーの開発を進めていく予定である。

従来のAMC評価法に加え、この度紹介したこれらのサンプラーのラ

インアップにより、AMC評価に対する多様な顧客ニーズに対して、時間、感度などの様々な要素に対するフレキシブルな対応が可能な態勢を整えて貢献していきたいと考えている。

## 文献

- 1) 藤本 武利 化学物質の評価・分析 クリーンテクノロジー 13 (2) (2003)
- 2) 平 敏和 クリーンルーム内ケミカル汚染物測定法の最近の話題 ITRSロードマップとミニエンバイロメント クリーンテクノロジー 17 (3) (2007)
- 3) ITRS2008 Update <http://www.itrs.net/Links/2008ITRS/Home2008.htm>
- 4) 守屋 達, 飯川 玲子, 原田 あい, 藤井 博史, 村上 雅志, 長谷川 幹男 パッシブサンプラーによる塩基性化合物評価システムの構築 第27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p167 (2009)
- 5) 守屋 達, 平 敏和, 飯川 玲子, 村上 雅志, 河野 幸弘 パッシブサンプラーによる酸性及び塩基性成分のクリーンルーム清浄度評価法の開発 第25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p47 (2007)
- 6) 守屋 達, 野中 辰夫, 飯川 玲子, 平 敏和, 村上 雅志, 河野 幸弘 高感度固体吸着アクティブサンプラーを用いた半導体製造環境雰囲気の高感度汚染評価 第26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p165 (2008)



長谷 郁枝  
(ながたに いくえ)  
電子事業部  
兼営業本部東京営業所



守屋 達  
(もりや さとる)  
千葉事業所