

QCMによるケミカルエアフィルタの寿命判定手法の検討

中島 啓之¹・本田 重夫²・島田 学³・奥山喜久夫³Study of Life Monitoring for a Chemical Air Filter Using
Quartz Crystal Microbalance MethodHiroyuki NAKAJIMA¹, Shigeo HONDA², Manabu SHIMADA³ and Kikuo OKUYAMA³

Received 10 November 2004

Accepted 21 May 2005

Abstract — In a cleanroom for manufacturing semiconductor, flat panel display, and hard disk drive, the contamination control of airborne molecular contaminants is of critical importance. One of the contamination control technologies for gaseous contaminants is chemical air filter. The purpose of this work is to study the monitoring of the chemical air filter life using quartz crystal microbalance (QCM) method. When a chemical air filter is in the early stages of adsorption, the QCM monitoring system used in this study could detect the differences in the concentration of total organic compounds at the inlet and outlet of the chemical air filter. The QCM monitoring system was found to be useful for evaluating the performance of chemical air filters in the prevention of surface contamination. The system could also detect the daily changes in the removal efficiency of high-boiling-point compounds by chemical air filters.

Key Words : Quartz Crystal Microbalance, Cleanroom, Chemical Air Filter, Airborne Molecular Contaminant, Contamination Control.

1. 緒 言

半導体やフラットパネルディスプレイ、ハードディスクなどを製造するクリーンルームでは、デバイスの集積度の向上と微細化に伴って、HEPA フィルタやULPA フィルタでは除去できない分子状物質による製品への汚染が問題となり、これらの分子汚染を防止するためのさまざまな対策技術がとられている¹⁾。その

一つとして、ケミカルエアフィルタによるガス除去技術がある。ケミカルエアフィルタは、クリーンルームの外気処理系統や循環空調系統だけでなく、局部的に製造装置や装置用クリーンブースなどにも、非常に多数利用されている。フィルタろ材としてはイオン交換体、活性炭、化学処理材料、セラミックなどがあり、形状も粒状、繊維状、ハニカムなどがある²⁾が、除去対象物質の性質によって、おのおのフィルタを選定する必要がある。また、酸・塩基・有機成分のすべての物質を除去する必要がある場合は、フィルタの設置コストが大幅に増大する。

ケミカルエアフィルタの除去能力は使用時間とともに低下するため、許容の除去率に低下した時点で新しいフィルタに交換する必要がある。フィルタの交換はフィルタメーカーの設計寿命以前に行われることが多いが、設計寿命には大きな安全率を見込んでいることがある。そのため、フィルタの除去能力が残存しているながら交換している場合がある。一方で、設計条件と使用条件の違いにより、設計通りの寿命が発揮されない

¹ (株)朝日工業社 本店エンジニアリング企画設計部
(〒105-8543 港区浜松町1-25-7)

¹ Design Planning Division of Engineering, Asahi Kogyosha Co., LTD.
1-25-7 Hamamatsu-Cho, Minato-Ku 105-8543

² (株)朝日工業社 技術研究所
(〒275-0001 習志野市東習志野6-17-16)

² Research & Development Center, Asahi Kogyosha Co., LTD.
6-17-16 Higashi-Narashino, Narashino 275-0001

³ 広島大学大学院工学研究科 物質化学システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1)

³ Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering,
Hiroshima University
1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527

場合もある。このような問題点を解決するためにはケミカルエアフィルタの正確な寿命を把握する必要がある。

正確な寿命把握を行うために、寿命の予測手法が検討されている。最近では、さまざまな寿命予測手法が報告され^{2~5)}、予測精度も高まっている。しかし、設計時と同様に予測条件と使用条件の違いにより、予測通りにならない可能性は残る。社団法人日本空気清浄協会の「クリーンルーム用ケミカルエアフィルタ性能評価指針」⁶⁾では、より正しい余寿命を知るために残存容量試験により残存余命の推定を行う必要性を述べている。

別の方法としては、フィルタの1, 2次側空気濃度を常時測定してフィルタの除去性能を確認しながら寿命を直接把握する手段がある。しかし、特に有機物質濃度を測定する場合、一般に固体捕集-ガスクロマトグラム質量分析(GC/MS)法などが行われるが、簡易的に、また連続で測定はできない。

本研究では、水晶微量天秤法(QCM: Quartz Crystal Microbalance)の原理を利用した分子汚染モニタ^{7,8)}により、ケミカルエアフィルタの寿命を実測に基づいて簡便に把握することを検討した。Fig. 1に、基礎実

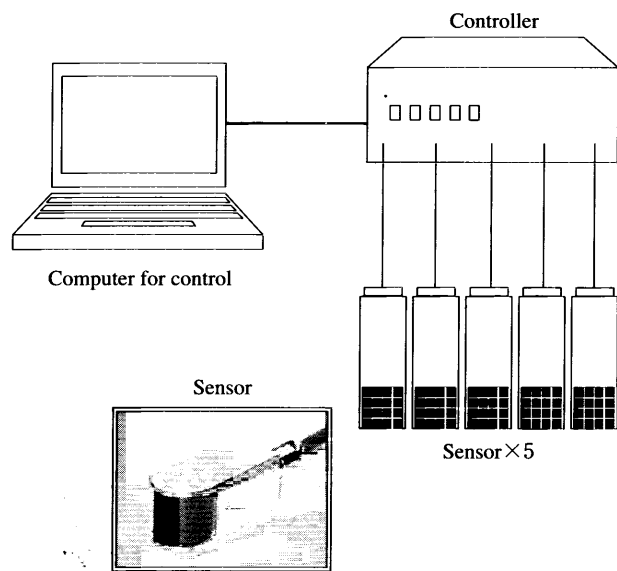


Fig. 1 Schematic of QCM monitoring system.

Table 1 Specification of QCM molecular contamination monitor used in this study

Sensor size	25 mm × 25 mm × 60 mm (without connector)
Diameter of quartz crystal oscillator	8 mm
Thickness of quartz crystal oscillator	0.15 mm
Diameter of electrode formed on quartz crystal	3.2 mm
Resonance frequency	25 MHz

験の結果^{7,8)}に基づいて開発された分子汚染モニタ(株)ハロラン・エレクトロニクス, Model: HE-QCM-1)の構成とセンサーの外観写真を、Table 1におもな仕様を示す。この分子汚染モニタはクリーンルーム環境の分子汚染状況をリアルタイムで計測する目的で開発されたもので、小型の水晶振動子表面へ付着、脱離する分子状物質の量を高感度で測定することができる。これまで、稼動している半導体工場のクリーンルームで観測した事例⁹⁾やSMIF/FOUPなど密閉空間内の分子汚染環境の測定事例¹⁰⁾などの報告があり、分子汚染状況を迅速に把握できるものである。ケミカルエアフィルタは寿命に近づくとも2次側濃度は増加し1次側濃度に近づくため、汚染モニタでフィルタ1, 2次側空気の分子汚染状況を連続測定することで、フィルタの寿命判定が簡易的にできるものと期待できる。そこで、分子汚染モニタによるケミカルエアフィルタの寿命判定の可能性について検討した。

2. 分子汚染モニタの概要

今回使用した分子汚染モニタは、上述の通り水晶微量天秤法(QCM: Quartz Crystal Microbalance)の原理を利用したものである。共振している水晶振動子の表面に物質が付着すると、その質量変化により共振周波数がわずかに低下する。この共振周波数の変化は付着した物質の質量に比例するため、周波数変化を精度よく計測することにより、付着物の質量を高感度で求めることができる。

本研究では、基本周波数が25 MHz、切り出し方位がAT-Cutの水晶振動子の電極表面に銀を蒸着させた銀電極センサーを使用した。なお、センサー表面にNon-doped Siを蒸着させ、その膜厚と周波数の変化から感度校正をした場合、センサー感度は0.48 ng/cm²/Hzと報告⁸⁾されている。

3. 試験方法

試験用クリーンルーム(24 ± 1 °C, 47 ± 10 % RH, ISOクラス1)内にFig. 2に示す試験装置を2台設置した。この試験装置にケミカルエアフィルタを取り付け、連続通風運転した。フィルタの1, 2次側環境に分子汚染モニタのセンサーをおのおのセットし連続測定を実施した。適宜、Tenax管による固体捕集-GC/MS法による空気中の有機成分と24時間暴露したシリコンウェーハの表面に付着した有機成分の分析を行い、フィルタの除去性能の確認を行った。なお、ケミカルエアフィルタは、セラミック繊維に活性炭を担持、硫酸塩を添着したタイプ(フィルタA)とイオン交換繊維と活性炭素繊維を組み合わせたタイプ(フィルタB)を使用した。

Table 2 Concentrations of total organic compounds in upstream/downstream air of chemical air filter and surface concentrations of total organic compounds on wafer exposed in upstream/downstream air of chemical air filter

Sampling day	Air			Wafer		
	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Surface concentration (ng/cm^2)		
	[Removal efficiency (%)]			[Efficiency (%)]		
	Cleanroom	Filter A	Filter B	Cleanroom	Filter A	Filter B
20th	96	25 [74 %]	23 [76 %]	—	—	—
120th	44	42 [5 %]	38 [14 %]	9.7	0.81 [92 %]	0.70 [93 %]
530th	47	—	39 [17 %]	30	—	2.1 [93 %]

4. 結果および考察

4.1 ケミカルエアフィルタの吸着初期段階 (定常状態)

Table 2 の上段に、試験開始 20 日目に実施した空気質分析結果を示す。フィルタ 1 次側の総有機物濃度は $96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (トルエン換算値, 以下, 空気濃度はすべてトルエン換算値とする) に対し, フィルタ A の 2 次側濃度は $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, フィルタ B の 2 次側濃度は $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, それぞれのフィルタの除去率は, フィルタ A は 74 %, フィルタ B は 76 % であった。ここで, フィルタの寿命を一般的に使用されている総有機物濃度に対する除去率で 20 % に達した時点と仮定すると, いずれのフィルタとも寿命まで達していないことがわかる。なお, 本報では, この寿命まで達していないフィルタの状態を吸着初期段階と表現する。

Fig. 3 に, 試験開始 9 日目から 16 日目までの分子汚染モニタの測定結果を示す。この期間では, フィルタ 1 次側 (Cleanroom) に設置したセンサーは約 210 Hz/day で増加している。これに対し, フィルタ 2 次側 (Filter A, B) に設置したセンサーは約 11 ~ 19 Hz/day で増加している。したがって, フィルタの除去性能が正常に維持できている吸着初期段階では, 分子汚染モニタによりフィルタの 1 次側と 2 次側空気中の総有機物濃度の違いを判別できる。

4.2 ケミカルエアフィルタの置換吸着段階

Table 2 の中段に, 試験開始 120 日目に実施した空気質分析結果を示す。この時のフィルタ 1 次側の総有機物濃度は $44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で, フィルタ A の 2 次側濃度は $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, フィルタ B の 2 次側濃度は $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。それぞれのフィルタの除去率は, フィルタ A は 5 %, フィルタ B は 14 % であり, いわゆるフィルタが寿命に到達した (破過した) 状態である。

Fig. 4 に, 試験開始 119 日目から 126 日目までの分子汚染モニタの測定結果を示す。この期間の, フィルタ 1 次側のセンサーの増加率は約 240 Hz/day で, フィルタ 2 次側 (Filter A, B) は約 20 ~ 23 Hz/day であった。空気中の総有機物濃度はフィルタ 1 次側と 2 次側で同じ程度であったにもかかわらず, センサーの増加

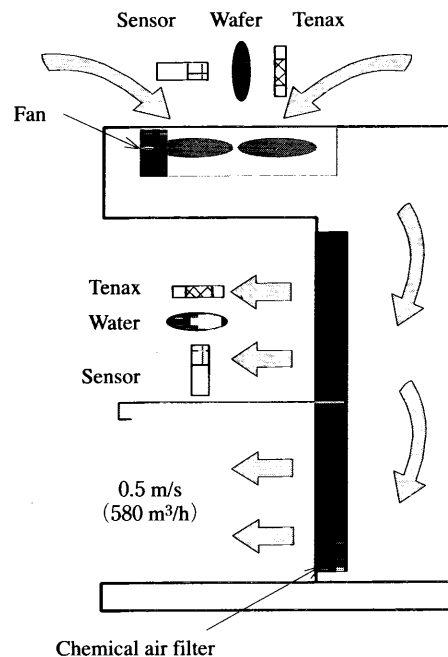


Fig. 2 Schematic of experimental equipment.

率は異なっていた。つまり, フィルタが寿命に到達した状態であってもフィルタ 2 次側センサーの増加率は, 除去性能が正常に維持できている吸着初期段階の Fig. 3 の場合とほとんど同じであった。

ケミカルエアフィルタによる多成分吸着を考えた場合, 吸着初期段階は低沸点物質と高沸点物質の両方とも吸着するため, フィルタの除去率は高いまま維持される。しかし, しばらくすると, いわゆる「イス取りゲーム現象」とよばれている置換吸着現象が起こるため, 吸着している低沸点物質が高沸点物質に置換され脱離が生じる (置換吸着段階)。最終段階になると, 高沸点物質は吸着平衡状態となる (吸着最終段階)。特に, 半導体製造用クリーンルームや装置の場合, ケミカルエアフィルタを取り付ける本来の目的は, 空気質の改善ではなく, ウェーハ表面の汚染防止であると考えられる。

Table 2 中段の右側に, 試験開始 120 日目に 24 時間

暴露したシリコンウェーハ表面に付着した有機物の分析結果を示す。フィルタ1次側に暴露したウェーハ表面に付着した総有機物量は9.7 ng/cm²（ヘキサデカン換算値，以下，付着濃度はすべてヘキサデカン換算値とする）で，フィルタA，Bの2次側ウェーハはそれぞれ0.81，0.70 ng/cm²であった。除去率と同様に，表面汚染防止効率を算出すると，それぞれ92，93%である。

ウェーハなどの基板表面には，空气中に多く存在する低沸点物質よりも存在量の少ない高沸点物質の方がより付着しやすい¹¹⁾ため，このような置換吸着段階では，ケミカルエアフィルタのみかけの除去率が低下し寿命に到達した状態であっても，表面汚染防止の観点から考えれば効果は維持していると判断できる。表面汚染を防止する目的の場合，ケミカルエアフィルタを継続して使用でき，有効利用が可能である。QCMによる分子汚染モニタは，シリコンウェーハやガラス基板などの表面汚染の防止に着目したケミカルエアフィルタの管理に有用である。

4.3 ケミカルエアフィルタの吸着最終段階（吸着平衡状態）への加速試験

ケミカルエアフィルタが吸着最終段階に到達する時間を短縮するため，加速試験を実施した。フィルタ1次側空气中の高沸点物質を高濃度にするために，試験開始290日目よりフィルタBの1次側にフタル酸ジ-n-ブチル（DBP）溶液を数百ml入れたトレーを数個設置して，自然蒸発による強制負荷を開始した。DBPは，ウェーハ表面に付着しやすいといわれているフタル酸エステル類の一つで，比較的取り扱いが容易であるため選定した。ここで，強制負荷の方法として加熱蒸発法も検討したが，加熱蒸発後の温度変化による凝縮など実使用時のフィルタの寿命到達との差異を考慮し，本試験では自然蒸発法を採用した。

Table 2 の下段に，試験開始530日目の空気質と暴露ウェーハ表面付着有機物の分析結果を示す。フィルタBの1，2次側空気中の総有機物濃度はそれぞれ47，39 μg/m³で，除去率は17%であった。なお，この時の空气中DBP濃度は1次側3.8 μg/m³，2次側0.3 μg/m³であった。また，暴露ウェーハ表面付着総有機物量は，フィルタ1次側30 ng/cm²，フィルタ2次側2.1 ng/cm²で，試験開始から530日が経過してもいまだ表面汚染防止効率は93%と高い状態を維持している。なお，表面付着物のうちDBP量は，フィルタ1次側で2.1 ng/cm²以上，フィルタ2次側で1.3 ng/cm²以上であることを確認している。

Fig. 5 に，試験開始538日目から545日目までの分子汚染モニタの測定結果を示す。この期間の，フィルタ1次側のセンサーの増加率は約300 Hz/dayで，フィルタBの2次側は約36 Hz/dayであった。

フィルタ2次側暴露ウェーハ表面付着総有機物量

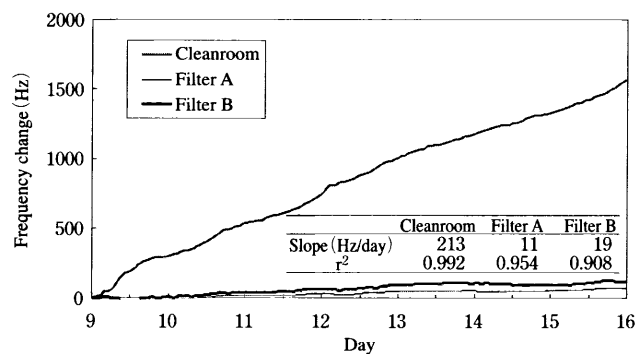


Fig. 3 Measured results of QCM monitor at early stage of adsorption.

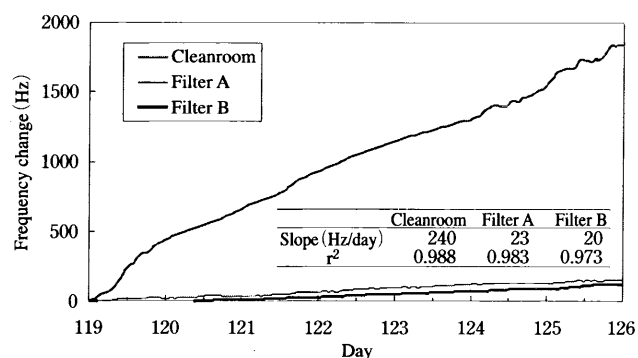


Fig. 4 Measured results of QCM monitor at stage of displacement adsorption.

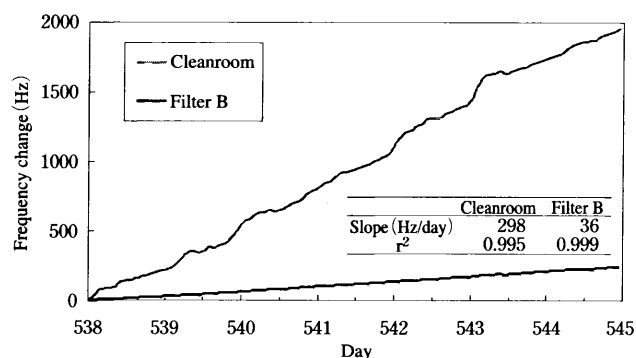


Fig. 5 Measured results of QCM monitor at semi-final stage of adsorption equilibrium.

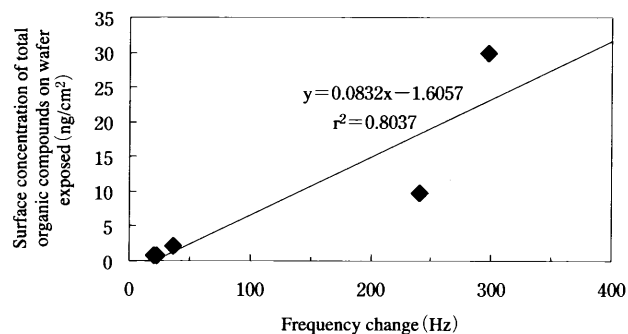


Fig. 6 Relationship between frequency change and surface concentration of total organic compounds on wafer.

は、加速試験前後で3倍に増えていた。一方、分子汚染モニタによるフィルタ2次側のセンサー増加率は、加速試験前に比べ1.8倍になっていた。ウェーハとセンサーの表面状態の違いにより増加傾向が若干異なるが、ケミカルエアフィルタが加速試験によって吸着最終段階に進行している様子がわかる。したがって、分子汚染モニタを用いることで、ケミカルエアフィルタの高沸点物質に対する除去性能の変化をリアルタイムで測定できるといえる。

Fig. 6に、本試験で得られた分子汚染モニタの周波数変化量と暴露ウェーハの表面付着総有機物量の関係を示す。センサーが置かれた環境空気中の物質組成が大きく変化すると各物質のセンサーへの付着挙動も変わるため、フィルタ1次側と2次側や加速試験前後のデータを同一に評価することは厳密にはできないが、全データを平均化すると、本試験の範囲では、センサー変化1 Hzは付着有機物量0.08 ng/cm²に相当することになる。

5. 今後の課題とまとめ

本試験では、短い期間で寿命に達するようケミカルエアフィルタを選定したが、500日以上経過してもまだ吸着最終段階に達していない。現在も加速試験は進行中であるので、実際にフィルタが吸着最終段階になり表面汚染防止の観点からみても寿命に到達した状態で、分子汚染モニタの測定結果で寿命の判定が可能か検討を続けていく。

本研究では、QCMの原理を利用した分子汚染モニタによるケミカルエアフィルタの寿命判定の可能性について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- ① ケミカルエアフィルタの除去性能が正常に維持できている吸着初期段階では、分子汚染モニタによりフィルタの1次側と2次側空気中の総有機物濃度の違いを判別できる。
- ② 置換吸着段階では、ケミカルエアフィルタの除去率が低下し寿命に到達した状態であっても、表面汚染防止の観点から考えれば効果は維持していると判断できる。表面汚染を防止する目的の場合、ケミカルエアフィルタを継続して使用でき、有効利用が可能である。
- ③ 分子汚染モニタは、シリコンウェーハやガラス基板などの表面汚染の防止に着目したケミカルエア

フィルタの管理に有用である。

- ④ 分子汚染モニタは、ケミカルエアフィルタの高沸点物質に対する除去性能の変化をリアルタイムで測定できる。

References

- 1) Nakajima, H. and Honda, S.: Airborne Molecular Contaminants Control Technology for Cleanroom, *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **68**, 1155-1158 (2002) (in Japanese)
- 2) Karibe, F., Mihara, O. and Kidachi, M.: Estimation Method of Service Life in Chemical Filter, *Proc. 17th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 17-20 (1999) (in Japanese)
- 3) Kajima, T., Tanaka, I., Yatsuyanagi, K. and Suzuki, Y.: Removal of Gaseous Contaminants by Activated Carbon -Part3 Study on Estimate Method of Lifetime for Acid Gases Removal Adsorbent-, *Proc. 18th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 160-162 (2000) (in Japanese)
- 4) Hasegawa, M. and Ito, T.: Experimental and Numerical Breakthrough Curves for Chemical Filter, *Proc. 21st Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 169-171 (2000) (in Japanese)
- 5) Akiyama, T., Takahashi, H. and Gomi, H.: Life Time Estimation Method for Chemical Filter Considering the Displacement Adsorption of Multicomponent Organic Compounds, *Proc. 22nd Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 160-163 (2004) (in Japanese)
- 6) JACA No.38-2002: Guideline for Gas-removal-Method of Test for Performance of Chemical Air Filter for Cleanroom (in Japanese)
- 7) Shimada, M., Okuyama, K., Honda, S. and Habuka, H.: Real-time Measurement and Evaluation of Wall Deposition Behavior of Gaseous Organic Contaminants, *Kuuki Seijyo (Journal of Japan Air Cleaning Association)*, **40**, 275-281 (2002) (in Japanese)
- 8) Okamura, S., Shimada, M. and Okuyama, K.: Adsorption and Desorption of Dibutyl Phthalate on Si Surface Measured in Controlled Atmosphere Using Quartz Crystal Microbalance Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, (5A), 2661-2666 (2004)
- 9) Okamura, S., Shimada, M. and Okuyama, K.: Simultaneous Observation of Molecular Contamination Behavior in Semiconductor Clean Room Using Quartz Crystal Microbalance, *ibid.*, (7A), 4135-4140 (2004)
- 10) Okamura, S.: Real Time Monitoring of Molecular Contamination from Processed Wafer by QCM Method, *Proc. 22nd Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 5-7 (2004) (in Japanese)
- 11) Habuka, H., Shimada, M. and Okuyama, K.: Adsorption and Desorption Rate of Multicomponent Organic Species on Silicon Wafer Surface, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (7), G365-G369 (2001)