

室内空気環境のケミカル汚染対策に関する一連の開発研究

田中 勲 藤田 智治 後藤 昌秀
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所)

A Series of Research and Development Studies on Countermeasures for Chemical Contamination in the Indoor Air Environment

Isao Tanaka, Tomoharu Fujita and Masahide Goto

クリーンルームや文化財展示収蔵施設では、室内空気環境のケミカル汚染対策が重要である。対策の原則として、汚染物質を、発生させない、持ち込まない、除去する、堆積させない、汚染状況を監視するがある。本報告ではこの原理にしたがって取り組んできた、「低アウトガス材料」、「ケミカルフィルタを用いた除去技術」、および「濃度測定方法」について、その特徴と適用の現状を紹介する。特に、低アウトガス性塗床材やシーリング材は優れた性能を示し、20年間以上にわたって工事で使用され続けている。また、ケミカルフィルタは、最近、美術館博物館工事で大いに活用されており、適用範囲が広がりつつある。

In clean rooms and cultural property exhibition and collection facilities, it is important to take measures against chemical contamination of the indoor air environment. As a general rule, there are measures to prevent contaminants from being generated, not to bring them in, to remove them, not to accumulate them and to monitor the situation of contamination. In this report, we introduce the characteristics and application status of "low-outgas materials", "removal technology using chemical filters", and "concentration measurement methods" that have been tackled according to those rules. In particular, low-outgassing floor paints and sealants show excellent performance and have been used in construction for more than 20 years. In addition, chemical filters have recently been widely used in museum construction and the scope of its application is expanding.

1. はじめに

クリーンルームや文化財展示収蔵施設では、室内空気中に存在する様々なガス状化学物質（以後、ケミカル汚染物質と記す）の濃度の管理が重要である。例えば、最先端の半導体やフラットパネルディスプレイ、およびこれらに関連する生産装置や原材料を取り扱うクリーンルームではケミカル汚染物質濃度を低レベルに制御することが求められ、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下を指示される場合もある^{1,2)}。この傾向はデバイスの微細化が急速に進みはじめた1990年代後半から顕著となった。同時に電機メーカー各社が生産施設に多額の設備投資を始めたことから、当社ではプロジェクト本部を立ち上げ、工事受注のための差別化戦略としてケミカル汚染対策技術の開発を推進した。

一方、美術館博物館などの文化財の展示収蔵施設でも空気中の化学物質による劣化現象が懸念されてきた。1950年代からしばらくは大気汚染に由来する酸性ガスによる文化財への影響調査が重要なテーマ

であった。さらに1960年代後半から新築コンクリート建造物におけるアルカリ因子が注目されるようになり、また、1970年以降は木材などからの有機酸成分も取り上げられるようになった^{3,4)}。

これらへの対策としてクリーンルームおよび文化財展示収蔵施設ともに4つの原則が提示されている^{5,6)}。筆者らはそれらを統合した以下の5原則に則り検討を進めてきた。

- ・汚染物質を発生させない
- ・持ち込まない、外部から侵入させない
- ・除去する
- ・堆積させない
- ・汚染状況を監視する

本稿では、特に筆者らがこれまでに取り組んできた“発生させない”“除去する”“監視する”に関するケミカル汚染対策技術の開発研究について、その概要を紹介する。

2. ケミカル汚染の実例

表-1 クリーンルームにおける主なケミカル汚染物質とその発生源・不良現象の例

汚染物質	主な発生源 (下線はクリーンルーム内装材や設備部材)	不良現象の例
酸性ガス Acids HF, HCl, Cl ₂ , NO _x , SO _x 他	プロセス薬品、外気、排気ガス	メタル配線腐食、ボロン汚染誘導、ヘイズの発生
塩基性ガス Bases NH ₃ , RNH ₂ , R ₂ NH 他	プロセス薬品、人体、コンクリート、塗料、塗床材、接着剤、加湿器防錆剤、外気	化学増幅型レジストの解像度不良、ステップのレンズの曇りによる露光不良、ウエハ表面の曇り発生
凝縮性有機物質 Condensables 低分子シロキサン、可塑剤(DBP, DOP)、酸化防止剤(BHT) 他	プロセス薬品、塗料、シーリング材、接着剤、シート、パネル、フィルタ、ケーブル、パッキン、ウエハ収納容器、外気	酸化膜信頼性低下、CVD成膜異常、レンズ・ミラー汚染、ウエハ表面汚染、接点不良
ドーパント Dopants (B,P)	フィルタ、ケーブル、外気、プロセス薬品	MOSトランジスタのしきい値電圧シフト、ノンドープ高抵抗Poly Siの抵抗低下
金属 Metals (Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Cr 他)	製造装置、プロセス薬品、外気	接合リーク電流増加、酸化膜耐圧劣化、MOSトランジスタ不安定性、ビット不良
高揮発性有機物質 VVOCs 沸点50~100°C, 全炭化水素	プロセス薬品、塗料、シーリング材、接着剤、シート、パネル、フィルタ、ケーブル、パッキン、ウエハ収納容器、外気	酸化膜信頼性劣化、CVD成膜異常、レンズ・ミラー汚染

2.1 クリーンルームの例
半導体などを扱う工業用クリーンルームにおける代表的なケミカル汚染物質を表-1に示す。特に、アンモニアやアミン類、凝縮性有機物質、ドーパント類の制御を求められる場合が多い。これらはシリコンウエハやガラス基板に吸着したり、回路形成の化学反応を阻害したりして製品の品質に悪影響を与える。さらに近年では、水や酸素も汚染の対象として注視されている⁷⁾。

表-2 文化財施設における主なケミカル汚染物質とその発生源・不良現象の例

汚染物質	発生源		不良現象
	外気	室内	
アンモニア	畜産施設、肥料	コンクリート、塗料 ワックス、入館者	油画材料の亜麻仁油を変色させる SO ₂ と反応し硫酸アンモニウムを生成し、表面に付着する
酢酸・ギ酸		合板、木材、内装材 接着剤、ワックス	金工品、顔料の鉛と反応し、酢酸鉛・ギ酸鉛となる 還元剤として作用し、腐食因子となる
ホルムアルデヒド アセトアルデヒド		内装材	膠を硬化させる
二酸化硫黄	工場排ガス 火山ガス		水分に溶解し、硫酸イオンとなり腐食因子となる 硫酸化合物を生成し金属を腐食させる
窒素酸化物	工場排ガス 自動車排気ガス	燃焼器具	有機物を脆くさせる 染料を変退色させる 金属を腐食させる
粉じん	工場排ガス 自動車排気ガス 土壌	入館者	摩耗や汚損の要因となる 粉じんに含まれる化学成分が溶解して化学反応を起こす 酸性物質は湿分の介在のもとに腐食因子となる
オゾン	(窒素酸化物と炭化水素の光化学反応)	コピー機	有機物を脆くさせる
二酸化炭素		入館者	弱酸として働き、絵具等を変色させる
硫化水素	火山ガス		金属と反応して硫化物を生成する
塩化水素	火山ガス 海塩粒子 焼却炉		塩化物の生成し金属を腐食させる 海塩粒子中のCl ⁻ イオンが水分に溶解し腐食因子となる

2.2 文化財展示収蔵施設 の例

表-2に美術館や博物館で問題とされる汚染物質の種類と発生源および、その悪影響の例を示す⁸⁾。クリーンルームと同様にそれぞれの成分が化学反応による影響をもたらす。このことがケミカル汚染と呼ばれる理由である。図-1にアンモニアによって油絵具に使用される亜麻仁油が変色する現象を示す。100 ppbは一般大気の10倍以上の濃度ではあるが、コンクリート工事後では頻りに検出される濃度であり、管理の重要性が理解できる。また、木材や接着剤に起因する酢酸、ギ酸やアルデヒド類の対策も重要である。東京文化財研究所は各成分の基準濃度を示している⁶⁾。図-1中に示すように、例えばアンモニアは30 ppb以下、酢酸は170 ppb以下であり、竣工時の管理目標値となる場合が多い。

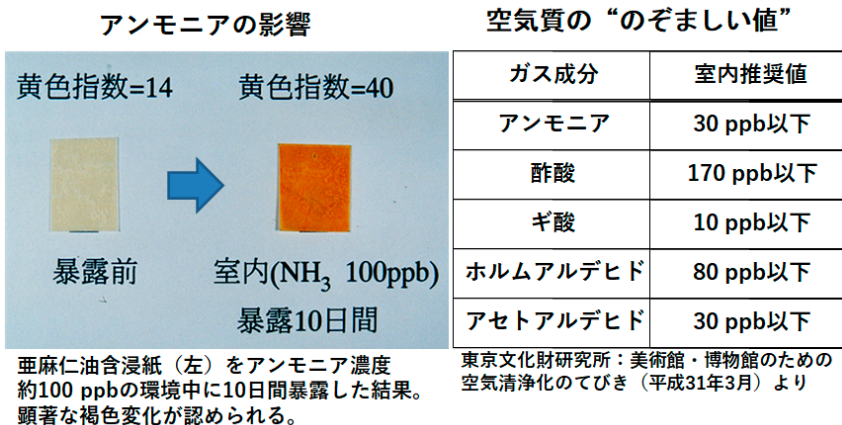


図-1 アンモニアの影響と文化財施設における汚染物質の推奨濃度の例

3. 開発の具体例

3.1 “発生させない技術”低アウトガス材料

表-1,2 に示したようにケミカル汚染物質は様々な発生源が想定される。今回の検討では、特に建設工事での使用量が多いコンクリート、床材、塗料、シーリング材やケーブルを主な対象として、汚染物質の発生が少ない材料開発を推進した。以下にその例を示す。

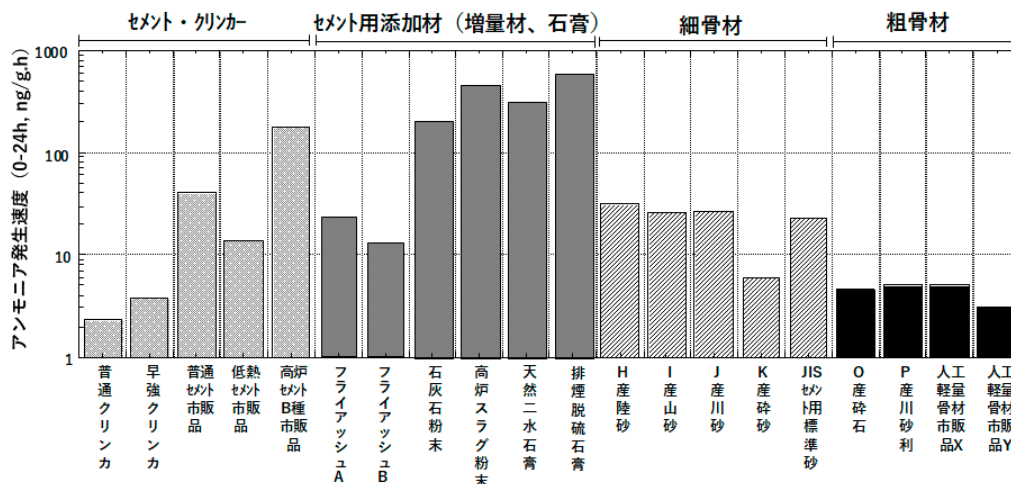


図-2 コンクリート構成材料からのアンモニア発生速度の比較

3.1.1 コンクリート・減水剤

コンクリートの材料であるセメント、骨材、混和材料からは不純物に起因するアンモニアが発生する。筆者らは材料表面のpHを強アルカリ性にしてアンモニアを強制的に発生させる方法を開発・利用し、図-2に示すように材料の種類によってアンモニアの発生量が大きく異なることを明らかにした⁹⁾。さらに、アンモニアの低減方法を見出し、アンモニアの少ないコンクリートの選定と配合設計方法を開発した¹⁰⁾。

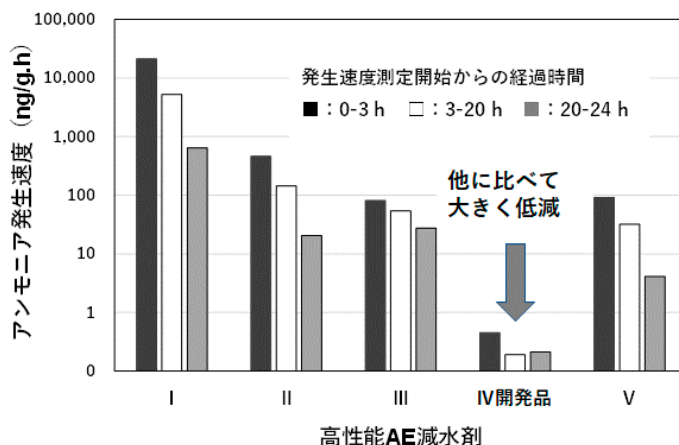


図-3 高性能 AE 減水剤の各製品からのアンモニア発生速度の比較

また最近では減水剤からも大量のアンモニアが発生することを明らかにし、アンモニアの少ないコンクリート用高性能 AE 減水剤も共同開発している¹¹⁾。図-3に市販の高性能 AE 減水剤が強アルカリと反応後に時間経過とともに発生するアンモニアを比較した結果を示す。開発品と他の製品を比較すると、10,000倍以上の差になることもあり、材料選定の重要性が再認識される。

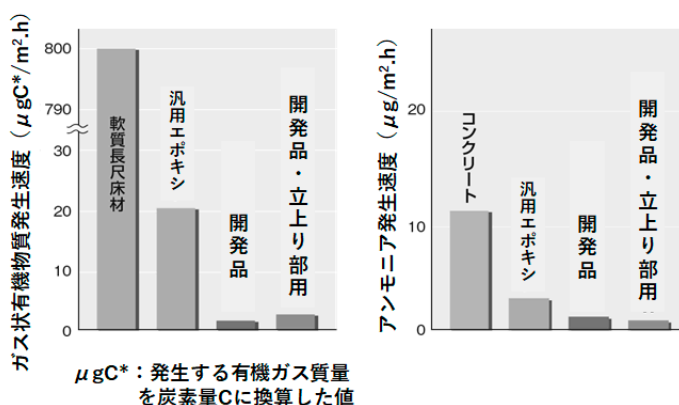


図-4 低アウトガス性塗床材の特徴

3.1.2 塗床材

クリーンルームでは防塵の目的でエポキシ樹脂系の塗床材が施工される場合が多い。しかし、原料に由来するアンモニアとガス状有機物質が発生する。そこで、エポキシ基剤と硬化剤を改良し、低アウトガスタイプのエポキシ樹脂系塗床材を開発した¹²⁾。図-4に示すように汎用品の塗床材に比べて汚染物質の発生を

1/2~1/10 に低減することができた¹³⁾。その性能は高く評価され、現在でも半導体関連のクリーンルームの工事で使用されている。

3.1.3 シーリング材

従来、クリーンルームではシリコン系シーリング材が多用されている。ただし、原料に由来する低分子量のシロキサン化合物がガス状となって大量に長期間発生しシリコンウエハを汚染することが問題とされていた。そこで、ウレタン系シーリング材を改良し、シロキサンフリーの低アウトガスシーリング材を開発した¹⁴⁾。図-5にシーリング材から発生するガス状有機物質の発生速度と材令の関係を示す。通常のウレタン系シーリング材およびクリーンルーム用シリコン系低シロキサン型と比較しても 1/10 以下に発生量を低減できた。塗床材と同様に 20 年以上工事で使用され続けるヒット商品となっている。

3.1.4 電源ケーブル

多種多様な製造装置が利用されるクリーンルームでは極めて大量の電源・通信ケーブルが使用される。ケーブルの表面材（シース材）は通常、塩ビ系樹脂が使用されるが、この可塑剤や原料・分解物の一部がガス状となりケミカル汚染につながる可能性が高い。そこで、塩ビ代替としてポリオレフィン系エコケーブルを改良したクリーンルーム用電源ケーブルを開発した¹⁵⁾。塩ビケーブルに比べて、シリコンウエハに付着しやすい成分が少なく、ガス状有機物質全量でも 1/10 以下に低減することができた。

3.2 “除去する技術”ケミカルフィルタ

ケミカル汚染物質を除去する方法として、化学物質を吸着するケミカルフィルタは効果的である。当社は活性炭を独自のノウハウで改良し、アンモニア、酸性ガスやガス状有機物質を高効率で長期間除去できる各種ケミカルフィルタを開発している¹⁶⁾。通常は活性炭を不織布に充填後、ケースに入れてセットし、ファンを用いて強制的に空気を通過させることで空気中のケミカル汚染物質を除去する。本設空調機に組込まれることに加えて可搬型タイプもあり、図-6に示すように最近では美術館・博物館の現場で利用されるケースも多くなっている。

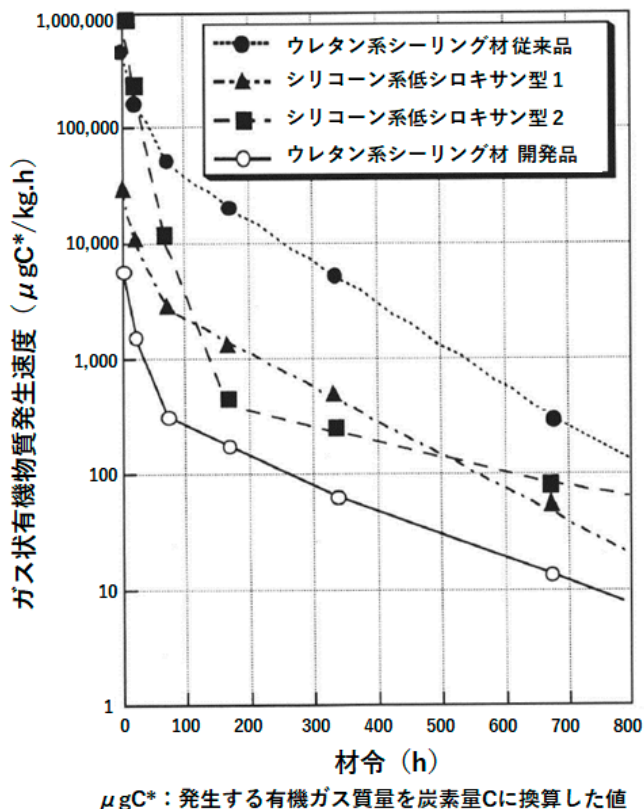


図-5 各種シーリング材のアウトガス発生速度の経時変化

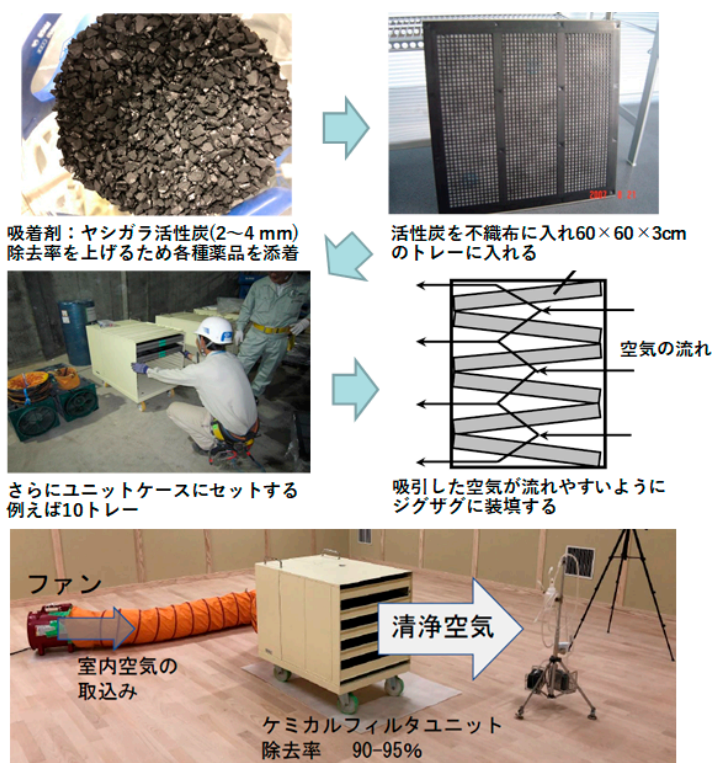


図-6 ケミカルフィルタの構成と美術館工事での使用の様子

3.3 “監視する技術” 評価方法とモニタリング

室内空気や材料から発生するガス成分を短時間に高い捕集効率でサンプリングすることは重要である。筆者らは、半導体用の基板であるシリコンウエハを数 mm 程度の微細片にして表面積を増やし、これをガス吸着剤として利用したサンプリング方法を考案した¹⁷⁾ (図-7)。これによりシリコンウエハへ吸着して半導体の品質に悪影響をもたらす成分を直接評価できるようになった。また、アンモニアや酸性ガスをサンプリングするインピンジャー法では吸引空気と捕集用液体との接触頻度を増加させるために空気吸引ノズルの最適化を行った¹⁸⁾。これらの技術は、前述の低アウトガス材料とともに高く評価され、2005年に空気清浄協会から技術賞を受賞している。

また、分子シミュレーションによりシリコンウエハ表面と各種汚染分子との吸着エネルギーを理論的に解析した¹⁹⁾。図-8にエネルギーの計算原理とシミュレーション動画の一部を示す。吸着エネルギーが大きいほど吸着しやすく汚染性が大きくなることから、これらのデータをもとにクリーンルーム用材料や室内環境の適切性を評価する手法を整備した。

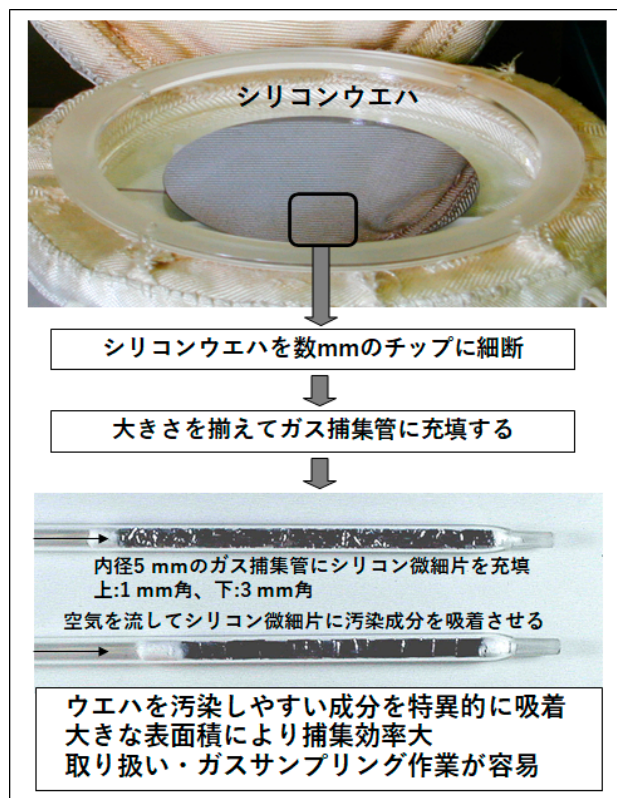


図-7 シリコンウエハ微細片を吸着剤として利用した汚染物質の捕集方法

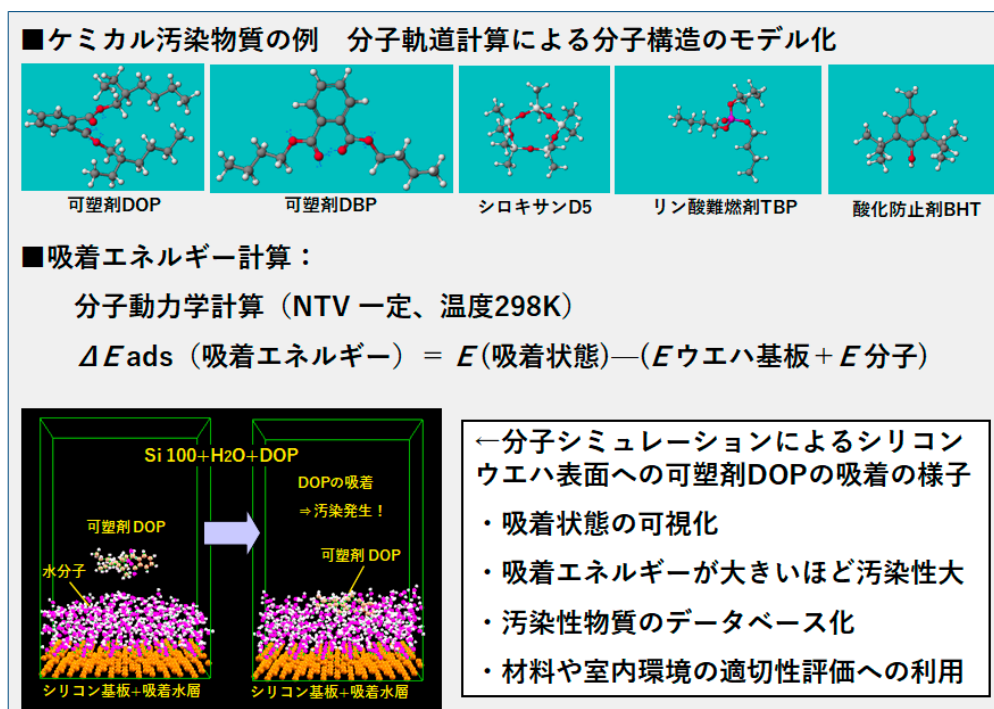


図-8 分子シミュレーションによる吸着エネルギー計算

4. 適用例

4.1 ケミカル汚染対策クリーンルーム

4.1.1 工業系

低アウトガス性のエポキシ系塗床材とウレタン系シーリング材は上市後20年以上を経過しているが、現在もケミカル汚染対策が必要なクリーンルーム工事で多くの需要がある。図-9 に実績の推移を示す。クリーンルームユーザーや設計者が使用を指定することもあるため、他社施工でも大量に利用されるケースも多い。

4.1.2 バイオ系

バイオ系クリーンルームでもケミカル汚染対策が求められるケースがある。某医薬品工場において空気中の酸化性ガスによる品質への影響が懸念されていた。従来は窒素で雰囲気置換して製造を行っていたが、安全性向上とコストダウンの観点から当社のケミカルフィルタユニットを展開した²⁰⁾。このシステムはS-PiCs(図-10)と命名されており、設置後6年以上経過後も品質安定に貢献している。

4.2 文化財の展示収蔵施設

美術館博物館は設備の老朽化や収蔵容積の不足、バリアフリー対応など、様々な理由で改修や建て替え工事が今後増えると予想されている²¹⁾。実際に筆者らが受けるコンサル業務も増えつつある。表-3 に最近のコンサル業務の例を示す。以前は現地の環境計測の実施に限定されることが多かったが、最近では入札の技術提案の段階からケミカル汚染対策の協力を求められ、工事では、材料選定、ケミカルフィルタの仕様決定、現地環境計測まで広範囲でサポートすることが多くなった。このため、当初クリーンルーム用として開発したケミカル汚染対策技術を展開する機会も増えている。現在は、開発したコンクリート用高性能AE減水剤やケミカルフ

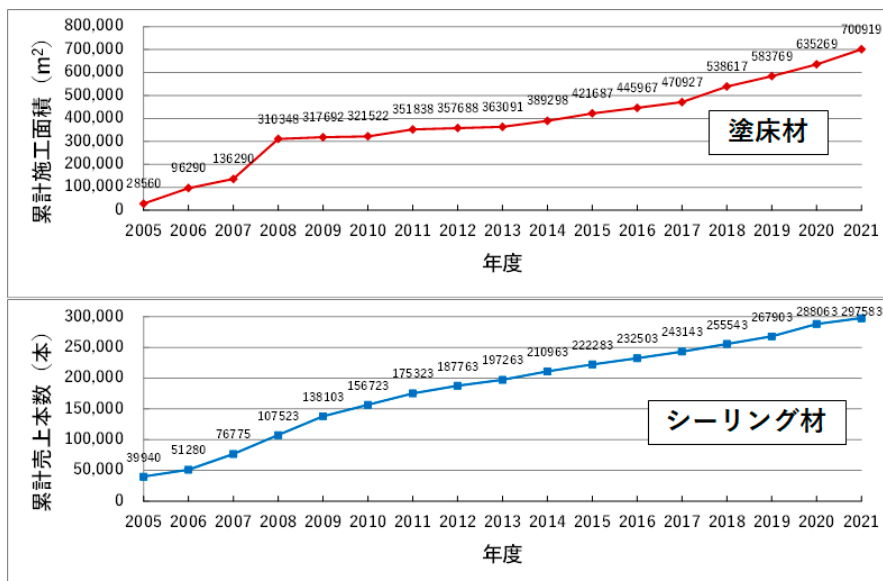


図-9 低アウトガス性塗床材およびシーリング材の使用実績の累計

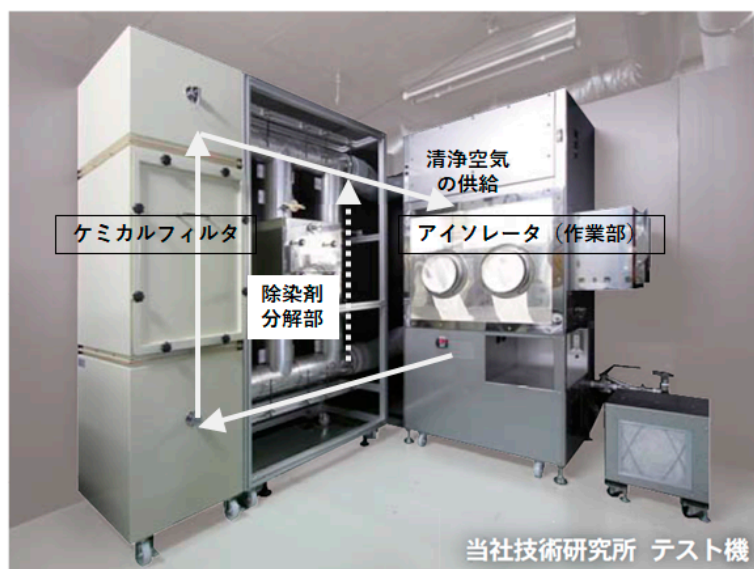


図-10 S-PiCs (SHIMIZU Pharma-isolator Clean System) の外観

ィルタ、空気のサンプリング方法などの展開を積極的に図っている。

5. 今後必要とされる技術開発課題

ケミカル汚染対策技術に関連する研究開発やコンサル業務において、汚染物質の濃度測定は極めて重要な基盤技術である。正確で感度が高く、迅速にデータを得ることが可能なオンサイトリアルタイムモニタリング技術の開発は必要性の高い課題と考えら

れる。さらに現在の温湿度計のように同時に多点モニタリングができれば、より顧客ニーズにあったデータを取得できる。

以前に QCM センサやマイクロ化学チップを利用した装置の開発を検討した^{22,23)}。図-11 にアンモニアモニタリング装置の外観とデータのイメージを示す。測定レンジは1~50 ppb、感度は0.01 ppb、1秒間隔で連続的に濃度データを記録することができる。2012年に空気清浄協会会長奨励賞を受賞しており、その開発の意義は学会も認めている。残念ながらメンテナンスが煩雑なために開発は中断されたが、維持管理が簡易なリアルタイムモニタリング装置の実用化は強く期待される。

表-3 技術研究所が技術協力した美術館・博物館工事
(一部進行中)

年度	施設名称	○：対応技術				
		材料 評価・選定	低アトガス 材料展開	精密環境 測定	ケミカル 空気清浄化	濃度 シミュレーション
1999	M美術館		○	○		
1999	B美術館			○	○	
2002	I美術館		○	○		
2003	B美術館			○		
2004	N美術館 旧収蔵庫			○		
2007	N美術館 新収蔵庫	○		○		
2009	N美術館 新本館			○		
2010	G美術館			○		
2010	S博物館			○		
2011	A美術館				○	○
2015	I館			○		
2018	T博物館	○	○		○	
2018	Mミュージアム			○	○	
2019	N美術館	○		○	○	○
2019	S尚蔵館	○	○			
2020	T文化芸術館	○				
2021	A美術館	○		○	○	
2022	Y美術館	○	○	○	○	○
2022	T博物館	○	○	○	○	

6. おわりに

以上、筆者らの携わったケミカル汚染対策技術の主な開発研究の概要を紹介した。日常生活や各種生産活動のデジタル化に伴い、今後も電子デバイス産業の発展は継続する。また文化財保存の重要性も高まることが予想される。開発した技術が多くの方々に受け継がれ、さらに改良・展開されていくことを祈念する次第である。

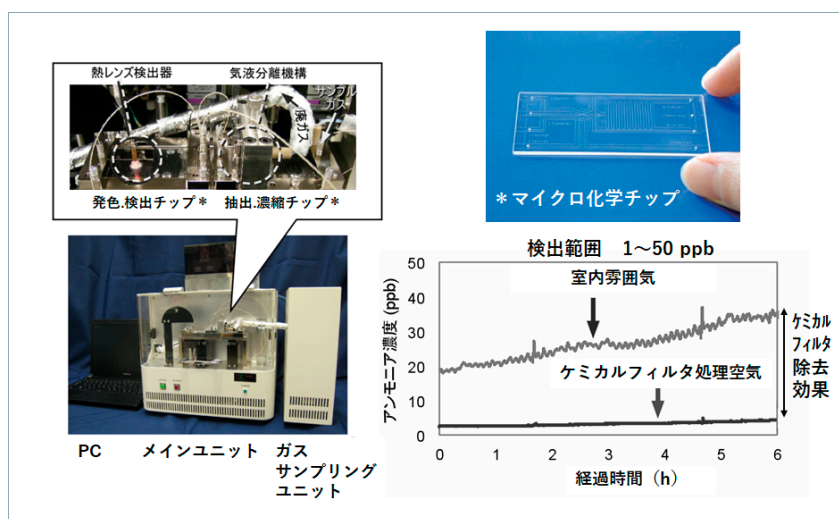


図-11 マイクロ化学チップを利用したアンモニアモニタリング装置の外観とデータのイメージ

謝辞

本検討の実施に際しては、エービーシー商会、日本シーカ、太平洋マテリアル、古河電気工業、マイクロ化学技研、忍足研究所の方々に多大なるご協力をいただきました。末筆ではございますが、深く感謝を申し上げます。

<参考文献>

1) 日本空気清浄協会編：“必ず知っておきたいクリーンルーム環境の維持管理”，オーム社，2021

- 2) 技術情報協会編：“有機汚染物質/アウトガスの発生メカニズムとトラブル対策事例集”，技術情報協会，pp.109-118，2008
- 3) 三浦定俊，佐野千絵，木川りか：“文化財保存環境学”，朝倉書店，2004
- 4) 佐野千絵，呂俊民，吉田直人，三浦定俊：“博物館資料保存論—文化財と空気汚染”，みみずく舎，2010
- 5) 早わかり Q&A クリーンルームの設計・施工マニュアル委員会編：“早わかり Q&A クリーンルームの設計・施工マニュアル”，日本工業出版，pp.12-13，2015
- 6) 東京文化財研究所編：“美術館・博物館のための空気清浄化の手引き（平成31年3月改訂版）”，2019

- 7) 白水好美：“分子汚染制御の必要性と最新制御方法”，空
気清浄，Vol.55，No.1，pp.53-57，2017
- 8) 呂俊民：“文化財のための美術館・博物館における空気清浄
の役割”，空気清浄，Vol.53，No.6，pp.40-47，2016
- 9) 田中勲，梶間智明，鈴木良延：“コンクリートから発生す
るアンモニアの低減化に関する研究”，日本建築学会計画
系論文集，No.537，pp.57-62，2000
- 10) 田中勲，藤田智治，富岡一之，富田賢吾，栗原隆：“コン
クリート構成材料の特性評価によるアンモニア発生抑制
方法の検討”，空気清浄，Vol.58，No.6，pp.303-306，2021
- 11) 田中勲，富田賢吾，矢野慧一，藤田智治，栗原隆：“構成
材料の特性評価によるコンクリートからのアンモニア発
生量推定の実験的検討”，文化財保存修復学会第44回於
熊本研究発表要旨集，pp.34-35，2022
- 12) 田中勲，梶間智明，鈴木良延：“分子汚染フリークリーン
ルーム用構成材料に関する研究”，清水建設研究報告，
Vol.67，pp.53-62，1998
- 13) 株式会社エービーシー商会：“ケミクリート®EX カタログ”
<https://www.abc-t.co.jp/products/detail/9011.html>
- 14) 田中勲，梶間智明，鈴木良延，國友拓也：“低アウトガス
性シーリング材の開発”，エアロゾル研究，Vol.17，No.3，
pp.197-202，2002
- 15) 梶間智明，藤田智治，田中勲，鈴木良延，平野潤也，渡辺
光則：“低アウトガス性ケーブルの開発”，第23回空気清
浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，
pp.55-57，2005
- 16) 八柳晃，梶間智明，田中勲：“活性炭系ケミカルフィルタの
性能評価と性能向上に関する研究”，清水建設研究報告，
Vol.82，pp.27-38，2005
- 17) 八柳晃，梶間智明，田中勲，鈴木良延：“クリーンルームに
おける有機ガス汚染評価に関する研究”，清水建設研究報告，
Vol.72，pp.71-81，2000
- 18) 田中勲，梶間智明，鈴木良延：“クリーンルーム内ガス状汚
染物質の捕集効率の向上”，第17回空気清浄とコンタミネ
ーションコントロール研究大会予稿集，pp.194-196，1999
- 19) 田中勲，藤田智治，八柳晃，鈴木令，梶間智明：“クリーン
ルームにおける有機ガス汚染評価（その4）”，第24回空
気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿
集，pp.34-36，2006
- 20) 鈴木令，田中勲，坂本禎志：“清浄化空気による医薬品酸化
抑制システムの開発”化学工学会第81年会予稿集，H317，
2016
- 21) 下村耀子，堀切梨奈子，佐藤慎也：“美術館の改修計画に関
する研究”，平成29年度日本大学理工学部学術講演会予稿
集，pp.617-618，2017
- 22) 田中勲，鈴木令，梶間智明：“クリーンルーム有機物汚染用
QCM センサの表面改質による感度の向上”，清水建設研
究報告，Vol.88，pp.37-44，2011
- 23) 比企伸一郎，斎藤麻希，田中勲，梶間智明，増岡邦明，馬
渡和真，北森武彦：“マイクロアンモニアモニターの開発”，
第28回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究
大会予稿集，pp.1-3，2011