

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

田 中 熊

(技術研究所)

梶 間 智 明

(技術研究所)

鈴 木 良 延

(UPE プロジェクト本部)

§ 1. 背景

半導体や液晶の集積度の増大・微細化が進むに従い、それらを製造するクリーンルームでは、塵埃はもちろんのこと、分子レベルの汚染物質（以後、汚染分子と記す）の低減が強く要求されている。対象となる汚染分子は、アンモニア等の陽イオン、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ・ Cl^- などの陰イオン、常温以上の沸点を有する有機ガス、リン・ホウ素があり、これらはLSIや液晶デバイスの製造過程に悪影響を与える。例えば、アンモニアはフォトレジストの反応を阻害しLSIのパターンの製造不良を引き起こしたり、塩酸やフッ酸との反応により粒子状汚染物質を生成する¹⁾。また、シリコンウェハ上に残存する硫酸（洗浄剤として使用）と反応すると硫酸アンモニウムの被膜を生成し後工程に障害をおこす¹⁾。さらに有機ガスはシリコンウェハ上に吸着すると電気抵抗を変化させる等の問題^{2) 3)}があり、これらはケミカル汚染、分子汚染と呼ばれている。クリーンルーム中における汚染分子の最も大きな発生源は製造プロセスでの使用薬品や室内の作業員である⁴⁾。一方、クリーンルーム構成材料からの発生も無視できず、特に大容積を占める軸体コンクリートおよび各種仕上材に使用する塗料は大きな発生要素のひとつといえる^{5) 6)}。以上の背景により、近年、構成材料から汚染分子が発生しないクリーンルーム（分子汚染フリークリーンルーム）の建設が望まれている。

§ 2. 分子汚染対策と本研究の位置づけ

分子汚染対策の基本方針は以下の4つにまとめられる。

- ・汚染分子をクリーンルームに持ち込まない。
- ・汚染分子をクリーンルーム内で発生させない。

・汚染分子の拡散を防止し、除去する。

・発生源または必要な空間を隔離する。

さらに、これらの基礎として、目的に合致した正確な分析・評価技術が必要である。

本検討では、汚染分子を発生させない技術の開発の一つとして、クリーンルーム構成材料の中でコンクリート及びコンクリート用の合成樹脂系塗床材（防塵・耐薬品性や耐摩耗性のために使用）を取り上げ、それらから発生するガス状汚染分子（以後、アウトガスと記す）の発生を抑制する目的で、発生機構および材料の改良を実験的に検討した。なお、本報告では汚染分子としてアンモニアを主体に取り上げた。

§ 3. コンクリートからのアンモニア発生機構と抑制方法

以前より、文化財の保存においてコンクリートから発生するアルカリ物質による絵画の変色等の現象が把握されていた⁷⁾。アルカリ物質の同定についてはこれまでにいくつかの研究がなされ、アンモニアが主成分のひとつと考えられている^{6) ~ 8)}。近年、クリーンルーム内でもアンモニアの低減が重要視されている。本章ではコンクリートからのアンモニアの発生機構と抑制方法について検討した。

3.1 実験項目および方法

1) アンモニア発生速度の測定

セメント、セメント添加材および骨材については、各々 20g と 0.1N NaOH 水溶液 20ml をテフロンビーカーで 30 秒間混合後、6 L のガラス製デシケータ中にビーカーごと静置した。活性炭で清浄にした空気を 2 L / 分で流通させ、流通空気を純水中に捕集しイオンクロマトグラフを用いて分析し発生速度を ng

モルタル調合 No.	W/C 水セメント比	S/C 砂セメント比	セメント	細骨材	試験体形状	備考
M-1	0.35	0.78	1.031kg/ℓ	0.802kg/ℓ	φ5×h10cm	セメント：普通セメント市販品 細骨材：浜岡産、練り上がり1ℓ
M-2	0.45	0.89	0.898kg/ℓ	0.802kg/ℓ	φ5×h10cm	同上
M-3	0.55	1.01	0.794kg/ℓ	0.802kg/ℓ	φ5×h10cm	同上
M-4	0.55	2.00	1.00kg	2.00kg	φ5×h10cm	セメント：普通セメント市販品 細骨材：浜岡産
M-5	0.55	2.00	1.00kg	2.00kg	φ5×h10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産
M-6	0.55	2.00	1.00kg	2.00kg	φ5×h10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産600℃-6時間加熱処理
M-7	0.55	2.00	1.00kg	2.00kg	φ5×h10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：普通ワニカ

コンクリート調合 No.	W/C %	s/a*	セメント kg/m³	細骨材 kg/m³	粗骨材 kg/m³	減水剤 kg/m³	試験体形状	備考
C-1	56.4	45.2	307	807	1002	0.77	10×10×10cm	セメント：普通セメント市販品 細骨材：浜岡産、粗骨材：青梅産
C-2	60.0	50.0	300	874	894	0.54	φ10×h 2.5, 5, 10cmの3種類	同上
C-3	56.4	45.2	307	807	1002	0.77	φ5×h 10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産、粗骨材：青梅産
C-4	56.4	45.2	307	807	1002	0.77	φ5×h 10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産600℃-1時間加熱 粗骨材：青梅産600℃-1時間加熱
C-5	56.4	45.2	307	807	1002	0.77	φ5×h 10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産600℃-2時間加熱 粗骨材：青梅産600℃-2時間加熱
C-6	56.4	45.2	307	807	1002	0.77	φ5×h 10cm	セメント：早強セメント市販品C 細骨材：浜岡産600℃-6時間加熱 粗骨材：青梅産600℃-6時間加熱

* : 細骨材率、C-3~6の骨材の比重は加熱処理前後で変化が無いものとした。

表-1 モルタルおよびコンクリート試験体の調合と試験体形状

／(g·h)として求めた。モルタルおよびコンクリートについては、各試験体を所定期間養生後、6ℓのガラス製デシケータ中に静置し、同様にμg/(m³·h)として求めた。概要を図-1に示す。

2) モルタルおよびコンクリート試験体の作製

調合、試験体形状を表-1に示す。

3) 細孔分布測定

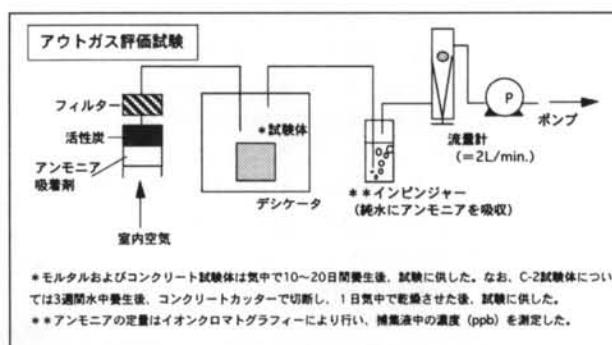
水銀ボロシメータを用いて測定した。

4) 骨材の処理

骨材表面の有機不純物を除去する目的で以下を実施した。化学的処理方法としては、精製水で希釈した過酸化水素水または次亜塩素酸ナトリウム水溶液（市販品）中に骨材を浸漬して室温中に4時間静置後、水道水で十分に洗浄し乾燥させた。熱処理は電気炉を使用し大気中、600℃で数時間加熱した。

5) コンクリートの表面被覆

表面から発生するアウトガスを吸着あるいは封じ込めることを目的とした。10×10×10cmのコンクリート試験体（No.C-1）表面をタクマ社製イオン吸



*モルタルおよびコンクリート試験体は気中で10~20日間養生後、試験に供した。なお、C-2試験体については3週間水中養生後、コンクリートカッターで切断し、1日気中で乾燥させた後、試験に供した。

**アンモニアの定量はイオンクロマトグラフィーにより行い、捕集液中の濃度(ppb)を測定した。

図-1 試験方法と装置の模式図

着シートで包み込み端部を縫製した。また、同形状の試験体表面に硬質発泡ウレタンを吹き付けた。

6) 骨材表面の窒素の定量

細骨材を微粉碎後、セラミック中酸素窒素分析装置（堀場製作所製）を使用して分析した。

3.2 結果および考察

3.2.1 アンモニアの発生機構

1) 原因物質

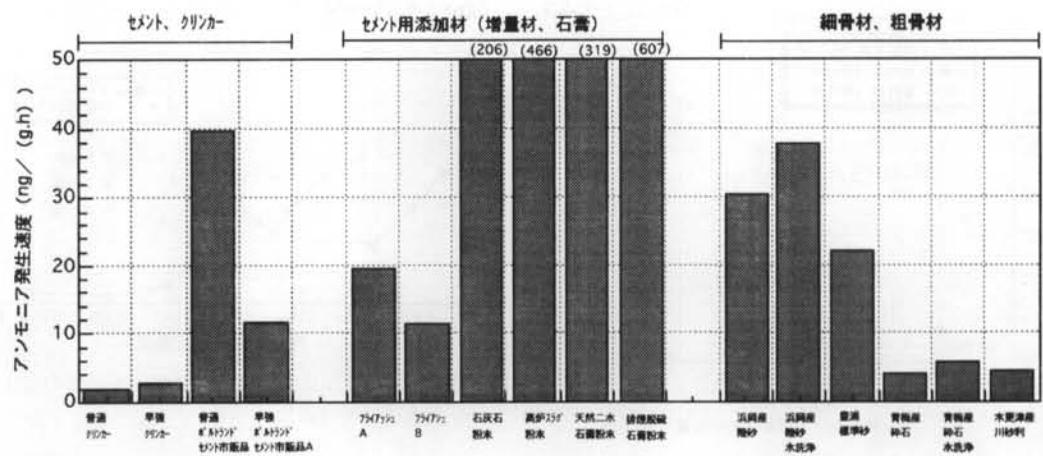


図-2 コンクリート構成材料からのアンモニアの発生速度の比較

コンクリートからのアンモニアの発生の原因物質はセメントの構成材料および骨材表面の付着物が主要な原因と考えられた^{6)~8)}。すなわち、含窒素化合物が化学変化し、さらに、その周囲のアルカリ性(セメントの水和に由来)により水中に溶けきれなくなりガスとなって気中に発生するものと推定される。各構成材料からのアンモニア発生速度を求めた結果を図-2に示す。セメントに関しては、一般に使用される增量材の高炉スラグ、石灰石、フライアッシュや凝結調節剤の石膏からのアンモニア発生が多く、これらが主原因と考えられる。特に、高炉スラグと石膏からの発生速度が大きかった。一方、セメントクリンカー自体からのアンモニアの発生は少なかった。早強ポルトランドセメントは初期強度を速やかに発現させる目的から、普通ポルトランドセメントに比べて增量材の添加が少ない。このことが早強セメントが普通セメントよりも発生速度が小さい理由といえる。したがって、高炉セメントの使用は避け、早強セメントを使用することが望ましいと考えられる。骨材に関しては種類による差は明確でないが、細骨材からの発生速度は粗骨材よりも大きかった。黒坂が指摘したように表面積による影響と考えられる⁷⁾。コンクリートの調合を考慮すると使用量の多い細骨材が最大の原因物質といえる。

2) 含水量・水セメント比・細孔量

同じ水セメント比で成型したコンクリート試験体の場合、含水率が大きいほど発生量が大きい⁵⁾ことからアンモニアは水溶液の状態でコンクリート中を移動し表面から放出されるものと考えられる。すな

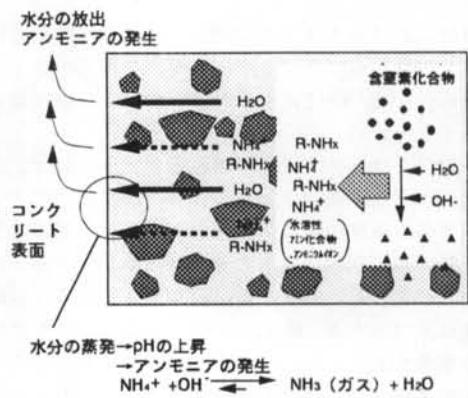


図-3 コンクリートからのアンモニアの発生メカニズム

わち、セメント中や骨材表面の含窒素化合物がセメントの水和反応により発生したアルカリ ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$) によって加水分解され水溶性のアミン化合物やアンモニウムイオンが発生する。これらが表面に移動した後、表面での水分の蒸発によって表層部分の水溶液のpHが上昇し、アミン化合物がさらに分解されアンモニウムイオンになるとともに、高pHによってアンモニウムイオンの溶解性が小さくなりアンモニア（ガス状）に変化し大気中へ放出されると推察される。発生メカニズムを図-3に示す。

図-4に水セメント比を変化させて成型したモルタル試験体(M-1, 2, 3)からのアンモニアの発生速度を示す。型枠脱型直後(材令3日)では、アンモニアの発生速度は水セメント比が大きい程大きいが、材令28日以降では同程度となった。また、図中に各

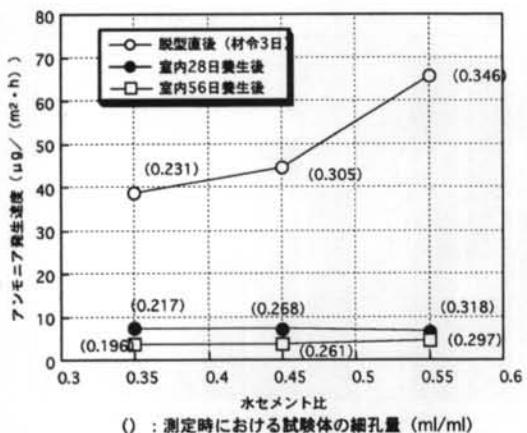


図-4 水セメント比の異なるモルタルからのアンモニア発生速度

試験時におけるモルタル試験体の細孔量（細孔直径3nm～380μm）を示した。水セメント比が小さく材令の長い程、硬化体の組織は緻密になり細孔量は小さくなつた。

一般に、コンクリートの細孔量が大きいほど、ガス透過性や透水性は大きくなる⁹⁾。脱型直後のアンモニア発生速度の差は試験体中の含水量の差および細孔量の差に起因するものと考えられる。また、材令28日以降、発生速度の差が顕著でなくなるのは細孔量に差はあるが、乾燥によって各試験体とも表面の含水量が低下し、アミン化合物やアンモニウムイオンの表面部分への移動が減少したため、および含窒素化合物の分解が抑制されたためと考えられる。

3) 材令・温度変化

図-5にコンクリート試験体（No.C-1）の空気流通5か月までのアンモニア発生速度の経時変化を示す。発生速度は材令の経過とともに概ね減衰した。しかし、一時的に発生速度が増加する現象も見られた。本測定は気温約20℃のクリーンルーム内で継続して実施したが、一時的な気温の変動も考えられ、これが発生速度の変動の主な原因と推察される。すなわち、発生速度がほとんど0のコンクリート試験体を40℃に2日間放置した後、デシケータ内でアンモニアの発生速度を測定すると値が3～4倍に増加することを経験している。温度上昇によりコンクリート中の含窒素化合物の分解やアミン化合物、アンモニウムイオンの移動が促進したと考えられ、アンモニア発生に関して温度の影響は大きいといえる。

4) 表面積／容積の影響

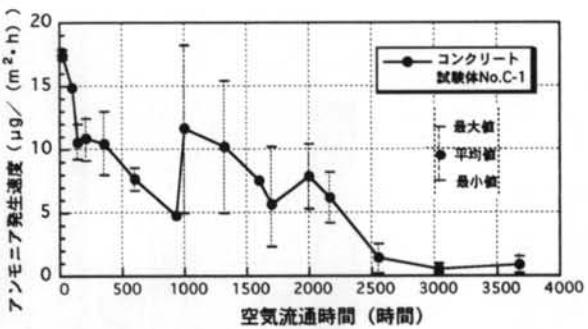


図-5 コンクリート試験体からのアンモニアの発生速度の経時変化

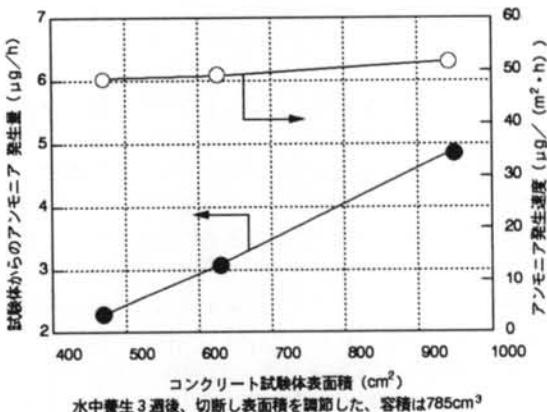


図-6 コンクリート試験体における表面積とアンモニア発生速度の関係

同一の容積・重量をもつコンクリート試験体を切断し、表面積を変化させてアンモニアの発生速度を調べた結果を図-6に示す。各試験体（No.C-2）からのアンモニアの単位時間当たりの発生量は、材令1カ月の時点では表面積の増加にしたがい比例して大きくなつた。一方、単位面積当たりの発生速度は各試験体で顕著な差はなかつた。したがつて、コンクリート部材の形状は表面積を小さくするように設計することが望ましいと考えられる。なお、C-1試験体に比べて発生速度が大きい理由は、水中養生のために含水量が大きかつたことによると考えられる。

3.2.2 アンモニアの発生の抑制方法

1) セメントの選定・骨材の前処理

前項の1)で示したように、コンクリートからのアンモニアの発生はセメントの構成材料および骨材

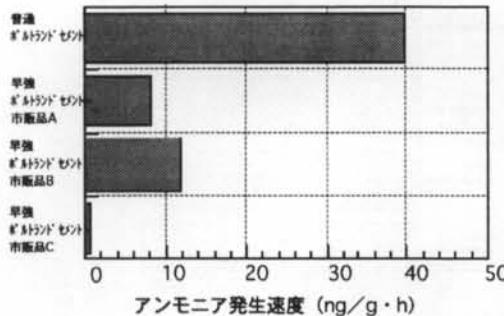


図-7 各セメントからのアンモニア発生速度の比較

表面の付着物に由来する。したがって、原因物質の含有量が少ないか、あるいは低減するように処理した材料を使うことがアンモニアの発生の少ないコンクリートの製造に有効である。セメントは増量材の添加量が少ない早強ポルトランドセメントが有効といえる。図-7に各社の早強ポルトランドセメントの初期アンモニア発生速度を示す。今回の実験ではC社製品の発生速度が小さく、メーカー間での差が認められた。使用に際しては事前の再チェックが必要である。骨材については表面の含窒素化合物を除去することが有効であり、有機物であると想定して化学的な分解と加熱処理を行った。なお、今回は影響が大きいと思われる細骨材についてのみ検討した。処理後の各細骨材の初期アンモニア発生速度を図-8に示す。加熱処理が簡易で有効と考えられる。なお、各々の処理前後での鉱物組成の変化は認められなかった。

図-9に各セメントと細骨材の組み合わせによるモルタル試験体(No.M-4～7)からの初期アンモニア発生速度の違いを示す。普通ポルトランドセメントと未処理の細骨材を使用した条件に比べて、早強ポルトランドセメントを使用するとアンモニア発生速度を65%程度に低減できること、さらに、熱処理した骨材を併用すると20%に低減できることが認められた。また、クリンカーを骨材として使用すると10%に低減できた。

骨材の熱処理による効果をさらに確認する目的で、焼成時間を変化させて処理した細骨材と粗骨材を使用して成型したコンクリート(No.C-3～6)からのアンモニアの発生速度を調べた。図-10に示した結果から、加熱時間の長さに従い、発生速度は小さくなることが認められた。減衰曲線から求めた回帰式より1年後までの積算発生量を以下の式(1)に基づ

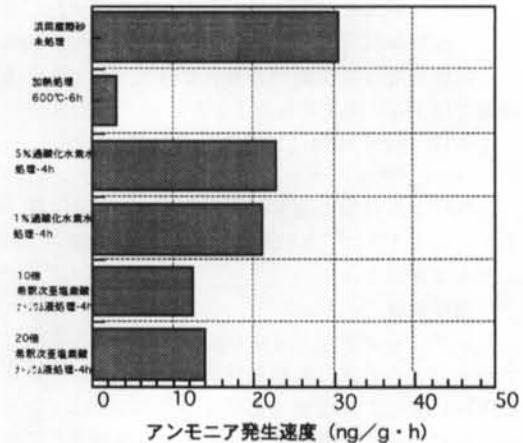


図-8 各方法により処理した骨材からのアンモニア発生速度の比較

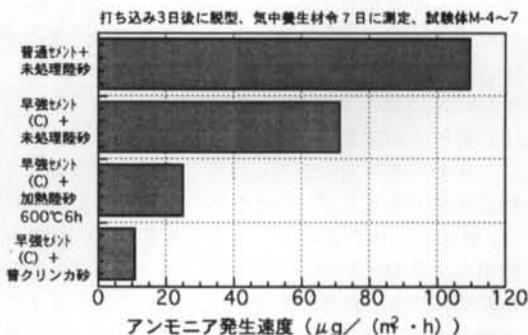


図-9 各材料を用いたモルタル試験体からのアンモニア発生速度の比較

材令1年時までの発生量試験結果	
×	未加熱乾燥骨材使用シグレット
○	600°C・1h 加熱骨材使用シグレット
●	600°C・2h 加熱骨材使用シグレット
■	600°C・6h 加熱骨材使用シグレット
	: 344.09 μg/m²
	: 57.93 μg/m²
	: 33.41 μg/m²
	: 16.75 μg/m²

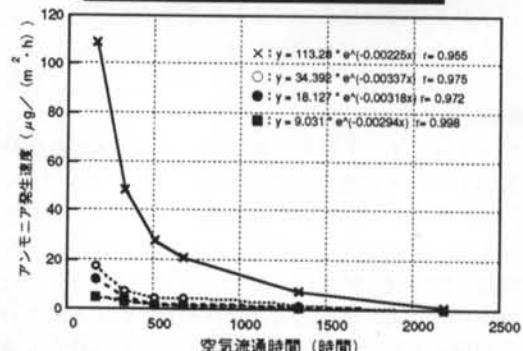


図-10 加熱処理時間を変えた骨材を使用したコンクリートからのアンモニア発生速度の経時変化

き試算した結果を図中に示したが、未処理骨材を使用した試験体に比較して、加熱1時間の骨材を使用した試験体では発生量が17%，2時間では10%，6時間では5%に低減できることが認められた。

1年後(8760時間)までの総発生量

$$= \int_{168}^{8760} a \cdot e^{bt} dt \quad a, b \text{ は定数} \quad (1)$$

加熱による骨材の強度低下が予想されたが、図-11に示すように、各試験体で圧縮強度の違いはほとんどなかった。

2) 表面被覆

コンクリート表面を適当な膜や塗膜で覆うことはアウトガスの低減に有効といえる。コンクリート用塗床材に関しては次章で述べるが、ここではアンモニア吸着イオン交換シート(イオン交換繊維の不織布)での包み込み、および発泡ウレタンの吹き付けの効果を調べた。表-2に示す結果から、バリア効果によって発生を10%前後に抑えることができる。ただし、アンモニア以外の有機ガスは多量に発生することから使用には注意が必要である。

3.2.3 アンモニアの発生の予測評価

1) 骨材中の窒素量からの予測

アンモニアの発生が主に細骨材表面の含窒素化合物に由来するとして、骨材表面の窒素の定量を行った。熱処理前後の細骨材表面の窒素量とその骨材を使用して成型したコンクリート(No.C-3～6)からの初期のアンモニア発生速度および材令1年後までのアンモニアの積算発生量(前述の試算値)との関係を図-12に示す。なお、粗骨材も細骨材と同様に熱処理を実施した。各々で窒素量との良い相関が認められた。このことから、コンクリートからのアンモニアの発生速度および発生量の大小を骨材の窒素量で予測できる可能性が認められた。なお、セメントおよび粗骨材の窒素量を考慮することによってさらに予測の精度を向上できると考えられる。

3.3 まとめ

1) コンクリートからのアンモニアの発生の原因物質はセメントに使用される增量材の高炉スラグ、石灰石、フライアッシュや凝結調節剤の石膏および骨材表面の含窒素化合物と考えられる。抑制方法としては、例えば、添加材の少ない早強ポルトランドセメントの使用や表面の含窒素化合物を除去した骨材の利用が有効であり、発生量を1/10程度に低減することが可能である。

2) 材令初期のコンクリートからのアンモニア発生

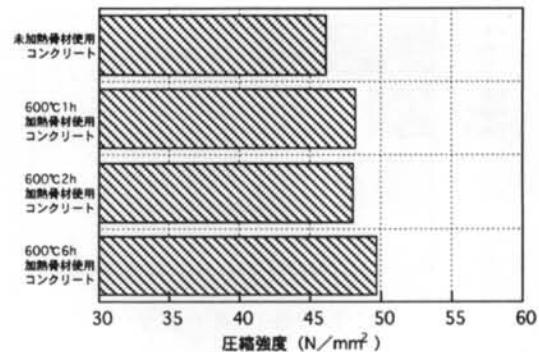


図-11 加熱時間をえた骨材を使用したコンクリートの圧縮強度(材令91日)

試験体	無処理コンクリート No.C-1	イオン吸着シート巻包	発泡ウレタン吹き付け
アンモニア発生速度 μg/m²・h	11.0	0.89	1.33

表-2 イオン吸着シート装着およびウレタン塗布コンクリート試験体からのアンモニア発生速度(空気流通7日後測定)

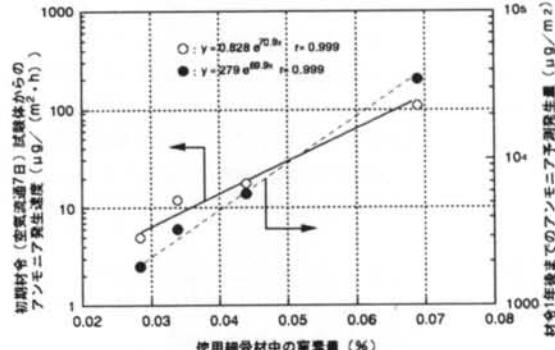


図-12 骨材中の窒素量と加熱骨材使用コンクリートからのアンモニア発生速度および発生量との関係

速度は試験体中の含水量が大きいほど、また細孔量が大きいほど大きくなる。アンモニアの発生は、材令1カ月の段階では表面積が大きい程大きくなる。

3) アンモニアの発生量は骨材表面の窒素量で予測できる可能性がある。

§ 4. 低アウトガス性コンクリート用塗床材の開発

4.1 塗床材の選定と改良方針

耐薬品性や機械的強度に優れていることに加え、常温硬化で施工しやすく、半導体や液晶工場内の広い面積に使用されていることから、エポキシ樹脂系（無溶剤タイプ）の塗床材を取り上げた。硬化のメカニズムを図-13に示す。エポキシ樹脂の硬化剤としては常温で硬化する利点からアミン系化合物が一般に使用されている。この場合、塗膜自体からアミン（アンモニア）が発生する可能性が高くなる。

本検討では塗膜自体からのアンモニアの発生の低減化を目的とし、以下の2点を中心に材料の選定と配合の改良を行い、それらの硬化塗膜についてアンモニア発生速度の評価を実施した。

○硬化剤：硬化後に揮発性の低分子量アミン化合物の発生が少なくなるように、硬化剤中のフリーアミンの含有量が小さくなるように調整する。

○基剤：硬化剤が未反応のまま残存してアンモニアの発生原因とならないように、硬化剤と結合する反応性希釈剤を粘度調整剤として添加する。

試験体の配合を表-3に示す。各成分の配合比は、施工性が確保できるように適切に調整した。

4.2 実験項目および方法

1) 塗膜の作製

基剤と硬化剤を5:1又は4:1（改良品No.2）の重量比で混合後、ステンレス板あるいはコンクリートブロック（10×10×10cm）に塗布し気中で養生し硬化させた。なお、作業は20°C、湿度60%で行った。

2) アウトガス発生速度の測定

アンモニアは図-1に示した方法と同様に行った。有機ガスは0.5L/minで流通させた清浄空気をテ

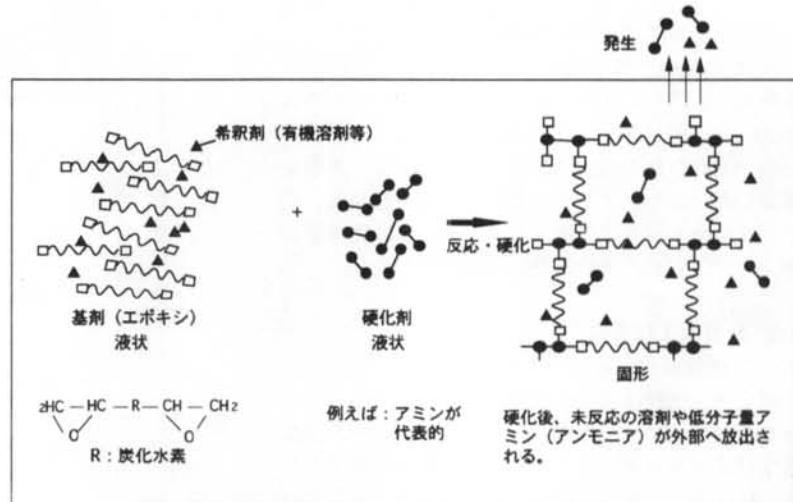


図-13 エポキシ樹脂系塗料の硬化メカニズム

エポキシ樹脂塗料の構成成分（上塗材）					フリーアミン量*
試験体	基剤			硬化剤	
従来品	1	エポキシ樹脂	非反応性 希釈剤	フィラー	48
	2				100
改良品 No.1	1	エポキシ樹脂	非反応性 希釈剤	フィラー	42
	2				61
	3				85
改良品 No.2	1	エポキシ樹脂	反応性 希釈剤	フィラー	42
	2				61
	3				85

コンクリートの調合 (kg/m ³)				
W/C (%)	普通セメント	水	細骨材	粗骨材
56.4	307	173	807	1002

* 1: 相対値 (従来品=100), フリーアミンとは硬化剤原料で、アンモニアに分解しやすい化合物。				
---	--	--	--	--

表-3 試験材料

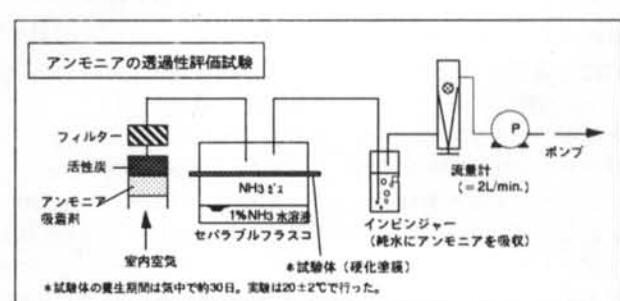


図-14 試験方法と装置の模式図

ナックス管（Tenax-GCまたはGR）で捕集し、加熱脱離法でガスクロマトグラフを使用し定量を行い、発生速度 ($\mu\text{g C}/(\text{mf} \cdot \text{h})$) を算出した。試験開始までの試験体の気中での養生期間は10～20日程度とした。

3) アンモニア透過速度の測定

直径 109mm、厚さ約 0.7mm のフィルム状試験片を作製し、図-14 に示すように 1% アンモニア水の入ったセバラブルフラスコの胴体と蓋の間に挟み込み、上部の蓋内部に清浄空気を流通させ、塗膜を透過したアンモニアをインピングジャーで捕集し、イオンクロマトグラフを使用してアンモニアの透過量を測定した。なお、実験は 20 ± 2°C で行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 塗膜自体からのアウトガス特性

エポキシ塗膜は主に下地材と塗膜の接着性を向上させるプライマー、表面の凹凸を処理するバテ、強度を上げるガラスクロスおよび上塗材等から構成される。特にアウトガスが直接関与するのは塗厚も多い上塗材といえることから、これを中心に選定及び改良を行い、アウトガスを評価した。結果を図-15 に示す。硬化剤中のフリーアミン量が 40 ~ 100 の範囲ではその含有量が多いほど、硬化後の塗膜からのアンモニアの発生量も多かった。また、同じフリーアミン量ならば、基剤に反応性希釈剤を用いた条件（改良品 No.2）の方が通常の非反応性希釈剤を用いた試験体（改良品 No.1）よりも、アンモニアの発生速度が小さかった。これらの結果より硬化後の塗膜からのアンモニアの発生抑制の手段として、硬化剤中のフリーアミンの含有量を低減すること、及び希釈剤として反応性希釈剤を使用することが有効であることが認められた。なお、プライマーとバテについてもフリーアミン量の低減化と反応性希釈剤の利用の効果が確認された。

4.3.2 塗膜のガス透過性

上記の検討から、アンモニア発生速度の小さい上塗材及びプライマー、バテを選び、その組み合わせでフィルム状試験片を作製した。また、従来仕様のコンクリート用塗床材のフィルム試験体も作製し、それらについてアンモニアの透過性を評価した。各試験片の空気流通時間とアンモニアの透過量の関係を図-16 に示す。

一般に、気体の透過量 Q と透過速度 R との関係は次式(2)で表される。

$$Q = R(p_1 - p_2)At \quad (2)$$

ここで、 p_1 、 p_2 はフィルムの気体の供給側と透過側の分圧、A はフィルムの透過面積、t は定常状態に達してからの時間である。いま、各試験体について A は同じであり、また $p_1 \gg p_2$ であることから、 $p_1 -$

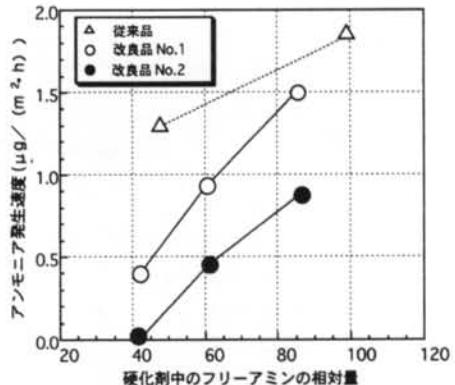


図-15 硬化剤中のフリーアミン量とアンモニア発生速度の関係（上塗材）

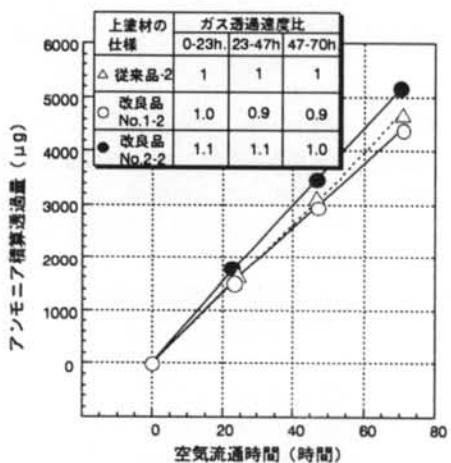


図-16 試験片のアンモニア透過量
(1% アンモニア水溶液の蒸気の透過性評価)

$p_2 \approx p_1$ とすると、透過速度の比は次式(3)で表される。

$$RS / RR = (QS / tS) / (QR / tR) \quad (3)$$

これより、従来品の塗膜に対する各改良品のアンモニアの透過速度比を求めた結果を図中に示す。透過速度比はいずれも 0.9 ~ 1.1 程度であり、本実験の範囲では、塗膜自体のアンモニア透過性については顕著な差異は見られなかった。

塗膜の内側に透過対象物質の発生源があり、塗膜の外側表面を空気が流通し、物質がその流通空气中へ移動する系の場合、物質移動には①境界拡散と②塗膜内拡散の二つの段階がある。塗膜の面積を A、塗膜表面のアンモニア濃度を C_s 、流通空气中の平均ア

ンモニア濃度を C_v とすると、単位時間当たりのアンモニアの移動量 Q は以下(4)で表される¹⁰⁾。

$$Q = hA (C_s - C_v) \quad (4)$$

h は境膜物質移動係数である。一般に境膜の厚さは、流通空気のレイノルズ数の増加に従い減少する。また、境膜を通過して単位時間当たりに流通空气中へ移行する物質の量は境膜の厚さが薄くなるほど大きくなる。したがって、空気流通量（流速、換気回数） V と境膜物質移動係数 h には以下(5)の関係があり¹⁰⁾、空気流通量の増加によって透過量が大きくなる現象が認められれば、境膜拡散の支配を受けているといえる。

$$V = k \cdot h \quad k \text{ は定数} \quad (5)$$

図-17に示したように、空気流通量が変化しても透過速度の変化は小さかった。このことからアンモニアの透過現象に対する境膜拡散の支配は小さいものと考えられる。塩化ビニルシートの有機系ガスの透過については境膜拡散律速が報告されている¹¹⁾。しかし、アンモニアの場合には、その分子の親水性が大きいこと、及びエポキシの硬化剤にもなり塗膜との相互作用が大きいことから考えて透過には塗膜内拡散が支配的と推察される。

4.3.3 コンクリート塗布物のアウトガス特性

エポキシ樹脂系塗床材の従来品と改良品のそれについて、アンモニア発生量の少ない配合の塗料をコンクリートブロック（10×10×10cm）へ塗布した試験体のアウトガス特性を評価した。空気流通時間とアンモニアの発生速度の関係を図-18に示す。コンクリートに塗膜を施工すると長時間に渡り、コンクリートからのアンモニアの発生を抑制できた。その効果は改良品No.2-2 > 改良品No.1-2 > 従来品-2の順に高く、各塗料の塗膜自体からのアンモニアの発生量が少ないほど（図-15）、コンクリート塗布物からのアンモニア発生の抑制効果も高かった。配合成分から詳述すれば、硬化剤中のフリーアミン量を低減した仕様（改良品No.1-2）では、無塗布コンクリートに比べて発生速度を初期において1/10以下にすることができ、さらに反応性希釈剤を併せて用いた仕様の試験体（改良品No.2-2）ではアンモニアをほとんどゼロにすることができた。

図-19に、空気流通初期におけるコンクリートブロック各試験体の有機ガス発生速度を示す。従来品では、無塗布コンクリートよりも発生速度が大きくなつた。一方、改良品では発生はほとんどなく、アンモニアと同様に有機ガスについても発生の低減が認められた。

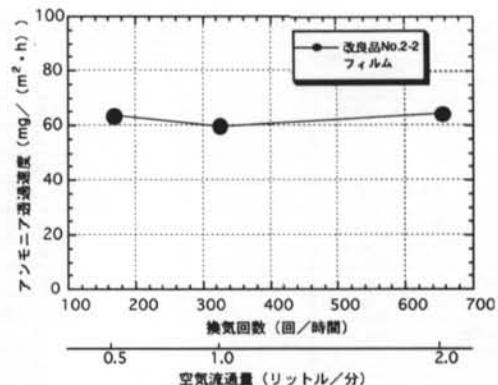


図-17 空気流通量（換気回数）によるアンモニア透過速度の変化

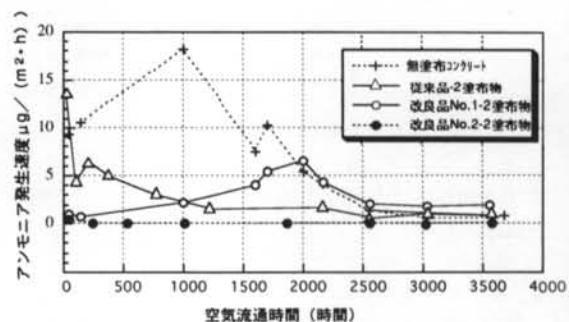


図-18 コンクリート塗布物における空気流通時間とアンモニア発生速度の関係

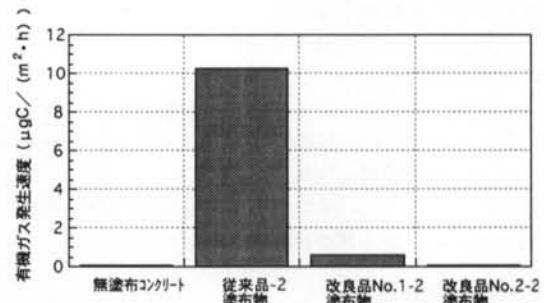


図-19 コンクリート塗布物の空気流通初期(48時間)における有機ガス発生速度の比較

4.3.4 塗膜の強度・耐薬品性

特にアンモニア発生抑制効果の顕著であった改良品（No.2-2）について、その塗膜の諸物性を従来品-2と比較した結果を表-4に示す。強度や硬度、耐薬

(表面性試験: ○異常なし、○良好、△やや問題、×問題、耐薬品性試験: ○異常なし、○外観にやや変化有り、△外観に異常有り、×不良)

試験項目	試験体		従来品	改良品No.2	試験項目	試験体		従来品	改良品No.2
	耐薬品性試験	性試験				硫酸	10%	○	○
表面性試験	ショアD硬度20℃	1d	80	81	硫酸	20%	○	○	
		3d	83	83		20%	○	○	
		7d	85	85		10%	○	○	
	圧縮強度(kg/cm ²) 20℃	7d	1000	1080	塩酸	20%	○	○	
	曲げ強度(kg/cm ²) 20℃	7d	580	615		5%	○	○	
	引張強度(kg/cm ²) 20℃	7d	340	347		10%	○	○	
	伸び%	7d 24時間	1.89	1.30	水酸化ナトリウム	20%	○	○	
	付着強さ(kg/cm ²) 20℃	7d 24時間	39.2 下地シート+100%遮蔽破壊	42.9 下地シート+100%遮蔽破壊		30%	○	○	
	光沢	7d (20℃)	○	○		10%	○	○	
	ビンホール		○	○	水酸化カリウム	20%	○	○	
	塗り難ぎ		○	○		30%	○	○	
	レベリング		○	○		過酸化水素水	15%	△	△
フィルム硬化時間20℃	ブロッシング		○	○		30%	△	△	
	ハジキ		○	○	イソブチルアクリレート		○	○	
	ゆず肌		○	○			○	○	
	グリル面	3時間	3時間				○	○	
	硬化開始	5時間30分	5時間45分		モルタル モルタル モルタル	7d 20℃	0.08	0.09	
	完全硬化	7時間15分	7時間30分				0.03	0.04	
衝撃強さ試験	落球1回目の測定値	7d 20℃	塗膜にへこみ	塗膜にへこみ					
	落球2~5回までの測定値		3回目に塗膜の浮き及び剥離	3回目に塗膜の浮き及び剥離					

表一4 エポキシ樹脂系塗床材の諸物性

品性は同程度であり、実用上の問題点は無いと判断された。

4.4 まとめ

- 1) コンクリート用エポキシ樹脂系塗床材において、硬化剤中のフリーアミン量を低減し希釈剤として反応性希釈剤を用いることによって、硬化後の塗膜からのアンモニア発生量を低減できる。
- 2) これらを塗布することによって、コンクリートからのアンモニアの発生速度を1/10以下に抑制することが可能である。
- 3) 有機ガスについても発生量を少なくでき、さらに強度や硬度・耐薬品性は従来から使用されているエポキシ樹脂塗料と同程度である。
- 4) 以上より、アンモニアおよび有機ガスの発生抑制効果の高い塗床材が開発できた。

<参考文献>

- 1) 社団法人日本機械工業連合会、社団法人日本産業機械工業会編：“平成7年度環境装置産業における先端技術の導入に関する調査研究報告書「省エネ化と低コスト化志向最適クリーンルーム構造に関する調査研究」平成8年3月”, pp.161～166, 1996.
- 2) 例えば、滝山：クリーンテクノロジー, Vol.7, No.10, pp.11～14, 1997.
- 3) 白水ほか：応用物理学会講演予稿集28a-ZQ-3, p.650, 1994.
- 4) 石黒ほか：第15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.17～20, 1997.
- 5) 荒井ほか：空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp.565～568, 1996.
- 6) 鈴木、梶間：日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.327～328, 1985.
- 7) 黒坂：“東京国立文化財研究所編新設の文化財施設における「アルカリ」発生の原因と対策、平成3年度文化財保存修復研究協議会記録”, pp.36～44, 1991.
- 8) 小林：日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.777～778, 1997.
- 9) 内川：セメントコンクリート, No.507, pp.33～46, 1989.
- 10) 原崎：“コーティングの基礎科学”, pp.147～160, 横書店, 1983.
- 11) 鈴木ほか：第15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.47～50, 1997.

§ 5. おわりに

クリーンルーム構成材料の中でコンクリートおよび、コンクリート用エポキシ樹脂系塗床材を取り上げ、アウトガス（主にアンモニア）の発生を抑制する目的で、ガスの発生機構および材料の改良を実験的に検討した。その結果、セメントや骨材の選定や前処理、及び塗料の成分調整によってコンクリートや塗床材表面からのガス発生量を従来の1/10程度に抑制することができた。塗床材に関しては、数箇所の現場で既に実施工されているが、今後は、品質の安定性の確保や価格の面から、さらに実用化の検討を進めていく。

謝辞 本検討にあたり、株式会社エービーシー商会殿に協力頂きました。末筆ながら感謝申し上げます。