

# 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

八柳 晃 梶間 智明 田中 勲  
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所)

## A Study on Evaluating and Improving the Performance of Activated Carbon Chemical Filters

by Koh Yatsuyanagi, Tomoaki Kajima, and Isao Tanaka

### Abstract

We evaluated the performance of activated carbon chemical filters in removing PGMEA and other chemical mixtures that are used in cleanroom production environments such as semiconductor and liquid crystal display factories. In this paper, we discuss the adsorption properties of these chemical mixtures, propose a method for reducing the generation of activated carbon particles for usable in cleanrooms, and describe the development of resin-coated activated carbon for reducing the generation of these particles. We also describe the development of a chemical filter containing resin-coated activated carbon, its installation in an industrial cleanroom, and its performance. We show that the density of generated particles in the air was lower than the standards stipulated in ISO class 2, thereby verifying the filter's effectiveness.

### 概 要

半導体や液晶工場などのクリーンルーム製造環境で使用されている薬液成分に対する活性炭系ケミカルフィルタの除去性能を評価し、PGMEAおよび混合成分の吸着挙動を示した。また、クリーンルーム内で使用可能な活性炭の低発塵化の方法を考案し、発塵を低減した樹脂コート活性炭を開発した。さらに、低発塵化した活性炭を使用したケミカルフィルタを開発し、工業用クリーンルームに設置して性能検証を行い、清浄度がISOクラス2以下で十分な除去性能を有していることを示した。

### § 1. はじめに

最先端の半導体や液晶工場などのクリーンルームでは、半導体の高集積化、デバイスの微細化が進むに伴い、微粒子に加えて、ガス状汚染物質などのケミカル汚染物質も制御すべき対象となっている。ガス状汚染物質のうち有機ガス物質は、シリコンウエハ表面や液晶ガラス基板表面に吸着し、製品に不具合を生じさせる。たとえばクリーンルーム雰囲気中には様々な有機ガス物質が存在するが、この雰囲気中に数時間シリコンウエハを放置するとその表面には数～数十 ng/cm<sup>2</sup>の有機物質が吸着するといわれる<sup>1)</sup>。シリコンウエハ表面上の有機物質はゲート絶縁膜の経時絶縁破壊現象における偶発故障の原因となったり<sup>2),3)</sup>、有機物質の吸着量が増加することで酸化膜耐圧が劣化する<sup>4),5),6)</sup>ことなどが報告されている。

ガス状汚染物質による汚染防止対策としては、クリーンルーム構成材料からの脱ガス物質の発生抑止と

ケミカルフィルタによる汚染物質の除去が主に行われている。ケミカルフィルタ濾材としては、活性炭、活性炭素繊維、化学吸着剤、イオン交換繊維などがあるが、これらの中で筆者らは吸着容量が大きく、吸着物質の脱離が少ない活性炭に着目し、活性炭系ケミカルフィルタの開発および有機ガスに対する吸着性能評価を行ってきた<sup>7),8),9),10)</sup>。

ところで、半導体や液晶工場の製造工程においては種々の薬液が使用されているため、クリーンルーム内ではそれら薬液成分が高い濃度で検出される場合がある。これら薬液はある製造工程に必要なものであるが、他の製造工程においては不具合の原因成分になる可能性がある。また、ある種の薬液成分とケミカルフィルタの組合せでは、新たな汚染ガス成分が発生する<sup>11)</sup>ことも報告されている。

本報の前半では実稼働中のクリーンルーム内で、しばしば空気中に高濃度で検出される薬液成分の種類の把握およびそれらの活性炭系ケミカルフィルタへの吸

着挙動を理解する目的で、実際の製造環境で認められる数種類の混合成分に対する活性炭系ケミカルフィルタの除去性能について検討した。

クリーンルーム内のガス状汚染物質除去のためのケミカルフィルタ設置方法としては、FFUの上部(上流側)に設置する場合やクリーンルーム内に据置型のように設置する場合などがある。そして一般的にクリーンルーム内に持ち込んで使うケミカルフィルタ濾材としては活性炭素繊維やイオン交換繊維が主であるが、これらは活性炭に比べて寿命が短く、コストが高い。一方、活性炭は単体では発塵があるため、そのままではクリーンルーム内用には使いづらい。これまで筆者らは活性炭を不織布で包むことで、クリーンルーム内で使用可能な発塵を低減した活性炭系ケミカルフィルタユニットの改良を行ってきた。そこで活性炭自体の発塵を低減することで、クリーンルーム内への活性炭系ケミカルフィルタの持ち込みがさらに容易になると考えた。

本報の後半ではクリーンルーム内での使用が可能な低発塵型ケミカルフィルタの開発と実際にクリーンルームへ適用した事例について報告する。

## § 2 . 有機ガス混合成分に対する除去性能の検討

### 2 . 1 目的

デバイス製造で大量に使用される薬液として露光工程で使用されるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA:  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、図 - 1)が挙げられ、クリーンルーム内の空気中に高濃度で検出されることが多い。さらにPGMEAは酸添着活性炭(塩基性ガス除去用活性炭)に吸着した場合、活性炭表面で触媒作用をうけて加水分解し、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )を生成し、新たな汚染物質に変化するという報告<sup>11)</sup>がある。そこでPGMEAを酸添着活性炭に吸着させ酢酸発生の有無を実験的に検証した。さらに製造環境で認められる7種類の混合成分に対する活性炭系ケミカルフィルタの除去性能について検討した。

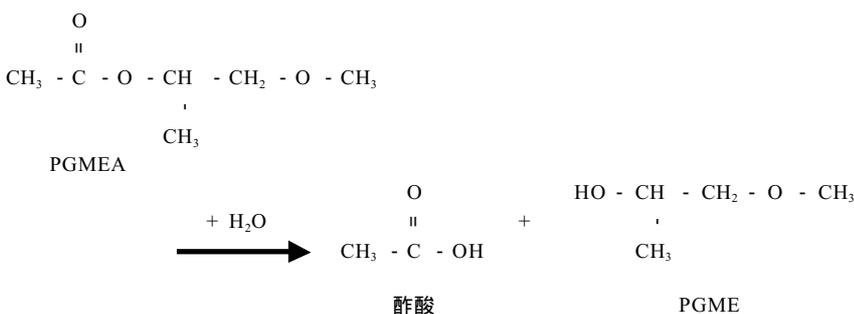


図 - 1 PGMEA の分子式および加水分解による変化

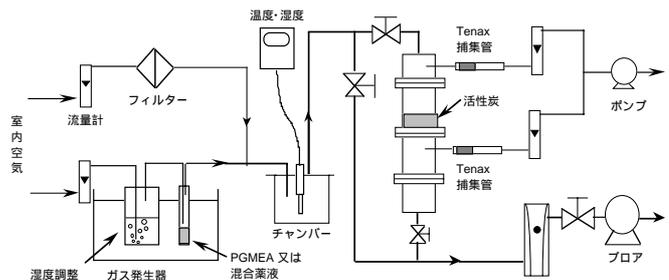


図 - 2 PGMEA および有機ガス混合成分の除去性能実験装置

### 2 . 2 実験

#### 2 . 2 . 1 供試材料

実験に用いた有機ガス除去用のケミカルフィルタ濾材は、比表面積が約  $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、充填密度(かさ密度)が  $0.47\text{g}/\text{cm}^3$  のヤシ殻破砕炭である。塩基性ガス除去用は上記活性炭に酸性薬品を添着したものを使用した。

試験ガスとしてPGMEA単一成分および7種類の混合成分(Ethyl Acetate、モノエタノールアミン(MEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、Toluene、Ethyl lactate、PGMEA、2-ethyl-1-Hexanol)を用い有機ガス除去用および塩基性ガス除去用活性炭の除去性能を調べた。

#### 2 . 2 . 2 除去性能評価

##### 1) 実験装置

最初にPGMEAを試験ガスとして塩基性ガス除去用活性炭に吸着させ、酢酸の発生状況を調べた。また有機ガス除去用活性炭も同様に試験した。PGMEAに対する除去性能を試験した実験装置を図 - 2 に示す<sup>12)</sup>。湿度を調整した後、PGMEAを発生させ、濃度を調整するために室内空気希釈した。そしてチャンパーで混合した試験ガスを試験カラム入口に導入した。試験カラム入口のPGMEA濃度は約  $1,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  とした。活性炭を入れる試験カラムは内径30mmのガラス製である。評価対象である塩基性ガス除去用および有機ガス除去用活性炭は空間速度(SV) =  $50,000/\text{h}$  となるように24ml充填した。試験カラムの通気流量は  $20/\text{min}$  とした。

次に、7種類の混合成分を試験ガスとして有機ガス除去用および塩基性ガス除去用活性炭の除去性能を調べた。混合成分に対する除去性能試験も図 - 2 の装置で行った。混合成分の発生は前述のPGMEA発生部分に混合試薬を入れて行った。試験カラム入口の各成分濃度は Ethyl Acetate( $15\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ )、MEA

表 - 1 分析条件

	ガスクロマトグラフ(GC)	ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC-MS)
インジェクション温度	280	280
ディテクター温度	280	280
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)	エレクトロンマルチプライヤ検出器(EI)
キャピラリーカラム	DB-1(J&W)、I.D.0.32mm×0.25μm×30m	
カラムオープン温度	50 (5分) 10 /分	270 (3分)

(380 μg/m<sup>3</sup>)、PGME(200 μg/m<sup>3</sup>)、Toluene(20 μg/m<sup>3</sup>)、Ethyl lactate(40 μg/m<sup>3</sup>)、PGMEA(200 μg/m<sup>3</sup>)、2-ethyl-1-Hexanol(30 μg/m<sup>3</sup>)であり、TVOCとしては約900 μg/m<sup>3</sup>(Toluene換算)である。評価対象である有機ガス除去用および塩基性ガス除去用活性炭はSV=20,000/hとなるように30ml充填した。試験カラムの通気流量は10l/minとした。

## 2) 有機ガスの分析方法

有機ガス濃度測定は試験カラム入口と出口部分からTenax-GR捕集管(ガス吸着剤:GLサイエンス社製)で同時に吸引捕集(1.0l/min×10min)した後、加熱導入装置によりTenax-GR捕集管に吸着した成分を脱離させてガスクロマトグラフ(島津製作所製GC-17A:GC)およびガスクロマトグラフ・質量分析計(島津製作所製QP-5050A:GC-MS)に導入して分析を行った。GCおよびGC-MSの分析条件を表-1に示す。

### 2.3 結果および考察

#### 2.3.1 塩基性ガス除去用活性炭のPGMEA除去実験

PGMEA除去実験開始5時間後の塩基性ガス除去用活性炭入口、出口のクロマトグラムを図-3、図-4に示す。入口ではEthyl Acetate、Toluene、PGMEA、2-ethyl-1-Hexanolが検出され、出口ではPGMEA、2-ethyl-1-Hexanolが認められたが、酢酸は検出されなかった。実験開始2日後の塩基性ガス除去用活性炭出口のクロマトグラムを図-5に示す。Ethyl Acetate、PGME、PGMEA、2-ethyl-1-Hexanolが検出されたが、酢酸は認められなかった。この時点でのPGMEA累積吸着量は式(1)より約2.2mg/ml-ad

$$q = \int_0^t (Q \cdot c_i \cdot \frac{1}{V}) dt \quad (1)$$

ここに、  
 q : PGMEA吸着量 (mg/ml)  
 Q : 処理風量 (ml/min)  
 c<sub>i</sub> : 入口PGMEA濃度 (μg/m<sup>3</sup>)  
       : PGMEA除去率 (%)  
 V : 吸着剤量 (ml)  
 t : 時間 (min)

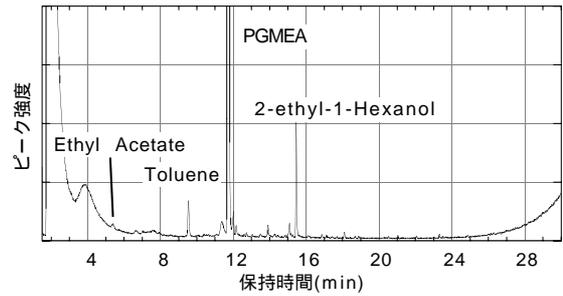


図 - 3 PGMEA除去実験開始5時間後の塩基性ガス除去用活性炭入口のクロマトグラム

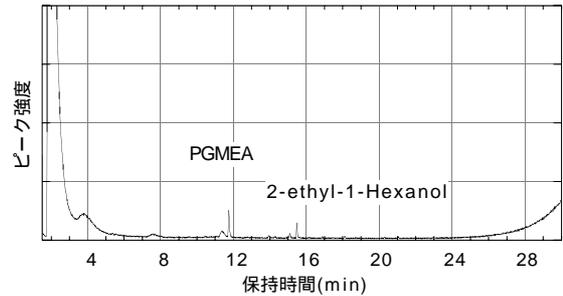


図 - 4 PGMEA除去実験開始5時間後の塩基性ガス除去用活性炭出口のクロマトグラム

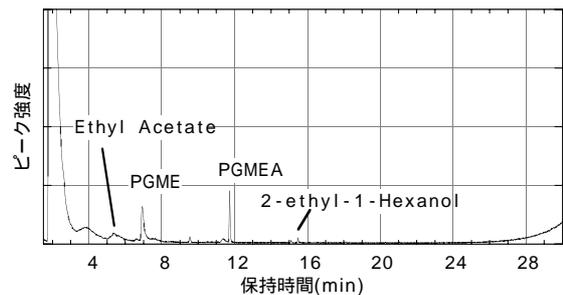


図 - 5 PGMEA除去実験開始2日後の塩基性ガス除去用活性炭出口のクロマトグラム

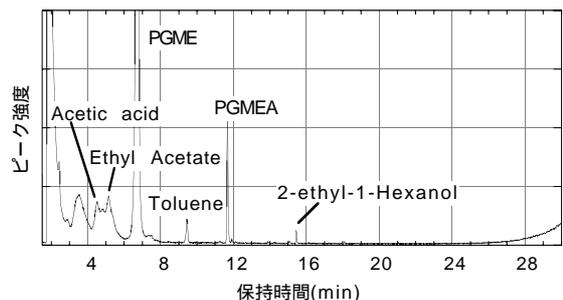


図 - 6 PGMEA除去実験開始17日後の塩基性ガス除去用活性炭出口のクロマトグラム

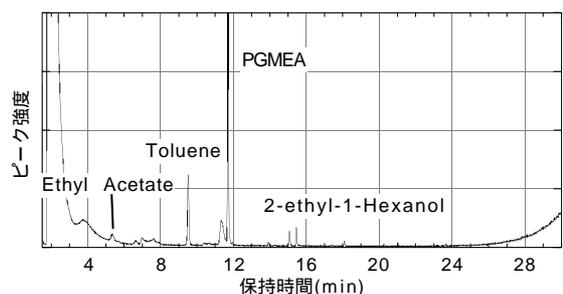


図 - 7 PGMEA除去実験開始18日後の有機ガス除去用活性炭出口のクロマトグラム

である。実験開始 17 日後の塩基性ガス除去用活性炭出口のクロマトグラムを図 - 6 に示す。この時点で初めて酢酸が検出された。実験開始から 2 日目までは PGMEA が検出されなかったため、PGMEA 吸着初期では塩基性ガス除去用活性炭への吸着が支配的であり、加水分解による酢酸や PGME の生成は抑制されているものと考えられる (図 - 1)。PGMEA の吸着が進むにつれて PGME が発生し始め、次第に濃度が高くなることから PGMEA の吸着よりも加水分解の割合が多くなっていると考えられる。

実験開始 17 日後の各成分の入口、出口濃度の関係から、塩基性ガス除去用活性炭に吸着せずに通過した PGMEA は約 2.2%、PGME と酢酸に分解した割合は約 77.4%、残りは塩基性ガス除去用活性炭に吸着した PGMEA と考えると約 20.4% であった。実験開始から 2 日目までは PGMEA が全量吸着、2 日目から 17 日目までは比例的に吸着割合が低下したものと仮定して式 (1) により計算すると、酢酸発生までの PGMEA 累積吸着量は、約 13mg/ml-ad であった。したがって今回試験した酸添着活性炭は、PGMEA 吸着量が約 2.2mg/ml-ad を越えると加水分解反応により PGME が発生し始め、活性炭出口で酢酸が発生するのは PGMEA 吸着量が約 13mg/ml-ad 近傍である。また酢酸が発生した時点でも PGMEA の除去性能は 20% 程度維持している。

### 2.3.2 有機ガス除去用活性炭の PGMEA 除去実験

有機ガス除去用活性炭について同様の PGMEA 吸着実験を行った結果の 18 日後の出口のクロマトグラムを図 - 7 に示す。入口と同様の成分だけが検出されており、PGME や酢酸は認められなかった。PGMEA 吸着量と除去率の関係を図 - 8 に示す。除去性能の目安としている除去率 80% における式 (1) より求めた PGMEA 有効吸着量は約 34mg/ml-ad であった。2.3.1 の結果を合わせて考えると、塩基性ガス除去用活性炭 (酸添着活性炭) に吸着した PGMEA は酢酸発生の原因となるので、PGMEA が存在する雰囲気において塩基性ガス除去用ケミカルフィルタを用いる場合には、前段に有機ガス除去用ケミカルフィルタを設置して PGMEA を除去する必要があると考える。

### 2.3.3 混合成分に対する除去性能

混合成分に対する除去実験における有機ガス除去用活性炭入口のクロマトグラムを図 - 9 に示す。各成分に対する有機ガス除去用活性炭の除去率と経過時間の関係を図 - 10 に示す。除去性能の目安としている除去率 80% を最も早く下回るのは Ethyl Acetate、Toluene で、次に PGME、PGMEA であり、比較的高除去率を保っているのは MEA、Ethyl lactate、2-ethyl-1-Hexanol であった。除去率 80% における式 (1) より求めた各成分の有効吸着量を表 - 2 に示す。以上の結果から除去

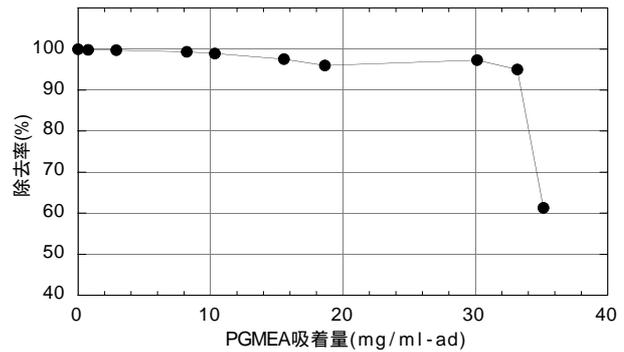


図 - 8 加速試験における有機ガス除去用活性炭の PGMEA 吸着量と除去率の関係

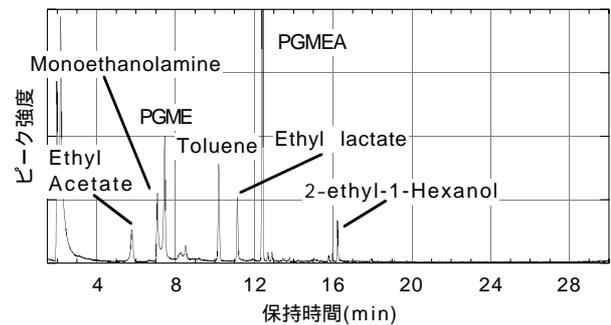


図 - 9 混合成分除去実験における入口のクロマトグラム

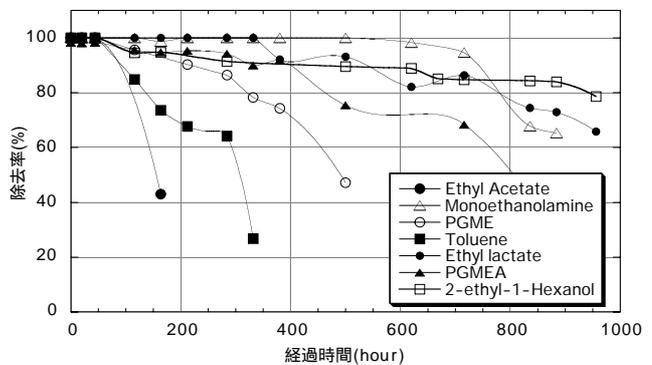


図 - 10 各成分に対する有機ガス除去用活性炭の除去率と経過時間の関係

表 - 2 有機ガス除去用活性炭の各成分に対する除去率 80% における有効吸着量

薬液成分	吸着容量(mg/ml-ad)	
	有機ガス除去用活性炭	塩基性ガス除去用活性炭
Ethyl Acetate	0.02	0.002
Toluene	0.05	0.007
Ethyl lactate	0.57	0.33
2-ethyl-1-Hexanol	0.50	0.33
PGME	1.11	0.10
PGMEA	1.36	1.03
MEA	7.12	>9.40

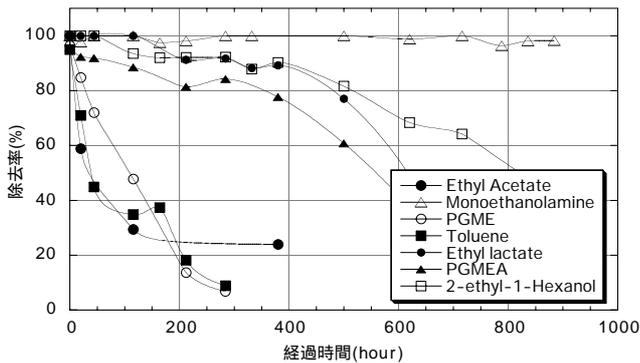


図 - 11 各成分に対する塩基性ガス除去用活性炭の除去率と経過時間の関係

率が低下する順番と有効吸着量は必ずしも一定の相関がないことがわかった。このことは、薬液成分の吸着しやすさが各々で異なること、また吸着する薬液成分の組合せや吸着している各成分との相互作用などが関係していると考えられる。

次に、各成分に対する塩基性ガス除去用活性炭の除去率と経過時間の関係を図 - 11 に示す。酸添着活性炭のため各成分に対して除去率 80% を維持できる時間が短くなっているが、MEA に関しては高い除去率を維持していることがわかった。これは酸添着の効果により MEA に対する有効吸着量が多いためと考えられる。また PGMEA 単一成分で試験した時のように PGME や酢酸の発生は認められなかった。これは添着している薬品や吸着する薬液成分の組合せ、吸着している各成分との相互作用などが関係していると考えられる。さらに有機ガス除去用活性炭と同様で、除去率が低下する順番と有効吸着量は一定の相関がない。これらのことから、混合成分が各活性炭に同時吸着するメカニズムに関してさらに詳細な検討が今後の課題である。

#### 2.4 本章のまとめ

製造工程で使用される薬液成分に対する活性炭系ケミカルフィルタの除去性能を検討し、以下の知見を得た。

1) 今回試験した酸添着活性炭を用いた場合、PGMEA の吸着量が 2.2mg/ml-ad を越える頃から PGME が発生し始め、吸着量が 13mg/ml-ad を越えると酢酸が発生した。ゆえに PGMEA が存在する雰囲気では塩基性ガス除去用活性炭を用いる場合には、前段に有機ガス除去用活性炭を設置して PGMEA を除去する必要がある。

2) 有機ガス除去用活性炭の PGMEA に対する有効吸着量は約 34mg/ml-ad であり、PGME や酢酸の発生は認められない。

3 製造工程に存在する有機ガス混合成分に対して有機ガス除去用活性炭の寿命が短いのは Ethyl Acetate、Toluene、次に PGME、PGMEA で、一方、寿命が長いのは MEA、Ethyl lactate、2-ethyl-1-Hexanol であった。

4 有機ガス混合成分に対する塩基性ガス除去用活性炭出口では PGMEA 単一成分試験の様な PGME や酢酸の発生は認められなかった。これは添着している薬品や吸着する薬液成分の組合せ、吸着している各成分との相互作用などが関係していると考えられる。

5 有機ガスおよび塩基性ガス除去用活性炭に混合成分が同時吸着する場合、除去率低下の順番と有効吸着量は必ずしも一定の相関がない。

### § 3. ケミカルフィルタの低発塵化の検討

#### 3.1 目的

本章ではクリーンルーム内に持ち込める活性炭系ケミカルフィルタの開発、実用化のために、ヤシ殻破砕炭の発塵を低減する方法と低発塵化したヤシ殻破砕炭の除去性能について検討した。活性炭の発塵を低減する方法として、今回は活性炭表面に樹脂をコートする検討を行った。

#### 3.2 実験

##### 3.2.1 実験材料

実験に用いた供試活性炭は 2.2.1 に記述したものと同様である。酸性ガスおよび塩基性ガス除去用は薬品添着した活性炭を使用した。コーティングに使用した樹脂は、スチレン/アクリル酸エステル共重合体で、水溶性の合成樹脂エマルジョンである。

##### 3.2.2 樹脂コート方法

試作活性炭の作り方の組合せを表 - 3 にまとめる。アクリル樹脂エマルジョン原液は乾燥させた場合、塗料の様な丈夫な膜が形成されるので、活性炭の細孔がふさがれて、吸着能力が低下すると考えたため、アクリル樹脂エマルジョン原液を超純水で希釈した溶液を用いた。最初は体積比率で 1:5 (樹脂エマルジョン:超純水) に希釈した溶液に活性炭を浸漬し、約 1 時間経過後に水切りを行って、電気炉にて約 110 °C で乾燥

表 - 3 試作活性炭の組合せ

アクリル樹脂エマルジョンの希釈比率 (樹脂エマルジョン:超純水)体積比	活性炭の吸水なし	活性炭の吸水あり
	1:5	-
1:5	-	-
1:10	-	-
1:30	-	-
未処理活性炭(ブランク)	-	-

表 - 4 活性炭種類と袋の組合せ

活性炭の種類	活性炭を包む袋の種類	
	普通（従来タイプ）	厚手（改良タイプ）
(A)ヤシ殻活性炭 （従来タイプ）	I	II
(B)樹脂コート活性炭 （低発塵タイプ）	III	(IV)

させた。その後、樹脂コート活性炭の除去性能を調べた。次に作り方を変え、3種類の希釈比率のアクリル樹脂エマルジョン溶液に、事前に吸水させた(泡が出なくなるまで超純水に1時間以上浸漬)活性炭を浸漬し、前述と同様に水切り乾燥後、除去性能を調べた。

### 3.2.3 一般物性

樹脂コート活性炭の一般的な物性は、活性炭試験方法JIS K 1474に準じて求めた。比表面積および細孔容積は窒素ガス吸着法により求めた。また、微粉量については次に記述する方法で求めた。水100mlに活性炭を30mlはかり取り入れる。良くかき混ぜた後、上澄み液を濾紙を用いて濾過する。濾紙を乾燥させた後、濾紙上に残った微粉の重量を計測した。単位はmg/30mlであり、この方法による微粉は5～50 μm程度である。

### 3.2.4 発塵測定

実験に用いた試験体の組合せを表 - 4 にまとめる。発塵測定に使用したケミカルフィルタの活性炭は筆者らが従来評価してきたクリーンルーム用の(A)ヤシ殻活性炭（従来タイプ）と(B)樹脂コート活性炭（低発塵タイプ）の2種類である。また活性炭を袋詰めすることにより発塵量を低減できることがわかっているため、活性炭(A)は袋の種類を普通（従来タイプ）と厚手（改良タイプ）の2種類とした。(B)樹脂コート活性炭は普通（従来タイプ）のみとした。以上の組合せで活性炭を袋詰めにし60cm × 59cm × 3cmのトレーにセットして3つのケミカルフィルタユニットを作製した。発塵測定に用いた装置の概略図を図 - 12 に示す。まず送風機ファンを始動させ面風速を1.4m/sに設定した後、風量が安定するまで一定時間経過後、ケミカルフィルタユニット下流側で粒子濃度を測定した。パーティクルカウンタはμLPC-110(PMS社製)を使用

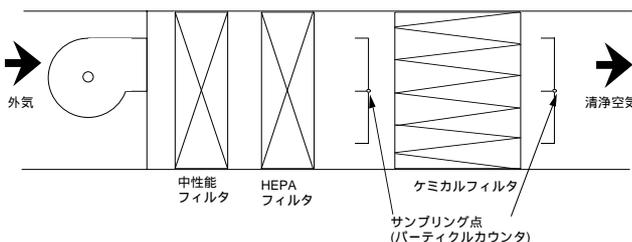


図 - 12 発塵測定装置の概略図

した。

### 3.2.5 ガス除去性能評価

#### 1) 実験装置

有機ガスに対する除去性能を試験した実験装置は図 - 2 と同様である。試験カラム入口のトルエン濃度は約1,500 μg/m<sup>3</sup>とした。評価対象である有機ガス除去用活性炭はSV=60,000/hとなるように10ml充填した。試験カラムの通気流量は10l/minとした。

次に、酸性ガスおよび塩基性ガスに対する除去性能を試験した実験装置を図 - 13 に示す<sup>13)</sup>。ガスボンベから供給した標準ガスの濃度を調整するためにクリーンルーム空気希釈した。そしてチャンバーで混合した試験ガスを試験カラム入口に導入した。酸性ガスはNO<sub>2</sub>を、塩基性ガスはNH<sub>3</sub>を用い、それぞれ試験カラム入口濃度は約2ppmとした。活性炭を入れる試験カラムは内径30mmのガラス製である。評価対象である酸性ガス除去用および塩基性ガス除去用活性炭（従来タイプと低発塵タイプ）はSV=50,000/hとなるように12ml充填した。試験カラムの通気流量は10l/minとした。

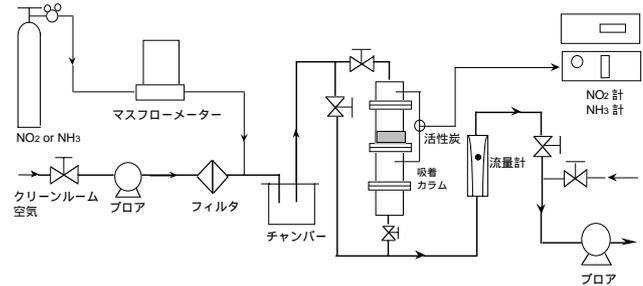


図 - 13 酸性ガスおよび塩基性ガスに対する除去性能実験装置

#### 2) 有機ガスの分析方法

有機ガス濃度は2.2.2の2)と同様に測定した。

#### 3) 酸性ガスおよび塩基性ガスの分析方法

NO<sub>2</sub>濃度測定は化学発光式自動分析計(堀場製作所製APNA-350E)を使用した。入口濃度と出口濃度は電磁弁で交互に切り替えて連続測定を行い、除去率の経時変化を調べた。

NH<sub>3</sub>濃度測定は化学発光式自動分析計(サーモエレクトロン社製Model-17C)を使用した。NO<sub>2</sub>と同様に連続測定を行い、除去率の経時変化を調べた。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 樹脂コート活性炭

吸水していない活性炭(表 - 3 )および吸水させた活性炭(表 - 3 、 、 )を、アクリル樹脂エマ

表 - 5 樹脂コート活性炭の有機ガス除去性能と性状

アクリル樹脂エマルジョン溶液の希釈比率 (樹脂エマルジョン：超純水) 体積比	有機ガス除去率 (%)	活性炭の性状
1 : 5	2.5	塊が多い
1 : 5	96.0	塊あり
1 : 10	95.1	多少塊あり
1 : 30	96.7	塊なし
未処理活性炭 (ブランク)	96.8	手に粉がつく

び未処理活性炭 の比表面積と充填密度(かさ密度)を表 - 6 に示す。アクリル樹脂エマルジョン溶液の濃度を変えても比表面積に大きな差はない。すなわちコート樹脂量を変えても細孔の閉塞はほとんどないと考えられ、このことは前述の写真 - 1 を元にした考察を裏付けている。充填密度についてみると、樹脂コート活性炭の充填密度は未処理活性炭(ブランク)より

ルシオン溶液に浸漬して作製した樹脂コート活性炭の有機ガス除去性能と性状を表 - 5 に示す。吸水なしでアクリル樹脂に浸漬した活性炭 は除去率がゼロに近く、有機ガス除去性能はほとんど有していないことがわかった。それに比べ、吸水後に希釈比率が同じアクリル樹脂エマルジョン溶液に浸漬した活性炭 は有機ガス除去性能を有しており、未処理活性炭 とほぼ同等であることがわかった。また、のアクリル樹脂エマルジョン溶液の希釈比率を高くしたのも、未処理活性炭とほぼ同等の除去性能を有していた。

表 - 5、表 - 5 の樹脂コート活性炭および表 - 5 未処理活性炭表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察像を写真 - 1 に示す。観察倍率は上から 20 倍、400 倍、5,000 倍である。吸水なし の場合は表面が完全に樹脂に覆われており中の細孔もほぼふさがれていることが観察される。それに比べ、吸水させた場合は表面に樹脂皮膜が形成 (400 倍) されているが、中の細孔はふさがれていない (5,000 倍)。未処理活性炭 (5,000 倍) と比較しても細孔の中に樹脂皮膜は形成されていないことがわかる。このことから活性炭を事前に吸水させることにより、樹脂コートしても細孔がふさがらず除去性能が維持できると考えられる。

次に、アクリル樹脂エマルジョン溶液の希釈比率を変えた 3 種類の樹脂コート活性炭 (、、) およ

表 - 6 樹脂コート活性炭の比表面積と充填密度

活性炭の種類	未処理活性炭	樹脂コート活性炭 (希釈比率; 樹脂: 超純水)		
	ヤシ殻炭	1 : 5	1 : 10	1 : 30
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1,005	967	954	1,054
充填密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.509	0.439	0.443	0.438

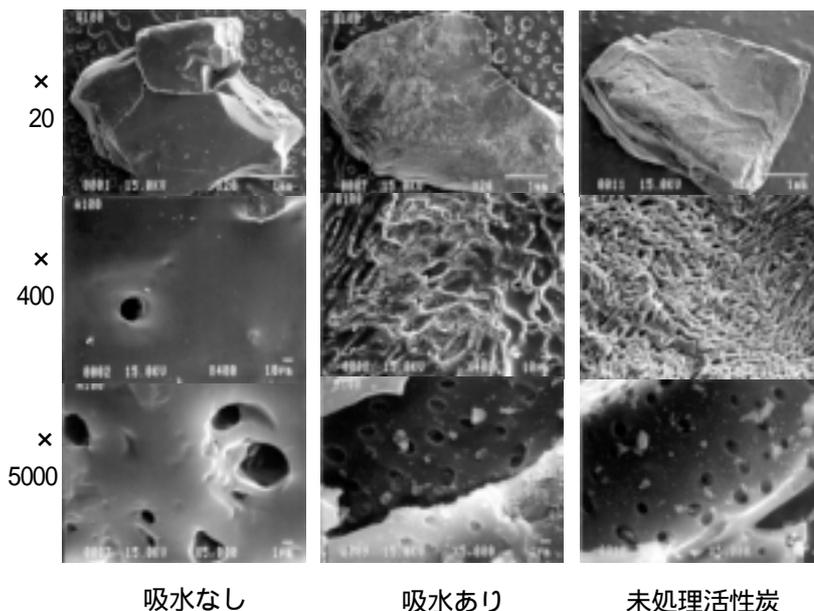


写真 - 1 樹脂コートおよび未処理活性炭の SEM 写真像

約 0.07g/cm<sup>3</sup> 小さく、いずれも約 0.44g/cm<sup>3</sup> であり、アクリル樹脂エマルジョン溶液の濃度を変えても充填密度は、ほぼ変わらなかった。このことから樹脂の付着は極めて微量であり、コートに使用する樹脂エマルジョンの量は少量で良いと考えられる。

以上の結果を総合して、樹脂皮膜形成過程のモデルを次のように考える。活性炭に吸水しないでアクリル樹脂エマルジョン溶液に浸漬した場合は、図 - 14 に示すように、樹脂エマルジョン溶液が細孔の中に入り込み、約 110 で乾燥する過程で細孔の入口または細孔の中にまで樹脂皮膜が形成され、活性炭は除去性能を失ってしまうと考えられる。一方、活性炭に吸水させてからアクリル樹脂エマルジョン溶液に浸漬した場合は、図 - 15 に示すように、細孔が水で満たされているためアクリル樹脂エマルジョン溶液に浸漬しても樹脂成分は細孔内部に浸透せず、活性

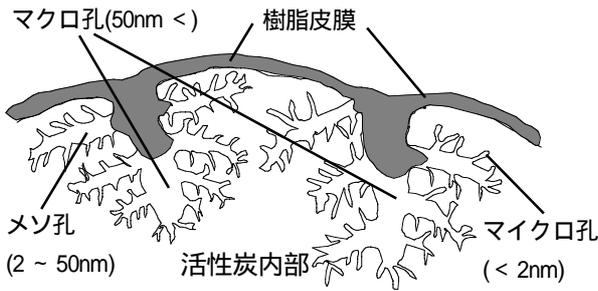


図 - 14 (I)活性炭に吸水しない場合の樹脂皮膜形成過程のモデル

炭表面にとどまると推察される(II)。次に約110℃で乾燥する過程において、活性炭表面に樹脂皮膜が形成される段階で細孔中の水が蒸発しようとする。その過程で、硬化途中である樹脂皮膜が破られて(III)、細孔の入口はふさがることなく活性炭表面にのみ樹脂皮膜が形成される(IV)と推測される。

なお、乾燥温度を約110℃に設定した理由は細孔中の水を蒸発させるためと樹脂の耐熱温度が110℃なので、細孔入口に空いた穴周辺の樹脂が速やかに硬化し細孔入口をふさぐことがないように考えたからである。

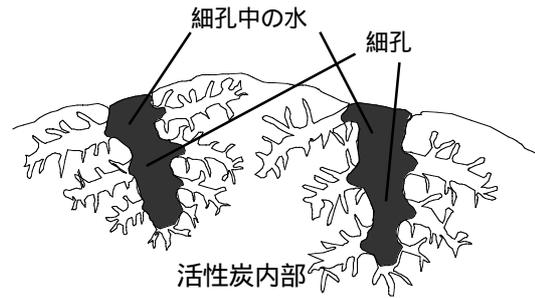
### 3.3.2 一般物性

樹脂コート活性炭と未処理活性炭について一般的な物性を調べた結果を表 - 7 に示す。充填密度および比表面積の値が表 - 6 と違うのは、製造したバッチが異なるためである。微粉量の値を除いては、ほぼ同じであり、活性炭のガス除去性能の指標である比表面積、細孔容積については両者に大きな差はなかった。微粉量についてみると未処理活性炭と樹脂コート活性炭

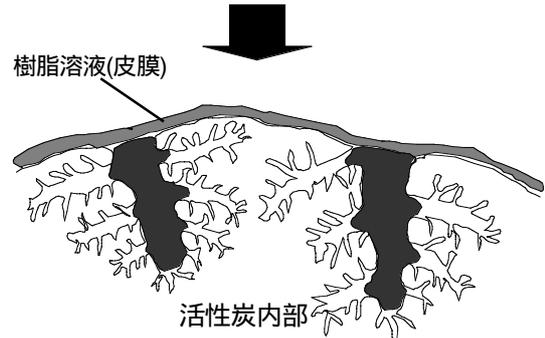
では30mlあたりの微粉量が96%減少した。樹脂コートにより発塵の原因となりうる微粉量を低減できることが認められた。

表 - 7 供試活性炭の一般的物性

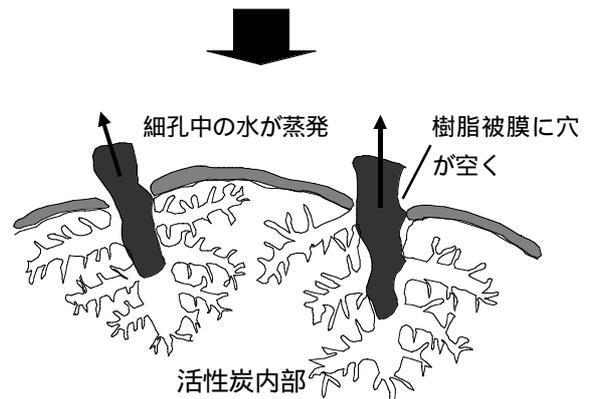
活性炭種類	未処理活性炭	樹脂コート活性炭 (1:30)
充填密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.47	0.46
1/10ベンゼン吸着(%)	30.9	30.9
硬さ(%)	99.7	99.8
微粉量(mg/30ml)	5.2	0.2
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	931	930
細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.46	0.51



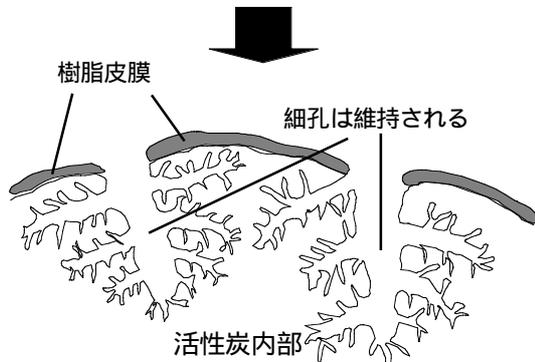
(I)活性炭に吸水させて細孔を満たす



(II)アクリル樹脂溶液に浸漬



(III)110℃乾燥により細孔中の水が形成途中の樹脂皮膜を破り出てくる



(IV)細孔入口以外の活性炭表面部分に樹脂皮膜が形成する

図 - 15 活性炭に事前に吸水した場合の樹脂皮膜形成過程のモデル

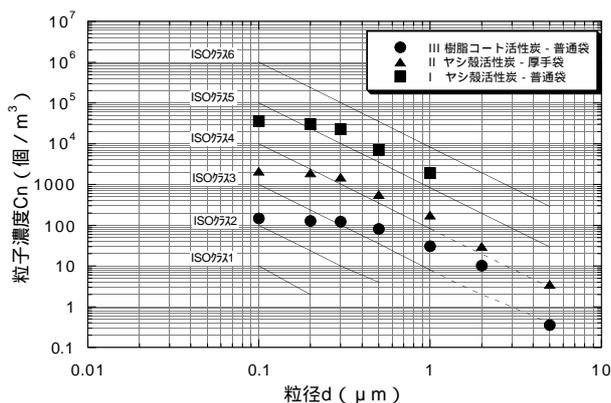


図-16 3種類のケミカルフィルタの発塵特性

### 3.3.3 発塵特性

表-4に示す3種類のケミカルフィルタの発塵特性を調べた結果を図-16に示す。従来タイプ(表-4 I)のケミカルフィルタ通過後の清浄度はISOクラス6以下であり、筆者らが改良してきたクリーンルーム空調機用ケミカルフィルタ(表-4 II)はISOクラス5以下であった。今回試作した樹脂コート活性炭のケミカルフィルタ(表-4 III)はさらに1桁清浄度レベルが高いISOクラス4以下の性能を有することがわかる。粒径0.1 μmだけで見るとISOクラス2のレベルである。今回試作した樹脂コート活性炭を濾材とすることで、ケミカルフィルタの発塵をさらに低減させることが可能であった。

### 3.3.4 有機ガス除去性能

有機ガス除去用のヤシ殻活性炭と樹脂コート活性炭について大気レベルより約100倍高濃度のトルエンで加速試験した場合の有機ガス吸着量と除去率の関係を図-17に示す。どちらの活性炭もほぼ同様で、除去率の目安としている除去率80%における有効吸着量は約40ml/mlである。したがって樹脂コートにより低発塵化しても有機ガスの吸着性能に差はなく、ケミカルフィルタとしての除去性能を維持しているといえる。

### 3.3.5 NO<sub>2</sub> 除去性能

酸性ガス除去用のヤシ殻活性炭と樹脂コート活性炭について大気レベルより約100倍高濃度のNO<sub>2</sub>で加速試験した場合のNO<sub>x</sub>吸着量(NO<sub>2</sub>吸着量からNO発生量を差し引いた値)とNO<sub>2</sub>除去率の関係を図-18に示す。除去率の目安としている除去率80%におけるNO<sub>x</sub>有効吸着量は酸性ガス除去用活性炭では11ml/ml、樹脂コート活性炭では9ml/mlであった。樹脂コートにより低発塵化した活性炭はヤシ殻活性炭よりNO<sub>x</sub>吸着量が若干低下しているが、実用上問題ないレベルと考える。

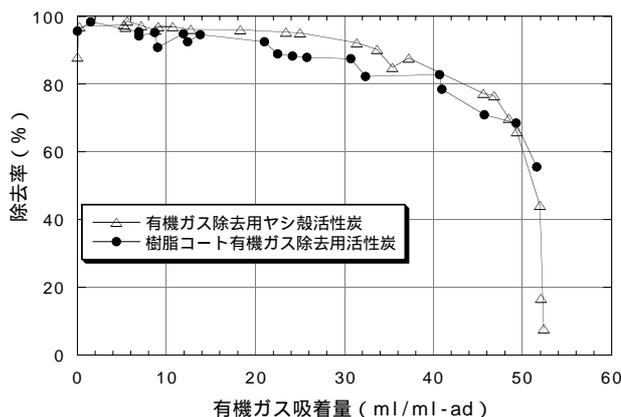


図-17 加速試験における有機ガス除去用活性炭のトルエン吸着量と除去率の関係

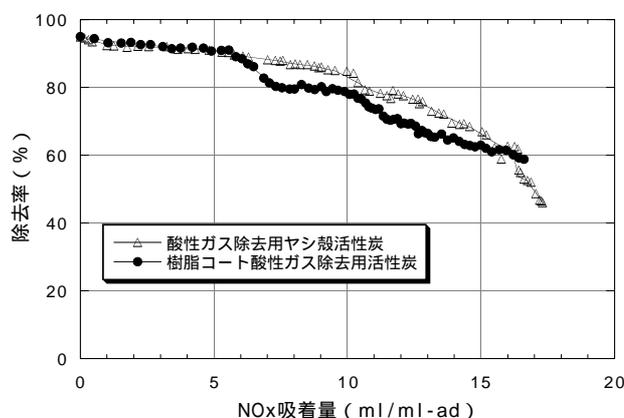


図-18 加速試験における酸性ガス除去用活性炭のNO<sub>x</sub>吸着量と除去率の関係

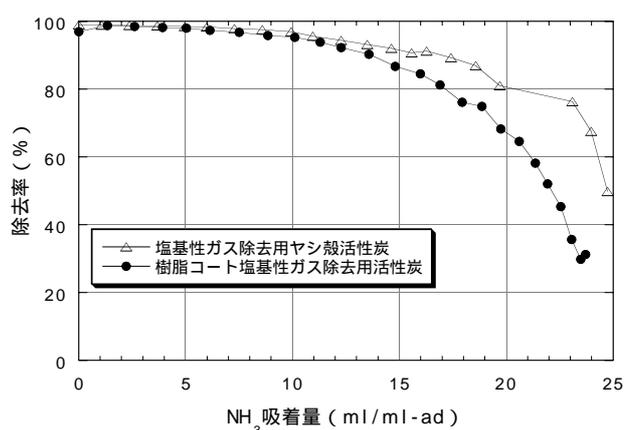


図-19 加速試験における塩基性ガス除去用活性炭のNH<sub>3</sub>吸着量と除去率の関係

### 3.3.6 NH<sub>3</sub> 除去性能

塩基性ガス除去用のヤシ殻活性炭と樹脂コート活性炭について大気レベルより約100倍高濃度のNH<sub>3</sub>で加速試験した場合のNH<sub>3</sub>吸着量とNH<sub>3</sub>除去率の関係を図-19に示す。除去率の目安としている除去率80%

におけるNH<sub>3</sub>有効吸着量は塩基性ガス除去用活性炭では20ml/ml、樹脂コート活性炭では17ml/mlであった。酸性ガス除去用活性炭と同様に樹脂コートした活性炭はNH<sub>3</sub>吸着性能が若干低下しているが、実用上は問題ない。

### 3.4 本章のまとめ

クリーンルーム内に持ち込めるケミカルフィルタの濾材として、ヤシ殻破砕炭の発塵を低減する方法を検討し、以下の知見を得た。

1) 吸水させた活性炭を樹脂エマルジョン溶液に浸漬し約110 で乾燥することで、活性炭内部の細孔をふさぐことのない樹脂皮膜形成方法を考案し、樹脂皮膜形成過程のモデルを提案した。

2) ヤシ殻破砕炭の表面に樹脂皮膜を形成させることで、低発塵化ヤシ殻活性炭が可能となり、これを濾材としたケミカルフィルタユニットの発塵量はISOクラス4以下に相当し、ヤシ殻活性炭を薄い不織布で包む従来ユニット(表 - 4 I)の1/100、ヤシ殻活性炭を厚い不織布で包む改良ユニット(表 - 4 II)の1/10に低減させることができた。

3) 活性炭内部の細孔をふさぐことなく樹脂皮膜を形成することによって、有機ガス、酸性ガス、塩基性ガスに対する除去性能は、低発塵化前のヤシ殻活性炭と同等に維持できる。

## § 4. 低発塵型活性炭系ケミカルフィルタの適用例

### 4.1 目的

本章では活性炭の表面を樹脂コートすることにより発塵を低減した低発塵化ケミカルフィルタ濾材をもとにケミカルフィルタユニットを構成し、A社の工業用クリーンルームに設置(半導体デバイス用、クリーンルーム床面積 233m<sup>2</sup>、処理風量 33,600m<sup>3</sup>/h、2000年7月23日)し、その後性能検証した結果について述べる。

### 4.2 低発塵型ケミカルフィルタ

樹脂コートにより低発塵化した活性炭系ケミカルフィルタ濾材を厚手の不織布で包み、発塵をさらに低減した(表 - 4 IVに相当)ケミカルフィルタユニットを写真 - 2に示す。トレーの大きさは、約60cm × 59cm × 3cmである。またケミカルフィルタユニットを空調機にセットするためのフィルタボックスを写真 - 3に示す。処理風量を多くするためにフィルタユニットはW型に配置してある(図 - 20)。

低発塵型ケミカルフィルタユニットの発塵特性を調

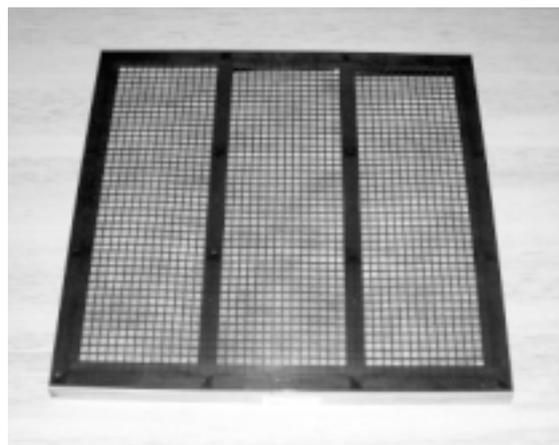


写真 - 2 ケミカルフィルタユニット外観



写真 - 3 ケミカルフィルタユニットを収納するフィルタボックス外観

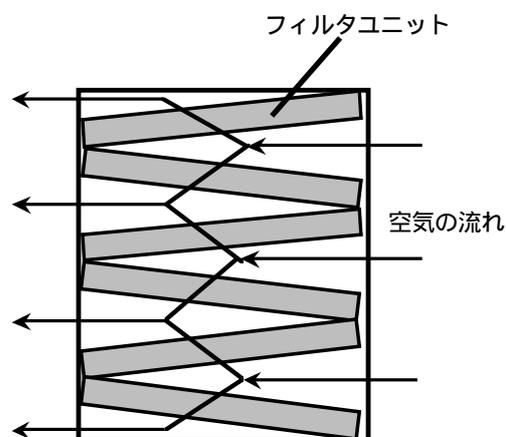


図 - 20 ケミカルフィルタユニットの配置と空気の流れ

べた結果を図 - 21 に示す。発塵測定の方法は3.2.4に記述したとおりである。案件に適用した低発塵型ケミカルフィルタ通過後の空气中的粒子濃度はISOクラス2程度まで向上し、3.3.3 (図 - 16) の実験用に試作したものの結果よりさらに1桁清浄度レベルが高い値であった。粒径0.1 μm だけで見るとISOクラス1のレベルである。

低発塵型ケミカルフィルタの各種ケミカル汚染物質の除去性能を評価した結果を表 - 8 にまとめる。全有機ガス、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub> およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の除去率は共に90%以上を維持しており十分な性能を有していた。

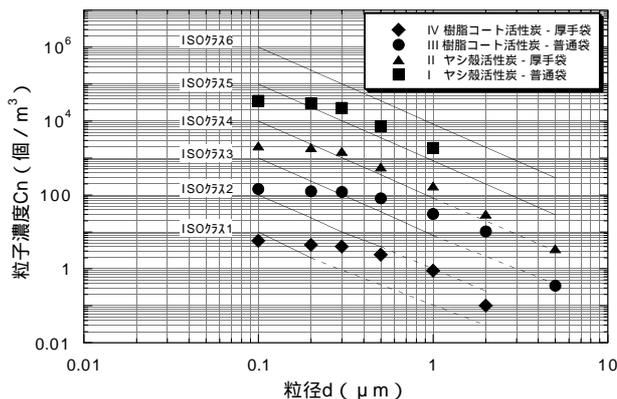


図 - 21 案件に適用した低発塵型ケミカルフィルタの発塵特性

表 - 8 低発塵型ケミカルフィルタユニットの除去性能

対象成分		空気中濃度	ケミカルフィルタ入口	ケミカルフィルタ出口	除去率(%)	
有機ガス		全有機ガス	μg・C/m³	45.7	1.80	96.1
イオン性ガス	アニオン (-)イオン	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ng/m³	1,328	40.0	97.0
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ng/m³	734	59.0	91.9
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ng/m³	5,979	139	97.7
	カチオン (+)イオン	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ng/m³	2,914	5.80	99.8

#### 4.3 本章のまとめ

低発塵型ケミカルフィルタをA社の工業用クリーンルームに適用し、性能検証を通じて以下のことを確認した。

1) 低発塵化した活性炭系ケミカルフィルタ濾材を使用した低発塵型ケミカルフィルタユニットの清浄度はISOクラス2以下でありクリーンルーム内で使用可能である。

2) 低発塵型ケミカルフィルタの除去性能は有機ガス、酸性ガス、塩基性ガスに対して実用上、十分な性能を有している。

#### § 5. おわりに

半導体や液晶デバイス製造工程で使用されている薬液成分としてPGMEAを取り上げ、これに対する活性炭系ケミカルフィルタの除去性能を評価した。PGMEAが酸添着活性炭に吸着した場合、吸着初期では新たなガス成分の発生は認められないものの、吸着量が増加するにしたがいPGMEAが発生し、さらに吸

着量が増加すると酢酸の発生が認められた。そして混合成分の同時吸着では有効吸着量の少ない成分が早く除去率が低下するのではなく、両者に一定の相関がないことがわかった。このことは、薬液成分の吸着しやすさが各々で異なること、また吸着する薬液成分の組合せや吸着している各成分との相互作用などが関係していると考えられる。

また、クリーンルーム内に持ち込んで使用できる、発塵を低減した活性炭の作製方法として、あらかじめ吸水させた活性炭を樹脂エマルジョンに浸漬し、約110℃で乾燥させることを考案した。この方法により活性炭内部の細孔を閉塞することなしに表面に樹脂皮膜を形成することが可能であった。また、この活性炭はガス状汚染物質の除去性能を有したままで発塵量が低減した。さらに、低発塵化樹脂コート活性炭を不織布で包み、ケミカルフィルタユニットにすることで、清浄度ISOクラス2のクリーンルームへ適用することが可能であり、実稼働のクリーンルームに適用し、性能を実証した。

<参考文献>

- 1) 鍵直樹,藤井修二,湯浅和博,藪本周邦:“クリーンルーム内の有機化合物の実測”,第14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.19 ~ 22, 1996.
- 2) 白水好美,北島洋:“ウエハ表面残留有機物の酸化膜の信頼性に及ぼす影響”,第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.2, p.650, 1994.
- 3) 木村幹広,久米盛彦,山本秀和,大森寿朗,片山俊治:“カーボン有機汚染が起因する経時絶縁膜破壊現象”,第55回応用物理学学会学術講演予稿集, No.2, p.610, 1994.
- 4) 嶋崎綾子,玉置真希子,佐々木裕美,松村剛:“ウェーハ表面吸着有機物の評価とその応用”,第39回応用物理学連合講演会講演予稿集, No.2, p.686, 1992.
- 5) M.Tamaoki et al,IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference , p322, 1995.
- 6) 池田聡,内田英次,富永之廣,平下紀夫:“薄い酸化膜の絶縁耐圧に及ぼす有機汚染の影響”,第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.704, 1996.
- 7) 梶間智明,鈴木良延,大北正信:“ガス・ケミカルイオンのウェーハへの影響評価と汚染対策(その5)”,第11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.223 ~ 226, 1992.
- 8) 梶間智明,鈴木良延:“クリーンルームにおける有機系ガスの吸着除去”,第14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.197 ~ 200, 1996.
- 9) 梶間智明,鈴木良延,八柳晃:“クリーンルームにおける有機系ガスの吸着除去(その2)特定有機ガスに対する吸着剤の除去性能”,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.13 ~ 16, 1997.
- 10) 梶間智明,鈴木良延,田中勲:“活性炭系吸着剤によるガス状汚染物質の除去”,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, pp.35 ~ 38, 1998.
- 11) 鈴木庸子,野島康恵,武田収功:“Propylene glycol monomethylether acetate(PGMEA)の加水分解によるケミカルフィルタからの酢酸発生について”,第18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.169 ~ 171, 2000.
- 12) 八柳晃,梶間智明,岡田博,鈴木令:“低湿度環境における活性炭系ケミカルフィルタの性能評価(その1)”,第22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.141 ~ 143, 2004.
- 13) 八柳晃,梶間智明,鈴木良延,原田博司:“活性炭系ケミカルフィルタの性能向上に関する研究”,第19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.41 ~ 43, 2001.