

分析用クリーンルーム

© 1989 ISIJ
技術トピックス
∞∞∞∞∞∞∞∞∞∞

中 村 靖*

Clean Room for Analytical Laboratory

Yasushi NAKAMURA

1. ま え が き

半導体や新素材の研究開発，工業規模での生産が盛んになるに従い，ng/g(ppb)またはpg/g(ppt)レベルの不純物成分を定量する極微量成分分析の必要性が高まっている。また，各種の高感度分析装置が開発され，ngやpgレベルの測定が可能となりつつある。昭和40年代に高感度分析装置として活躍したフレイム原子吸光分析装置は，ngレベルの分析に対しては感度は不十分な装置であり，フレイムレス原子吸光分析装置や誘導結合プラズマ発光分光分析装置に置き換えられ，更に超高感度分析装置として誘導結合プラズマ質量分析装置やグロー放電質量分析装置が開発され普及しつつある。このような装置を用いれば，超微量成分分析は容易にできるように思えるが，実際の分析作業は単に装置を動かせば直ちに正しい結果が得られるものではない。共存する成分の化学的または物理的性質を理解し，共存成分による妨害，干渉などに対する配慮が必要であることは当然であるが，特に超微量成分分析の場合，環境，試薬，容器などからの汚染をいかにして最少にするかが極めて重要となる。特に化学的な前処理を必要とする場合は，試料採取，秤量，分解，分離，濃縮及び測定の各過程で，環

境，試薬，容器からの汚染を避けることはできない。分析装置の性能を十分に発揮させ，正しい超微量成分分析を行うためには，これらの汚染を少なくすることが必要不可欠な条件となる。表1に化学的処理をする場合の基本的汚染防止策を示した。特に環境からの汚染は，時間的・空間的に変動するものであり，極言すればピーカーごとに汚染量（すなわち空試験値）が変動しているといえる。

本稿は，超微量成分分析をする場合，環境からの汚染を避けるためのクリーンルームについて述べる。

2. クリーンルームの必要性

分析技術者は，ppmレベルの不純物成分を分析するときも空試験になやまされていた。しかしppmレベルを目的とした分析では，熟練した分析者が試薬などを吟味して分析すれば，通常の分析室でもなんとか正しいと思われる分析値を得ることができた。ppbやpptレベルとなると話は別である。いくら試薬を精製し，容器の洗浄に注意を払い，熟練した分析者が分析しても，目的とした分析値に対して大きすぎる空試験値（それもばらついている）が得られ，何を分析しているのかわからない結果となるであろう。我々が生活している環境の塵埃量は，場所によつて大きな差はあるが，平均的には粒子径0.5 μm 以上の塵埃が1ft³当たり10⁶~10⁷個あるといわれる。このような多量の塵埃中で1ngまたは1pgを定量目的とする超微量成分分析が不可能なことは明らかである。このような環境中の微粒子が超微量成分分析の分析結果に大きく影響する実例は数多く報告^{1)~5)}されている。

半導体や新素材に代表される先端技術がクリーンルームなしでは成立しないのと同様，これらのキャラクターゼーションを担当する分析部門も，クリーンルームなしでは成立しない時代になっている。

表1 化学処理の汚染防止策

汚染の原因	対 策
環境からの汚染	クリーンルーム内での分析 分析操作の密閉化 分析時間の短縮（分析法の単純化） 汚染防止についての教育訓練
試薬からの汚染	試薬，水の精製（蒸留，抽出，再結晶など），使用する試薬の種類および使用量の最少化，分析法の単純化
器具からの汚染	容器の専用化 容器の小型化・単純化（洗浄の容易化） 容器洗浄方法の標準化 石英ガラス，テフロンなどの使用
測定装置による汚染	装置の専用化（少なくとも汚染される部分の専用化）

平成元年2月3日受付 (Received Feb. 3, 1989) (依頼技術トピックス)

* 日本鉱業(株)分析研究センター (Analysis Research Department, Nippon Mining Company, 3-17-35 Niizominami Toda 335)

Key words: clean room; analytical laboratory; clean air; contamination; ultratrace analysis; ppb level components.

表2 クリーンルームの規格(米国連邦規格209B)

クリーンルームクラス	微粒子		圧力 (mmAq)	温度			湿度			気流/換気回数
	粒径 (μm)	累積粒子数 (個/ ft^3)		範囲 ($^{\circ}\text{C}$)	推奨値 ($^{\circ}\text{C}$)	誤差 ($^{\circ}\text{C}$)	最高 (%)	最低 (%)	誤差 (%)	
100	≥ 0.5	≤ 100	1.25 以上	19.4~25	22.2	± 2.8 特別には ± 0.28	45	30	± 10 特別には ± 5	層流方式 0.45 m/s ± 0.1 m/s 乱流方式 ≥ 20 回/h
1000	≥ 0.5 ≥ 5.0	≤ 1000 ≤ 7								
10000	≥ 0.5 ≥ 5.0	≤ 10000 ≤ 65								
100000	≥ 0.5 ≥ 5.0	≤ 100000 ≤ 700								

表3 塵埃粒子の寸法 (単位 μm)

雲霧	2 ~ 80	バクテリア	0.02~30
スモッグ	0.01~2	ウィルス	0.005~0.05
油煙	0.03~1	人間の髪の毛	20~110
タバコの煙	0.01~1	目視できる最大の大きさ	10

3. クリーンルーム

3.1 クリーンルームのクラス(規格)

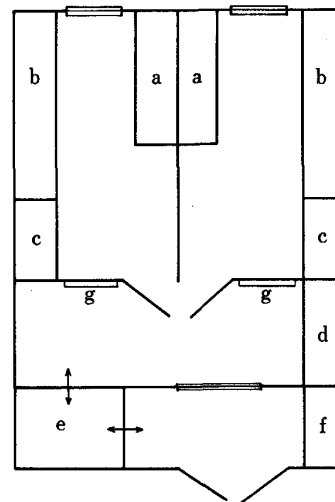
クリーンルームとは、部屋の空気中の塵埃量を一定値以下に保ち、更に温度、湿度、圧力を一定範囲に維持している部屋である。人間が見ることのできる微粒子は $10 \mu\text{m}$ といわれているが、クリーンルームが対象とする微粒子の大きさは $1 \mu\text{m}$ 以下、いわゆるサブミクロンの大きさで、顕微鏡でしか見ることができない大きさである。

クリーンルームにもいろいろなクラスがある。クリーンルームは米国で開発され発達したため、日本では米国規格をそのまま用いている。(クリーンベンチについては JISB 9922¹⁹⁸¹ がある)。表2に米国連邦規格(U. S. Federal Standard) 209 Bの要点を示した。クリーンルームのクラスは、空気中 1ft^3 に含まれる $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子の数で示される。すなわち、 1ft^3 の空気中に $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子が100個ならばクラス100、1000個ならばクラス1000と区分される。なお、微生物を対象にするバイオ・クリーンルームについては、米国航空宇宙局(NASA)の規格(NHB-5340-2)がある。この規格は、生物粒子の浮遊量が 1ft^3 当たりクラス100では0.1個、クラス10000で0.5個と非常にきびしいものとなっている。

表3に示した塵埃粒子の大きさと表2のクリーンルームの規格を比較すると、クリーンルームの清浄度についての理解が得られるであろう。

3.2 クリーンルームの必要条件

クリーンルームの構造は、その目的によつて一概に論ずることはできない。しかしいずれの場合も次のことはクリーンルームの清浄度を維持するための原則であり、クリーンルームの設計、使用に当たつて考慮しなければ



a: クリーンベンチ b: ドラフト付実験台 c: 流し d: フレームレス原子吸光分析装置 e: エアシャワー g: 差圧タンパー f: 更衣用ロッカー

図1 クリーンルームの配置例

ならない。

(1) クリーンルーム内に塵埃を持ち込まないこと。

クリーンルームに供給する空気は HEPA フィルター(High Efficiency Particulate air filter) でろ過したものを、室内は常に正圧とし外部からの未清浄空気の侵入を防止する。作業者は専用の無塵衣、帽子、履物、手袋などを着装し、空気シャワーや粘着性シートによつて十分除塵をした後に入室する。材料・機器などは十分清掃してから持ち込むことが必要となる。

(2) クリーンルーム内で塵埃を発生させないこと

入室する作業者は必要最少人員とし、また無駄な動きを少なくする(人間は最大の発塵源)。発塵しやすい材料や不要品は持ち込まないことが必要となる。

(3) 塵埃を埃積させないこと

床、壁、天井などは腐食、はく離、塵埃の付着が起こりにくい材料を選び、床と壁の接する部分に丸みをもたせた一体構造とし、壁・天井に凹凸部をつくらぬなど塵埃がたまりにくくかつ清掃が容易な構造であることが必要である。湿度は帯電現象による吸着を防ぐため相対湿度約45%を維持する。

(4)発生した塵埃を早く排除すること

常に適切な換気回数を維持し、また発塵源のなるべく近くで塵埃を排除する(室内に拡散させない)ことが要求される。

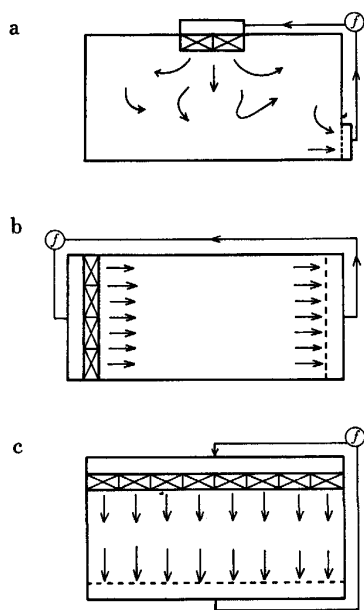
参考のため図1に化学分析(化学的処理)を目的としたクリーンルームの配置図の例を示す。

3.3 HEPA フィルター

HEPA フィルターはクリーンルームを構成する最も重要な要素である。このフィルターは原子力工業の要求で作られたもので、太さ約 $0.5\mu\text{m}$ のグラスファイバーが不規則に折り重なっている。捕集効率は平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子に対し 99.97% 以上であるが、最近 $0.1\mu\text{m}$ 粒子に対し 99.9995% 以上の効率をもつものがあり VLSI の工場で使用されはじめている。HEPA フィルターで微粒子を捕集する原理は、ろ過作用、慣性作用、さえぎり効果及び拡散効果である。ろ過作用はろ紙と同様な作用で大きな粒子はこの作用によつて捕集される。慣性作用は、粒子は慣性力のためろ材を避けることができず、ろ材に衝突し付着する原理によるもので、重い粒子ほどまた通過流速が速いほど効果が良くなる。さえぎり効果は、粒子がろ材の表面に接触して直接捕集されるもので、一度捕集された粒子は表面吸着力によつて離れることはない。拡散効果は、粒子と空気分子の衝突によるブラウン運動または空気中の粒子濃度が一樣になろうとする不規則な動きによつて粒子がろ材の表面に接触しやすくなる効果でさえぎり効果を高めることになる。

3.4 基本方式

クリーンルームは、空気の流れ方によつていくつかの方式がある。最も簡単なものは図2aに示し乱流方式で



a: 乱流方式 b: 水平層流方式 c: 垂直層流方式

図2 クリーンルームの基本方式

天井に設置された給気口から HEPA フィルターで清浄にした空気を供給し、部屋の下端にもうけた吸込口から排気する方式で一般の空調設備と同じようなものである。

設備費は安いがクラス 1000 以上の清浄度を維持することは難しい。分析室の多くはこの方式が用いられている。図2bに示すものは、水平層流方式で、一方の壁一面に HEPA フィルターを並べて吹出口とし、反対側の壁面から排気する方式である。空気は供気側から排気側へ水平に流れ、下流では上流側の汚染を受けるが、上流ではクラス 100 の清浄度を得ることができる。

図2cに示したものは垂直層流方式で天井全面に HEPA フィルターを設置して吹出口とし、排気は床面全体から行うもので、部屋全体にわたつてクラス 100 の清浄度を得ることができる。しかし設備費はもつとも高く必要スペースも一番大きい欠点がある。

これらの基本構造をもとにして、いろいろな方法が実用化されている。分析を目的とした場合、一般的には乱流方式が用いられ、クラス 1000 以上の清浄度を必要とする場合はクリーンルーム内にクリーンベンチを設置することが行われている。

3.5 清浄度の維持

クリーンルームの清浄度の維持は 3.2 クリーンルームの必要条件を守ることである。すなわち塵埃を持ち込まない、発生させない、堆積させない、発生した塵埃を排除する原則を確実に実行することである。清浄度を維持するための努力がなされないでは、ppb や ppt レベルの超微量成分分析を行う資格はない。

清浄度を維持するため心掛けなくてはならないことの例を述べよう。

- (1)入室者は最少限にすること(無塵は無人から)。
- (2)ひげ、長髪、ふけなど無精者は入室させない。
- (3)化粧品は発塵源(お化粧品は禁止)。
- (4)くしゃみ、せきなどのひどい者は入室禁止。
- (5)常に清掃、整理整頓、不要品は置かない。
- (6)机、椅子などは単純な構造のものを最少限にする。
- (7)清浄度を測定し異常の早期発見につとめること。

なお、清浄度の測定には光散乱式パーティクルカウンターが用いられる。測定しようとする空気を $1\sim 2\text{mm}\phi$ の細管で吸い込み、細管を途中で少し切り離れたところにレーザー光を当て、この時微粒子によつて生ずる散乱光を光電子増倍管で測定する装置である。連続式のものもあるが、分析用にはポータブルタイプのもので十分である。

4. 分析用クリーンルーム

以上、一般的なクリーンルームについて述べたが、分析用クリーンルームについて私見を述べたい。分析作業は基本的には個人作業であり、危険な薬品を使用し、操

表 4 作業人数と汚染量数

(Zn)

クリーンルーム内での分析員の数	1 人		2 人		3 人	
試料 A (ppm)	<0.05	<0.05	<0.05	0.09*	<0.05	0.39*
試料 B (ppm)	<0.05	<0.05	<0.05	0.13*	<0.05	0.13*
空試験値 (μg)	(0.06)	(0.06)	(0.26)	(0.12)	(0.22)	(0.14)

* 異常値

作中に有害ガスの発生を避けることができない。このような分析作業を行うクリーンルームは、一般的なクリーンルームの条件の他に次のことを考えなくてはならない。

(1) 小部屋が良い—1 room 1 person—

分析者 1 人が必要とする部屋の広さは大型設備を別にすれば 15~20 m² であろう。筆者は分析用クリーンルームの大きさは 15~20 m² くらいで 1 部屋 1 人が良いと考えている。“無塵は無人から”と言われるように作業員自身による汚染は無視できない。人間からの発塵量は服装などによって大きく異なるが、発塵量 (0.3 μm 以上) は、静止状態で 10⁵ 個/min, 歩行 (ゆつくり) 5 × 10⁶ 個/min, 歩行 (速く) 10⁷ 個/min といわれる。このように発塵源である人間は最少限、すなわち 1 人とすべきである。表 4 に 1 人作業と複数人が作業したときの空試験値の大きさを示したが、1 人作業が低い空試験値を与えている。1 人 1 部屋の利点は、他人の行っている分析作業からの汚染を考えなくて良いことである。例えば自分がインジウム中の銅を分析している時、他の人が同じ部屋で銅中の不純物の分析をしていれば、検出された銅は試料中に含有されていたものか、隣の人が分析している銅による汚染かわからなくなることがある。

(2) 窓は必要か

クリーンルームは外部からの塵埃の侵入を防ぐため原則的には無窓が望ましい。既に述べたように 1 人 1 部屋の原則に立つた場合、無窓の実験室は作業員の精神衛生上望ましいものではない。人間性を大切にすることが良い分析結果を得ることになるので、分析用クリーンルームは小さくても良いから窓をつけるべきである。この場合はめごろしとして塵埃の侵入は防止しなくてはならない。

(3) 発生したガスはその場で排気

化学的処理をする場合、ガスの発生は避けることができない。発生したガスを室内に拡散することは絶対に避けなくてはならない。クリーンベンチの中で操作することも良いが、図 3 に示したように実験台の上に排気ダクトを設置するのが便利である。試料の分解などの場合でも、このダクトの前に簡単なフードをつけて行えば、発生したガスは直ちに排気することができ、室内の空気を汚染することはない。一般のクリーンルームでは排気した空気の一部は循環して用いられている。しかし、分析用クリーンルームでは微量ではあるが腐食性ガスなど

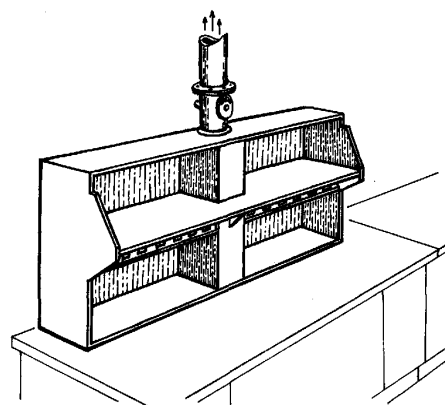


図 3 実験台上排気ダクト (塩化ビニール製)

の有害ガスが含まれるので空気の循環使用はやめた方がよい。錆の発生など思わぬトラブルを起こすことがある。

(4) 安全対策を忘れないこと

分析作業は、危険な薬品を用いて一人で行われることが多く、クリーンルームはその性質上他の分析室から隔離されている。安全と緊急時の対策がとれるように配慮することが必要である。他の部屋からガラス越しに見通せるとか、全く隔離されているときは、クリーンルーム内の作業員の声が常に居室に聞こえるようなインターホンや非常ベルを設置するなどの工夫が必要である。

5. 空試験値を低下させるには

クリーンルーム内で分析をすれば空試験値が低くなり、その中で超高感度分析装置を用いればすぐ超微量成分分析ができるわけではない。これらは超微量成分分析を行うための必要条件ではあるが十分条件ではない。

表 1 に化学的処理をする場合の汚染源とその防止策を示した。主な項目について説明を加える。

(1) 分析操作の密閉化

分析操作をクローズドシステムで行うことができれば環境からの汚染を低下させることができる。完全なクローズドシステムは困難であるが、分析法を設計する段階でろ過・移し入れなどの操作を少なくすることは可能である。筆者の実験室では溶媒抽出をする場合、試料の分解を共栓付き試験管で行い、そのまま溶媒抽出をするようにしている。

(2) 分析法の単純化

超微量成分分析では、多くの場合不純物相互の妨害は

表 5 熟練者と未熟練者による空試験値の差

目的元素	分析方法	空試験値 (ng)	
		熟練者	非熟練者
Cu Zn	溶媒抽出 → フレームレス AAS イオン交換分離 → ICP・MS	4, 2 4, 3	48, 12 93, 82

熟練者：分析経験 30年 非熟練者：大学院卒 1年

表 6 習熟度による空試験値の低下
ng/2.5 ml

	分析回数		
	1~10回	11~20回	21~30回
Na	2.8	1.0	<0.2
K	1.7	0.4	<0.4

数値は 10 回の平均値

ないので、化学的処理はマトリックスとの分離のために行われることが多い。この場合どの程度までマトリックスを分離すれば良いかを検討し、必要以上までの分離をするなどして操作を複雑にすることは避けるべきである。また、ろ過・濃縮・蒸発乾固などの操作は、環境・容器からの汚染による機会が多い。なるべく避けた方がよい。

(3) 試薬などの精製

試薬などの精製はどこでも実行していることであるが、水を含めて試薬の使用量は試料量の 10 倍以上で 100 倍になることもある。試薬などの中に許容される定量目的元素の量は、使用量全体で目的元素の含有量の 10% 以下にするのが望ましい。酸などはサブポイリング法で相当程度低くすることができるが、水酸化ナトリウム、過酸化水素水のようなものは精製が困難である。また、精製した試薬の長期保存はやめた方がよい。

(4) 容器からの汚染

最近、石英・テフロンなど汚染防止という点からはすぐれた容器が市販されている。超微量成分分析を行うための容器は形状が単純で洗浄が容易なことが必要条件である。分液ロートはコック部分の洗浄が難しく、筆者の実験室では極力使用しないことにしている。

(5) 分析技術の向上

以上、環境からの汚染を防止するための方策を述べた。しかし、超微量成分分析で空試験を低くし、正しい結果を得るのは、すぐれた分析技術・技能を持つ分析者が必要である。表 5 に未熟練者と熟練者が同じ方法・設備を用いて分析したときの空試験値の比較を示した。空試験値が低いことが即正しい分析結果というわけではないが、両者の差は明らかである。また、熟練度の向上と共に空試験値が低下していく状況を表 6 に示した。表 6 は一般の化学分析を 20 年以上経験した分析員をクリーンルーム内での作業、超微量成分分析についての教育と数回の練習分析をした後、実際の試料を分析 (2~3 日ごとに 1 回) して得られた空試験値の変化で、技能の向上と共に空試験値が低下していることが示されている。

その他、たとえばビーカーを実験台上に置く場合も超純水で洗浄したバットの上に置く、ビーカーは手袋をしてなるべく底部を持つ、Na, Cl の分析では活性炭マスクをして呼気からの汚染を防ぐなど工夫はいろいろある。

6. む す び

以上、超微量成分分析における汚染対策をクリーンルームを中心に述べた。いつも分析者にとってやつかい者の空試験値が、超微量成分分析ではますますやつかい者となり、積極的に排除する必要がある。本稿はクリーンルームを中心に述べたが、汚染防止策としてクリーンルーム以外に多くの克服しなければならない問題があることを忘れてはならない。

文 献

- 1) G. TÖLG: Talanta, 19 (1972), p. 1489
- 2) G. TÖLG: Talanta, 21 (1974), p. 327
- 3) 室住正世: ぶんせき (1976) 5, p. 320
- 4) 中村精次, 福田薫, 室住正世: ぶんせき (1985) 9, p. 611
- 5) 水池 敦: ぶんせき (1980) 5, p. 315