クリーンルームでの装置組立に潜む有機汚染源の解析
― 洗浄溶剤中の未知成分をEI/FI法とAI構造解析で推定 ―

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

半導体製造装置をはじめとする精密装置の組立や保守はクリーンルーム内で行われ、部品の清浄化にはアルコールを主成分とする洗浄溶剤が広く使われている。作業現場では、原液を洗浄瓶などの小分け容器に移して使うことも多い。洗浄溶剤に有機不純物が含まれていたり、小分け容器や保管環境から成分が混入したりすると、それらは部品表面へ転写・残留し、最終的にはウェハやマスクブランクスの汚染源となるおそれがある。

しかし、汚染が見つかった際の原因成分調査では、NISTデータベースなどの既存ライブラリーに登録されていない有機化学成分であることが少なくなく、化学構造の推定には高度な専門知識と多くの工数を要する。汚染源が洗浄溶剤そのものか、小分け容器や保管環境といった現場での取扱いかを迅速に切り分けられれば、資材や作業手順の見直しにすぐ着手できる。



図1　msFineAnalysis AIによる解析フロー

msFineAnalysis AIは、EI法とソフトイオン化法 (FI法など) のデータを統合解析するソフトウェアである。さらに、FI法で得られる分子イオンの精密質量から分子式を推定し、AI技術により予測された約2億化合物のEIマススペクトルとリテンションインデックス(RI)を収録したAIライブラリーを用いたAI構造解析により、NISTデータベース未登録成分でも化学構造を推定することができる。また2検体差異分析機能により、原液と使用中の溶剤など2試料の測定データから、各試料に特徴的な成分と共通成分を自動で抽出できる。本MSTipsでは、精密装置の組立現場で使用されている洗浄溶剤の原液と小分け容器に移した洗浄溶剤を図1の解析フローで解析した例を紹介する。

実験

試料は、保管中の洗浄溶剤原液(サンプルA)および使用のためにポリプロピレン製容器へ小分けした洗浄溶剤(サンプルB)とした。図2に組立現場での洗浄溶剤の保管容器と小分け容器の模式図を示す。原液は試薬容器で保管し、作業時に小分け容器へ移して部品のふき取りに用いている。洗浄溶剤は同じ原液であっても、保管容器に入れたまま置いておくと、容器材質からの溶出や作業環境中の有機物の溶け込み、溶剤の揮発による濃縮などにより、不純物の種類や量が変化することがある。そこで両試料を比較し、原液由来の成分と小分け・保管中に加わった成分の切り分けを試みた。

GC-TOFMSにはJMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha 2.0を用い、EI/FI共用イオン源によりEI法とFI法で測定した。データ解析にはmsFineAnalysis AIを用い、2検体差異分析ではp値0.05以下かつ強度比2倍以上の成分を各試料に特徴的な成分と判定した。測定条件を表1に示す。

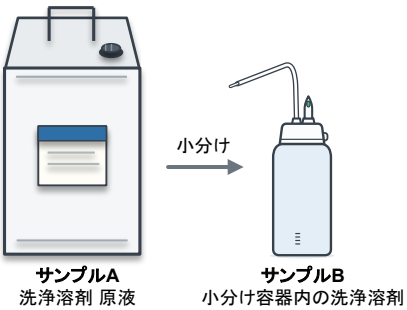


図2　洗浄溶剤の試薬容器と小分け容器

表1　GC-TOFMSの分析条件

Gas Chromatograph : 8890 GC (Agilent Technologies)	
Column	ZB-5MS (Phenomenex), 30m x 0.25mm x 0.25μm
Injection mode	Splitless
Injection volume	1μL
Inlet temperature	300°C
Flow rate	1.0 mL/min (Constant flow)
Oven temperature	40°C(2min)-10°C/min-300°C(0min)

Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Ion Source	EI/FI combination ion source
Ionization	EI : 70eV, 300μA
	FI : -10kV, Flashing 12mA 10msec
Mass Range	*m/z* 10-800
Calibration	PFTBA
Drift correction	*m/z* 281.05114 (D4)

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558　東京都昭島市武蔵野3－1－2　TEL：(042) 543－1111(大代表)　FAX：(042) 546－3353
www.jeol.co.jp　ISO 9001・ISO 14001　認証取得

Copyright © JEOL Ltd. All rights reserved.

2検体差異分析の結果

サンプルA(青色)およびサンプルB(赤色)のTICクロマトグラムを図3に重ね書きで示す(上：EI法、下：FI法)。溶剤成分以外に64成分が検出された。図中には各試料に特徴的な成分および共通成分のうち主要なものについて、NISTデータベース解析またはAI構造解析 (赤枠) により推定された化学構造式を示した。保持時間13.81 minに検出された成分であるID047はサンプルBに特徴的な成分であり、解析事例として詳しく後述する。

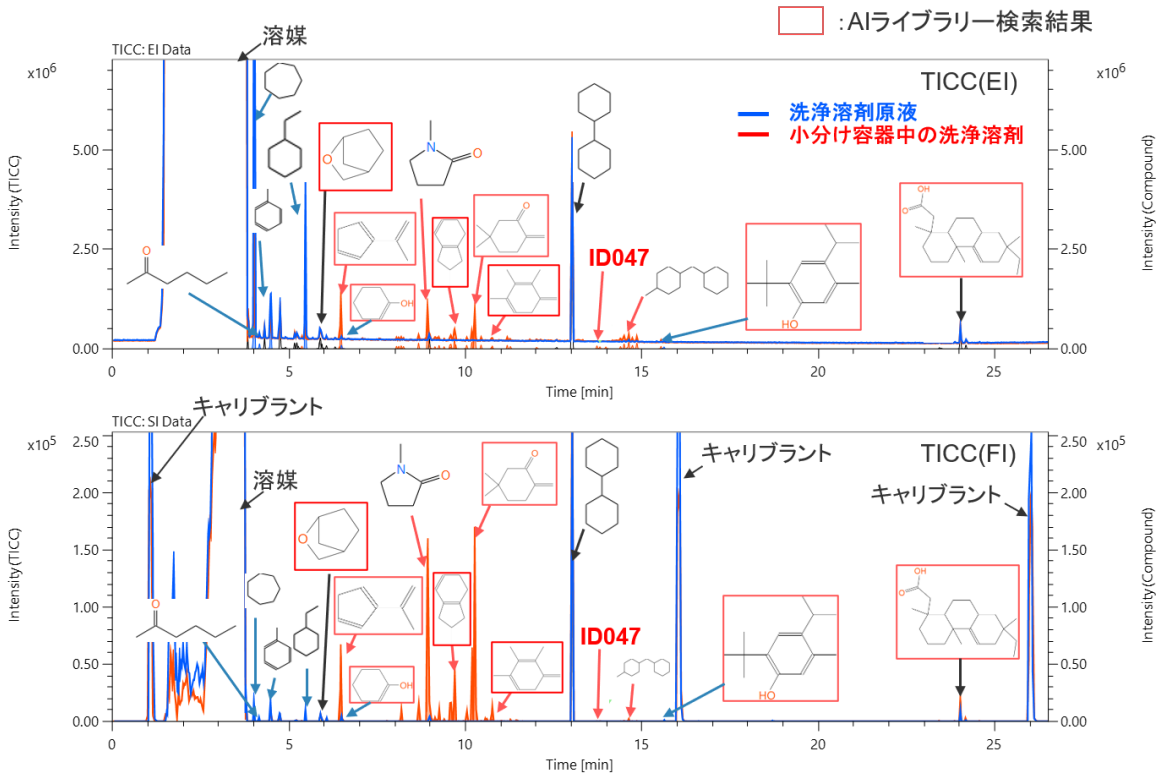


図3　洗浄溶剤のTICクロマトグラム（上：EI法、下：FI法）

図4に2検体差異分析によるボルケーノプロットを示す。横軸は2試料間の強度比の対数 ($Log_2(B/A)$)、縦軸はp値の対数の負の値 ($-Log_{10}(p値)$) であり、右上ほどサンプルBに、左上ほどサンプルAに特徴的な成分であることを示す。破線は判定基準 (強度比2倍、p値0.05) を表す。各成分の内訳は、サンプルAに特徴的な成分 (青) が6成分、サンプルBに特徴的な成分 (赤) が40成分、強度比が2倍未満の共通成分 (白) が18成分であった。サンプルBに特徴的な成分には環状炭化水素類が多く含まれることから、小分け以降の容器や取扱い環境に由来する可能性がある。一方、ビシクロヘキシルや保持時間24.03 minの高沸点成分などは強度比がほぼ1の共通成分であり、洗浄溶剤の原液または原液の保管環境に由来する可能性がある。

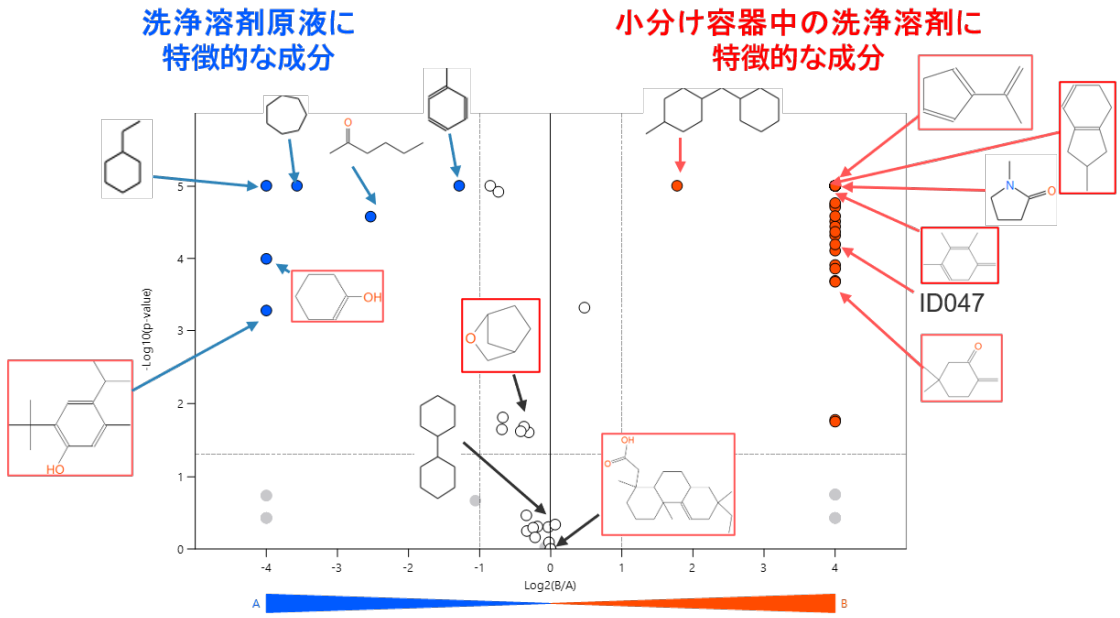


図4 洗浄溶剤のボルケーノプロット

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558　東京都昭島市武蔵野3－1－2　TEL：(042) 543－1111(大代表)　FAX：(042) 546－3353
www.jeol.co.jp　ISO 9001・ISO 14001　認証取得
Copyright © JEOL Ltd. All rights reserved.

ID047の構造解析結果

図5にID047のEIおよびFIマススペクトルを示す。EI法では分子イオンとともに多数のフラグメントイオンが観測されたのに対し、FI法ではフラグメントイオンがほとんど観測されず、分子イオン($M^{+\cdot}$)が明瞭に観測された。FI法で得た分子イオンの精密質量*m/z* 180.18703から、分子式は$C_{13}H_{24}$ (理論値*m/z* 180.18725、不飽和度2) と推定された。またEIマススペクトルでは、*m/z* 96.09336 ($C_7H_{12}^{+\cdot}$、M-C_6H_{12})、*m/z* 81.06975 ($C_6H_9^+$、M-C_7H_{15}) が観測され、それぞれメチルシクロヘキシル基とシクロヘキシル基を含む部分構造の存在が示唆された。

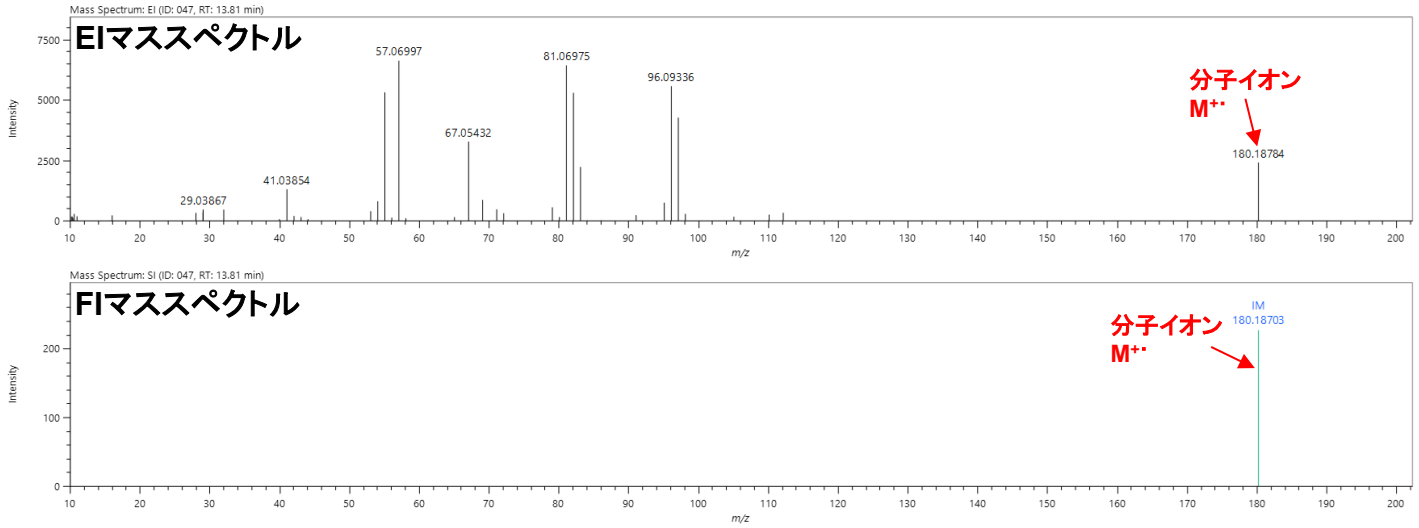


図5 ID047のマススペクトル(上:EI法、下:FI法)

図6にAI構造解析結果を示す。$C_{13}H_{24}$の構造候補3189件のうちRIで絞り込んだ104件の中で、1-cyclohexyl-4-methylcyclohexaneが最も高いAIスコア (898) を示した。実測EIマススペクトルと本候補の予測EIマススペクトルでは、分子イオン (*m/z* 180) および*m/z* 41、67、96などの主要なイオンが一致した。本成分は比較的高沸点の炭化水素であり、低沸点成分と比較して部品表面に残留する可能性がある。本結果のみで発生原因は特定できないが、サンプルBのみで検出されたことから小分け容器由来の可能性があるため、小分け容器の定期的な洗浄、より頻繁な溶剤交換が有効と考えられる。

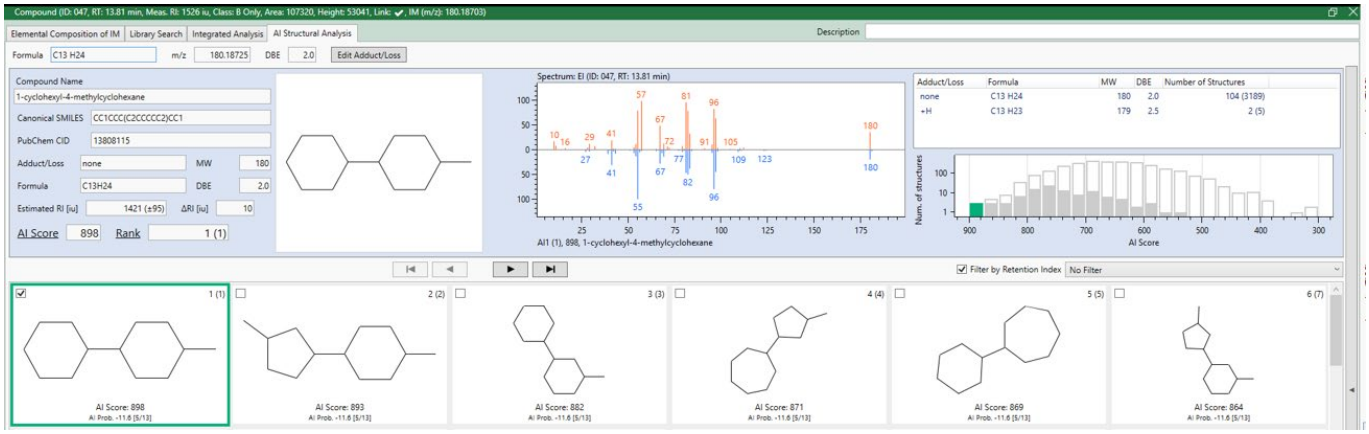


図6 ID047のAI構造解析結果 (上位6候補)

まとめ

JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha 2.0とmsFineAnalysis AIを用いて、洗浄溶剤原液と小分け容器に移した洗浄溶剤を比較した。2検体差異分析により、原液由来の可能性がある共通成分と、小分け後の溶剤に特徴的な成分を切り分けることができた。小分け後の溶剤に特徴的な成分であるID047は、NISTライブラリー検索ではRIの一致する候補が得られなかったが、FI法で得た分子イオンの精密質量から分子式を$C_{13}H_{24}$と推定し、AI構造解析により化学構造を推定できた。

本手法により、組立現場の汚染源を成分レベルで切り分け、具体的な対策につなげることができる。例えば、洗浄溶剤をロットごとに基準ロットと差異分析すれば、新たな成分や増加した成分を使用前に検出でき、受入検査に活用できる。また、小分け容器の材質や交換頻度、保管期間が溶剤の清浄度に与える影響を評価すれば、小分け・保管ルールの見直しにも役立つ。さらに不具合時には、NIST未登録成分についても分子式と構造候補を示せるため、迅速な原因究明や品質保証部門・顧客への報告に活用できる。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3−1−2 TEL : (042) 543−1111(大代表) FAX : (042) 546−3353
www.jeol.co.jp ISO 9001 · ISO 14001 認証取得
Copyright © JEOL Ltd. All rights reserved.