

技術論文

シリコン粒子吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法によるクリーンルーム大気中の分子状有機物質の定量

佐藤 友香^{®1}, 酒井 公人¹, 玉置真希子², 竹中みゆき¹

Determination of airborne organic contaminants in clean-room air by silicon powder adsorption-solvent extraction-GC/MS analysis

Yuka SATO¹, Kimito SAKAI¹, Makiko TAMAOKI² and Miyuki TAKENAKA¹¹ Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, KomukaiToshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 212-8582² Semiconductor Company, Toshiba Corporation, 8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 235-8522

(Received 3 March 2004, Accepted 8 May 2004)

Some airborne organic contaminants in clean rooms for semiconductor manufacturing are unstable with respect to heating, and are easily adsorbed by silicon wafers. Accordingly, in order to measure their concentration, we developed a method that uses silicon powder adsorbent and solvent desorption-GC/MS analysis. Various methods of desorption were examined, and it was found that the most efficient method was desorption by passing n-hexane through the adsorbents. This method was compared with thermal desorption using standard solutions of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and 2,6-di-buthylhydroxyhydroxyphenol (BHT). Using these solutions, which are unstable against heating, compounds could be detected without any alteration by this method, although altered compounds from DEHP and BHT were detected by thermal desorption. The detection limits of DEHP, dibutylphthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) by this solvent desorption method were 2 ng/m³, 2 ng/m³ and 0.6 ng/m³ respectively. By applying this method to the evaluation of clean-room air, DEHP, DBP and DEHA were detected, ranging in concentration from 16 to 80 ng/m³.

Keywords : solvent extraction; silicon powder adsorbent; clean room; airborne organic contaminant.

1 緒 言

近年、半導体デバイスの微細加工技術化は進歩を続けており^{1)~2)}, 国際半導体技術ロードマップ (International Technology Roadmap of Semiconductors) によると, 2010年には45 nmのテクノロジーノードになると予想されている³⁾. これに伴い, 半導体製品の信頼性に影響を及ぼす

汚染物質も微量化し, 従来の無機系物質に加え, 分子状有機物質を制御する重要性が増しており⁴⁾, その評価技術も半導体デバイスの品質管理において必須となってきた。

クリーンルーム大気中には多種多様な分子状有機物質が存在し, それらの評価については従来多く報告されている^{5)~7)}. クリーンルーム建築材や, 製造装置, 部品材料などの多くの高分子材料には, 可塑剤, 酸化防止剤などの添加剤として有機物質が使用されている. これらの有機物質の一部は, 含有材料から大気中に放散され, シリコンウェハー表面に選択的に吸着することにより, ゲート絶縁膜の

¹ 株式会社東芝研究開発センター: 212-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

² 株式会社東芝セミコンダクター社: 235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

Table 1 Operating conditions for solvent extraction-GC/MS analysis

GC: HP6890	
Column	HP-5ms, 30 m length × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness
Oven temperature	80°C (3 min) ~ 300°C (5 min), 10°C/min
Injection mode	Pulsed splitless (purge off time: 1 min)
Injection volume	2 μl
Carrier gas	He, 1.2 ml/min
Interface temperature	250°C
MS: HP5973	
Ionization mode	EI
Electron accelerating voltage	70 eV
Ion source temperature	230°C
Scan monitoring range	<i>m/z</i> 29 ~ 450
SIM monitoring ion (<i>m/z</i>)	DBP: 149 DEHP: 149 DEHA: 129 BHT: 205 2-Ethylhexanol: 57 BHT quinone methide: 161

耐圧不良, 成膜異常など, デバイスへ様々な悪影響を及ぼすことが報告されている. その代表例として, フタル酸エステル類, アジピン酸エステル類, 環状シロキサン類, リン酸エステル類, フェノール系酸化防止剤等が挙げられる^{8)~15)}. 従来, 著者らはフタル酸エステル類などの分子状有機物質を評価する方法として, シリコン粒子を吸着剤として使用することに着目し, シリコン粒子吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) を開発した^{16)~17)}. しかし, 一般的に加熱脱離法では, 捕集成分を装置に全量注入できる特徴を持ち, 高感度測定が可能である反面, 熱に対して不安定な物質は, 脱離時に長時間高温で加熱されるため, 分解等により変性する可能性が高いという問題がある. その結果, 実際の大气中に存在しない変性化合物が誤って検出される危険性がある. 特に, フタル酸エステル類の一種であるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は, 加熱により分解されやすい性質を有し, 加熱プロセスを含む従来の加熱脱離法では, 分解物の生成により正確な定量値が得られないことが懸念される^{18)~19)}.

本研究では, DEHP を始めとする, 熱的不安定物質に対しても信頼性のある評価方法の確立を目的とし, 溶媒抽出-GC/MS 法を検討した. シリコン粒子による捕集後, ヘキサンによる滴下抽出法を用い, GC/MS にて測定することにより, クリーンルーム大气中の熱的不安定物質も正確に定量できる結果が得られた. 更に, 実際に加熱脱離法と溶媒抽出法を用いて比較検討した結果, 加熱脱離法では DEHP, 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール (BHT) の一部は変性していることが判明したので, ここに報告する.

2 実験方法

2.1 装置及び器具

クリーンルーム大气の捕集に用いる吸着剤は, シリコン粒子 (32 ~ 60 メッシュ, フルウチ化学製) をアセトン及び塩酸/過酸化水素水にて洗浄したものを用いた. シリコン粒子吸着管 (以下シリコン吸着管と記す) は, シリコン粒子を空チューブ (Gerstel TDS 用, スペルコ製) に 800 mg 充填し作製した. なお, シリコン吸着管は, 使用前に 6-チューブコンディショナー Model60 (スペルコ製) にて, 高純度ヘリウムガスを 100 ml/min 流通させながら, 300°C で 8 時間以上空焼きし, 更に使用直前に, TDS A/CIS 4 (Gerstel 製) にて, 300°C で 10 分間加熱した. 捕集後の溶媒抽出-GC/MS の測定条件は Table 1 に示した. また, 従来の加熱脱離-GC/MS 法は既報^{16)~17)}と同様の条件にて測定した.

2.2 試薬

標準溶液は, フタル酸ジブチル (DBP), DEHP はフタル酸エステル試験用の標準品 (和光純薬製) を, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA) は可塑剤試験用の標準品 (和光純薬製) を使用した. これらの試薬を各 100 mg ひょう量し, ヘキサンを用いて適宜希釈した. また, 抽出溶媒は, アセトン, ヘキサンは環境分析用 (和光純薬製), アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬製), クロロホルムはホルモン測定用 (関東化学製) を使用した.

2.3 クリーンルーム大气の捕集法

クリーンルーム大气の捕集は, 2.1 で作製したシリコン吸着管を 2 本連結してポンプ (SP204-Dual, ジーエルサイ

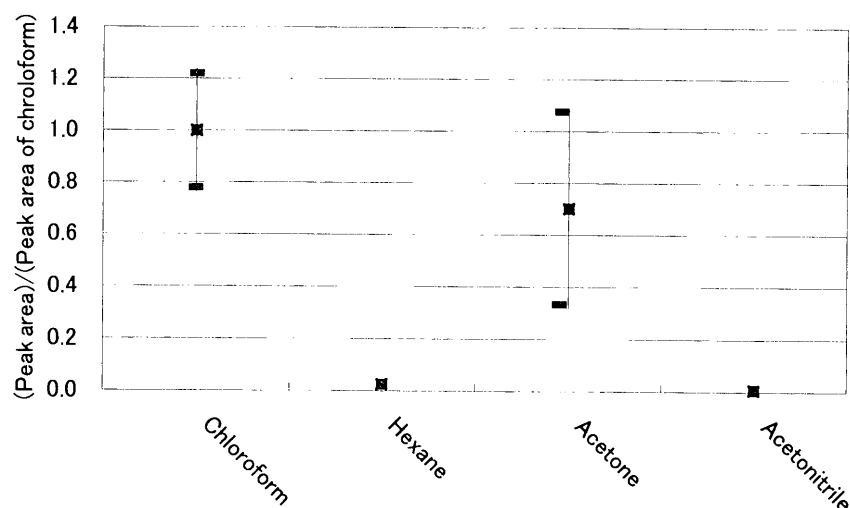


Fig. 1 DBP blank in solvent (chloroform ratio) ($n = 3$)

■: Average, —: Standard deviation

エンス製)に接続し, 前段を吸着用, 後段を破過確認用とした. これに, クリーンルーム大気を流量 0.5 l/min で 2 m³ 捕集し (捕集時間; 66.7 時間), 専用コンテナに入れ冷蔵庫で保存した.

2・4 ヘキサンによる滴下抽出法

2・3 で得られたシリコン吸着管試料を, 大気を吸引した側を下にしてスタンドに固定し, 吸着管の上部にヘキサン 1.2 ml を添加し, 自然落下した抽出液 (約 0.9 ml) を 1 ml のメスフラスコに回収した. これを 1 ml にメスアップした後, GC/MS にて測定した.

2・5 回収率の測定法

回収率の検討は, 既報^{16)~17)}と同様に, シリコンウエハーに吸着しやすいとされている DBP, DEHP, DEHA について行った. 滴下抽出法の回収率を求めるために, シリコン吸着管に 1% 混合標準液を 1 μ l 添着し, 添着した側から高純度空気を 0.5 l/min で 4 時間流通させた. その後, 添着した側を下にしてスタンドに固定し, シリコン吸着管の上部に溶媒 1.2 ml を添加し, 自然落下した抽出液 (約 0.9 ml) を 1 ml のメスフラスコに回収した. これを抽出溶媒と同じ溶媒で 1 ml にメスアップした後, GC/MS にて測定した. また, 比較として用いた超音波抽出法は, 滴下抽出法と同様にシリコン吸着管を処理後, 吸着管を切断してシリコン粒子を 1.5 ml のバイアルビンに取り出し, 溶媒を 0.5 ml 添加して密閉し, 15 分間超音波を照射した. その後, バイアル瓶を遠心分離器にかけ, 上澄み液を GC/MS にて測定した. なお, 両抽出法とも, この操作を各溶媒にて行い, 回収率, 再現性を求めた ($n = 3$).

2・6 破過量の検討

シリコン吸着管を 2 本連結し, 前段の吸着管に 1% 混合標準液を 1 μ l 添着し, 添着した側から高純度空気を 0.5 l/min で 2.5 m³ 流通させた. 各々の吸着管について, 2・5 の滴下抽出法と同様の方法でヘキサンにて抽出し, GC/MS にて測定した.

2・7 検量線の作成

混合標準原液を希釈し, 10, 50, 100, 200, 500, 1000 pg/ μ l の混合標準液を調製した. 各々, 1 μ l を GC/MS にて測定し, 標準物質濃度とピーク面積値との関係から検量線を作成した. また, 各成分の selected ion monitoring (SIM) 測定における定量イオンは, DBP 及び DEHP は m/z 149, DEHA は m/z 129 を用いた.

3 結果及び考察

3・1 溶媒抽出条件の検討

3・1・1 抽出溶媒種類及び抽出方法の検討 溶媒抽出に用いる溶媒として, 測定対象成分の溶解性や溶媒自身の純度を考慮し, クロロホルム, ヘキサン, アセトン, アセトニトリルを選定した. はじめに, 各種溶媒を直接 GC/MS で測定し空試験値を測定したところ, 各溶媒とも共通して主に DBP が検出された. そこで, 各溶媒からの DBP 検出量を, 最も多く検出されたクロロホルムに対する相対値にて比較した. 結果を Fig. 1 に示すように, DBP は, クロロホルム, アセトンから多く検出されることが分かった. そこで, クロロホルムは環境負荷が大きい点も考慮し, 選定から除外した.

次に, 最適な抽出方法を選択するため, 固相吸着剤の一般的な抽出方法である, 超音波抽出法と滴下抽出法につい

Table 2 Comparison of spike recovery by solvent drop extraction and ultrasonic wave extraction ($n = 3$) (%)

Components	Solvent drop extraction						Ultrasonic wave extraction					
	Hexane		Acetone		Acetonitrile		Hexane		Acetone		Acetonitrile	
	AV.	RSD	AV.	RSD	AV.	RSD	AV.	RSD	AV.	RSD	AV.	RSD
DBP	100	2.2	129	6.3	118	6.1	88	4.4	79	3.8	106	4.5
DEHP	98	2.6	105	9.5	135	12.7	86	3.4	67	4.9	106	5.8
DEHA	117	2.1	140	9.4	131	17.9	82	4.2	74	5.9	109	6.5

Table 3 Spike recovery by solvent drop extraction (Hexane, $n = 3$) (%)

Amount of solvent	0.8 ml		1.2 ml		2 ml	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
DBP	91	4.7	102	2.8	104	0.9
DEHP	92	6.9	103	2.7	104	2.2
DEHA	93	8.0	107	4.4	105	3.5

Table 4 Detection limit and quantitative limit (ng/m^3)

Components	σ_{STD} ^{a)}	σ_{BL} ^{b)}	Detection Limit ^{d)}	Quantitative limit ^{e)}
DBP	0.1	0.6 ^{c)}	2	6
DEHP	0.6	0.6	2	6
DEHA	0.2	0.2	0.6	2

a) Deviation of recovery of 5 ppb standard solution ($n = 5$);
 b) Deviation of blank through procedure ($n = 5$); c) Underline shows σ , bigger value between σ_{STD} and σ_{BL} ; d) Estimated by 3 times of σ ; e) Estimated by 10 times of σ

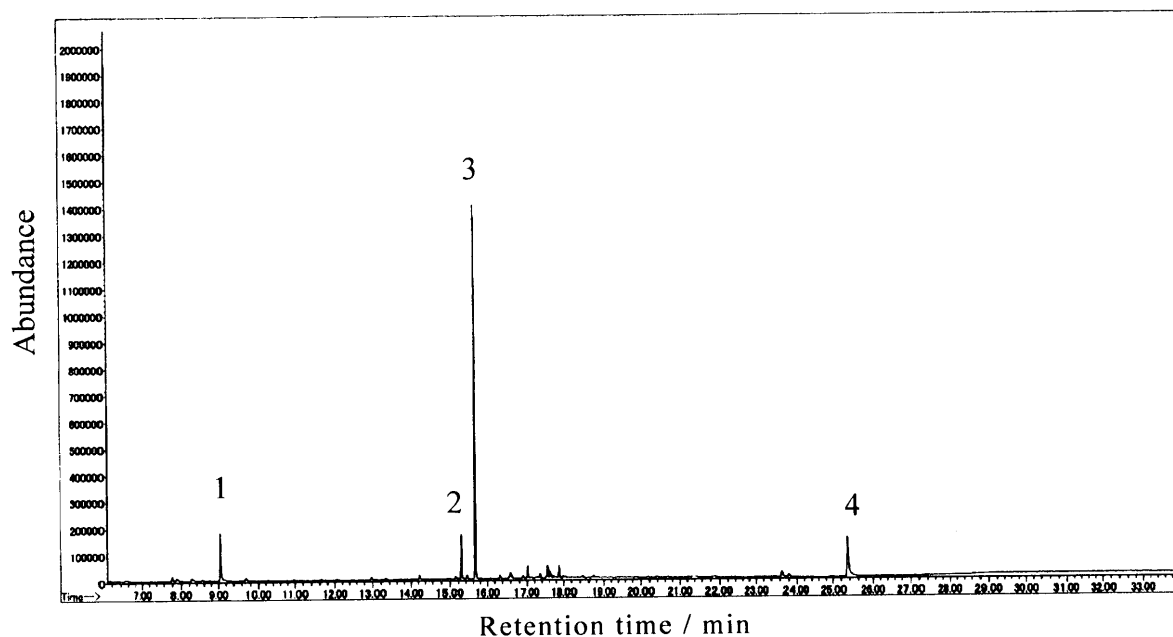


Fig. 2 Total ion chromatogram of standards by thermal desorption-GC/MS

20 ppm standards mix solution was spiked by 0.5 μl . 1: 2-Ethylhexanol; 2: BHT quinone methide; 3: BHT; 4: DEHP

て比較した。抽出溶媒は、ヘキサン、アセトン、アセトニトリルを用いた。シリコン粒子と溶媒が接触する時間が長い超音波抽出法が、より回収率が高くなることが予想されたが、結果を Table 2 に示すように、超音波抽出法で 67~109%、滴下抽出法で 98~140% と、超音波抽出法のほうが回収率は低かった。特に、ヘキサン、アセトンで

は 90% 以下と低い値であった。また、再現性で比較すると、ヘキサンによる滴下抽出法では、相対標準偏差 2.1~2.6% と最も良好な再現性が得られた。滴下抽出法はシリコン粒子を取り出す必要がないため、超音波抽出法より簡便でかつ、吸着管の再利用が可能という利点がある。また、ヘキサンは、試薬からの汚染も他溶媒と比べて非常に低い

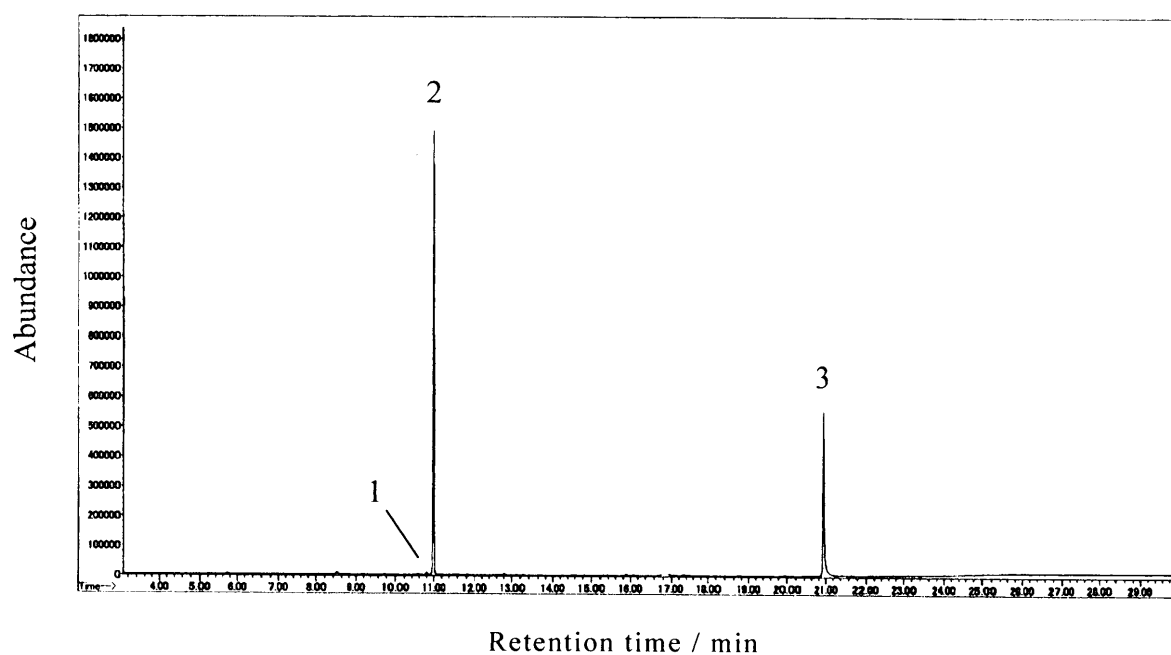


Fig. 3 Total ion chromatogram of standards by solvent extraction-GC/MS

1% standards mix solution was spiked by 0.5 μ l and extracted by 1.2 ml hexane. 1: BHT quinone methide; 2: BHT; 3: DEHP

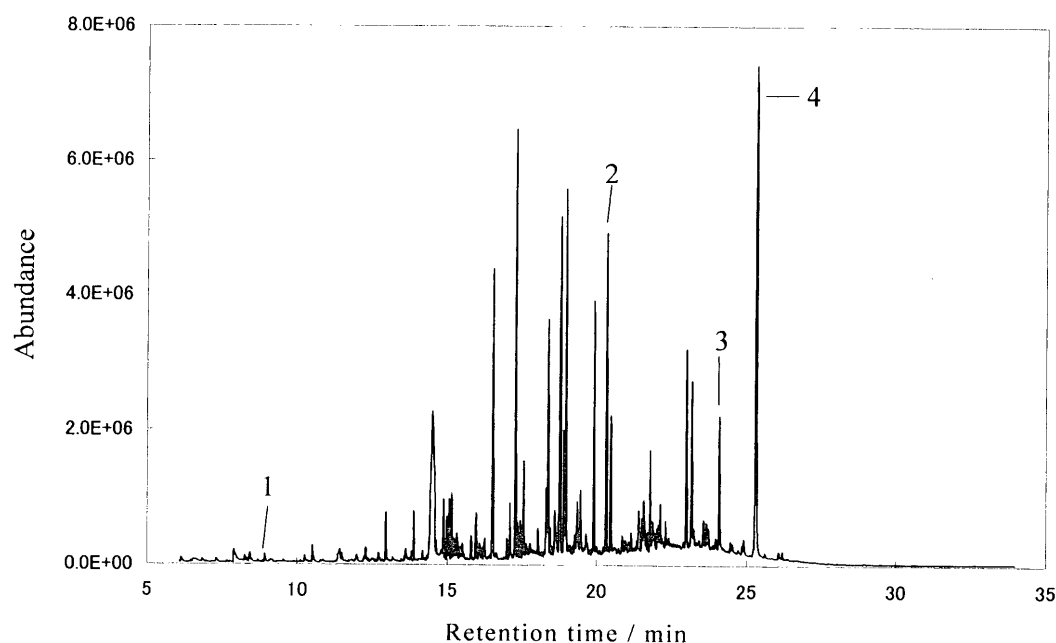


Fig. 4 Total ion chromatogram of clean room air by thermal desorption-GC/MS

1: 2-Ethylhexanol; 2: DBP; 3: DEHA; 4: DEHP

ことから、本報ではヘキサンによる滴下抽出法を用いて抽出することとした。

3・1・2 ヘキサン滴下抽出法における溶媒量の検討

3・1・1で選択されたヘキサンによる滴下抽出法にて、抽出

溶媒量を0.8～2 mlに変化させたときの回収率を求めた。結果をTable 3に示すように、回収率は、溶媒量が0.8 mlのとき91～93%、1.2 ml以上で100%以上となったため、抽出溶媒量は1.2 mlとした。

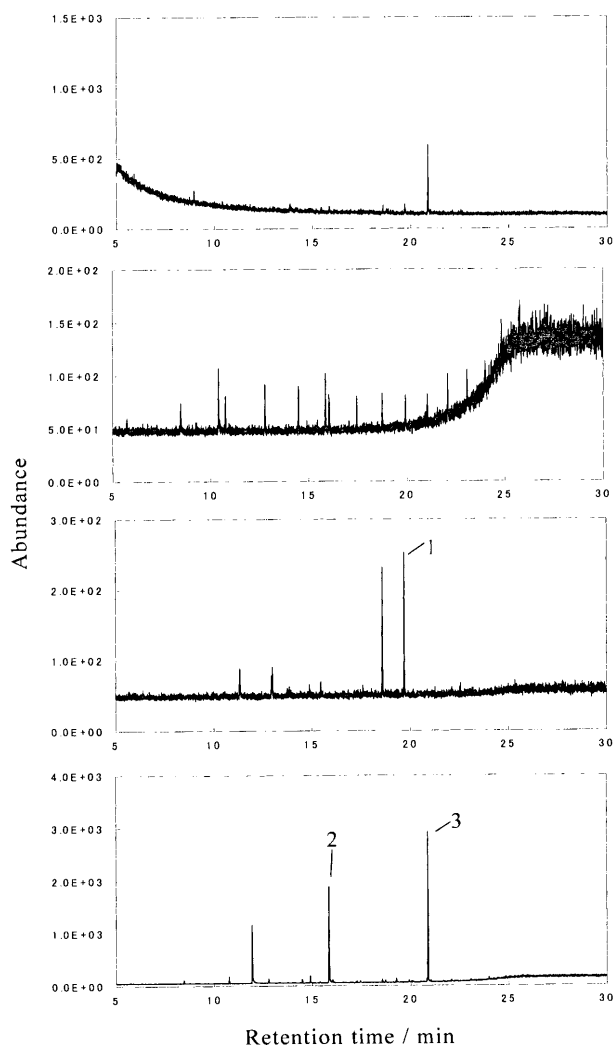


Fig. 5 Ion chromatograms of clean room air by solvent extraction-GC/MS

a): Ion chromatogram of m/z 57; (b): Ion chromatogram of m/z 205; (c): Ion chromatogram of m/z 129; (d): Ion chromatogram of m/z 149; 1: DEHA; 2: DBP; 3: DEHP

3・2 破過量の検討

2・6 で処理した後段の吸着管からは、DBP、DEHP、DEHA のいずれも検出下限以下であり、捕集量 2.5 m^3 以下では破過しないことが確認された。

3・3 検量線の作成

検量線は、汚染リスクの低減と簡便性から絶対検量線法を検討した。その結果、検量線の相関係数は、DBP 0.994、DEHP 0.997、DEHA 0.997 と良い相関を示したため、絶対検量線法で定量が可能であることが分かった。

3・4 検出下限値及び定量下限値

操作空試験からは、各測定対象物質が検出されるため、

操作空試験値の標準偏差 (σ_{BL}) と最低濃度の標準液 (5 ppb) の添加回収測定値の標準偏差 (σ_{STD}) を比較し、大きい値を用いて、検出下限値、定量下限値を求めた。検出下限値は標準偏差の 3 倍、定量下限値は標準偏差の 10 倍とした²⁰⁾。結果は Table 4 に示すように、検出下限値は、DBP 及び DEHP は 2 ng/m^3 、DEHA は 0.6 ng/m^3 であった。

3・5 溶媒抽出法と加熱脱離法による熱的不安定物質の比較

クリーンルーム大気及びクリーンルーム大気に暴露したシリコンウェハーから検出される成分の中には加熱により変性しやすい物質がある。デバイスに悪影響を及ぼすと考えられている BHT、DEHP はその一例である。そこで、BHT と DEHP の標準混合液をシリコン吸着管に添着し、溶媒抽出法及び加熱脱離法にて測定した場合、変性化合物が検出されるか否かを検討した。加熱脱離法によるトータルイオンクロマトグラムを Fig. 2 に示すように、添着した BHT、DEHP 以外に、2-エチルヘキサノール、BHT キノンメチドが検出された。これらの分子構造から、2-エチルヘキサノールは DEHP の加水分解物、BHT キノンメチドは BHT の酸化物である可能性が高い。次に、溶媒抽出法でこれらの成分が検出されるか確認した。結果を Fig. 3 に示すように、溶媒抽出法では、2-エチルヘキサノールは検出されず、BHT キノンメチドは、BHT に対するピーク面積比で約 0.4% と極微量しか検出されなかった。

よって、加熱脱離法では、一部の BHT 及び DEHP は変性し、BHT から BHT キノンメチド、DEHP から 2-エチルヘキサノールが生成されるが、溶媒抽出法では、BHT、DEHP ともに変性せずに測定できることが確認された。

3・6 クリーンルーム大気への適用

本法のクリーンルーム大気への適用を試みた。熱的不安定物質の測定に関しては、3・5 の標準溶液による比較では、溶媒抽出法で良好な結果が得られたが、クリーンルーム大気に適用した場合、大気中の共存成分、濃度等の影響で変性する可能性がある。そこで、溶媒抽出法と加熱脱離法にてクリーンルーム大気の測定結果を比較した。

まず、加熱脱離法では、トータルイオンクロマトグラムを Fig. 4 に示すように、クリーンルーム大気中からは、多量の DEHP が検出され、BHT は検出されなかった。また、DEHP の変性化合物と見られる 2-エチルヘキサノールが検出された。次に、溶媒抽出法を用いて 2-エチルヘキサノールの存在の有無を、SIM 法にて確認した。Fig. 5 にイオンクロマトグラムを示すように、加熱脱離法と同様に DEHP が検出されたが、2-エチルヘキサノールは検出されなかった。また、本法でも BHT は検出下限以下であ

Table 5 Target compounds concentrations in clean room air ($n = 4$)

Compounds	Concentrations/ng m ⁻³	RSD, %
DBP	24 ± 1	4.9
DEHP	80 ± 4	5.1
DEHA	16 ± 1	3.8
BHT	<D.L. ^{a)}	—

a) Detection limit; Sampling condition: Collection volume 2 m³, Flow velocity 0.5 l/min, Collection time 66.7 h

った。なお、DEHPのほかに、シリコンウェハーに吸着しやすい物質とされるDBP、DEHAが検出された。なお、後段の破過確認用吸着管からは、いずれの成分も検出されず、破過していないことが確認された。

これらの結果から、クリーンルーム大気に適用した場合でも、溶媒抽出法ではDEHPは変性せずに測定できることが確認された。なお、BHTは両法ともに検出されなかったため、変性の有無は確認できなかった。溶媒抽出法による実測の測定値はTable 5に示すように、DBP、DEHP、DEHAが16～80 ng/m³で検出され、繰り返し精度も相対標準偏差3.8～5.1%と良好な結果が得られた。

以上、シリコン粒子吸着-溶媒抽出-GC/MSによるクリーンルーム大気中の有機汚染物質の定量方法を確立した。本法では、シリコンウェハーに選択的に吸着しやすく、かつ熱的に不安定な物質も変性せずに評価できるため、クリーンルーム大気中の有機汚染物質の清浄度管理において信頼性の高い測定が可能である。なお、材料から発生する汚染物質の評価の観点でも本法が応用でき、クリーンルーム内で使用する材料の選定、汚染発生源の特定にも有効である。今後は、抽出溶媒の濃縮などによる感度向上を検討する。

文 献

- 1) T. Yasuda, R. Kuse, K. Iwamoto, K. Tominaga, J. W. Park: *Chem. Mater.*, **15**, 4157 (2003).

- 2) N. Miyata, T. Nabatame, T. Horikawa, M. Ichikawa, A. Toriumi: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3880 (2003).
- 3) Semiconductor Industry Association: The International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 Edition (2003).
- 4) 藪本周郎: “ULSI製造における汚染の実態”, 廣田住友, 久末圭介編, p. 365 (1999), (リアライズ社).
- 5) 藤本武利, 竹田菊男, 野中辰夫, 平 敏和, 中原武利: エアロゾル研究, **15**, 372 (2000).
- 6) 松村年郎, 浜田実香, 伊藤健司, 安藤正典, 磯崎昭徳: 室内環境学会, **1** (1), 11 (1998).
- 7) 岡村 茂, 高須良三: 第21回空気清浄とコンタミネーションコンタミネーションコントロール研究大会, p. 37 (2003).
- 8) 嶋崎綾子: 第39回応用物理学会予稿集, p. 686 (1992).
- 9) M. Tamaoki, K. Nishiki, A. Shimazaki, Y. Sasaki, S. Yanagi: IEEE/SEMI Adventure Semiconductor Manufacturing Conference, p. 322 (1995).
- 10) 白水好美: クリーンテクノロジー, **10**, 15 (1997).
- 11) 藤井敏昭, 鈴木 作, 小川亜矢子, 坂本和彦: 空気清浄, **33**, 16 (1995).
- 12) H. Habuka, M. Shimada, K. Okuyama: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2319 (2000).
- 13) H. Kitajima, Y. Shiramizu: *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, **10**, 267 (1997).
- 14) M. Tamaoki, S. Ito, W. Moriyama, S. Mori, K. Saki: Proceedings of International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2002, p. 165 (2002).
- 15) M. Shimada: Proceedings of International Symposium on Semiconductor Manufacturing 2002 (2002).
- 16) Y. Sato, K. Sakai, S. Kozuka, M. Tamaoki: IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2001 Program & Abstracts, p. 307 (2001).
- 17) 佐藤友香, 酒井公人: 東芝レビュー, **56** (9), 50 (2001).
- 18) 白水好美: “ULSI製造における汚染の実態”, 廣田住友, 久末圭介編, p. 444 (1999), (リアライズ社).
- 19) 大栗直毅, 内野滋巳, 高橋進一, 大西 彰: 日本分析化学会第46年会講演要旨集, p. 167 (1997).
- 20) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編: “有害大気汚染物質測定の実際”, p. 55 (2000), (日本環境衛生センター).

要 旨

半導体用クリーンルームの大気中に存在する分子状有機物質に関し、シリコン基板に吸着しやすく、かつ熱的に不安定な物質を評価するため、シリコン粒子吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法を確立した。抽出条件について、溶媒の種類、抽出方法を検討し、ヘキサンによる滴下抽出法が最適であることが分かった。熱的不安定物質であるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール (BHT) の標準試薬を用い、溶媒抽出法と従来の加熱脱離法による測定結果を比較したところ、加熱脱離法ではDEHP、BHTの変性生成物が検出されたが、本法では、両成分とも変性せずに評価が可能であった。なお、本法での検出下限は、DEHP: 2 ng/m³、フタル酸ジブチル (DBP): 2 ng/m³、DEHA: 0.6 ng/m³であった。更に、実際のクリーンルーム大気を測定した結果、DBP、DEHP、DEHAが16～80 ng/m³存在することが判明した。