イオンクロマトグラフィーを用いた 真空装置の清浄性評価法の確立

渡部 純*・大津 舟・稲吉さかえ

株式会社 アルバック ☎ 253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500

(2019 年 10 月 8 日受付；2020 年 1 月 7 日掲載決定)

Establishment of Cleanliness Evaluation Method Using Ion Chromatography of Vacuum Equipment

Jun WATANABE*, Shu OTSU and Sakae INAYOSHI

ULVAC, Inc., 2500, Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543

(Received October 8, 2019 ; Accepted January 7, 2020)

We worked on the development of technology for evaluating trace amounts of water-soluble impurities using Ion Chromatography(IC). The conditions were determined by grasping the measurement environment and the eluted ions from the equipment used for evaluation. For the sampling tool, we selected wipes and swabs with less eluting ions to reduce the effect on measured values and decided the evaluation procedure. It was found that analysis at the ppb level is possible by verifying IC measurement variability and detection limit. After grasping the background of the sampling tool, an L-shaped sample was manufactured and its cleanliness was evaluated. It was found that the amount of ions in the sample was larger than the background, and the difference was largely depending on the shape of the evaluation part. Therefore, we were able to establish a cleanliness evaluation method for vacuum equipment using IC.

KEYWORDS : vacuum equipment, cleanliness, ion chromatography

1. は じ め に

真空装置内に残留している不純物は、製品の品質不良に繋がると言われている。近年、需要が急速に拡大している Organic Light Emitting Diode の素子寿命は不純物量に比例して低下するため¹⁾、長寿命化に向けて装置の清浄性を確保することが重要な課題となっている。真空装置内部の不純物は大きく分けて、水溶性と不溶性の二種類がある。不溶性不純物は、加工時の切削油や装置組立工程で発生した細かいパーティクルなどの有機物である。水溶性不純物はチャンバーや部品洗浄時の薬品の残留や作業場、クリーンルーム外からの汚染である²⁾。従来、チャンバーや部品洗浄後の清浄性評価は洗浄メーカーで実施されていたが、装置メーカーにおいても製造時の評価技術が要求されるようになった。洗浄メーカーで

はイオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography, IC) を用いて洗浄品の残留イオン分析が行われている。IC は水溶液中のイオン種をイオン交換樹脂との親和性の違いを用いて分離し、電気伝導度から濃度を求める分析手法である。

IC を用いたチャンバー表面の水溶性不純物の測定はワイプなどで拭き取り、超純水に溶出させたイオンを測定するため相対的な評価法である。また、微量分析であり、採取面積や溶出条件、溶液の取り扱いで結果に大きく影響を与えるため、バックグラウンドを把握した上で清浄性評価をする必要がある。我々は、この水溶性不純物を評価する分析手法として、IC に着目し、評価技術の開発に取り組んでいる。

本稿では、IC を用いた微量な水溶性不純物量の測定を目的とした評価手法の確立と部品を想定したサンプルの結果について報告する。

* E-mail : jun_watanabe@ulvac.com

Fig. 1. Schematic diagram of Ion Chromatography system for measuring Anion.

2. IC 測定装置

2.1 装置構成

IC が対象とするイオンは陰イオン（アニオン）と陽イオン（カチオン）がある。測定装置は Metrohm 社製を用いた。アニオン測定には Compact Professional IC881, CO₂ サプレッサー, 濃縮システムの Dosino とオートサンプラー 858 Professional Sample Processor を用いた。アニオン測定用のカラムは分離カラム, 濃縮カラム, ガードカラムの順に Metrosep A Supp 7-250/4.0, Metrosep A PCC2 HC/4.0, Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 を使用した。また, サプレッサーと CO₂ サプレッサーを使用した。カチオン測定には 930 Compact IC Flex, 濃縮システム Dosino を用いた。カチオン測定用のカラムは分離カラム, 濃縮カラム, ガードカラムの順に Metrosep C4-250/2.0, Metrosep C PCC1 HC/4.0, Metrosep C4 Guard/2.0 を使用した。

IC 測定のフロー図を Fig. 1 に示す。濃縮カラム, 分離カラムにはイオン交換樹脂が内蔵されている。サンプルに含まれるイオンを濃縮カラムに集めた後 (①), 分離液を流すこと (②) で分離カラムにイオンが流れていく (③)。分離カラムからはイオン交換樹脂の選択性の小さいイオンから溶出され (④), 電気伝導度検出器に入る。カラムからの溶出時間でイオン種が定性され, 電気伝導度からそれぞれのイオン濃度を定量できる。

2.2 超純水と試薬

器具の洗浄やサンプルのイオン溶出に使用する溶媒, 溶液の調製にはメルク製の Super-Q と ELIX 70 で精製し, 18 MΩ 以上で管理された超純水を使用した。

アニオン測定の移動相には, 関東化学製の 1 mol/L 炭酸ナトリウム (IC 用), サプレッサー再生液には 10 mol/L 硫酸 (IC 用) を超純水で希釈し調製した。カチオン測定の移動相は関東化学製の 1 mol/L 硝酸 (IC 用) を超純水で希釈したもの, 富士フィルム和光純薬製の 2,6-ピリジンジカルボン酸 (和光特級) を溶解し, 調製した。クロマトグラムの定性と定量は標準液を用い, 検量線を定めた。アニオン測定では富士フィルム和光純薬製の F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ の 7

Fig. 2. Chromatogram of anion standards.

種の陰イオン混合標準液 (JCSS), カチオン測定では関東化学製の Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ の 6 種の陽イオン混合標準液 (IC 用) をそれぞれ超純水で調製した溶液を用いた。Fig. 2 には, 陰イオン混合標準液を超純水で 5000 倍に希釈した溶液を測定した際のクロマトグラムを示す。

3. 微量分析条件の検討

3.1 使用器具の選定方法

IC 測定では超純水を溶媒とし, サンプルから溶出したイオンを分析する。この溶媒を分析する上でサンプル由来以外のイオンを極力低減する必要がある。器具を選ぶ際は, 水溶性の材質が使われていない物や製造工程で使用されうる薬品が少ない物を選定した。

3.2 測定環境と器具からの溶出イオン

実験室の雰囲気からの水溶性不純物の溶解により, サンプルが汚染されることが考えられる。そのため, 装置はクラス 100000 のクリーンルームに設置した。サンプルを測定するには, 50 mL のポリプロピレン製容器 (アイボーイ広口, ポリビン) の溶出イオン量とクリーンルームからの汚染量を知る必要があるため, 以下の 3 条件で超純水へのイオン溶出量を調べた。(a) 未洗浄のまま超純水を入れて蓋をした場合, (b) 洗浄後に超純水を入れて一晩静置後, 超純水を入れ換えて蓋をしない場合, (c) (b) と同じ条件で蓋をした場合について, 30 分経過後のアニオンとカチオンの溶出イオンを測定した。Fig. 3 に各条件で 5 サンプル分の平均値, 拡張不確かさ (有効自由度 4.0, 包括係数 k=2.78) をエラーバーで示した。イオン量 (ng) は, 濃度 (ppb (μg/L)) に液量 (L) を乗じて算出した。(a) 未洗浄+蓋ありと (b) 洗浄+蓋なしでは K⁺ と Ca²⁺ を除いてイオン量はほぼ同じであった。一方, (c) 洗浄+蓋ありでは, 全てのイオンが低い値となった。以上より, ポリビンを洗浄することで付着していたイオン量が低減し, 蓋をすることで大気中からの汚染量を低減することができた。特に

Fig. 3. (color online). Concentration of anions and cations eluted from polypropylene bottles. (a) closed bottle with lid before washing, (b) open bottle with lid in clean room after washing, (c) closed bottle lid after washing. N.D : Not Detected.

Fig. 4. (color online). Concentration of anions and cations eluted from swabs and wipes. (d) White, (e) Wood, (f) Green, (g) Wipe, (h) waste cloth. ((h) waste cloth is only shown in the table because the amount of eluted ions was too large.)

NO₂⁻とPO₄³⁻、NH₄⁺とCa²⁺に効果があった。NO₂⁻とNH₄⁺は、大気中に存在するN₂とCO₂がH₂Oと反応して生成するNO₂⁻、NH₃が水に溶けて生成するNH₄⁺であると考えられる。

3.3 サンプル採取用具

チャンバーや部品の表面残留物の採取にはポリエチレン製手袋（ラボメント手袋）を着用し、綿棒やワイプ等を使用する。綿棒は次の3種類から溶出イオン量が少ないものを選定した。(d) 白い紙製の軸の先端に綿を固めた綿棒（White）、(e) 木製の軸の先端に綿を固めた綿棒（Wood）、(f) ポリプロピレン製の軸にポリウレタンが先端に付いた綿棒（クリーンフォームスティックTX740B, Green）である。ワイプはクリーンワイプと不織布ウエスを用意した。(g) クリーンワイプはカタログ値でイオン量が少ないワイプ（アズピュアスーパーワイパーエコノ, Wipe）、(h) 不織布ウエスはクリーンルームでも使用可能な低発塵性のウエス（waste cloth）である。ワイプは50 mLの超純水が入ったポリビン中に全面浸漬させ、蓋を閉めて10回ほど攪拌を行った後に30分間静置した溶液をサンプルとした。綿棒は、拭き取る先端部を純水が入ったポリビン中に浸漬させ、蓋を開けた状態で30分間静置した溶液をサンプルとした。溶出イオン量は各条件で5サンプル分の平均値、エラーバー

は拡張不確かさ（有効自由度4.0、包括係数k=2.78）を示した。不織布ウエスは300 mLの超純水中に浸漬させ、アニオンのみ1サンプル分を測定した。**Fig. 4**にアニオンとカチオンの溶出量を示す。綿棒は(f) Greenの溶出イオン量が少なかった。これは軸と綿部の接合に接着剤を使っていないこと、紙や木製軸部からのイオン溶出がないことが要因と考えられる。所定の溶出時間経過後、ワイプをポリビンから絞りながら取り出すとバックグラウンドがばらつくため、超純水に浸漬させたままの状態サンプルを採取した。(g) wipeの溶出イオン量は綿棒と同程度であったが、(h) waste clothは桁違いに多かった。(h)はアニオン溶出量から使用不可と判断し、カチオンの測定は行わなかった。(g)は製造工程においてクリーンルーム内で純水洗浄されているため、イオン量が少ないと考えられる。以上より、採取用具として溶出イオンが少ない(f)と(g)を選定した。(f)と(g)を使用することでバックグラウンドはF⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Li⁺、NH₄⁺、Mg²⁺<50 ng、NO₃⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺<500 ngに抑えることができた。

4. 測定ばらつきの把握

4.1 標準液の測定ばらつきと検出下限

メスフラスコを用いて陰イオン混合標準液（JCSS）

Table 1. RSD and detection limit of standard solution.

Ion	Average concentration [ppb] (μg/L)	RSD [%]	Lower detection limit [ppt]
F ⁻	4.67	0.85	1
Cl ⁻	4.71	0.64	2
NO ₂ ⁻	22.2	1.12	3
Br ⁻	22.5	0.67	7
NO ₃ ⁻	22.3	0.90	7
PO ₄ ³⁻	44.5	0.67	15
SO ₄ ²⁻	22.6	0.66	6
Li ⁺	0.50	1.26	6
Na ⁺	2.04	1.58	24
NH ₄ ⁺	2.01	1.72	24
K ⁺	4.99	1.54	59
Ca ²⁺	5.28	2.69	62
Mg ²⁺	5.03	2.20	59

を 500 倍、陽イオン混合標準液 (IC 用) を 40 倍に希釈し、それぞれ標準液を調製した。濃縮システムの Dosino を用いて調製した溶液を所定量注入し、測定回数 $N=3$ で分析した。各イオンの平均濃度と測定ばらつき、検出下限を **Table 1** に示す。測定のばらつきは、相対標準偏差 (relative standard deviation, RSD)、標準偏差／平均値 $\times 100$ として算出した。RSD は、0.5–1.2% と小さく、ppb レベルの微量分析において再現性良く測定できていると考えられる。一方、カチオンの RSD は、1.3–2.7% とアニオンに比べて大きかったが、3% 以下であり再現性は良いと考えられる³⁾。カチオンの RSD が大きいのは、カラムに充填されているイオン交換樹脂の違いと濃度が低いことによる測定誤差と考えられる。検出下限は、ベースラインノイズから求める方法で、(平均濃度 $\times 3 \times$ ノイズ／シグナル) で算出した⁴⁾。検出下限は数 ppt～数十 ppt であった。カチオンに比べてアニオンの定量下限と検出下限が低いのは、サプレッサーによ

るベースラインノイズの低下と、測定イオンのシグナル増加による効果と考えられる⁵⁾。

4.2 バックグラウンドのばらつき

サンプル採取に使用するワイプと綿棒のバックグラウンドは 3.3 で測定した同一ロット内の 5 個のサンプルデータを用いた。各イオンにおける平均イオン量と RSD の結果を **Fig. 5** に示す。エラーバーは拡張不確かさ (有効自由度 4.0, 包括係数 $k=2.78$) を示した。ワイプの平均イオン量は Na⁺, Ca²⁺, NO₃⁻が多かったが、RSD は Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻が大きかった。カタログ値は、Cl⁻: 172 ng, Na⁺: 636 ng, K⁺: 80 ng, Ca²⁺: 768 ng, Mg²⁺: 146 ng であるのに対して、Cl⁻: 19 ng $\pm$ 6 ng, Na⁺: 411 ng $\pm$ 81 ng, Ca²⁺: 254 ng $\pm$ 35 ng, Mg²⁺: 29 ng $\pm$ 5 ng と K⁺以外はイオン量が少なかった。今回使用したワイプとは別ロットのイオン量はカタログ値と同程度であったため、品質差によるものであると考えられる。ワイプのイオン量はロット間で差があったが、RSD は大きく変わらないため、使用するワイプのバックグラウンドを測定した上で清浄性評価を行えばよいと考えられる。綿棒の平均イオン量がワイプに比べて少なかったのは、超純水に浸漬した採取部の面積が小さかったためである。RSD は特に PO₄³⁻が大きく、次いで Ca²⁺, Br⁻, Na⁺が大きかった。PO₄³⁻は一つの綿棒で PO₄³⁻が検出されたために RSD が特に大きくなった。

5. 清浄性評価

5.1 評価サンプルと評価方法

装置で使用されている部品を想定し、約 15 cm 角、板厚 25 mm の SUS304 を溶接した **Fig. 6** に示す L 字型の評価サンプルを製作した。サンプルは真空装置で一般的な電解研磨と精密洗浄処理したものを準備した。3.3 で選定したワイプと綿棒を用いて穴側面、全面溶接部、L 字内壁面の計 3 箇所から採取した。採取箇所が面の場合、

Fig. 5. Wipe and swab background and RSD.

Fig. 6. (color online). L-shaped evaluation sample.

900 cm²をワイプで3回拭き取り、拭き取った面を内側に折り畳んで容器に保管した。採取面積が900 cm²に満たない場合は、測定値を900 cm²あたりに換算した。採取箇所が穴の場合は、綿棒を穴の壁面に押し当てて20回転拭き取った後に容器に保管した。採取した各サンプルは、3.3の方法で溶出させ、サンプル溶液とした。

5.2 L字型部品の清浄性評価

4.2で得られた各バックグラウンドの結果を用いたL字型部品の清浄性評価の結果をFig. 7に示す。サンプルのイオン量は、測定値からバックグラウンドの平均値を引いた値とし、1回測定した結果を示した。水溶性不純物の合計イオン量は、溶接部>穴側面>L字内壁面であった。溶接部は、洗浄工程で処理しきれなかったイオンが溶接痕に残留したことで多くなったと考えられる。また、穴側面は純水による高圧洗浄時に洗浄残りがあったのに対し、L字内壁面は洗浄残りがほとんどなかったことで差が生じたと考えられる。

6. ま と め

ICを用いて真空装置の微量水溶性不純物の評価技術の開発に取り組んだ。測定環境と評価に使用する器具からの溶出イオンを把握し、条件を決定した。またサンプ

Fig. 7. Evaluation of cleanliness of L-shaped parts.

ル採取用具は、測定値に影響を少なくするために溶出イオンの少ないワイプと綿棒を選定し、評価手順を決定した。

ICの測定ばらつきと検出下限の検証により、ppb（イオン量としてはng）レベルの分析が可能であることがわかった。サンプル採取用具のバックグラウンドを把握した上で部品を想定したL字型のサンプルを製作し、その清浄性評価を行った。サンプルのイオン量は、バックグラウンドに比べて多く、評価部の形状により差が大きかったことがわかった。本検証により、ICを用いた真空装置の清浄性評価法を確立することができた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、蔡勝基教授（成均館大）に支援をいただきました。感謝いたします。

文 献

- 1) H. Fujimoto, T. Suekane, K. Imanishi, S. Yukiwaki, H. Wei, K. Nagayoshi, M. Yahiro and C. Adachi : *Sci. Rep.* **6**, 38482 (2016).
- 2) 井上達也 : *THE CHEMICAL TIMES* **3**, 197 (2005).
- 3) 樋口賢哉, 大河原譲 : *分析化学* **64**, 337 (2015).
- 4) 日本ダイオネクス (株) : *TECHNICAL REVIEW*, TR015YS-0083.
- 5) 大平慎一, 戸田 敬 : *分析化学* **68**, 153 (2019).