

# パージアンドトラップ GC/MS法による 防錆塗膜からの発生ガス分析

大栗直毅

NAOKI OGURI

防錆材料を含む被験材料表面から発生するガスの捕集方法とパージアンドトラップ GC/MS法による定性定量分析方法を説明し、それを利用した具体的な分析例を紹介する。

キーワード:パージアンドトラップ装置、GC/MS、揮発性有機化合物、アウトガス捕集装置、液晶ディスプレイ、クリーンルーム、ハードディスク、シリコンウエハ

## 1.はじめに

塗膜形成成分の同定手段の一つとして熱分解-ガスクロマトグラフィー<sup>1)</sup>/質量分析法〔Py-GC/MS法〕があり、その方法については岸・宮腰が本誌<sup>2)</sup>で述べているので参照されたい。

本稿で述べるパージアンドトラップ GC/MS法 (P&T-GC/MS法) は試料を加熱する点ではPy-GC/MS法と同一であるが、被験片を熱分解するのではなく熱分解温度以下で加熱し、発生する極微量のガスを捕集濃縮した後、キューリーポイントパージアンドトラップ GC/MS (P&T-GC/MS)法<sup>3)</sup>を使って被験材料表面から発生するガスの定性定量分析について述べる。

塗装表面や材料表面からの発生ガスが、近年電子デバイス分野で重要視されている。たとえば、ハードディスク周辺の部品から発生するガスが原因でディスクが破損<sup>4)</sup>するとか、半導体の製造工程中でクリーンルーム中の有機ガスがウエハ表面に吸着<sup>5)</sup>することで、ゲート絶縁膜破壊現象における偶発事故の原因になったり、酸化膜耐圧が劣化するとされている。液晶ディスプレイの製造工程中でも同様に有機物がディスプレイ内に混入することで、画像が乱れるなどの原因となっている。本稿では、このような電子デバイス分野での発生ガスの捕集方法と定性定量分析事例を中心に紹介する。

## 2.従来法による発生ガスの分析法、最新の捕集方法と分析装置

有機系の塗料を塗布した試料表面や材料表面から発生するガスの種類、発生原因及びその分析方法を表1にまとめた。

### 2.1 従来法による発生ガスの分析法

塗装表面から発生するガスの量は、面積、塗装膜の厚さ、塗布後の熱処理及び保管状況や測定時の加熱条件(温度・時間)によって大幅に左右される。

表1の発生ガスの種類が1) 添加剤や2) 分解物に起因す

表1 有機系防錆塗料表面から発生するガスの種類、発生理由及び発生ガスの分析方法

発生ガスの種類	発生原因	分析方法
1) 分解物	有機系の防錆塗料自身が熱や光によって分解	GC, Py GC
2) 添加剤	溶剤、添加剤などを人為的に防錆塗料に添加	GC, Py GC
3) 重合停止物	防錆塗料の合成過程で、何らかの理由で合成が停止してしまったために塗料中に低分子化合物として残存	GC, Py-GC, P&T GC/MS
4) 環境汚染物質	被験片を包装もしくはそのまま放置した場合、その環境下に存在する浮遊性化合物などによって、被験片が汚染	アウトガス捕集装置+ P&T GC/MS
5) 移行物	被験片が有機系ラミネート構造の場合、下層から移行	アウトガス捕集装置+ P&T GC/MS

備考: GC: 試料を前処理した後、有機系塗料から溶媒沈殿法によって得られた低分子化合物を直接GCカラムへ注入する方法

する場合は、発生ガス量が多いことから発生ガスの濃縮工程がなくとも従来法で測定できることが多い。

発生ガスの定性分析を簡便に行う前処理方法として、従来より溶媒沈殿-GC法がある。

その方法は、塗膜をナイフなどでかき取り適当な溶媒を使ってポリマーを溶解させ、次に貧溶媒（アセトンなど）を過剰にその溶液に添加することによってポリマーを再沈殿させて低分子化合物だけをろ別によって取りだし、それをGCに直接注入することで低分子化合物を測定することができる。

ところが、この方法で得られる結果は低分子化合物の定性分析はできて、低分子化合物がすべて発生ガスとなるわけではないので、正確には塗膜からの発生ガスの分析を行ったことにはならない。

次に、Py-GC法でも手軽に発生ガス进行分析することができる。また、対象とする試料も比較的発生量の多い場合に適しており、表1の1) 分解物、2) 添加剤、などに対応することができる。

Py-GCによる発生ガス分析方法は、試料が塗膜である場合、被験試料を1 mg程度かき取ったのち、それをPy-GC装置に入れて発生ガス进行分析することができる。この方法は溶媒沈殿-GC法に比べてより実際的な結果が得られるが、次の点に十分に注意して測定することが重要である。

- (1) 試料をかき取るとバージンな塗装面が現れ、そこからの発生する多量のガスを測定してしまうために、実際の発生ガス量より多い値となってしまう。
- (2) 被験片に多量の溶媒や水分が共存している場合は、キャピラリーカラムの冷却部で溶媒や水分が結露し、カラムが塞がれてしまうためにそれ以上発生ガスをカラムに導入できなくなってしまう。このような状態になると、得られる分析結果に再現性が得られなかったり、カラムが短時間で塞がれてしまうと極端に少ない定量値となってしまう。

## 2.2 最新の捕集方法と分析装置

発生ガス測定の重要さが増すにつれ、実試料にあった各種アウトガス捕集装置が市販されており、それらを選択することによって、表1の1) 分解物から5) 移行物に至る全てに対応できるようになった。

### 2.2.1 パネル面からのアウトガス捕集装置

塗膜表面より被験試料をかき取ることなく、パネル面からの発生ガスを直接捕集する装置が開発され、より実際的な発生ガス量の測定が可能となった。

その方法は、試料形状がフラットなパネル状であ

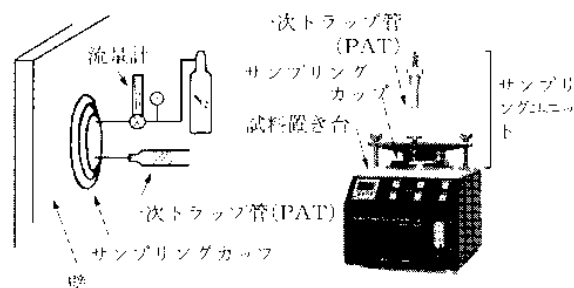


図1 壁面からのアウトガス捕集方法(左)  
アウトガス捕集装置(右)  
サンプリングユニットは取外しが可能で、左図のように壁面に取付け捕集することができる。

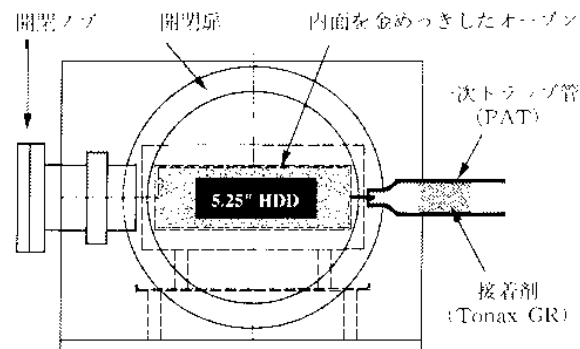


図2 ハードディスクドライブ用アウトガス捕集装置の断面図

ばそのままの状態パネル面に図1に示すようなサンプリングカップ(捕集面積: 100 cm<sup>2</sup>)を取付けてバージガス(N<sub>2</sub>)を供給しながら発生ガスを一次トラップ管(PAT)に捕集することができる。

ここで使用されるPATの内容積は、10 mlと通常のP&T装置に比べ約20倍の内容積があることから、2.5 mgの吸着剤が充填されており長時間捕集を続けてもブレイクスルーを起こすことがなく連続的に100時間にも及ぶサンプリングにも対応することができる。

またPATの内径は12 mmと太くできているので流路抵抗が小さくなり、被験試料表面に多少の凹凸があっても、捕集中にバージガスをリークさせることなくサンプリングができる。

### 2.2.2 ハードディスク用部品からのアウトガス捕集装置

ハードディスク(HD)関連業界では、HDの性能向上には発生ガスの測定が不可欠との判断から、関連部品に適合したアウトガス捕集装置が各種開発されている。

HDデバイス(HDD)用アウトガス捕集装置2.5、3.5及び5.25インチ用のものがあるが、図2に示す捕集装置

は、5.25インチのHDDの電子回路を取外した状態でHDD一個をオープン内に収納した状態でガスを発生させ、同様にそれを PATに捕集する。

発生したガスが捕集装置内で反応したり吸着したりする現象を防止するために、内面は金メッキするなどの不活性化処理がなされている。

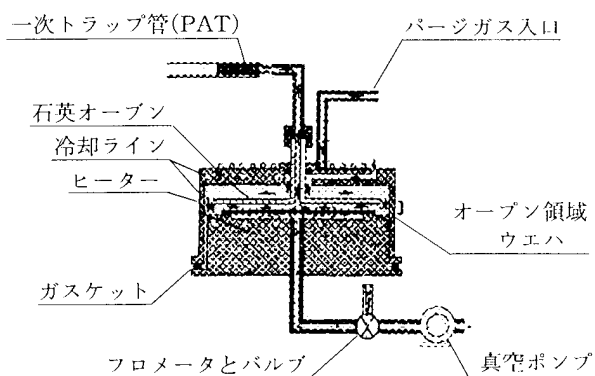


図3 シリコンウエハ用アウトガス捕集装置の断面図

不活性化処理の方法としてテフロン (PTFE) コーティングの方が安価であるが、PTFE膜を加熱すると鉱油成分や脂肪族アミドを発生するため、最近では金メッキ処理されたものが一般的である。

そのほか、HD用ヘッドだけを収納して発生ガスを捕集するとか稼働中のHDDからの発生ガスを捕集する装置などが開発されている。

### 2.2.3 シリコンウエハ用アウトガス捕集装置

半導体の製造工程でクリーンルーム中の有機ガスがウエハ表面に吸着することで、ゲート絶縁膜破壊現象における偶発事故の原因になったり、酸化膜耐圧が劣化するとされていることから、このアウトガス捕集装置は汚染度測定のために使用されていた。

このことから、清浄なウエハを目的の場所に人為的に放置、回収した後、本稿の方法でウエハの汚染度が測定できるようになったことから、現在ではケミカルフィルターの交換時期の判定やクリーンルーム内の汚染分布の測定など、用途が拡大している。

また、ウエハの代わりに液晶ディスプレイ用ガラスの清浄度測定や配向膜からの発生ガス分析などにも応用されている。

一般的にはウエハの裏面は一連の搬送工程ロボットの爪などの接触によって汚染されているため、この分野ではウエハの片面(加工面)からだけの発生ガスを測定し裏面から発生ガスは系外へ排出する必要がある。図3に示すようにウエハの裏面は真空ポンプによってオープン外へ排気できる構造となっている。その流量は、全供給流量(パージガス入口流量)の5~

10%になるようバルブをセットすれば裏面からの発生ガスをサンプリングすることなく加工面からだけの発生ガスを捕集することができる。

最高加熱温度は、500 と高いため金メッキ及び石英ガラスが不活性化処理剤として使われている。

### 2.2.4 P&T 装置

発生ガスの捕集が完了すると捕集装置からPATを

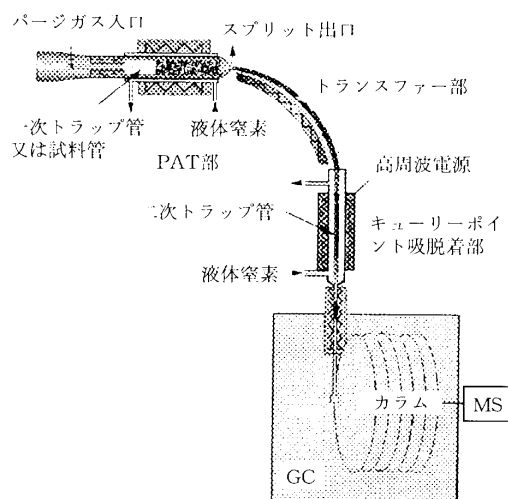


図4 P&T-GC/MSの構成図

取り外し、次にそれを図4に示すP&T-GC/MS、JTD-505型-GC/MSに移し発生ガスの組成分析を行う。

この装置は、上述のPAT(もしくは吸着剤の代わりに試料をセットした試料管)15検体を自動的に分析することができる。

また、熱分解GCで実績のあるキューリーポイント加熱法<sup>3)</sup>が二次加熱部(SAT)に採用されており、低分子から高沸点化合物まで瞬時に二次吸着管(SAT)より脱着させ、GC/MSに導入することができる。

### 2.3 P&T-GC/MSの測定条件

主要な測定条件を次に示す。

P&T装置：日本分析工業(株)製 JTD-505型

PATスプリット： 10 ml

SATスプリット： 40 ml

PAT用吸着剤： Tenax GR

SAT用吸着剤： 石英ウール 又は Tenax TA

SATトラップ温度： -60 (石英ウール), -0 (Tenax TA), 15 min

パージ(キャリアーガス)：ヘリウム, トータルフロー： 51 ml

### GC/MS装置

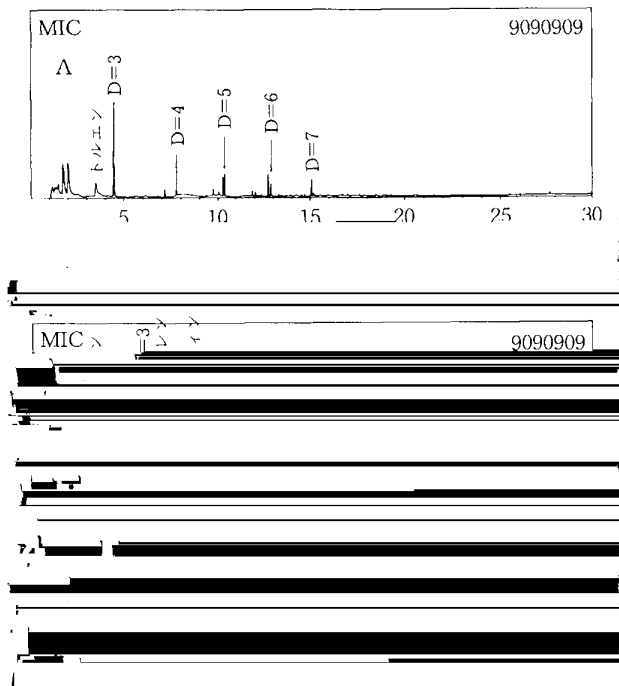
型式：(株)島津製作所 QP-5050

カラム： DB-5, 内径 0.25 mm x 30 m,

40 (3 min)- 280 (10 min), 10 /min

TC-5HT, 内径 0.32 x 30 m,

40 (3 min) ? 300 (10 min), 10 /min,  
 検出器: EI, 70 eV



### 3. 発生ガス分析

#### 3.1 クリーンルーム内のパネル及び床からの発生ガス分析

クリーンルーム内が有機物によって汚染されたため、汚染度合を測定する目的で図 1に示すアウトガス捕集装置を使って、エポキシ塗装をした床及び帯電防止パネルからの発生ガスを各々合計2リットルのパージガスを流すことで発生ガスをPATに捕集した。

PATを図 4に示すP&T-GC/MS(カラム:DB-5)に取り付け図 6に示すクロマトグラムを得た。

クロマトグラム(A)及び(B)上に共通するピークとしてD3~D7が観察される。これらのピークはクリーンルームを施工した際、使用されたコーキング剤に起因するジメチルシリコンオリゴマー(数値は量体)が検出された。帯電防止パネルのクロマトグラムには、高分子材料由来のスチレン及び多分環境から移行したと思われるパラフィン類が検出された。

#### 3.2 防錆塗膜からの発生ガス分析

ハードディスクドライブ(HDD)を収納する容器(鋼板製)は1998年頃までは、光沢クロメート処理〔白色〕をしたものが多かったが、その後はカチオン電着塗装法による黒色塗装が主流となった。

クロメート処理品から黒色塗装品にかわる頃のクロメート処理品と黒色塗装品(開発途上品)からの発生ガスの組成分析について述べる。

#### 3.2.1 クロメート処理したベースからの発生ガス分析

1996年に製造されたクロメート処理を行った3.5" HDD用容器の内ベース1個から得られた発生ガス

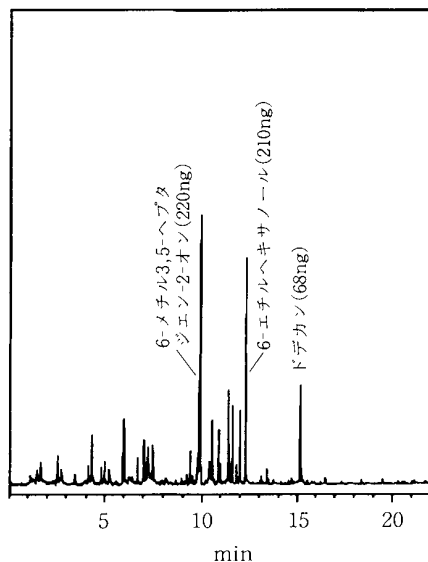


図 6 クロメート処理した3.5" HDD用容器(カバー1個)から得られた発生ガスのクロマトグラム

のクロマトグラムを図 6 に示す。

このクロマトグラムは、図 2に示すアウトガス捕集装置を使って60 で 30 分間ベースを加熱して得られたものである。

カラムは、TC-5HT、二次吸着管には、石英ウール/f-255 を使用した。スプリット比は、1/30、カラム流量は 2ml/min で測定した。

ベースの発生ガス(全有機物量)は約600 ngと異常に多いことが分かった。発生ガスの主成分である6-メチル-3,5-ヘプタジエン-2-オン(香料成分)は220 ngと最も多く、次に多い化合物としてジ2-エチルヘキシルフタレートの分解生成物である2-エチルヘキシルアルコール(210 ng)が検出されている。ドデカンの由来については不明であるが68 ngが検出された。

発生ガスの発生量の少ないクロメート処理を行うために、処理液中の有機物量を少なくするか、クロメート処理後もう一度熱処理をして吸着している有機物を少なくする、亜鉛被膜が有機物を吸着を防止する目的でクロメート処理後直ちにアルミホイルでベースを包み込むなど試みてみた結果、最良の条件で全有機物量を約150 ng程度まで軽減させることができた。

#### 3.2.2 電着塗装処理したベースからの発生ガス分析

図 6 を測定した条件と全く同じ条件で、カチオン電着塗装(鉛フリー)法による表面処理したベースを60 で 30 分間加熱して得られたクロマトグラム

を図 7に示す。

発生ガスの量は塗装後の焼付温度によって発生ガス量は大幅に左右されるが、図 7の測定に供した試料は、カバーを170 で焼付けた後直ちにアルミホイルで包装した状態で塗装工場より搬出し通常の倉庫に2日間保管したものを使用した。

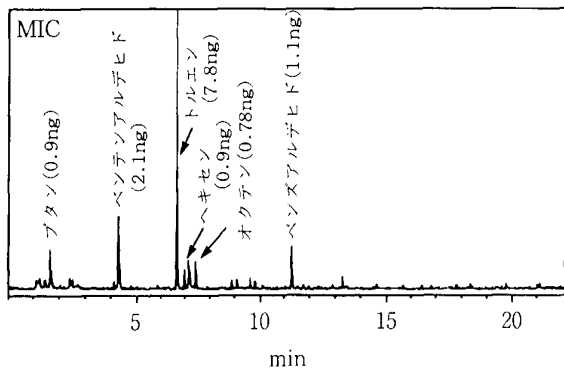


図 7 カチオン電着塗装をした3.5" HDD用容器(カバー1個)から得られた発生ガスのクロマトグラム

発生ガスの全有機物量が少なかったために、図7では図 6のクロマトグラム測定時に設定した測定感度を30倍に上げて測定している。

得られた全有機物量は約16.5 ngと極端に少ない値を示した。

これらの結果から、クロメート処理したものよりもカチオン電着塗装をしたものの方が発生ガス量の面では優れたものであることが判明した。

### 3.3 ウエハの表面汚染

防錆処理をした表面には有機物が吸収・吸着することについて述べてきたが、表面処理を全く行っていない金属シリコンにも有機物が吸着することについて述べる。

超LSI製造ラインでは、製造装置及びウエハプロセスのほとんど全てが汚染発生源であると言っても過言ではない。LSIの微細化、高集積化に伴う歩留り低下原因の変遷は、初めはナトリウムなどの金属汚染、次いでクリーンルームや作業者及び装置起因の粒子汚染になり、塵埃粒子の低減が長い間クリーン化の取り組みの中心であった。

その後、揮発性ボロン(B)及びリン(P)などが重要視されるようになった。ところが、集積度256 Mbit以上のLSIを歩留りよく生産するには、クリーンルーム内の極微量有機ガスによる汚染度を評価することが重要視されるようになってきた。

汚染度を評価する方法として清浄なウエハをクリーンルーム内に12時間放置した後そのウエハを300 で加熱し、ウエハの片面から発生する有機ガスをトラップ管に捕集して、P&T-GC/MSを使うことでクリーンルーム内の有機汚染物質の定性・定量分析ができるとの報告<sup>5)</sup>がある。

この技術を適用することによってクリーンルーム

内の清浄度とか化学フィルターの寿命予測が可能となった。

図 8に示すクロマトグラムは、6" ウエハを無人の会議室に12時間放置して汚染させ、それを図 3に示すアウトガス捕集装置を使って発生ガスを捕集した後図 4に示すP&T-GC/MS法によって測定し

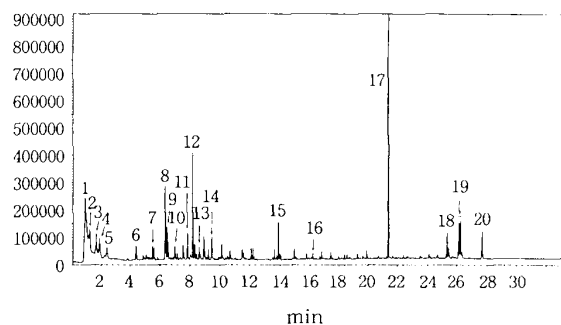


図 8 6"ウエハを無人の会議室に12時間放置して汚染させた後、そのウエハを加熱して得られた汚染物のクロマトグラム

- 1: 二酸化炭素
- 2: アセトン
- 3: 酢酸
- 4: クロロホルム
- 5: ベンゼン
- 6: トルエン
- 7: ジメチルベンゼンアルデヒド
- 8: 3-メチルヘキサンアルデヒド
- 9: 5-メチルヘキサンアルデヒド
- 10: スチレン
- 11: ヘプテンアルデヒド
- 12: 2-エチルヘキサンアルデヒド
- 13: フェノール
- 14: 2-エチルヘキサノール
- 15: フタル酸無水物
- 16: 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)
- 17: フタル酸ジブチル(DBP)
- 18: アジピン酸-2-ジエチルヘキシル
- 19: フタル酸ジ-tert-ブチル
- 20: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)

得られたものである。

このクロマトグラムでは、DBPが主成分として検出されている。DBPは、会議室の椅子及び壁材(塩化ビニール)に由来のもので、同種の化合物として、Di-2-ethylhexyl adipate (DOA、椅子等に由来)、Diheptyl phthalate (DHP、壁材由来)及びDi-2-ethylhexyl phthalate (DOP、椅子・壁材等由来)が検出されている。

DBPの量は280 ngで、全有機物量は1,250 ngであった。

### 3.4 液晶ディスプレイの表示ムラ原因物質

塗装〔表面処理〕した材料とかウエハ上に存在する目視できない有機物についても、加熱条件下でページガスを流すことによって発生ガスとして捕集し、P&T-GC/MS法によって分析できるとについて上述した。

ところが、間接的に異物(有機物)が目視できてもサンプリングが困難な例として、液晶ディスプレイの液晶中に存在する極微小な異物があげられる。

カラーTFT液晶ディスプレイは、配向膜を薄くコーティングした2枚のガラス基板によって液晶を約5 mmの間隔でサンドイッチにした構造でできている。

表示ムラの原因は複雑で断言することが困難では

あるが、次に述べる方法を使えば原因物質と思われる物質の定性・定量分析ができたので報告する。

仮に目視できる異物でも、それを取りだす目的でガラスを破損した際、破損と同時に異物が液晶の表

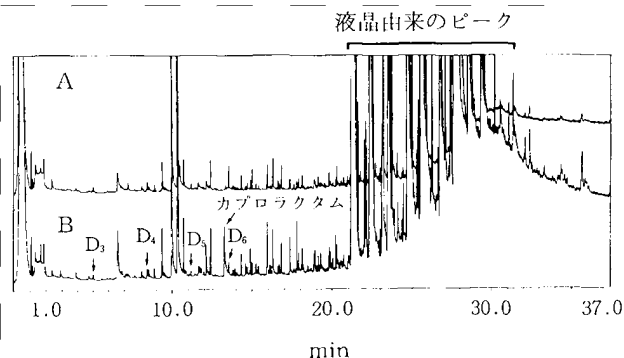


図9 液晶ディスプレイの液晶部から得られたクロマトグラム

A：正常表示箇所から得られたクロマトグラム  
B：表示ムラ箇所から得られたクロマトグラム  
D：ジメチルシロキサンオリゴマー、数値は量体を示す。

被験試料の形状に応じたアウトガス捕集装置とP&T-GC/MS法を組み合わせることによって、基材、防錆塗膜、シリコンウエハや液晶ディスプレイのガラス表面など物質の表面に存在する有機物からの発生ガス分析法を中心に述べた。

発生ガス进行分析することによって、被験試料及びそれに関連する商品の機能メカニズム解明に向けての一助になれば望外の喜びである。

#### 参考文献

- 1) 寒川喜三郎・大栗直毅：熱分解ガスクロマトグラフィー入門、技報堂出版、(1994)
- 2) 岸直矢、宮腰哲雄：本誌、Vol. 47, No. 1, p. 9~13 (2003)
- 3) Naoki Oguri, Akira Onishi and Toshio Hanai: J. of High Resol. Chromatogr. Vol. 14, p. 79~82, (1991)
- 4) 勝本正之：日本応用磁気学会誌、Vol. 24, No. 7, p. 1119~1129 (2000)
- 5) 石割修一・加藤治夫：クリーンテクノロジー、No. 10, p. 46~50 (2002)

面張力の影響で散逸してしまい、極めてサンプリングが困難である。

このような異物をサンプリングするには、ディスプレイを通电して画像を表示するアクティブな状態にしておき、表示ムラ箇所を油性ペンでその箇所をマークする。次にディスプレイ全体を液体窒素槽に投入する。泡立ちが無くなった時点でディスプレイを槽より取りだし、すばやくガラス切りでガラスの一面を切り取り表示ムラがあった箇所を露出させ、マークした部分の液晶をピンセットで挟んだ清浄な石英綿を使って拭き取る。

拭き取った石英綿を図4に示すP&T装置の試料管に入れ、それをP&T-GC/MS法によって分析を行い図9のクロマトグラムを得た。

下部のクロマトグラムは表示ムラ箇所から得られたクロマトグラムで上部のクロマトグラムは表示ムラが無い箇所から得られたものである。

両クロマトグラムを比較すると、前者のクロマトグラムからはシール剤もしくは環境から侵入したと思われるジメチルシリコンオリゴマーのD3? D6 (数字は量体を表す)及びラビング時に発生したと思われるナイロンのほこり由来のカプロラクタムが検出されていることが分かった。

定量的には、ジメチルシリコンオリゴマーピークの合計で8 ng、ナイロン(6-ナイロン)は約4 ngであることが判明した。

#### 4) まとめ