

## ガスクロマトグラフィーによる電子部品の機能性評価

日本分析工業（株）

大栗直毅

### 1. 緒言

電子材料中に微量含まれる低分子有機化合物（VOC）の定量分析は、一般の高分子材料中 VOC 分析と同様に、P&T 型ヘッドスペースサンプラーGC/MS（P&T-GC/MS）を使用することで、ppt レベルの微量 VOC を分析することができる。

ところが、電子材料に使用されるポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドなどに溶媒が残存すると誘電率などが変化して、それらの電子部品の性能を低下させる原因となる。偏向コイルなどに使用されるマグネットワイヤー被覆および液晶ディスプレイに使用される液晶配向膜に残存する溶媒量を測定するには、P&T-GC/MS 分析法では分析が困難なことが多い。

その理由としては、前述のポリアミドなどの被覆剤は、熱に対しても強固な被膜を形成していること、被覆剤及び被覆剤に使われる溶媒の極性が高いことから、被覆剤を加熱しても溶媒が被覆剤から離脱しにくいことから、溶媒の定量分析が困難となっているものと推定される。

キューリーポイント熱分解 - ガスクロマトグラフィー（Py-GC）法で、ポリアミドなどの被覆剤を急速加熱によって熱分解を行えば、ポリアミドなどの被覆剤中に含まれる残存溶媒の定量分析が可能となる。この分析と同時に被覆剤の熱分解生成物ピークを解析することによって、被覆剤の組成分析をも行うことができる。

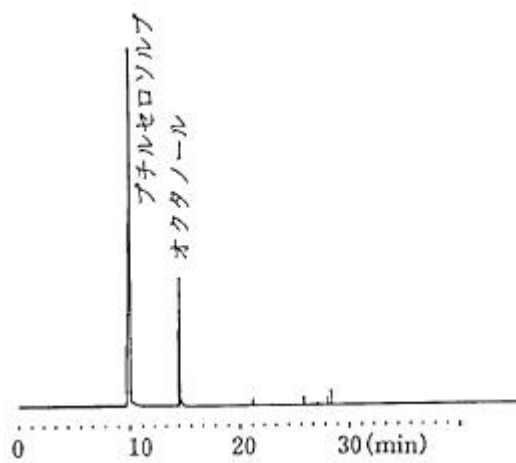
### 2 二段階（熱抽出・熱分解）分析法

ポリアミドなどの被覆剤の場合は上述のように熱抽出分析は困難なことが多いが、キューリーポイント型では、熱分解（加熱）温度の変更が容易にできる利点を生かして、一般的なポリマーの場合、熱抽出分析と Py-GC 分析を二段階で行うことができる。

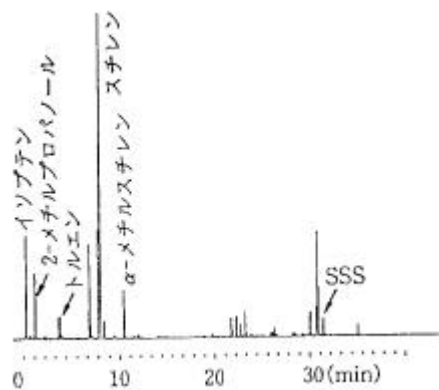
タンクルコンデンサーのカーボン電極分散液には、カーボンなどを固定するバインダーとして、ポリマーが使われることがある。そのポリマー中に有機溶媒などが含まれていると、誘電率が変化するなどの問題点がある。

まず第一段階の分析として、分散液中のポリマーが分解しない温度として 235 のパイロヒールを選び、分散液 1.5mg をそのパイロヒールに包み込み、235 で瞬間加熱して得られたクロマトグラムより、ブチルセロソルブおよびオクタノールが揮発性物質として含有されていたことが分かる。

この揮発性物質分析の後、235 のパイロヒールで包み込んだ試料を熱分解装置より取り出し、このパイロヒールを剥がさないで、次に熱分解が可能なパイロヒールとして 590 を選び、235 のパイロヒールの外側からもう一度 590 のパイロヒールで二重に試料を包み込み、熱分解装置にセットして第二段階の分析（Py-GC 分析）を行うことで得られたパイログラムから、バインダーの組成はスチレン系樹脂が使用されていることが分かった。



(a)第1段階分析(235 , 5秒間に熱抽出)



b)第2段階分析(590 , 5秒間による熱分解)

カラム:NB-1, 0.25mmX30m,  
40 (5min) -300 , 10 /min

二段階分析法によるカーボン電極分散液の分析

## キューリーポイントパイロライザによる多段加熱分析法

工業用プラスチック製品には、有機溶剤など低分子化合物が含まれた状態で市販されているものがある。それらの商品をそのまま Py - GC 分析すると、低分子化合物のピークとプラスチックからの熱分解生成物のピークが重なってしまい、パイログラムが複雑化しプラスチックの組成分析に支障を来すことになる。本報では、プラスチックを段階的に加熱することによって、プラスチック中の揮発性成分（溶媒・添加剤）及びプラスチックの組成分析が可確であることが分かったので、以下報告する。

### 試料及び分析条件

アクリル系ラッカー：

刷毛塗り用油性ラッカー

エチレン酢酸ビニル共重合体：

試料形状：ペレット，酢酸ビニル含有量：14.7%，主用途：フィルム

分析条件：熱分解装置：JHP - 3S，GC / MS：島津 QP - 5000，

カラム：DB - 5, 40(3)-300，10 /min

### 多段加熱の方法

第1段加熱は、通常の Py - GC 分析法と同様にパイロヒール (A) の中央に試料を設置し、それを包み込み熱分解装置にセットして、キューリーポイント加熱によって上ポリマー中の低分子化合物の熱抽出を行い、そのクロマトグラムを得ることができる。



第一段加熱による分析が終了したパイロヒール (B) を剥がさないで、次の図のように、パイロヒール (B) の外側から別の種類のパイロヒール (C) で更にもう一度包み込み熱分解装置にセットして、キューリーポイント加熱によってポリマーの熱分解 (第二段加熱) を行い、ポリマーの組成分析を行うことができる。



更に、第三段加熱を行う場合は、パイロヒール (C) を剥がした後、別のパイロヒールで (B) を包み込めば第三段加熱による Py - GC 分析を行うことができる。

## アクリル系ラッカーの分析結果

アクリル系ラッカーを 160 (F160 パイロヒール使用) で 5 秒間加熱(第一段加熱) することによって得られたクロマトグラムを 図 1 (上) に示す。

この温度では、ポリマーは分解されることがなく溶媒の組成を示している。すなわち MEK (メチルエチルケトン). EAc (エチルアセトン). MIBK (メチルイソブチルケトン). トルエン, MEAc (メチルエチルアセトン). BE (ブトキシエタノール). i - Aac (イソアミルアセテート) 及び未反応の BMA (ブチルメタクリレート) モノマーが含まれていたことが分かる。

図 1 (下) のクロマトグラムは、同図 (上) の分析終了後、F160 パイロヒールの外側から F590 パイロヒールを使って試料を二重包みにすることによって、試料を 590 , 5 秒間熱分解して得られた物である。このクロマトグラムから、樹脂の化学組成は BMA-EMA 共重合体である事が分かった。

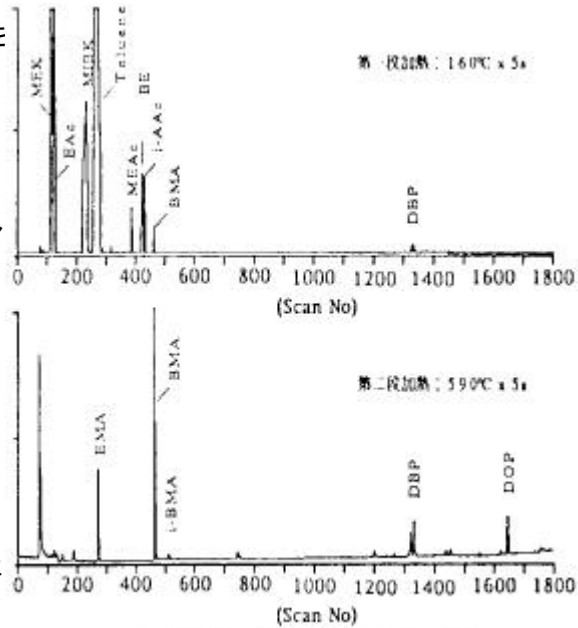


図1 アクリル系ラッカーのクロマトグラム

## EVA の分析結果

EVA (エチレン酢酸ビニル共重合体) を段階的に加熱して得られたクロマトグラムを 図 2 に示す。

255 で 5 秒間加熱 (第一段加熱) して得られたクロマトグラムでは、ポリマー中の不純物として DOP が検出された。

445 で 10 秒間加熱 (第 2 段加熱) して得られたクロマトグラムでは、酢酸ビニル部から得られた酢酸ピーク (このピーク面積から酢酸ビニル量を求めることができる。) 及び滑剤 (有機酸金属塩) 由来の有機酸 C12 ~ C20 が検出されていることが分かる。

670 で 5 秒間加熱 (第 3 段加熱) して得られたクロマトグラムである。

第 2 段加熱によって EVA から酢酸が完全除去されたポリマーとなっているため、ポリエチレンのピログラムとまったく同一のものが得られた。

## 結論

キューリーポイント熱分解装置では、試料加熱温度を容易に変更することが可能であることから、分析目的に応じて試料を段階的に加熱することによって、より正確にポリマーのキャラクタリゼーションが行えることが判明した。

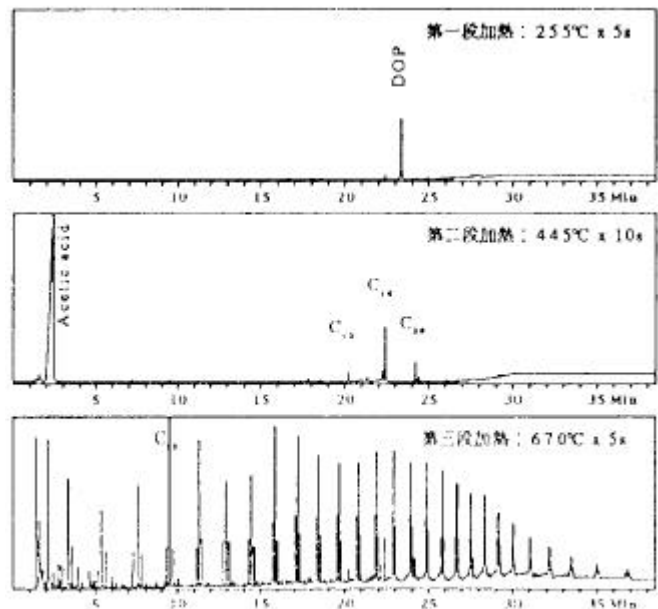


図2 EVAのクロマトグラム

### 3 熱分解装置及び JHS-100 型による VOC 分析

ポリマー中に含まれる VOC を測定するには、一般的には Purge&Trap 型のヘッドスペースサンプラ - (JHS-100 型)による GC/MS 分析が最適である。

ところが、次のような試料に対しては、熱分解装置-GC/MS によるほうが便利ことがある。

A)もともと試料が微量しかない場合、例：液晶配向膜中の VOC

B)ポリイミドなどの強固な被膜を形成する試料、例:マグネットワイヤーの VOC

すなわち、A)及び B)はいずれも耐熱性樹脂であり、300 程度の加熱を行っても十分に VOC を熱抽出することは困難な場合、耐熱性樹脂を瞬時に熱分解してしまったほうがその中に含まれる VOC をよりの確に求めることができる。

ところが、ごく一般的な樹脂中の VOC を熱分解 GC/MS 装置で樹脂を長時間加熱(約 10 分程度)すなわち Purge&Trap 装置と同様に試料を熱分解装置内で加熱し発生ガスをキャピラリーカラム(内径 0.25mmx30m)の入口で冷却トラップした後分析する方法が試みられている。

この方法で PTFE チューブを 20 分間加熱してえられたクロマトグラムを図 1 に示す。

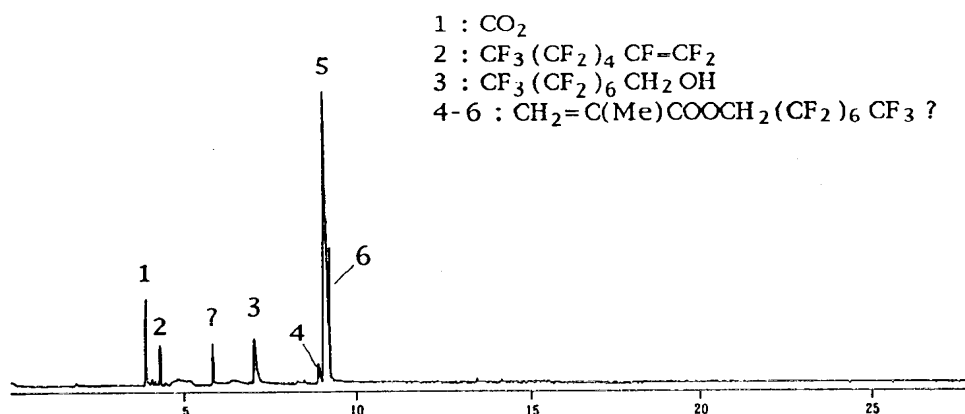


図 1 JHP-3S 型で PTFE チューブを 358 で 20 分間加熱  
カラム入口を冷却トラップして得られたクロマトグラム

PTFE に由来するピークが検出されているが、保持時間 10 分以降ではピークが出現しなかった。

次に示すクロマトグラムは、同一試料を同一条件で Purge&Trap 装置 JHS-100 型を使って得られたものである。

保持時間 10 分以内の図 2 のクロマトグラムは、図 1 とほぼ同一のものが得られたが、保持時間 10 分以後に多数のパラフィン系化合物のピークが検出された。

このように熱分解装置で Purge&Trap 分析を行うと、分子量の大きな化合物を検出できないことがある。検出できない原因としては、キャリアーガス、同用ガスライン、流量調節器及び熱分解装置から発生した水蒸気がキャピラリーカラム入口部で氷結するため、キャピラリーカラムが詰まり十分な Purge&Trap ができなかったためである。

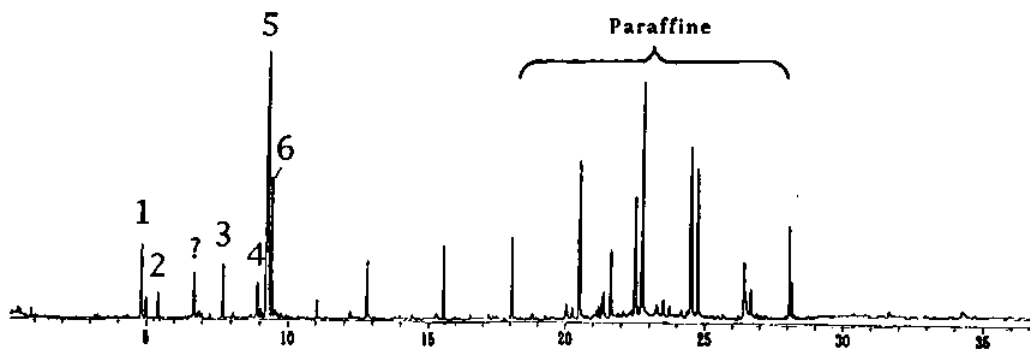


図2 JHS-100型でPTFEチューブを358°Cで20分間加熱して得られたクロマトグラム

熱分解装置で Purge & Trap 分析を効率よく分析するには、カラム内径の太いワイドポアークラムを使用するかもしくは冷却部のみを内径 0.53 mm のパイプに変更する必要がある。

また、GC - MS でスプリットレス導入を行うと、パルプ切替時に空気が混入して、クロマトグラムのベースラインが乱れるなどの問題点が残されている。

いずれにせよ、これらの点を留意すれば、熱分解装置で Purge & Trap 分析を一応行うことができるようになるが、試料量が最大約 20mg 程度しか設定できないこと、カラム入口部の冷却温度・時間によって一本のピクが2本になるとか、保持時間が不安定になる。再現性がないので定量分析ができないなど問題点が多く残されているのが現状である。

安定に Purge & Trap 分析を行うには、熱分解装置を利用した方法では上述のように分析操作が複雑になったり、再現性の悪い結果しか得られない。

この分析を再現性よくしかも定量的に分析を行うには、試料量を約 50 ~ 100mg 採取してスプリットをしながら GC 分析を行う方がよい結果が得られる。

## マグネットワイヤー皮膜中の残留溶剤の測定

### マグネットワイヤーについて

銅線に絶縁塗料を塗付焼付することにより製造された絶縁電線で、テレビの偏向コイル、電動機用のコイル等、電気エネルギーを磁気エネルギーに変換するためコイルの形状で多用途に使用されている。絶縁塗料としては、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリウレタン等の高分子が使用されるため、その溶媒も汎用ワニスに比較すると限定され、一般的にクレゾール、フェノールを主体とし、キシレン、ソルベントナフサ等で希釈した混合溶媒が使用されている。

銅線に塗布された絶縁塗料は、炉温約 350℃、炉長約 3m 程度の焼付炉の中を一定の線速度で通過させることにより加熱硬化され、溶剤は皮膜より除去される。溶剤の中でも、クレゾール、フェノール等の極性溶媒は除去しにくく、皮膜中に残留することにより、電気特性、誘電率が変化し、コイルのレアーショット等の原因となっている。

銅線に塗布された絶縁塗料は、炉温約 350℃、炉長約 3m 程度の焼付炉の中を一定の線速度で通過させることにより加熱硬化され、溶剤は皮膜より除去される。溶剤の中でも、クレゾール、フェノール等の極性溶媒は除去しにくく、皮膜中に残留することにより、電気特性、誘電率が変化し、コイルのレアーショット等の原因となっている。

### 従来法による残留溶剤の測定

TO (熱天秤)、DSC (示差熱分析) による試料の重量測定が行なわれたが、変化量が少ないことと再現性に問題がある測定方法とされ現在ではあまりこの方法は採用されていない。また物理的なマグネットワイヤーの試験法として試料の温度を数点変化させ、その温度での誘電損失 ( $\tan \delta$ ) を測定することによつてマグネットワイヤーの焼付度 (Cure Test) を評価している。この方法では測定時間が長いこと、誤差が多いこと、溶剤含有量以外のファクターも測定してしまうため、的確な評価ができなかった。

加熱炉方式の熱分解ガスフロマトグラフ法では試料の加熱速度が遅いことと測定誤差が大きく、再現性に乏しかった。しかしキューリーポイントパイロライザの使用でこの点が大きく改善され、試料量が少なく短時間に再現性の良いデータが得られる様になった。

塗布焼付速度に対する残留溶剤量 (試料は東京持殊電線殿より提供いただきました。)

試料 : 0.74mm - TEILOCK 東特製 (ポリエステルイミド + エポキシ) 長さ : 20mm

熱分解温度 : 440℃、3 秒間加熱

カラム : 10% Silicon gum rubber SE-30

カラム温度 : 80℃

塗布焼付速度 40m/sec ~ 48m/sec で製造した試料片 20mm を、キューリー - ポイントパイロライザで 440℃ 3 秒間加熱すると図 - 1 のパイログラムを得た。

パイログラム中の m、P - クレゾールのピーク面積を測定し、塗布焼付速度でプロットすると図 - 2 のように再現性よく残留溶剤を測定することができる。

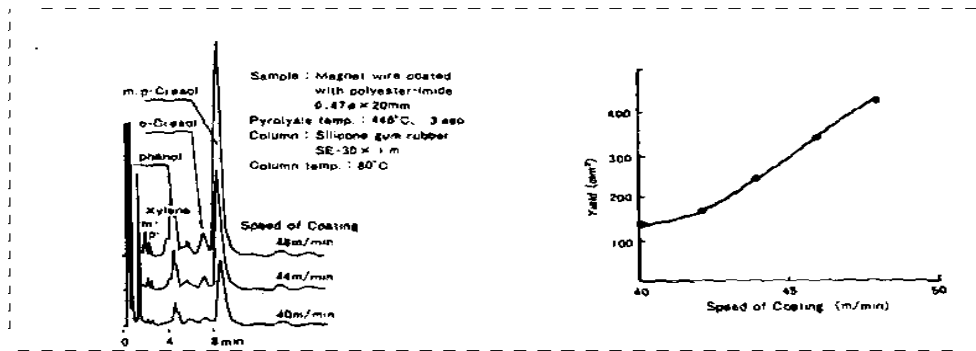


図-1 マグネットワイヤ皮膜中の残留溶剤の分析

図-2 塗布焼付速度に対する残留溶媒の量

塗布焼付温度の相違による残留溶剤の測定

試料：0.47φ マグネットワイヤー 長さ：20mm ウレタン系（微量エポキシ樹脂を含む）皮膜  
 熱分解温度：445、3秒間加熱  
 カラム：10% SE-30、3mm × 2mm  
 カラム温度：80  
 キャリアーガス：N<sub>2</sub> 25ml/min

試料の焼付温度を 330、350、370 とし、塗布焼付速度は 40m/min 一定とした。  
 このマグネットワイヤーの溶剤はフェノールとキシレンの混合溶剤を使用して製造したが、キシレンは揮発しやすいため絶縁塗料中に残留しないためフェノールのピークのみを追跡した。

パイログラムは図-3、その結果は図-4に示した。

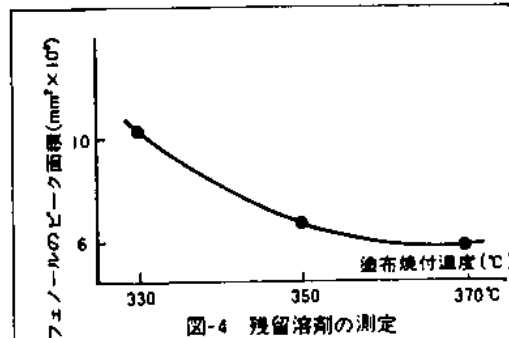
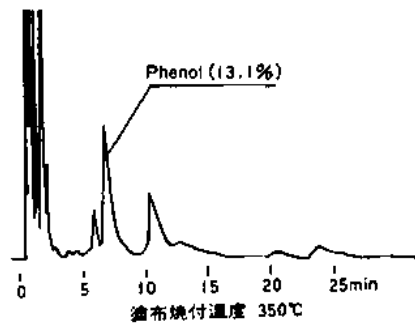
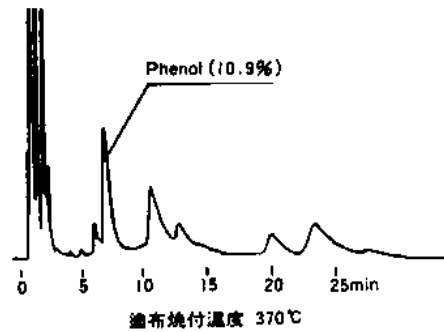
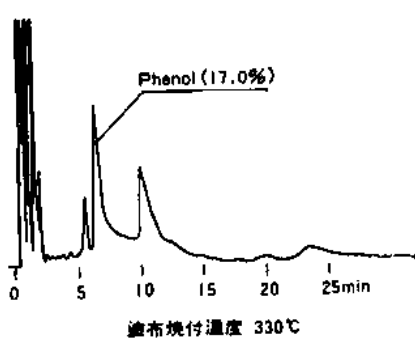


図-3 残留溶剤(Phenol)の分析

図-4 残留溶剤の測定

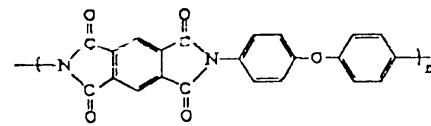
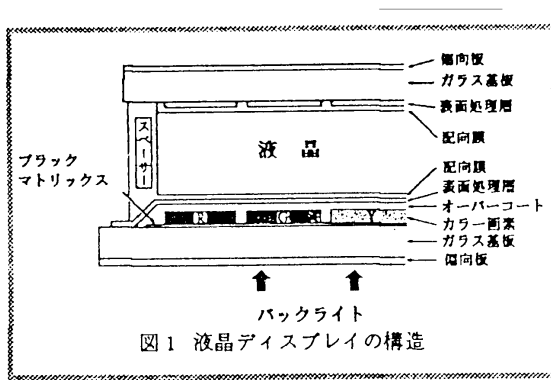


## 液晶配向膜中の残存溶媒測定

液晶ディスプレイなどに使用される配向膜用材料としては、ポリイミド樹脂が使用されている。この樹脂は、約 500 オングストロームの程度の薄い膜厚で使用されることから、樹脂を希釈した溶媒（ブチルセロソルブ、エチルセロソルブアセート、N - メチル - 2 - ピロリドン、エトキシプロパノール等）は予備加熱及び焼成の段階で除去されるものときれている。ところが、これらの溶媒は極性が高いことから強固なポリイミド薄膜に取り込まれていることが判明したので報告する。

### 液晶配向膜

図 1 にバックライト型ディスプレイの断面図を示す。液晶を中心にして 2 枚の平行な配向膜が存在する。この配向膜は、市販の液晶配向膜材料をそのまま表面処理を行ったガラス基板の上に滴下して、予備加熱の後、焼成してフィルム化したものである。この段階で脱水による閉環反応が起きて、たとえ式 1 に示すポリイミド被膜が形成されるものときれている。



式 1 代表的な液晶配向膜の化学構造

### 分析条件

有機溶媒に溶解させた市販の液晶配向膜材料を、ガラス板上にキャストフィルムを作り予備乾燥させた後 200 ~ 250 で 10 分間焼成させた被膜をナイフでかき集め、パイロヒールに包み込み熱分解を行い GC / MS で測定を行った。

熱分解装置：キューリーポイントパイロライザ JHP 3S 型

熱分解温度：445 ~ 740                      オープン及びニードルヒーター温度：250

GC / MS：島津 QP 2000

カラム：DB - 5ms, 0.25mm X 30m      カラム温度：40 (3min) ~ 300 , 10 /min

イオン化方式：EI, 70e                      イオン化室温度：250

## 分析結果

### 熱分解温度の検討

配向膜が熱分解を起こさない温度、例えば 445 °C では配向膜中に取り込まれている残存溶媒をまったく検出することができなかつた。590 °C では配向膜は一部分解されるが残存溶媒のピーク面積の再現性が良くなく、逆に 740 °C より高い温度では残存溶媒も一部分解され再現性が劣ることが分かった。このことから 670 °C が最もこの分析に適した温度であることが判明した。

### 配向膜焼成温度の検討

配向膜材料を常法によってガラス板上に滴下し、50 °C で予備加熱を行なった後、焼成時間を 10 分間として焼成温度を変化させたところ、250 °C では配向膜中には溶媒が残存しないことが判明した。

### 分析例

市販の配向膜材料を 200 °C で焼成したものを 650 °C で 5 秒間熱分解して得られたパイログラムを図 2 に示す。

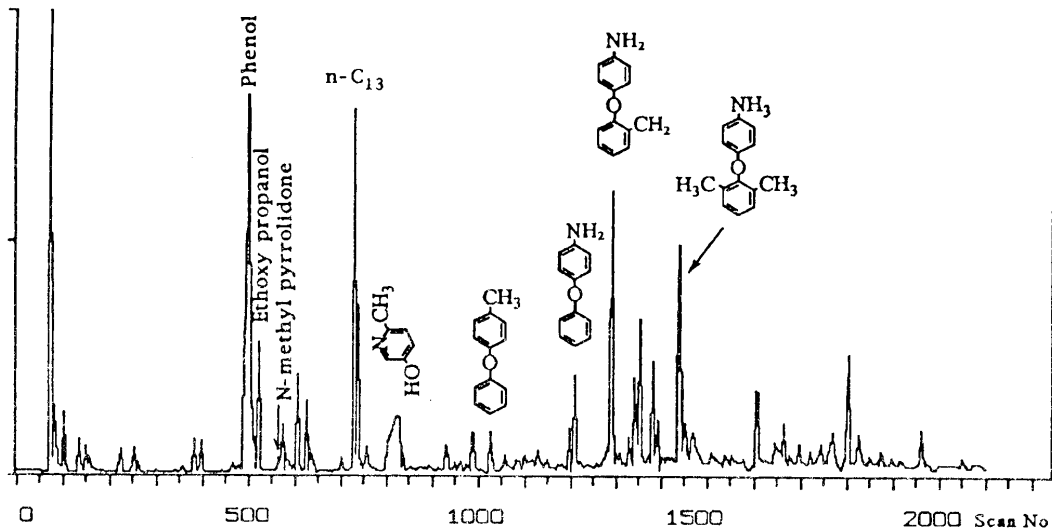
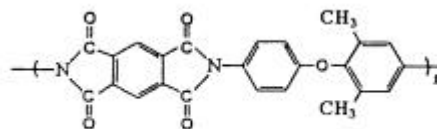


図 2 配向膜のパイログラム

このパイログラムに現われている大多数のピークは、配向膜が熱分解され生成したものであるが、Scan No 500 ~ 600 の間に誘電率を変化させる原因となる Ethoxy propanol および N-methyl-2-pyrrolidone ピークが観察される。このことは配向膜中にそれらが残存していたことを示すもので、この分析法によって残存溶媒の定量分析ができることが判明した。

### 配向膜材料の基本構造

scanNo.730 に流出した n-C<sub>13</sub>(トリデカン)の帰属が不明であるが、これは溶媒として添加されたものではなく化学結合していたものが、熱分解によって生成したものであると考えられる。このパイログラム及び IR 測定の結果から推定されるこの配向膜材料の基本構造を式 2 に示す。



式 2 配向膜材料の推定される基本構造

## ハードディスク汚染物質の分析

パソコン、ワープロなどの記憶装置には、固定型のハードディスク装置（HDD）が使用されており、その機構図を図1に示しました。

ハードディスク(HD)は、磁気ヘッド、モータ、アクセス機構及びそれらに関連する電子部品といっしょに密閉構造でできており、外部からゴミなどで汚染されることのないようにできております。また、パソコン、ワープロの小型化という時代背景のもと、HDの記憶容量を増大させしかもアクセス時間を短縮化するために、より高性能なHDの開発及びその高速回転化などの技術開発が進み、3.5インチ、2.5インチなどの小型のHDDが市販されるに至っております。

ところが、HDの小型化に伴い、HD周辺の部品から揮発性成分がディスクを汚染して、使用不可能になったり、あるいは記憶障害を起こす原因となっております。

キューリーポイント ヘッドスペースサンプラー GC/MS を使ってハードディスク汚染物質の定性分析が有効にできることが分かりましたので報告します。

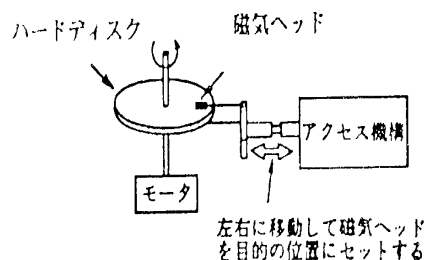


図1 ハードディスク装置の機構図

参考までに、当社では5.25、3.5、2.5、インチHD及び3.5インチHDDをそのまま加熱することができる固体サンプラが、ヘッドスペースサンプラーの附属品として準備されております。

### 試料

試料名HD-A、HD-B、いずれも外国製コンピューター用のメモリー増設用に作られたHDD(新品)から3.5" HD(8MB)を取り出したもの1枚をそのまま分析試料としました。また、このHDDは同一種類のコンピューターに使用されるものですが、製造会社が異なります。

このHDは、鏡面仕上げしたアルミ円盤にクロムメッキをして、フェライト( $\text{Fe}_2\text{O}_2$ )を高温焼付けしたものと推定されます。

### 分析条件

ページ条件:150 , 30 分間

装置:固体サンプラ HD3.5 型 + キューリーポイント ヘッドスペースサンプラ JHS 100A 型  
+島津 GC/MS,QP-2000 型

カラム:DB-5ms,40 (3 分間) ~ 300 .10 /min

流速:1ml/min

スプリット比:1/100

## 分析結果

図2に試料名HD-Aを汚染していた物質のクロマトグラムを示します。  
シリコン系化合物、フタル酸エステル及びパラフィン系炭化水素などが検出されました。  
シリコン系化合物は、モータ及びベアリングの潤滑剤から、その他の化合物は電子部品及び磁気ヘッドから揮発したものと推定されます。

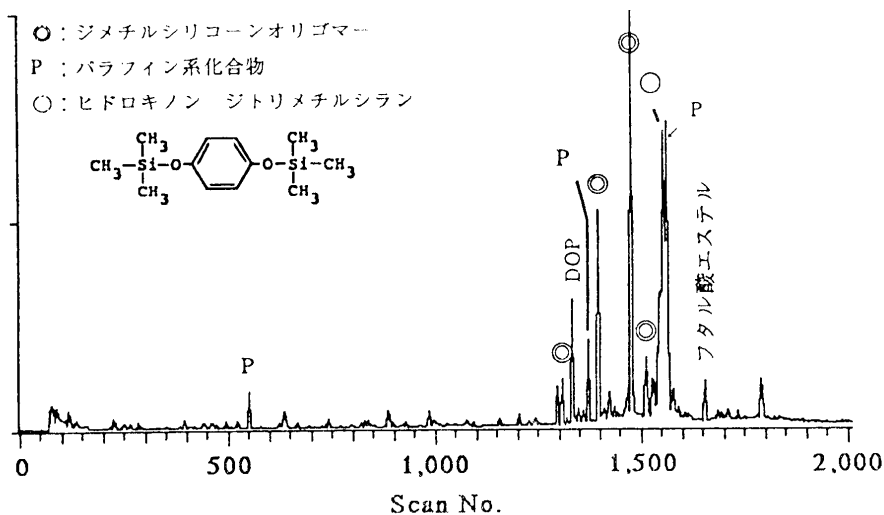


図2 試料名HD-Aを汚染していた物質のクロマトグラム

同様に、図3に試料名HD-Bを汚染していた物質のクロマトグラムを示します。

モータ、ベアリングなどに使われる潤滑剤のポリパーフルオロエーテル及びジメチルシリコンオリゴマーが検出されましたが、ポリマーに含有されがちなフタル酸エステルなどは検出されませんでした。

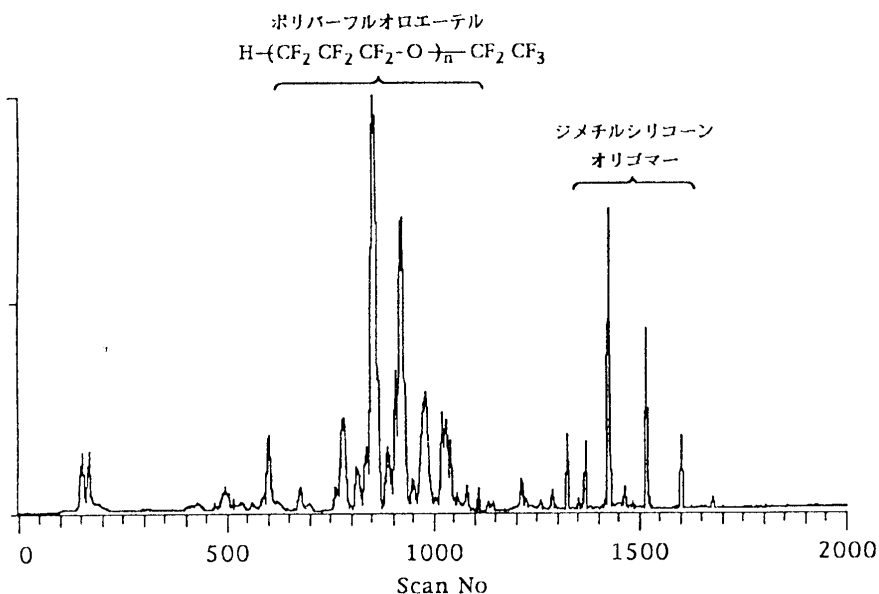


図3 試料名HD-Bを汚染していた物質のクロマトグラム

参考までに、この分析システムではHDDに組み込む前のHDDでも、同様に有機物を検出する事が出来ます。

## クリーンルーム中の大気分析

電子デバイスなどを製造するクリーンルームにおいては、空気中の無機系微粒子の制御のほか最近ではクリーンルーム構成材、デバイス製造装置及び人体から発生する有機系化合物も制御の対象としなければならないとされている。

当社の特許である二段トラップ方式ヘッドスペースサンプラ装置(p&T)を使えば、容易にクリーンルーム中の大気を捕集することができ、しかもその中に含まれる有機化合物の組成分析が可能であることが判明したので以下報告する。

### 試料

試料： 電子デバイスを製造するクリーンルーム（同一工場の A 室及び B 室）で大気 15 リットルをエアースンプラ AL-410 を使用して吸着剤に吸引捕集

捕集条件： 石英製吸着管(内容積 10ml に 2.5g の吸着材 Tenax TA を充填したものに吸引速度 1L/min で 15 分間大気中の有機物を捕集

### 分析方法

クリーンルーム内での大気捕集の写真を図1に示す。この状態で大気中の有機物を捕集した後、吸着管を取り外してそれに栓をしてから分析室に持ち帰り、有機物の組成分析を行う。

吸着管を JHS-100A のサンプルヒータ部(250 で加熱)、に取り付けパージガスを流しながら、捕集したガスを気化させて二次トラップ管(-40 に設定)に導きガスを再捕集した後、キューリーポイント加熱法により二次吸着管を急速加熱(255 , 20 秒間)することによって、再捕集したガスをパルス状に気化させ、そのガスを GC/MS に導き組成分析を行う。

更に高感度分析を行うにはスプリットレス導入法があるが、感度的には 15 リットルの大気をサンプリングしておけば 1/5 のスプリットを行っても満足なクロマトグラムが得られる。

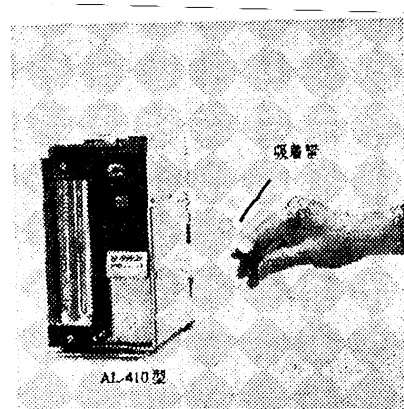


図1 大気捕集用エアースンプラと吸着管

### 分析条件

P&T: キューリーポイントヘッドスペースサンプラ JHS-100A  
一次脱着温度： 250 ,10 分間 二次吸着管温度： - 40  
二次脱着管温度： 255 , 20 秒間

GC/MS 島津 QP-5000 , EI,70e カラム : DB-1 , 0.25mmx30m , 0.25 μ  
スプリット比 : 1/5 カラム温度 : 40(3) - 300 , 10 /min

## クリーンルームA の大気分析

クリーンルームAで捕集した大気のカロマトグラムを図2に示す。

保持時間4分から12分に出てくる多数のピークは、通常大気中に存在する芳香族及びパラフィン化合物である。また、メトキシアセトン、ジクロロフルオロメタン (Freon21) 及び酢酸などはクリーンルーム内で使用中の溶媒蒸気を検出したものである。

保持時間15.6分のジメチルシリコンオリゴマー (n=5) はクリーンルーム施工時に使用したコーキング材より揮発したものと推定される。分子量444の有機シリコン化合物は、その化学構造を決定することができなかった。

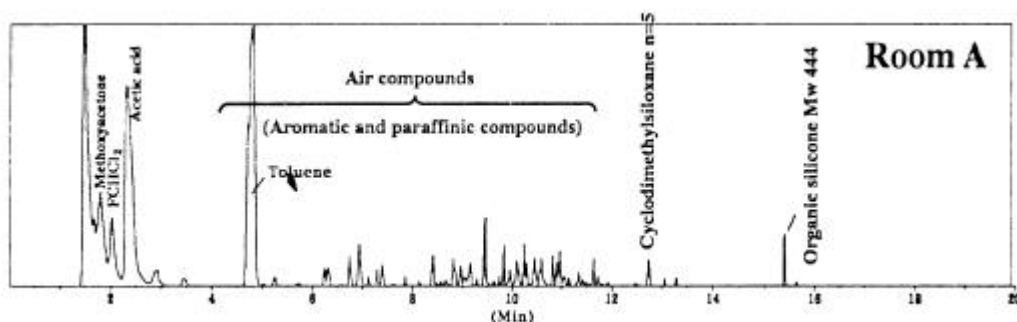


図2 クリーンルームAでの大気のカロマトグラム

## クリーンルームBの大気分析

同様に、クリーンルームBで捕集した大気のカロマトグラムを図3に示す。クリーンルームAの大気成分と異なる点は、メトキシアセトンは検出されずパーフルオロオクタン酸及びトリメチルシラノールが検出され、これらは製造工程で使用されていたものと推定される。

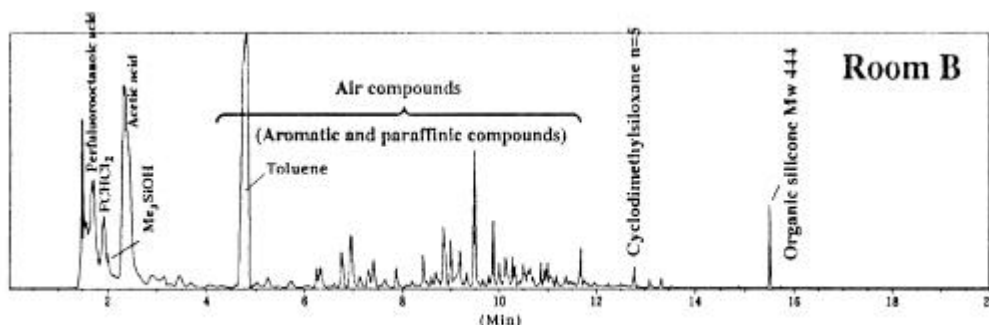


図3 クリーンルームBでの大気のカロマトグラム

参考までにクリーンルームでの大気分析について付言すると、図2及び図3で検出されている酢酸と上列では検出されていないがエタノールが検出されることが多い。これらの化合物はクリーンルーム内で揮発する人数に比例すると思われる。

## 結論

二段トラップ方式ヘッドスペースサンプリング装置を使えば、容易にクリーンルーム中の大気を捕集することができ、しかもその中に含まれる有機化合物の組成分析が可能であることが判明した。

この装置を使用することによって、クリーンルーム構成材、デバイス製造装置及び人体から発生する有機系化合物などを制御する諸情報が得られるものと期待される。

## シリコンウェハ用固体サンプラの開発

近年、電子回路の高集積化に伴いシリコンウェハなどの電子工業材料の高純度化が求められている。ウェハ表面に存在する金属不純物は、デバイス製造において悪影響を与えることがよく知られている。ところが、ウェハ表面に存在する有機物も同様に悪影響を与える可能性が大であるとされながらも、手軽に有機物の組成分析を行う適当な手段がなく、その分析が行われていないのが現状である。

この度、シリコンウェハ中の有機物を容易に吸着管に補集できる固体サンプラ SW-8 “型”を開発いたしました。有機物を捕集した吸着管を、パージアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラ(JHS 100/100A 型) GC/MS に移して、有機物の組成分析を行うことができます。

この一連の分析技術は、当社の特許及び特許申請中の技術によるものです。

### 試料

試料：市販の 8”シリコンウェハをヘリウム気流中で 500 でベーキングしたものを使用

### 分析方法

一連の分析手順を図 1 に示す。

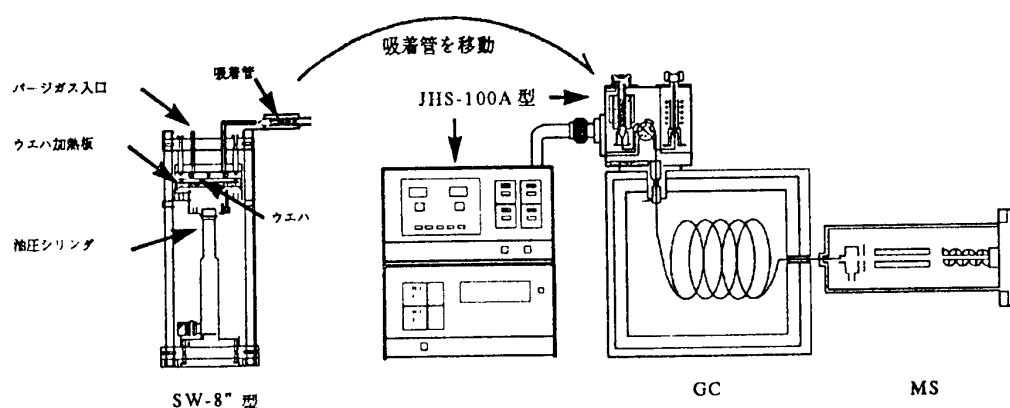


図 1 シリコンウェハ中の有機物分析装置のフローダイアグラム

8”または 5.25”のウェハを油圧シリンダで持ち上げ、上図のようにウェハ加熱板に押しつけ、ウェハの片面より発生する揮発性ガスをパージガスによって吸着管まで導きそこでガスを冷却捕集します。

ガス捕集した吸着管をヘッドスペースサンプラ JHS-100/100A-GC/MS に移動させてガスの組成分析を行います。

## 分析条件

ウェハ加熱温度: 400  
捕集条件: 石英製吸着管(内容積 10ml に 2.5g の吸着剤 TenaxTA を充填したもの)にパージガス流量 150ml/min で 30 分間揮発性物質を室温で捕集  
JHS-100A: キュリーポイントヘッドスペースサンプラ JHS-100A  
一次脱着温度:250 ,15 分間 二次吸着管(石英ウール)温度: 50  
二次脱着管温度:255 25 秒間  
GC/MS: 島津 QP-5000,EI.70eV カラム:DB-1,0.25mmx30m,0.2 μ  
スプリットレス導入 カラム温度:40(3)-300 , 10 /min

## SW-8”のバックグラウンド及び測定感度

市販の 8”-ウェハを 500 で 2 時間空炊きしたものを SW-8”にセットして、バックグラウンドを測定する目的で、400 で 30 分間パージを行い揮発した化合物の測定を行った。そのクロマトグラムを図 2 に示す。保持時間 4.5 分までに出ているピークは、スプリットレス導入によるベースラインの変動である。MS のイオン電流値を 2,000,000 に設定して測定したにもかかわらず、保持時間 4.5 分以後ではピークは検出されなかった。

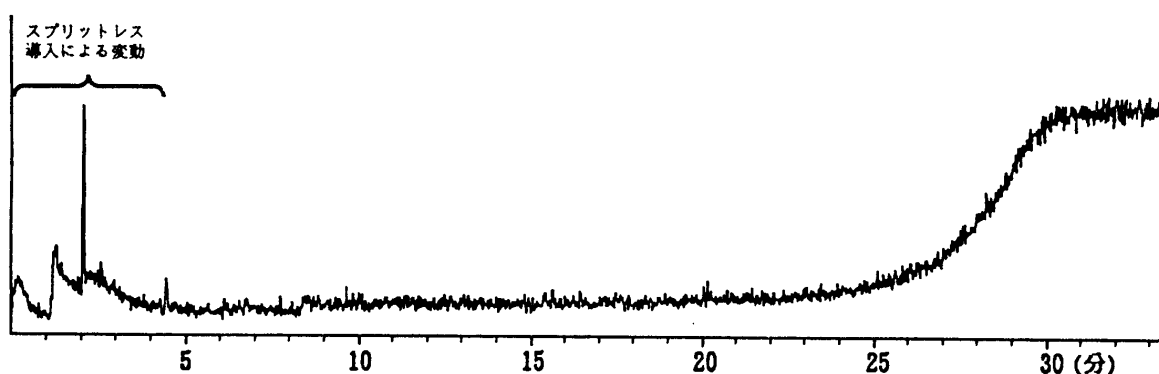


図2 SW-8”の400℃におけるバックグラウンド

図 3 は、ベーキング済みのウェハにジメチルフタレート(DMP), C21~C25 の n パラフィン各 10 ng をクロロホルム溶液にして滴下し、クロロホルムを揮発させた後、そのウェハを 400 で 30 分間パージを行い得られたクロマトグラムである。なお、このクロマトグラムは、MS のイオン電流値を 3,777,000 に設定し、スプリット比を 1/5 にして測定を行った。

カラム条件は、100 - 300 , 100 /min である。

n-パラフィンは、400 の高温下でも分解されることがなく検出されているが、DMP は一부분解し無水フタル酸になることが判明した。

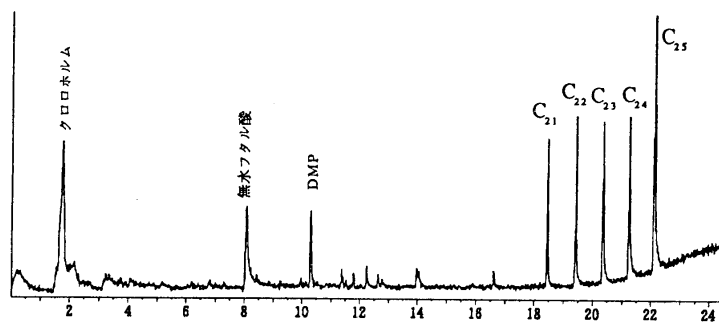


図3 標準試料各 10 ng のクロマトグラム

シリコンウェハは表面が活性なため、ウェハに存在する有機物の組成分析を行うには、その有機物の物性に通じた温度で加熱抽出を行うことが重要である。

用いた標準試料の中で検出感度の最も高い n-ペンタコサンで検出可能な量を算出すると、20pg の試料量でも検出できることが分かった。



## シリコンウェハ中の有機物分析

当社の開発した二段トラップ方式のパーミアンドトラップ装置(p&T)は、高分子中の揮発性成分(OC)分析はもちろん、液体中のVOC及び大気中の極微量有機物分析に新しい分析手法として認知されるに至っている。また、P&T用の附属品として最近開発したハードディスク用及びシリコンウェハ用固体サンプラは、高度化する電子デバイスの分野に適合したものであり、その活躍が期待される商品である。

本報では、シリコンウェハ中の有機物分析の一例を報告する。

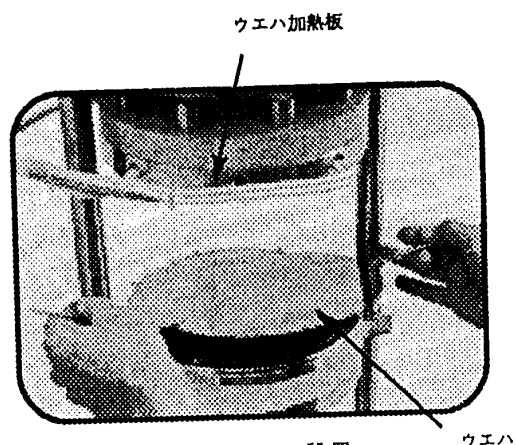


図1 ウエハの設置

一連の分析手法については、当社テクニカルニュース 95-3 で述べたが、図1はウエハをSW-8に設置する様子を示したものである。

！  
ウエハを設置した後、それを油圧シリンダで加熱板まで容易に持ち上げ、ウエハの使用面だけをシールすることができる。

### 試料

試料：8"シリコンウエハ-1枚

市販のものを長期間キャリアー中保存したもので、IC製造ラインでは使用不可とされているものをそのまま使用

### 分析条件

ウエハ加熱温度：400

捕集条件：石英製吸着管(内容積10mlに2.5gの吸着材Tenax TAを充填したもの)にパーズガス流量150ml/minで30分間揮発性物質を室温で捕集。

JHS-100A：キュリーポイントヘッドスペースサンプラ JHS-100A

一次脱着温度：250，15分間 二次吸着管温度：-50

二次脱着管温度：255，25秒間

GC/MS 島津QP-5000，EI,70e

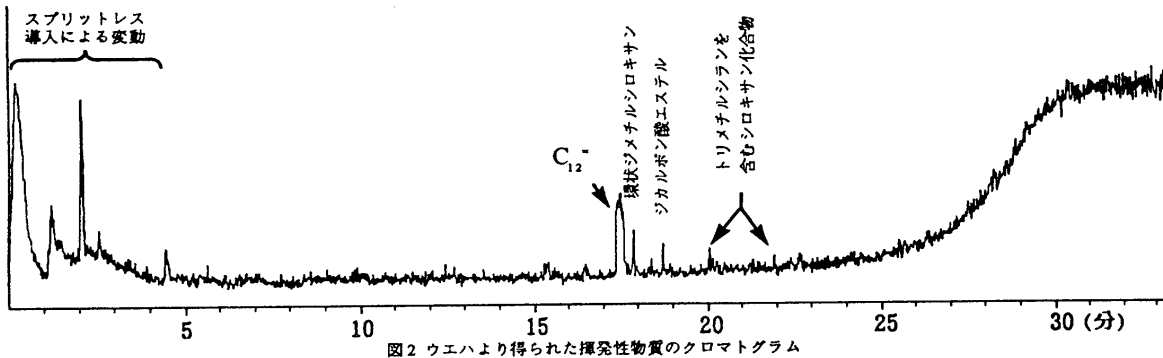
カラム：DB-1，0.25mm x 30m，0.25μ

スプリットレス導入

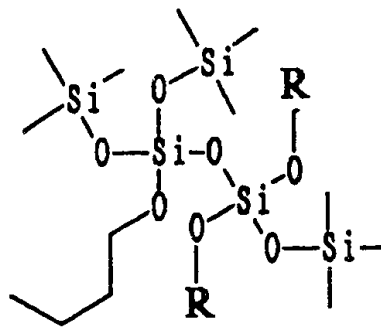
カラム温度：40(3) - 300，10 /min

## ウェハ中に含まれる揮発性成分のクロマトグラム

図 2 は ウェハを 400 で 30 分間パージングを行い得られたクロマトグラムである。



検出されたピークのうち C12 (1-Dodecene), 環状ジメチルシロキサン(n=6)及びジカルボン酸エステルは, ウェハキヤリヤーなどのプラスチック製品より揮発したものが検出されたものと考えられる。トリメチルシロキサンを含むシロキサン化合物は, 分子量が 485 及び 548 と大きなもので, 次のような化学構造をしているものと推定される。



次に, このウェハを 400 で 2 時間のベーキングを行った後, それをポリエチレン製の袋に入れ, ウェハが 24 時間室温で放置してどの程度ウェハが汚放されるものかについて実験を行った。

その汚染されたウェハを SW-8” にセットしてスプリットレス法により測定し, 得られたクロマトグラムを

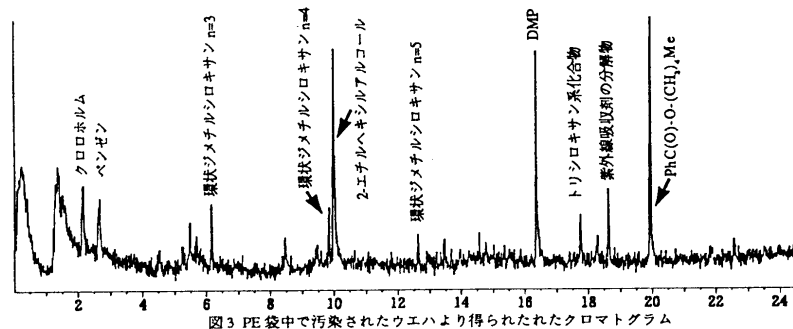


図 3 に示す。

化学実験室内で使用されているクロホルムが検出されたほか, ポリ袋のスリップ剤(環状ジメチルシロキサン), フタル酸エステル(DMP)とその分解物及び紫外線吸収剤の分解物などが検出された。

保持時間 17.8 分のトリシロキサン化合物の由来については不明であるが, 汚染されたウェハを 400 で加熱した際合成されたものとも考えられる。