

電子デバイスから発生するアウトガス分析

日本分析工業(株) 大栗直毅

1 ハードディスクドライブの構造とそれに関連する VOC 測定装置

3.5"ハードディスクドライブ(HDD)の断面図とその内部の横観図を Fig. 1 に示す。

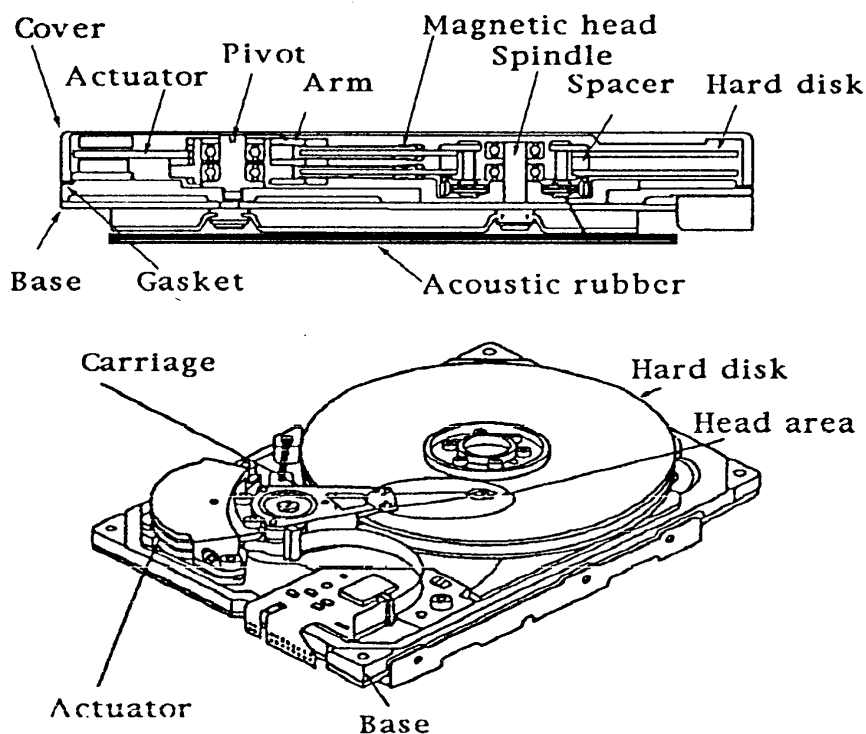


Fig. 7 ハードディスクドライブ (HDD) の断面図とその内部の横観図

HDD 及びその内部に収納される部品から発生する VOC を測定するには、GC/MS のほかに当社製の次の分析装置が必要である。当社のカatalogなどを参照願いたい。

2 溶媒抽出法と当社法によるハードディスク上の有機物分析

常法により 3.5"HD を溶媒抽出法によって得られた抽出物のクロマトグラムを Fig 2 に、また同一試料を当社法 (HD-3.5"+JHS-100A-GC/MS) によって得られたクロマトグラムを Fig.3 に示す。当社法での分析条件を次に示す。

熱抽出温度:180 ,30min ページガスの流量:60ml/min

MS(HP5973, EI, 70eV)は同一機種であるが、カラム条件が異なる。

JHS-100A のオープン温度:200 吸着剤:石英ウール、-60

カラム:PTE-5,内径 0.25mmX30m.40 (3 分間保持)-280 ,10 /min

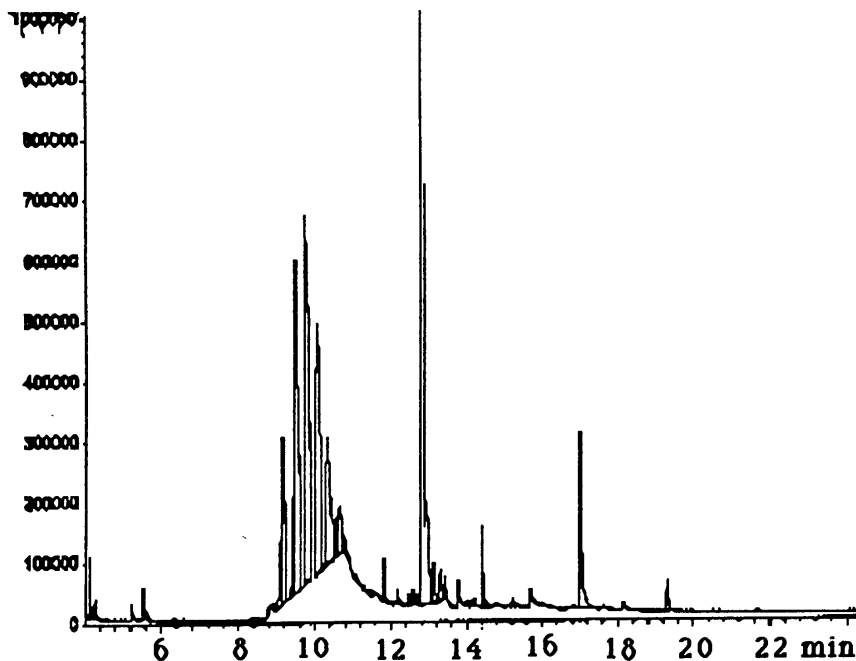


Fig. 2 溶媒抽出法によって得られた抽出物のクロマトグラム

13.53 : Ethylbenzaldehyde; 14.5 to 17.0 : Lubricant; 17.26 : Benzoic acid methylester;
 17.46 : BHT-quinone-methide (Decomposed BHT); 17.83 : BHT; 18.98 : Diethylphthalate;
 20.57 : Isopropylbenzoate; 20.72 : Butylbenzoate; 21.01 : BHT aldehyde; 21.26 : 1st peak
 Fyrol PCF; 21.43 : N-butylbenzene sulphonamide ?; 21.50 :
 2,6-di-t-butyl-4-isopropylphenol; 22.98 : Dibutylphthalate

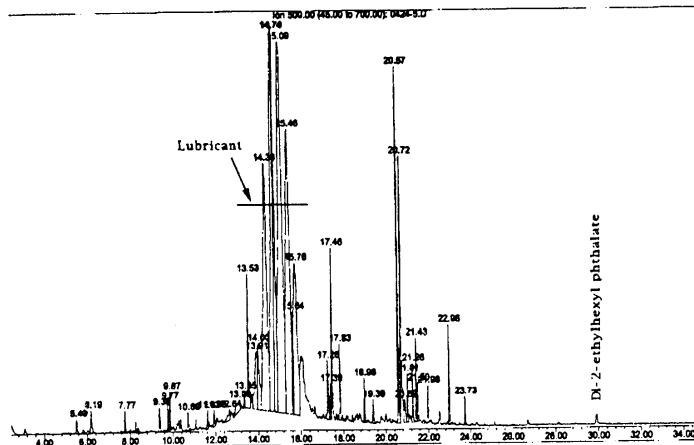


Fig. 3 当社法 (HD-3.5" + JHS-100A-GC/MS) によって得られたクロマトグラム

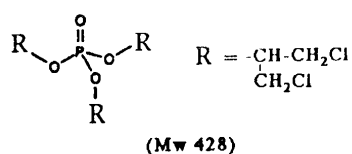
溶媒抽出法によって得られた Fig.2 では、潤滑剤の組成を表わすクロマトグラムが得られたのに対して、当社法(HD-3.5" + JHS-100A-GC/MS)による Fig.3 にはより多くのピークが検出されていることがよく分かる。

すなわち、溶媒抽出法では、当社法では検出できていない RT17.3 ピーク及び RT19.3 ピークを含めて潤滑剤の組成を表わすクロマトグラムが得られているのに対し

て、当社法では、Fig.2 上の RT20.5 のピーク及び RT20.72 のピークが検出されていないが、潤滑剤の組成を忠実に表わしている。

最も重要なこととして、当社法のより多くのディスク汚染物質が検出されていることである。たとえば、RT5.49 から RT9.38 のピーク、RT15.53 のピーク、RT17.46 のピーク、RT21 以後の多数のピーク等があげられる。これらの化合物は、クリーンルーム中に存在する有機物(フタル酸エステル、抗酸化剤等)が潤滑剤を塗布する前の工程、たとえば、スパッタリングなどの高温が関与する工程で一部熱分解し、それらがカーボン層に吸収されていたものが、HD-3.5”型のオープン内での加熱によって脱着され検出できたものである。

参考までに、ディスク汚染物質分析時に、しばしば検出される 1st peak Fyrol PCF(RT21.26)は、一般的には難燃剤として使用されるものであるが、MS スペクトルから次の化学構造のものである。



3 測定直後のブランクテスト

3-9 の測定直前直後に分析系全体のブランクテストを行なったが、いずれのクロマトグラムもほぼ同一で、Fig. 4 に判定直後のクロマトグラムを示す。

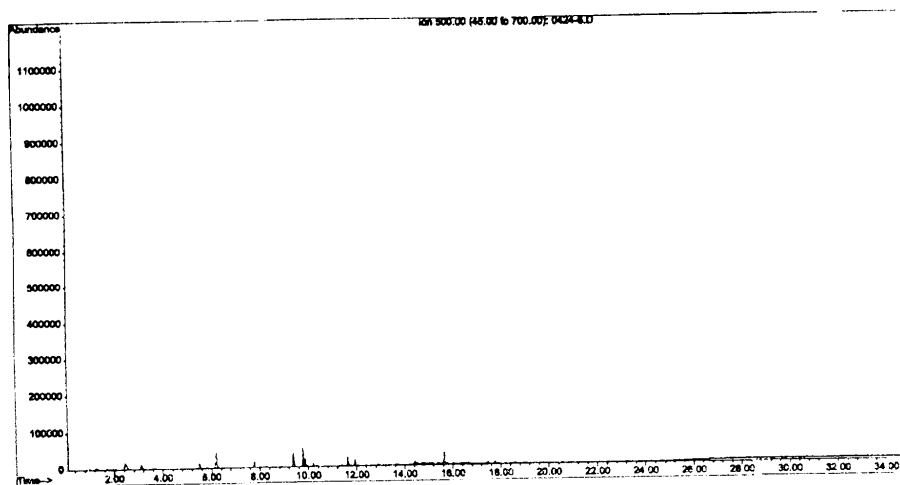


Fig. 4 Fig. 3 のクロマトグラム測定直後のクロマトグラム

また一方、溶媒抽出法で検出された Fig. 2 の RT17.3 ピーク及び RT 19.3 ピークが検出されることを期待してブランクテストを行ったがそれらを検出することができなかった。このことは、ディスクの熱抽出温度 180 では分子量の大きい潤滑剤は、ディスク表面に強く保持されているために、検出できなかったものと推察される。さらに熱抽出温度を 200 に上げ 3-9 と同様の実験を行ったが、それらのピークを検出することができなかった。

4. Fig.3 上の有機物の定量分析

定量分析に先立ち、各 10ng のパラフィン(n-C17-C24)及び 10ng の DOP (dioctylphthalate)を含む標準試料を HD-3.5"型に注入して、Fig.5 のクロマトグラムを得た。

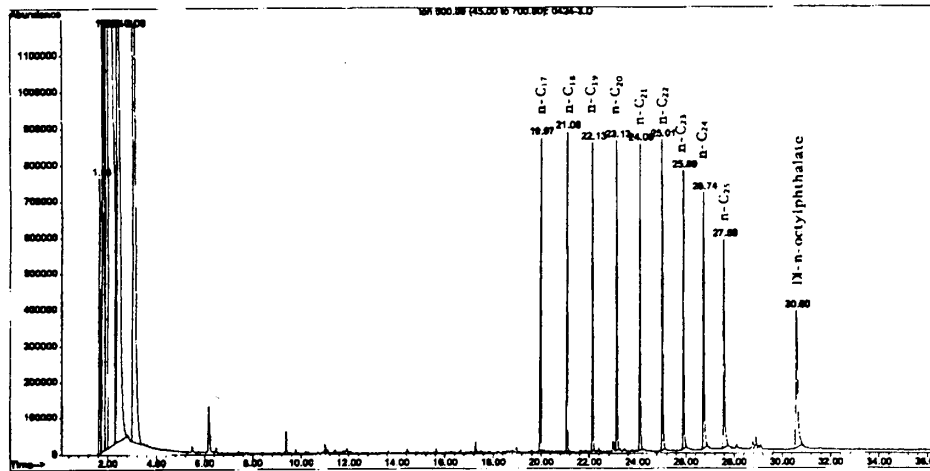


Fig. 5 標準試料のクロマトグラム

Fig.5 上の各ピークの面積は、次の通りである。

Paraffin	Peak area	Paraffin And DOP	Peak area
n-C17	18,623,934	n-C18	19,450,163
n-C19	19,202,103	n-C20	19,430,651
n-C21	20,033,456	m-C22	20,127,413
n-C23	19,240,730	B-C24	18,661,063
n-C25	17,767,035	DOP	20,281,856

個々の n-パラフィン及び DOP のピーク面積は、比較的一定な値を示している。パラフィン系の潤滑剤の定量分析を行うには n-パラフィンの値を、フタル酸エステルの場合には、DOP の値を用いることによって半定量分析を容易に行うことができる。この方法によって得られた結果を次に示す。

- Etbylbenz aldehyde:0.53ng
- Lubricant:22.53mg
- Benzoic acid methylester:0.28ng
- BHT-quinone-methide (BHT の分解物):0.58ng
- BHT:0.25ng
- Diethyl phthalate:0.12ng
- Isopropyl benzoate:1.10ng
- Butyl benzoate:1.04ng
- BHT aldehyde:0.18ng
- Lst peakFyroI PCF:0.23ng
- N-butylbenzene sulphonamide ?:0.28ng
- 2,6-di-t-butyl-4-isopropylphenol:0.17ng
- Dibutylphthalate:0.32ng

5 潤滑剤塗布前のディスクのクロマトグラム

Fig.6 に潤滑剤塗布前の 3.5"ディスクのクロマトグラムを示す。

Fig.6 には、溶媒抽出法では測定困難であった多数のディスク汚染物質が検出されている。このクロマトグラム上でピーク番号 11 のピークは、アウトガスを捕集した後に di-n-Octylphthalate を 100ng を内部標準として添加したものである。

この内部標準から、汚染物質の量を計算すると 1 ディスクあたり約 37ng の汚染物質が存在していたことが分かる。

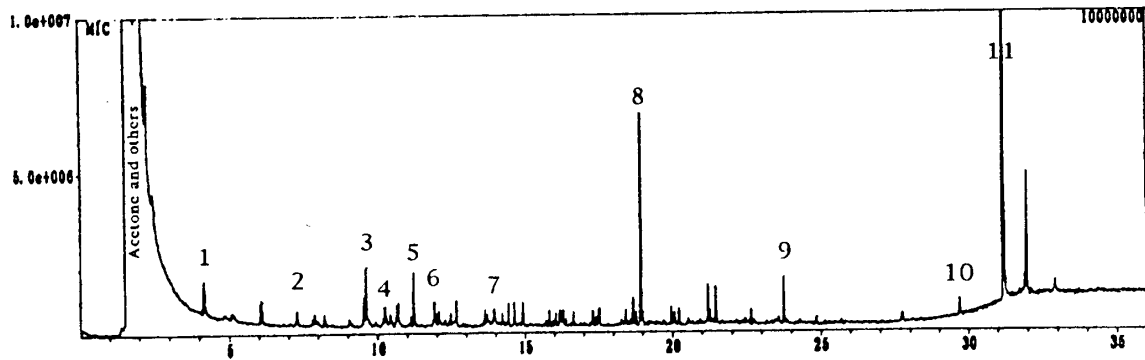


Fig.6 潤滑剤塗布前の 3.5"ディスクのクロマトグラム

1:Toluene;2:Xylene;3:BenZaldehyde;4:Phenol;5:2-Ethylhexanol;6: Acetophenone;7:Benzoic acid ;8:2,4Di-t-Octylphenol;9:n-Tetradecanol;10: Bis(2-ethylhexyl)phthalate,11:Bis(di-n-Octyl)phthalate100ng(internal standard)

ハードディスク基板(アルミ合金もしくはガラス)の上には、硬化層(Ni メッキ) 下引層(Cr 合金)、磁性層(Co 合金)をスパッタリングによって形成している。これらの層を形成した後、最終的にカーボンをスパッタリングすることによって保護膜を形成している。スパッタリングによって形成されたカーボン層は、極めて活性で環境中の化合物を強く吸着する性質があるために、Fig.6 のクロマトグラムのように多数の化合物が検出される。

トルエン、キシレンは大気中の化合物が検出されたもので、2-エチルヘキサノール及び安息香酸はビス(2-エチルヘキシル)フタレートがスパッタリング中に分解されもの、フェノール、アセトフェノン及び 2,4-ジ-t-オクチルフェノールはそれらの分解物が高温下で反応して生成されたものと推定される。

ウェハ用キャリアボックスのアウトガス分析

半導体製造プロセスで、クリーンルーム雰囲気中に含まれるガス状有機物によるウェハの表面汚染の問題が重要視されている。雰囲気中に暴露されたウェハ上に数～数 10ng/cm²の有機物が吸着し、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ことが報告されている。

そこで、ウェハがキャリアボックス内でも汚染されるものと考え、次の分析システム(図 1)を使ってキャリアボックスのアウトガス分析を行った。

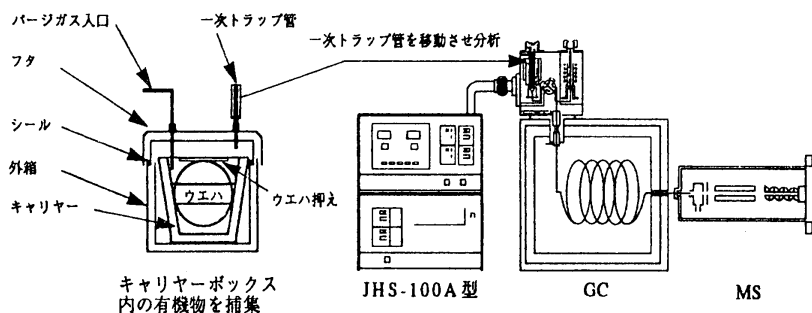


図1 キャリヤーボックス内の有機物分析システムの構成図
一次トラップ管:内径12長さ100 mmのトラップ管にTenax GRを2.5 g充填; JHS-100A: キュリーポイントバーミアンドトラップサンブラ; GC: GC-17A; MS: QP-5000

分析条件

有機物捕集: ボックス内に He を 300ml/min で供給して、60 分間有機物を一次トラップ管に捕集

JHS-100A: 一次脱着温度:230 ,10 分間 二次吸着管(石英ウール)捕集温度:-60
二次吸着管脱着温度:255 ,25 秒間

GC/MS: カラム:PTE-5, 0.25mm x 15m. 0.25 μ
スプリット比:1/10 カラム温度:40(3min)-280 .5 /min

アウトガスの捕集方法

分析に供したキャリアボックスは、8"ウェハ 25 枚を収納できるもので、キャリアーを入れた状態で内容量 11 リットルであった。なお、主要部材を Py-GC 法で分析したところ、外相及びキャリアー:ポリプロピレン; フタ:ポリカーボネート; ウェハ押え:PBT; シール:EPDM であった。

キャリアーボックスのフタに、油を完全に除去した 4.9mm のドリルと M6 P=1 のタップを使って、図 1 の写真のようにパージガスの入口と一次トラップ管接続口を設けたものを使用し、常温下でアウトガスの捕集を行った。

キャリアーボックスの内容量が大きいことから、内部に存在する空気を十分にパージ(予備パージ)してから一次トラップ管を取り付けないと、通常空気中に存在する有機物(トルエン、キシレン、ベンゼン、脂肪族炭化水素及び実験室における環境物質)のピークとキャリアーボックスのアウトガスとのピークがオーバーラップしてしまうことから、パージを始めてから 1 時間以上予備パージしてから、一次トラップ管を一次トラップ管アダプタに接続することが望ましい。

分析結果

20 分間の予備パージを行った後、キャリアボックスのアウトガスを捕集して得られたクロマトグラムを図 2A に示す。予備パージが 20 分と短かったため、ピーク番号 1, 2 は、アウトガス捕集を行った実験室内の溶媒が検出されたものである。ピーク番号 4, 5 は、同様にキャリアボックス内の大気中の成分

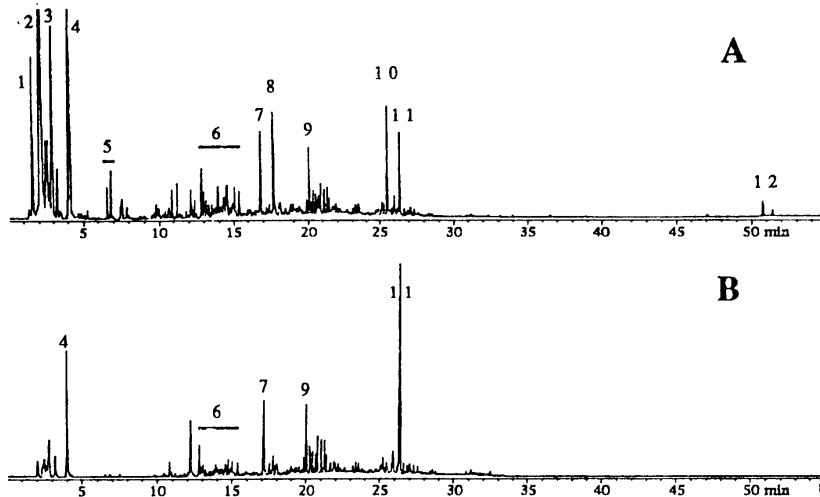


図2 キャリヤーボックスのアウトガスクロマトグラム (A) と同用シールのアウトガスクロマトグラム (B)
 1: アセトニトリル; 2: クロロホルム; 3: ヘプタン; 4: トルエン; 5: キシレン; 6: パラフィン及びオレフィン; 7: n-C₁₂; 8: エチルベンズアルデヒド; 9: n-C₁₁; 10: 2,6ジ-t-ブチル-4-メチレン-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン; 11: BHT; 12: DOP

が検出されたものである。

保持時間 5 分以後に出ているピークは、キャリアボックスを構成する部材からでたアウトガスである。この間に出てきたピークともっとも類似している部材はシールであったことから、そのシール 3g を 80 で 30 分間加熱して得られたクロマトグラムを同図 B に示す。同図 B 上のピーク番号 7, 9, 11 とピーク番号 9 以降に出ている一連のパラフィンとオレフィンのピーク群は、同図 A のそれらのピークと同一である。すなわち、キャリアボックス内のアウトガスの大多数は、シールから出たものであるといえる。同図 A のクロマトグラム上の 5 分以降に出た全有機物量を、DOP の量に換算すると 240ng であった。

キャリアーは、ウェハと最も近い距離に存在し、しかも表面積の大きなものであることから、キャリアーを削り取り、その 3g を 80 で 30 分間加熱して得られたクロマトグラムを図 3 に示す。

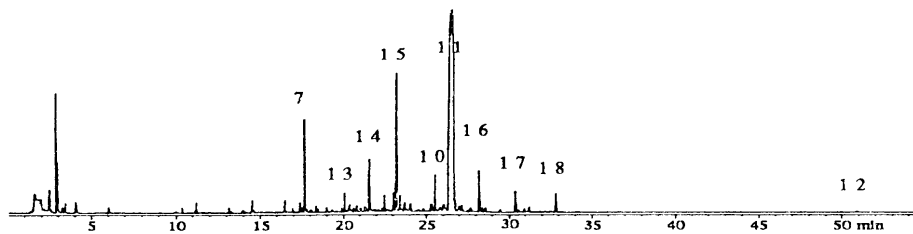
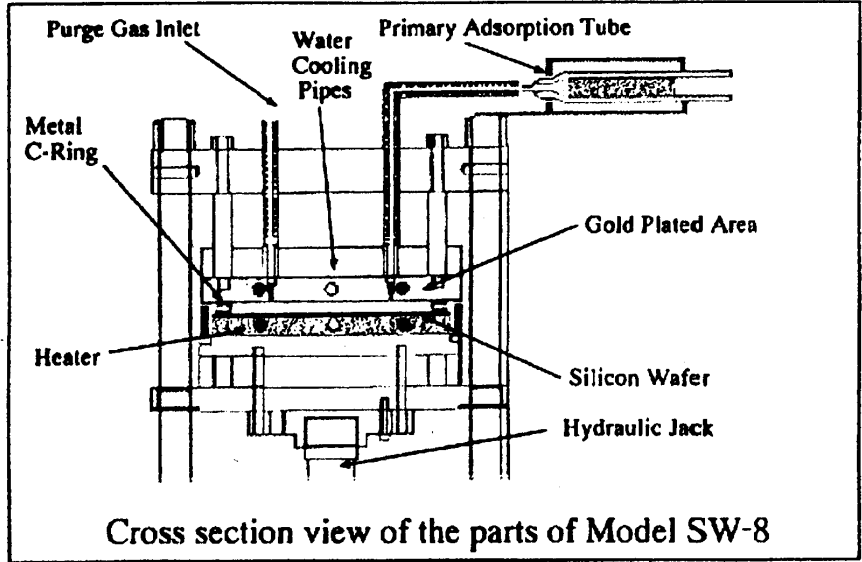


図3 キャリヤーのアウトガスクロマトグラム
 ピーク番号は図2 と同一; 13: n-C₁₁; 14: ジメチルシリコーン(n=6); 15: n-C₁₄; 16: カブロン酸ブチル; 17: シリコーン化合物; 18: ドデカン酸ブチル

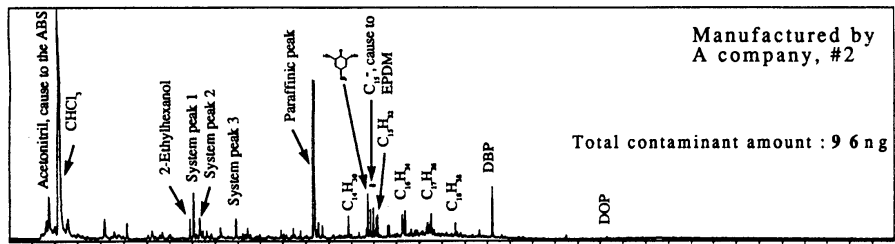
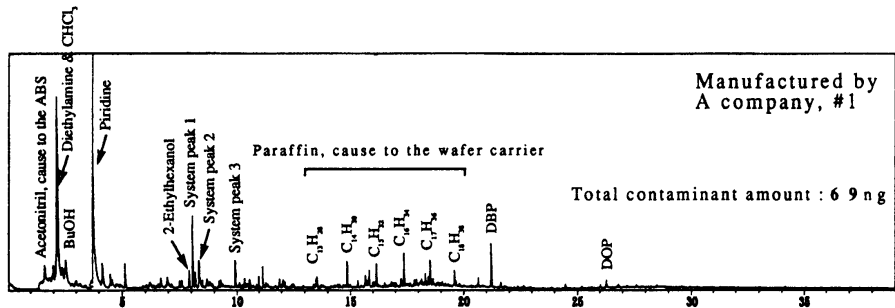
ピーク番号 8(エチルベンズアルデヒド)と 10(2,6 ジ-t-ブチル-4-メチレン-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン)のピークは、シールからのアウトガスクロマトグラムには見られなかったものであるが、これらはキャリアーからのアウトガスであることが判明した。

ウエハー用キャリアボックス中でのウエハの汚染

分析方法

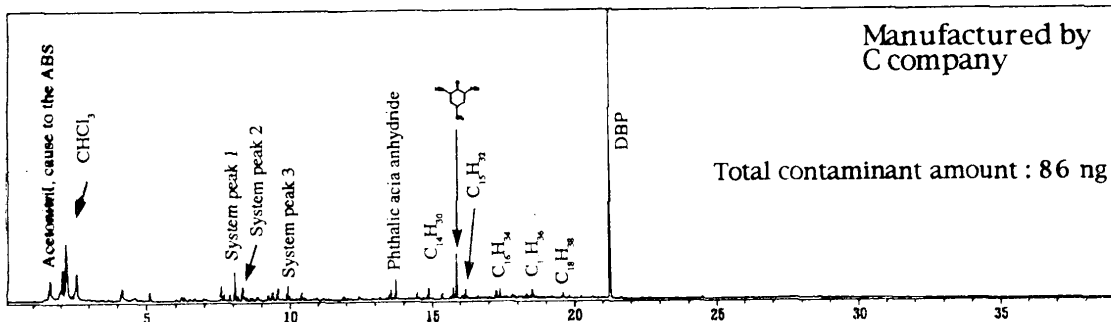
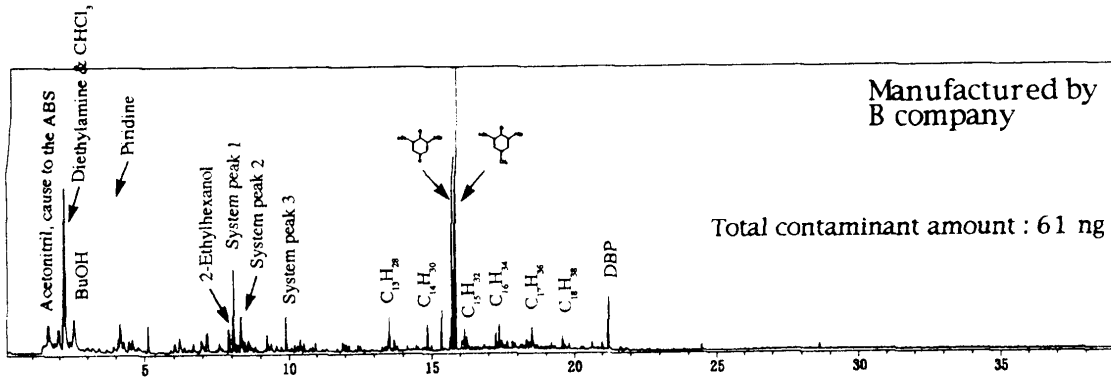


A 社製キャリアボックス中での汚染物質のクロマトグラム



Sample : 8" Bare wafers were cleaned by SPM. They were then left in the individual carrier box for 7 days. Sampling area : 6" diameter.
 Thermal extraction temp. : 250°C for 30 min.
 Adsorbent : Tenax GR, 2.5 g for PAT, Glass wool for SAT at -60°C.
 Column : DB-5ms 0.25 mm x 30 m. Flow rate : 1 ml/min. Column temp. : 40°C(3 min)- 280°C, 1 0°C/min.
 Instruments : SW-8, JHS-100A-GC/MS, Split ratio : 1/10

B 社製及び C 社製キャリアーボックス中での汚染物質のクロマトグラム



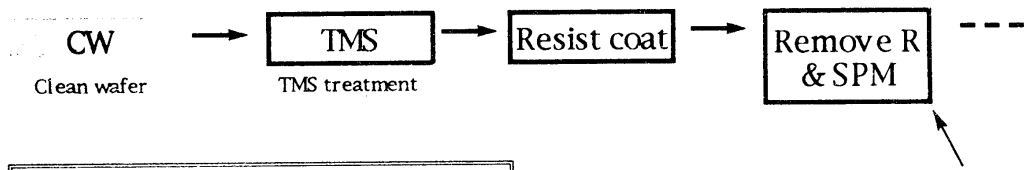
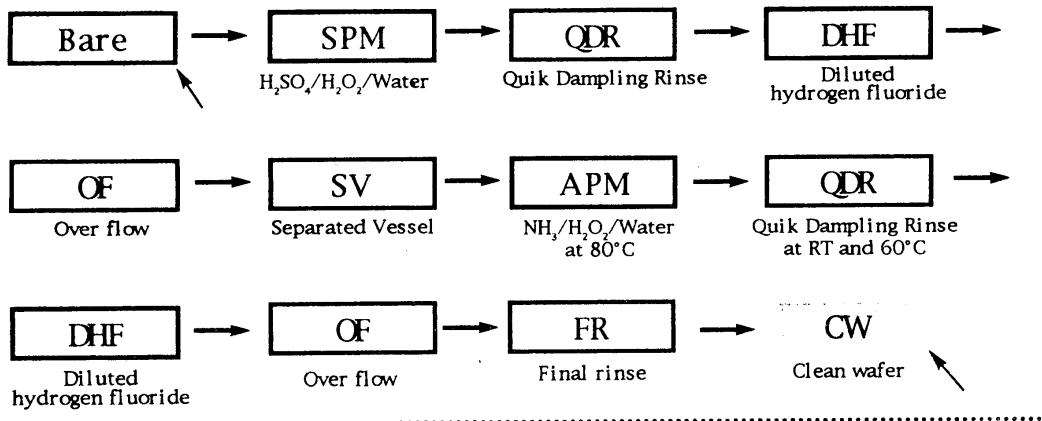
Sample : 8" Bare wafers were cleaned by SPM. they were then left in the individual carrier box for 7 days. Sampling area : 6" diameter.
 Thermal extraction temp. : 250°C for 30 min.
 Adsorbent : Tenax GR, 2.5 g for PAT, Glass wool for SAT at -60°C
 Column : DB-5ms 0.25 mm x 30 m. Flow rate : 1 ml/min. Column temp. : 40°C(3 min)- 280°C, 10°C/min.
 Instruments : SW-8, JHS-100A-GC/MS, Split ratio : 1/10

ウエハの洗浄度測定

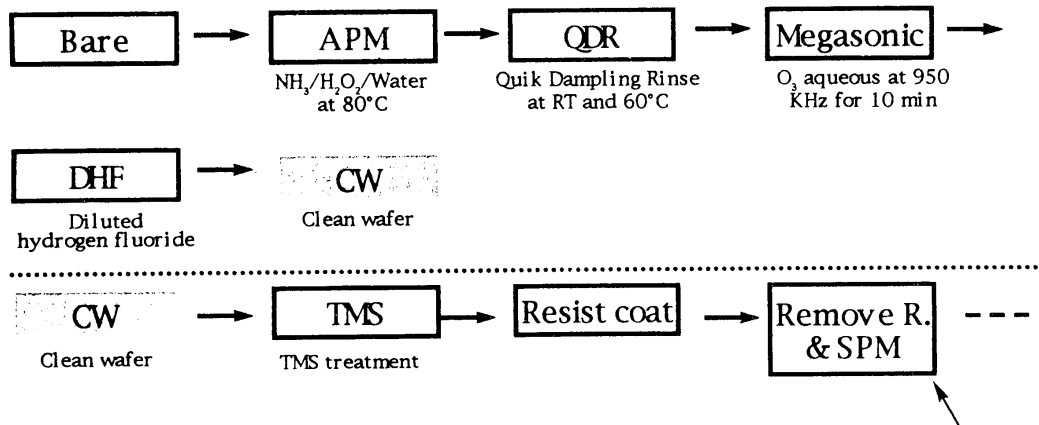
ウエハの洗浄方法

Past : Fluoro Solvent Cleaning

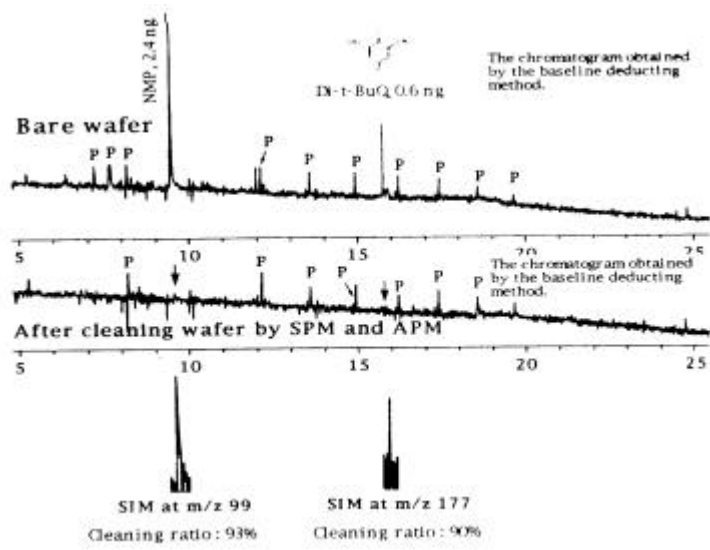
Present : Aqueous Cleaning



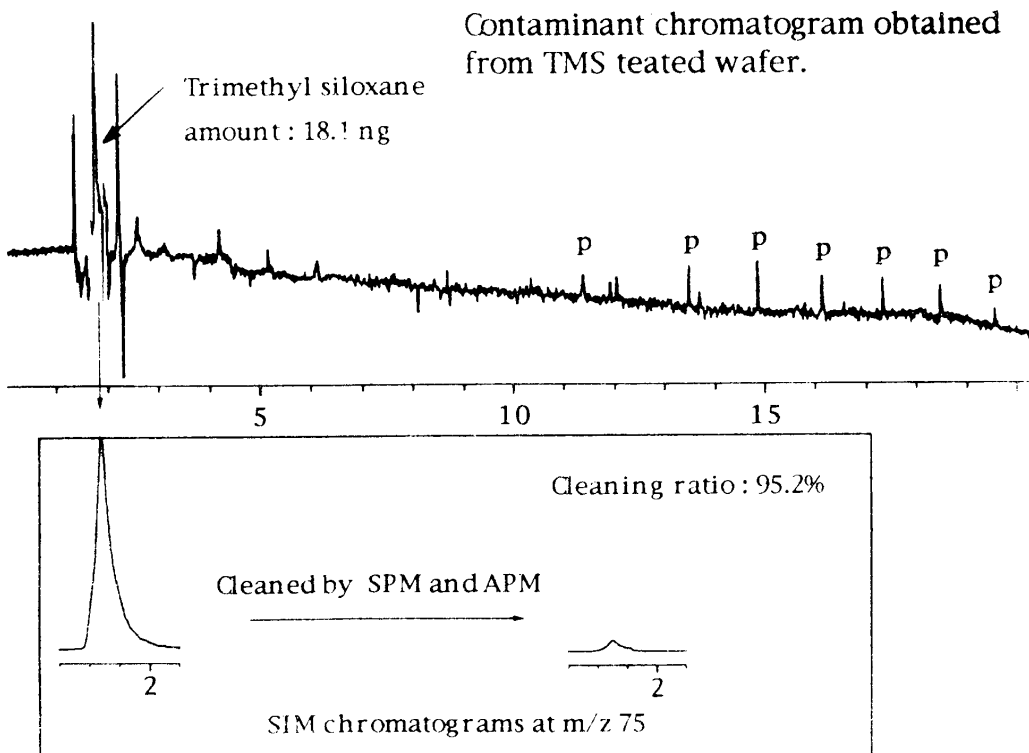
Future : Megasonic Cleaning ?



通常洗浄 (SPM & APM)



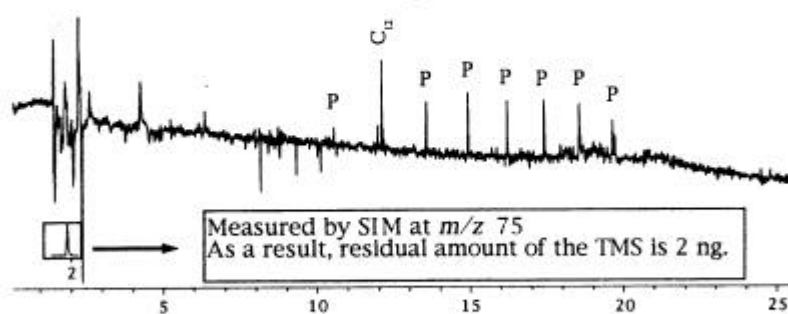
TMS 処理前後の洗浄度測定



Megasonic 洗淨での洗淨度測定

Measurement of TMS residual amount on the wafer after megasonic cleaning.

This chromatogram obtained by
background subtraction.



Sample : 6" Bare wafer, 1 ea

Cleaning method : The clean wafer was teated by TMS. After that, the wafer was then cleaned by the APM and megasonic method in the class 1 cleanroom.

シリコンウェハ表面の極微量有機物汚染物質の分析

はじめに

超 LSI 製造ラインでは、製造装置及びウェ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 Na などの金属汚染、次いでクリーンルームや作業員及び装置起因の粒子汚染になり、粉塵粒子の低減が長い間クリーン化の取組の中心であった。

その後、微量無機化学物質による汚染として、アルカリガス、揮発性ボロン(B)及びリン(P)などが重要視され、分析化学の分野では ICP MS や HPLC(イオンクロマトグラフィー)等の測定手法を駆使することによって、それらの汚染物質を評価することができるようになった。ところが、集積度 256Mbit 以上の LSI を歩留りよく生産するには、ウェハプロセス中に使用されている内装材、部材、及びウェハを収納するキャリアボックスなどのプラスチックから発生する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。

一方、プラスチックから発生する極微量の揮発性化合物の分析で定評のある日本分析工業(株)製のキュリーポイントパーミアントラップサンプラ(JHS 100A 型)に、最近同社が開発したシリコンウェハ用固体サンプラ(SW 8 型)を付属させることによって、シリコンウェハ表面の極微量有機物汚染物質を手軽に評価できるようになったので、以下報告する。

実験条件

A) 試料

ウェハ: 6 インチウェハを 400 ℃, 10 時間加熱して有機物を除去した後、それを 12 時間 5 ℃ の会議室に放置して、汚染させたもの。

B) シリコンウェハ用固体サンプラ(SW-8 型)

シリコンウェハの加熱温度: 250 ℃, 30 分間

パーミガス: ヘリウム

一次トラップ管: TenexGR

トランスファーチューブ温度: 250 ℃

C) JHS-100A 型

試料管(一次トラップ管)温度: 300 ℃ で 15 分間加熱

オープン温度: 200 ℃

吸着管(二次トラップ管): 石英ウールを -600 ℃ に冷却して、15 分間トラップした後、255 ℃ で吸着管を 30 秒間キュリーポイント加熱によって、分析目的物質を GC/MS に導入

D) GC/MS (HP6890/5973 型)

キャリアーガス: ヘリウム、1.2ml/min インジェクションポート温度: 250 ℃ /P1

カラム及びカラム温度: DB-5, 内径 0.18mmx20m, 40 ℃ (3 分間保持) ~ 250 ℃, 10 ℃/min

スプリット比: 1/10 検出器入口温度: 250 ℃ 検出器: EI, 70eV スキャン速度: 1Scan/0.5 秒

室内放置したウエハ汚染物質のクロマトグラム

冬季の夜間、無人の会議室に6"ウエハを12時間放置して汚染させ、それをSW-8型の試料台(20)にセットして、試料台とウエハ加熱版を250 まで急速昇温して有機物を気化させ、それを一次トラップ管に捕集した。なお、捕集した有機物は、ウエハの裏面から発生したものは捕集しないで、加工面(表面)から発生したのもののみを捕集したものである。

有機物を捕集した一次トラップ管をGC/MSを接続したJHS-100A型に移し、得られたクロマトグラムを図1に示す。

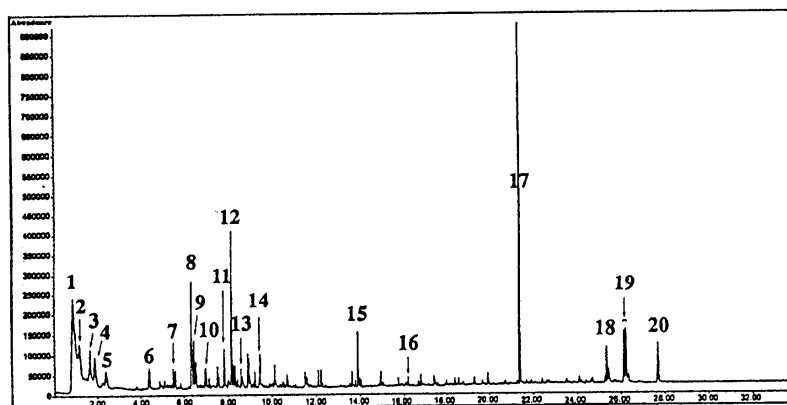


図1 室内放置したウエハ汚染物質のクロマトグラム

1: Carbon dioxide; 2: Acetone; 3: Acetic acid; 4: Chloroform; 5: Benzene; 6: Toluene; 7: Dimethyl pentanal; 8: 3-Methyl hexanal; 9: 5-Methyl hexanal; 10: Styrene; 11: Heptenal; 12: 2-ethylhexanal; 13: Phenol; 14: 2-Ethyl hexanol; 15: Phthalic acid anhydride; 16: BHT; 17: Dibutyl phthalate; 18: Di-2-ethylhexyl adipate; 19: Diheptyl phthalate; 20: Di-2-ethylhexyl phthalate;

Dibutyl phthalate (DBP)が、最も大きなピーク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)由来のもので、同種の化合物として、Di-2-ethylhexyl adipate(DOA、椅子由来)、Diheptyl phthalate(壁材由来)及びDi-2-ethylhexyl phthalate (Di-Et・hex P、椅子・壁材ほか由来)が検出されている。

その他の化合物として、2-ethylhexanol及びphthalic acid anhydrideが検出されているが、これらはウエハに含まれる水分によって、Di-Et・hex Pが加水分解によって生成されたものである。また、脂肪族アルヒドが多数検出されているが、これらは生成した脂肪族アルコールがウエハに吸蔵されている酸素によって酸化されて生成したものであると考えられる。

一般的に、Di-Et-hex Pは、分解及び反応を起こす化合物であるが、再現性よく、RSD 4.6以下で測定することができた。

次に、Di-Et-hex Pを定量する目的で、Di-n-Octyl phthalate (DOP)をn-Hexaneに溶解して標準溶液を作り、既知量をウエハ上に滴下して検量線(図2)を作製した。

この検量線から、図1のDi-Et-hex Pは、ウエハ上に320ng付着していたことが分かった。

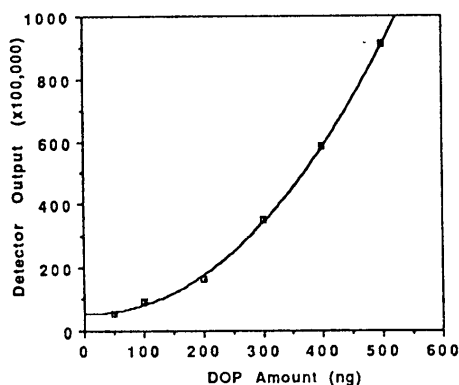


図2 DOPの検量線

液晶ディスプレイ用ガラス基板上の有機物分析

TFT 液晶ディスプレイ用無アルガノガラスの洗浄・乾燥を行い、水の接触角を測定したところ、正常品に比べて異常に高い値が得られた。ガラス表面への無機物質の吸着が考えられたので PS、SIMS 等を使ってその汚染物質の分析を試みたが、特異な化合物を検出することができなかった。

そこで、このガラス基板をハードディスク用アウトガス挿集装置 (HD-3.5"型) でアウトガスを捕集して、それをパーミアントラップ装置 (JHS-100A 型) GC/MS を使って分析したところ、興味ある結果が得られたので報告する。

分析条件

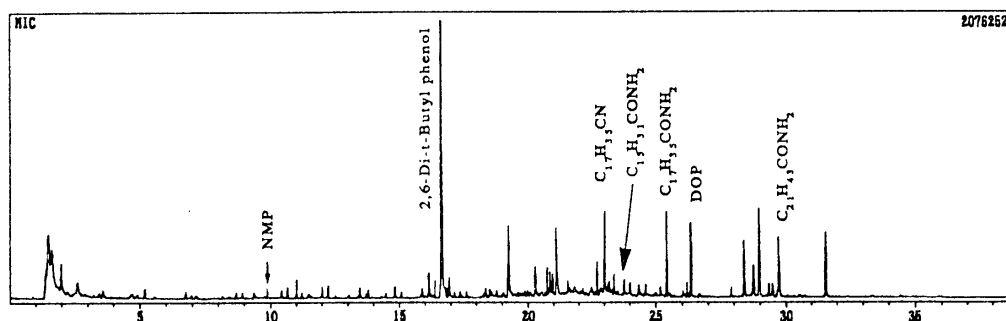
試料 : 板厚 0.7mm の基板をガラス切りで 50mm 正方形に切断したもの 1 枚
HD-3.5"型: 加熱温度:150、30 分間 パージガス流量:200ml/min
一次トラップ管:Tenax GR,2.5g

JHS-100A: キューリーポイントパーミアントラップサンブラ
一次脱着温度:250、10 分間 二次吸着管(ガラスウール)捕集温度:-60
二次吸着管脱着温度:255、25 秒間

GC/MS : QP-5000,EI カラム:DB-5ms,0.25mm x 30m 0.25 μ
スプリット比:1/10 カラム温度:40(3) - 280、10 /min

分析結果

得られたクロマトグラムを次に示す。



ガラス基板汚染物質のクロマトグラム

アウトガスの主成分としては、21 分以後に流出しているベヘニン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、パラフィン及び DOP があげられる。酸アミド類は、基板製造工程中で吸着したものと推定される。なお、22 分以前にでているピークは、製造工程及びその環境中に存在する DOP などが表面活性なガラス面に吸着した後、研磨時の熱によって熱分解 酸化が起こり生成したのと考えられる。

微小なピークではあるが NMP (N-メチルピロリドン) が 1.5ng 検出されている。このことは、ガラス基板を洗浄後クリーンルーム内に放置した間に、NMP がこのガラス基板に吸着したことを示している。

参考までに、全有機物量を DOP の量に換算すると 3.2 μ g という多量の有機物が吸着していたことになる。