

# 熱分析の測定ノウハウ

## —高真空下での昇温脱離ガス質量分析装置 (TPD-V)—

平山 泰生 \*

### 1. はじめに

加熱時発生ガス質量分析 (Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry, EGA-MS) 測定法は、固体試料の温度を一定の速度で昇温させた時に、試料から脱離する化学種の強度を温度の関数として測定する熱分析手法として使用されてきており、他の分析手法である赤外吸収スペクトル (IR) やガスクロマトグラフィー (GC) とともに大きく発展してきた。

しかしながら、従来のパイロライザーと呼ばれる装置では、試料温度と発生する質量分析情報が正確に連動して得られないものが大部分であった。株式会社リガクは、制御用の熱電対をサンプル直下の試料ホルダーに設置し、均熱筒を工夫することにより、 $10^{-6}$  Pa オーダーという高真空下でも正確なサンプル温度測定が可能な昇温脱離ガス分析装置 (TPD-V) を実現した (図 1)。

本稿では半導体材料や電子部品などを例に、TPD-V における試料の調整や測定手順および定量化手法について紹介する。

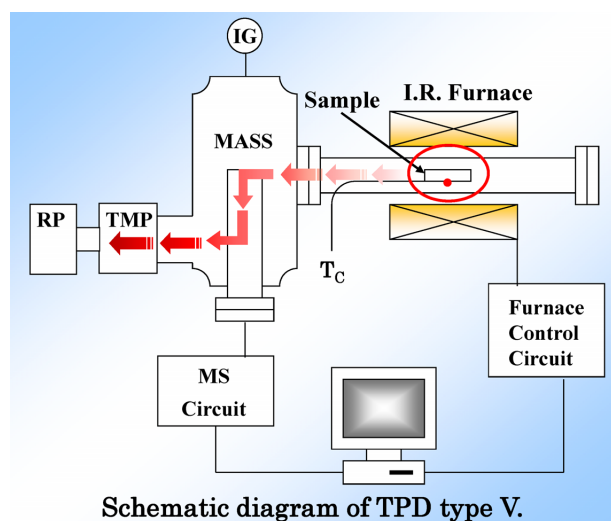


図 1. TPD-V 測定装置の構成。

### 2. 測定にあたっての注意点

#### 2.1. 試料ハンドリング

$10^{-6}$  Pa オーダーの高真空下での測定では、対象試料を手で触ったりしただけでも、水分や皮脂の汚染により、測定結果に大きな影響を与える場合がある。特に半導体試料などを宅配便などで送付する場合には、専用のコンテナを使用するなど注意が必要である。へき開したウェーハなどを両面テープなどで固定したりすると、テープの粘着材に含まれている可塑剤等が試料に移り、本来、観測されないはずの有機ガス種が検出されたりするので注意が必要である。

#### 2.2. ブランク測定

対象試料を測定する前には、必ずブランク測定 (試料を入れないで本測定と同一条件で測定する) を行っておくとブランク補正用データとしても利用できる。ブランク測定結果において大気中に含まれるガス種 (表 1 参照) 以外のガス種が多く観測されたりする場合は、試料室と Mass 室をつなぐチャンバー部をベーキングし、ベーキングした後は再度ブランク測定を行うとよい。特に  $H_2O$  は他の無機ガスと比較して吸着エネルギーが大きいため排気されにくい。TPD-V では  $200^{\circ}C$  で 10 時間のチャンバーベーキングを行うことが可能であるため、効果的な排気ができる。

表 1. 乾燥空気的主要成分 (Wikipedia より)。

| 成分    | 化学式    | 体積比/%  | 重量比/% |
|-------|--------|--------|-------|
| 窒素    | $N_2$  | 78.084 | 75.51 |
| 酸素    | $O_2$  | 20.946 | 23.01 |
| アルゴン  | $Ar$   | 0.934  | 1.286 |
| 二酸化炭素 | $CO_2$ | 0.032  | 0.040 |

#### 2.3. 標準試料の測定

定期的に標準試料 (シュウ酸カルシウム一水和物,  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ) を測定しておくといふ。これは質量分析装置に搭載されている分析管や検出器は、高真空化でもわずかずつではあるが、検出感度が低下していくた

\* 株式会社リガク 熱分析事業部 営業部 分析センター

め、過去の測定結果と比較する際に強度を規格化したり、後述する発生ガス種の定量化を行ったりする際に必要なためである。

#### 2.4. 測定開始時の圧力

測定開始時の圧力は、比較したい試料間において同じ値にすると再現性が向上する。TPD-Vでは、測定開始圧力は $3 \times 10^{-6}$  Pa $\sim 5 \times 10^{-6}$  Pa 程度が一般的であるが、水などのバックグラウンドを下げるためにさらに低い圧力にて測定開始する場合もある。

#### 2.5. 試料量

適正な試料量は、過剰なガスの発生により、試料室内の汚染を避ける上でも重要である。

事前に温度に対する重量減少がわかっている場合には、重量変化が数  $\mu\text{g}$ ~数十  $\mu\text{g}$  以内になるような試料量が目安になる。たとえばシュウ酸カルシウム一水和物の結晶水の脱離を観測する場合には、この試料の理論脱離量が 12.33% であることから、試料量は 100  $\mu\text{g}$  程度あれば十分である。

### 3. 測定例

#### 3.1. Cat-CVD 法による SiN

Cat-CVD 法は、薄膜の高品質化を図り、膜堆積を安価にかつ大面積に行うことが可能な低温薄膜堆積技術として注目されている。ここでは化合物半導体デバイスの表面保護膜として使用されている、Si 基板上に製膜された SiN 膜の TPD 測定例を紹介する。

試料と測定条件は、下記の通りである。

表 2. 試料内容および測定条件。

|         |                                                    |
|---------|----------------------------------------------------|
| 試料      | Cat-CVD SiN (物理膜厚 2 nm)<br>Cat-CVD SiN (物理膜厚 5 nm) |
| 試料サイズ   | 10 mm $\times$ 10 mm                               |
| TPD測定条件 |                                                    |
| 温度範囲    | 室温 $\sim$ 800 $^{\circ}\text{C}$                   |
| 昇温速度    | 60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$                   |
| 測定開始真空度 | $1.0 \times 10^{-6}$ Pa 以下                         |

図 2 は、物理膜厚の異なる SiN 膜 (2 nm と 5 nm) からの脱水 ( $m/z$  18) と脱水素 ( $m/z$  2) のイオンクロマトグラムと比較である。水素の脱離量 (Si-H) はほとんど変わらないが、脱水量 (Si-OH) は膜厚の増加に伴い増加している。また 5 nm の SiN 膜からは、低温域 (200 $\sim$ 400 $^{\circ}\text{C}$ ) 結合力の弱い吸着水が観測されているが、2 nm の方からは観測されていない。このように同じ製膜条件下でも、物理的膜厚が異なるだけで大きな脱離挙動の違いとして観測されることがわかった。(試料ご提供：北陸先端科学技術大学院大学 松村研究室)

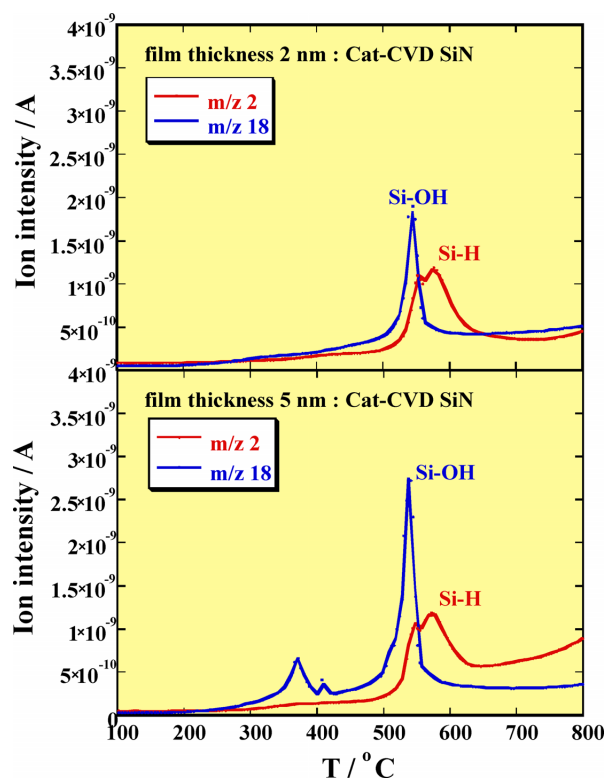


図 2. Cat-CVD 法による SiN (物理膜厚の違い)。

#### 3.2. ハードディスク用ディスクの潤滑膜 (保護膜)

近年のハードディスクの記録密度は飛躍的に向上している。それとともに記録ヘッドとディスクの間隔は狭くなってきており、そのためヘッドとディスクが接触する確率が高くなっている (図 3)。特にディスク装置の起動や停止時には、さらに接触が起こりやすくなり、これらの摩擦や磨耗を防ぐためにディスク表面には 1 nm 程度の保護膜 [パーフルオロポリエーテル油:  $(\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})$  など] が使用されている。

一方、ヘッドには  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN, DLC, c-BN などが使用されてきたが、触媒作用の大きな材料を使うと保護膜



図 3. ハードディスク概要。

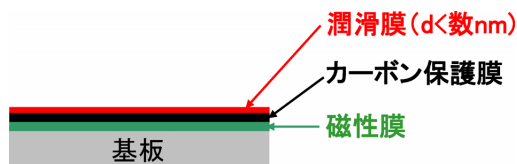


図4. ディスクの構造。

の劣化が予測される。発生ガス分析ではこの保護膜の劣化の影響を評価することが可能である。

下記のデータは3年程度使用したハードディスクの測定例である。未使用のハードディスクとの比較や異なるヘッド材料での劣化の影響を評価することにより、製品設計や品質管理にフィードバックすることが可能となる。

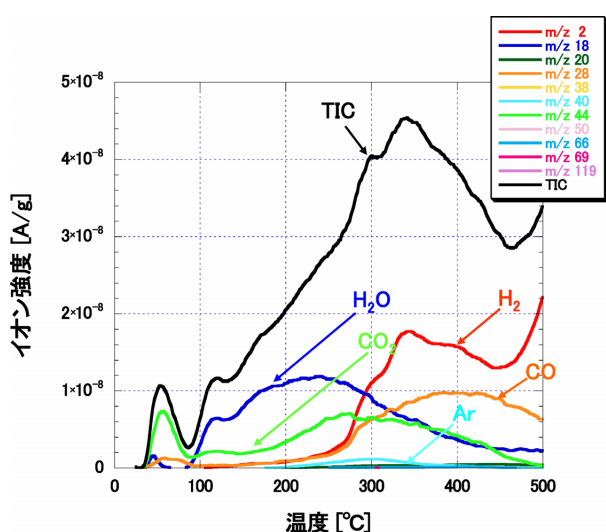


図5. ハードディスク用ディスク測定例。

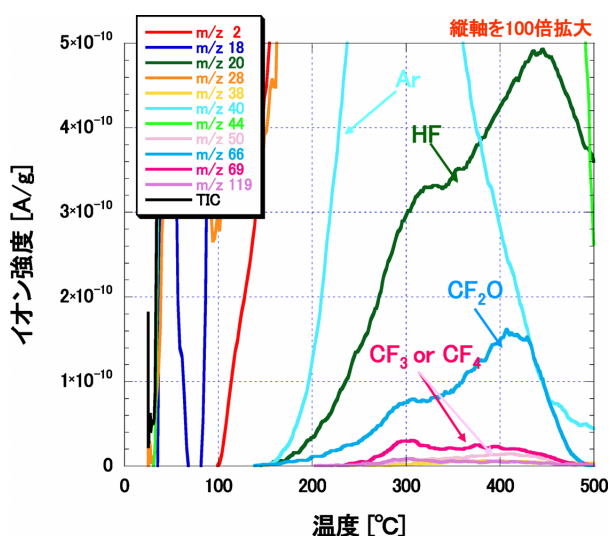


図6. ハードディスク用ディスク測定例 (拡大1)。

今回の測定では、特に m/z 20 (HF) や m/z 66 (CF<sub>2</sub>O) にいたっては約 150°C という予想よりかなり低い温度から観測されることから劣化が進んでいることが示唆

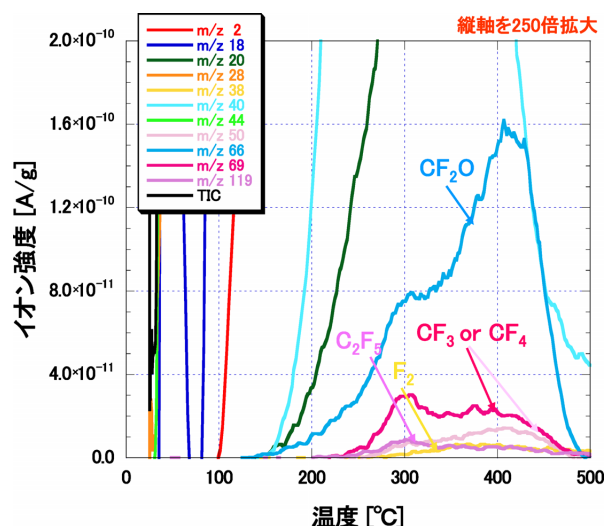


図7. ハードディスク用ディスク測定例 (拡大2)。

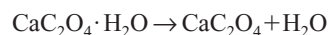
表3. 試料内容および測定条件。

|         |                           |
|---------|---------------------------|
| 試料      | ハードディスク用ディスク<br>(約3年使用)   |
| 試料サイズ   | 20 mm × 20 mm (2枚)        |
| TPD測定条件 |                           |
| 温度範囲    | 室温～500°C                  |
| 昇温速度    | 20°C/min                  |
| 測定開始真空度 | 4.0 × 10 <sup>-6</sup> Pa |

される。

#### 4. 定量性の検討

正確な定量評価を行いたい場合は、既知の試料を用いた検量線の作成が必要になる。ここではシュウ酸カルシウム一水和物 (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) の結晶水の脱離量を利用した定量を紹介する。



上記の結晶水の脱離量 (理論量: 12.33%) を基準量として使用する。たとえば CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O の試料量が 0.187mg とし、そのときの m/z 18 (H<sub>2</sub>O) の面積値が 1.954 × 10<sup>-4</sup> [A·s] であるとすれば、脱離した H<sub>2</sub>O 重量は

$$0.187 \times 12.33 / 100 [\text{mg}] \approx 2.306 \times 10^{-5} [\text{g}]$$

となり、この重量が面積値 1.954 × 10<sup>-4</sup> [A·s] と等価であることから、未知材料の脱水量は比例計算で求めることができる。さらに精度を上げるには、試料量を変えて測定を行い、検量線を作成するとよい。10点ほどの測定から得られた検量線から見積もられた測定では ±4% 前後の誤差範囲に入ることが報告されている<sup>(1)</sup>。

また水以外の発生ガスの場合でも、十種のガス種 (H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>) の場合に

は、それぞれのガス種の比感度が決められており、簡易定量することが可能である。

## 5. 用途

高真空下での昇温脱離ガス分析装置を用いたアプリケーションとしては、下記のような幅広い分野がある。

- ①半導体製造プロセスや関連材料から微量放出されるガス分析<sup>(2)</sup>
- ②層間絶縁膜、ゲート酸化膜 (Low-*k*, High-*k*) に含まれる水分、水素の測定
- ③ガラス表面コート膜からの微量脱離ガス
- ④シール材からの微量ガス
- ⑤透明導電膜 (ITO 膜など) からの脱離ガス

- ⑥ Si ウェーハ表面の酸化膜や有機汚染の評価
- ⑦エッチングプロセスにおけるフッ化物や塩化物の分析
- ⑧ポリイミド膜やチッ化膜の評価
- ⑨セラミクス材料からの微量ガス
- ⑩ポリマー材料中の極微量不純物
- ⑪メッキ膜およびメッキ膜界面からの脱離ガス
- ⑫ハードディスクのディスク上の潤滑膜の耐熱性

## 参考文献

- (1) 有井 忠：マテリアルインテグレーション, **15** (2002), No. 6, 60–63.
- (2) 有井 忠：マテリアルインテグレーション, **16** (2003), No. 7, 69–73.