

洗浄における分析ソリューション

株式会社クリアライズ 分析試験部 物理評価G 主任技師 **紀川 健**

はじめに

弊社は各種分析・試験サービスを提供する受託分析会社です。無機材料や有機材料及びそれらの複合材料を対象とした化学分析サービス、電子顕微鏡(TEM、SEM)などの各種観察・分析機器を駆使した機器分析サービスの他、腐食試験や引張り・圧縮試験などの各種試験サービスなどを提供しています。「洗浄」に常時、直接的に携わっているわけではありませんが、洗浄が所望の仕様を満たさない時、より良い洗浄やこれまでとは異なる洗浄を模索する時、などにおいて分析は解決の糸口を示す強力なサポートツールになると考えます。お気軽にご相談、ご一報頂ければ幸いです。

はじめに弊社の紹介を致します。弊社は2020年3月に営業を開始した「新しい」会社です。しかし、その由緒は1971年9月に日立グループの日協産業株式会社が水質分析、大気測定業務を開始したことに始まります。1974年2月に日立製作所 日立工場より分析・機械試験の技術移管を受けて分析センターを発足しました。その後、株式会社日立製作所 日立研究所からの表面分析/形態観察/構造解析・分析技術の移管によりこれらのサービスも担当してきました。2013年4月の株式会社日立パワーソリューションズ発足によりその一部門として受託分析サービスを日立グループ内外に対して提供してきました。

このように、50年に亘って日立グループ内の種々の事業部門は基より、日立グループ外のお客様からも多種多様な分析相談と分析依頼を頂き技術開発とノウハウの蓄積に努めることで経験と実績を積み重ねることができました。今般の日立グループの事業再編に伴い、昨年3月に株式会社日立パワーソリューションズの受託分析サービス事業を会社分割により承継し日立グループから独立した株式会社クリアライズとして事業

を開始しました。これまでの蓄積をフルに生かして今後もお客様のご要望に応じて参ります。

洗浄について分析ができること

洗浄は洗浄剤を用いて対象物の表面から不要物を除去することを目的とする、と考えます。良好な洗浄を行うためには洗浄工程のPQC(Process Quality Control)が重要です。適切なPQCを行うためには、

1. 洗浄前の対象物の状態、
2. 洗浄液の状態、汚れ除去の能力、
3. 洗浄後の対象物の状態、
4. 洗浄後の洗浄液の状態

を知る必要があると考えます。

洗浄前の対象物の状態、とは、対象物のどこにどのような汚れがついているのかを把握することです。そのためには、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)などによる表面観察やレーザー顕微鏡、触針式段差計などによる表面形状観察等でどこに汚れがついているのかを把握した後、X線分析法(EDX、WDX、XRF)やAuger電子分光法(AES)による元素分析、赤外分光分析(FT-IR)による有機物分析、X線光電子分光法(XPS)による元素分析と結合状態解析、X線回折法(XRD)による結晶構造解析と化合物同定など、各種の分析が有効です。これらの分析は洗浄後の対象物の状態確認にも有効であり、洗浄前後での変化を知ることにより洗浄によりどのような汚れが取れ、何が残留しているのかを把握することができます。

洗浄液の状態把握には各種クロマトグラフィーによる成分分析が有効です。また、核磁気共鳴法(NMR)により官能基の種類とその結合状態等がわかります。これにより化合物の化学構造が決定できますので、分解

生成物の有無やその構造も知ることができます。洗浄前後における洗浄液の状態を比較することで、汚れがどのような形で除去されているのかを知ることができますので、洗浄液の最適化にも有効ですし、洗浄液の効果的な再生も可能です。再生された洗浄液の場合、その再生が適正であるか、の判断も可能です。

このように、洗浄前後での洗浄対象物の観察・分析と洗浄液の成分分析は洗浄の際のトラブル対策や洗浄効果の向上を検討する際に有効であると考えます。

洗浄液の成分分析等に関する事例紹介

弊社は受託分析会社であり、常に新しい分析のご依頼に対応しておりますが、その結果(データ)はお客様のものであり、弊社が独自で公開できる結果は極めて限られていることをご承知おき下さい。その中から幾つか紹介致します。

●洗浄液の成分分析

洗浄液の種類については「アルコール-石油系」、「酸-アルカリ系」、「界面活性剤系」など様々な種類が存在しますが、それらに含まれている成分を事前に把握しておくことはトラブルを避けるうえで重要です。

弊社での洗浄液中の成分分析として下記の分析装置の使用が可能です。

1. ガスクロマトグラフ (GC)
2. ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)
3. イオンクロマトグラフ (IC)
4. 高速液体クロマトグラフ (HPLC)
5. 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS)

一例として、**図1**にアルコール-石油系の洗浄液について、GC/MSによる成分分析を行った際のデータを紹介します。

今回測定を行ったアルコール-石油系の洗浄液については、原料として記載されているエタノールとヘキサ

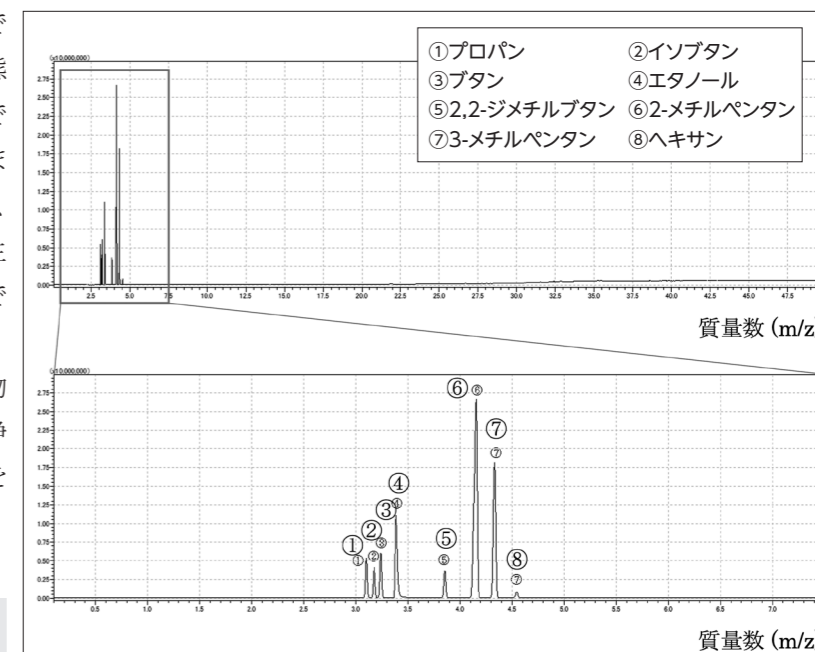


図1. アルコール-石油系の洗浄のGC/MSによる成分分析結果

ン以外にも多くの炭化水素化合物が含まれていることがわかります。

前述しましたが、洗浄液の成分分析と構造解析にはNMRによる解析も有効です。特に、再生洗浄液を用いている場合、分解生成物を評価することで、洗浄液の劣化の度合いなどを知ることが可能です。

また、洗浄液の溶質が液体もしくは固体である場合、溶媒を蒸発させて溶質のみを抽出することで、FT-IRによる分析が可能となる場合もあります。

●洗浄液中の不純物分析

洗浄液中の不純物分析は目的により前処理方法を変更し各種

分析機器で測定を行います。前処理方法として弊社では、「濾過」、「遠心分離」、「液-液抽出」などを用いて

それぞれについて簡単に紹介します。

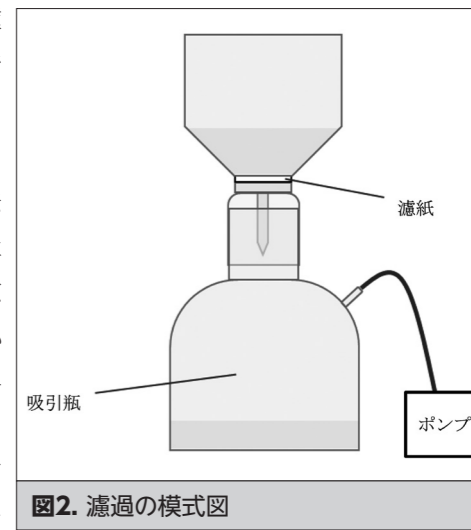


図2. 濾過の模式図

①濾過法

濾過は洗浄液中に含まれた異物(固体)と洗浄液を分離する方法です。図2に分離操作に用いる濾過器具の模式図を示します。洗浄液中に浮遊物が確認された場合や、底の方に沈殿物が確認された場合などに用いる方法です。

濾過の際に用いる濾紙は、洗浄液の種類に影響を受けにくいPTFE(四フッ化エチレン樹脂)製のものを使用します。

濾過後、濾紙上残渣物についてはSEM-EDX(走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置)による元素分析などを行い、無機物か有機物か判断します。

濾液については、GC、GC/MS、LC/MSなどの測定を行い、洗浄液以外の成分が含まれているかどうか成分分析を行います。

②遠心分離法

遠心分離法は洗浄液中に浮遊している異物などを分離する際に使用します。洗浄液を一定量遠沈管に採取し、回転数、時間、温度等を決定し、浮遊物と洗浄液を分離します。分離した浮遊物については、SEM-EDXやFT-IRなどの分析を行って材質の特定などを行います。

③液-液抽出法

液-液抽出法は洗浄液に異なる液体が混ざりあっている場合や分離した液体が存在している場合などに有効な抽出法です。対象となる洗浄液に、洗浄液とは分離する溶媒(水溶性の洗浄液における、ヘキサンなどの極性の低い溶媒の使用など)を加え、振とう器などで一定時間振とうし溶媒層と洗浄液層に分離します。得られた溶媒層については、GC/MSなどを用いて成分分析を行います。

その他、浸透膜を用いて分子量の異なる溶質の分離、抽出、濃縮を行うこともあります。



図3. 油分濃度計 OCMA-505-H (左図)
油分抽出溶媒 H-519 (右図)

●脱脂洗浄評価

洗浄前後の製品における脱脂洗浄性評価は、油分濃度計、GC、FT-IRの全反射測定法(ATR)などにより行います。

①油分濃度計による測定

この方法は脱脂洗浄前後で製品に付着している油分を測定する方法ですが、成分分離は行わず付着している有機物の総量を評価する手法となります。弊社で使用している油分濃度計と油分抽出溶媒を図3に示します。図示した油分濃度計は堀場製作所製の

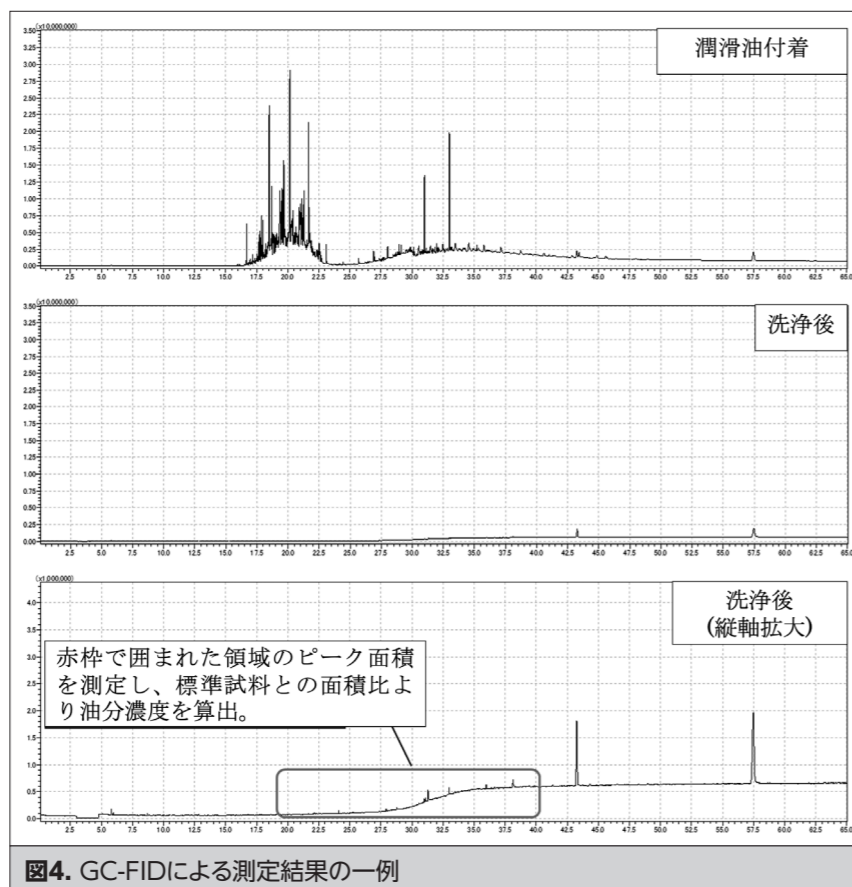


図4. GC-FIDによる測定結果の一例

OCMA-505-H(図3、左図)です。製品に付着している油分を油分抽出溶媒 H-519(図3、右図)を用いて抽出し、炭素-水素結合間の伸縮運動に帰属する吸収波長域の透過度を測定し油分濃度を算出しています。

②GC-FID (水素炎イオン化検出器) による測定

この方法は油分濃度計による測定とは異なり、クロマト分離により付着している油分が対象としている油分かどうか判別し、対象油分が付着している場合にはその対象油分を適切な溶媒に溶かして測定し、それを標準試料として付着している油分濃度を算出する手法となります。

参考として潤滑油が付着している製品をアルコール-石油系洗浄剤にて洗浄した際のGC測定結果の一例を図4に示します。

●洗浄現場の洗浄剤成分気中濃度測定

アルコール-石油系洗浄液などはアルコール類や比較的蒸気圧の高いヘキサンなどが含まれていることがよくありますが、それら成分は揮発して雰囲気中に残留することが多く、環境面及び腐食抑制(アルコール類は酸化反応により銅管の腐食(所謂、「蟻の巣状腐食」))要因となるカルボン酸類に変化するため)の観点から作業場の環境測定は重要です。

サンプリングについては目的成分に合わせて各種方法を選択します。代表的なサンプリング手法を表1に示します。

サンプリング方法	用途
固体捕集	活性炭やシリカゲルなどが充填されたものを使用。捕集後には抽出溶媒を用いて目的成分を抽出するため、定量下限値を下げるためにはある程度吸引ガス量を多くする必要あり。また、TENAX-TAなどが充填された捕集管もあり、こちらについては直接分析装置での測定が可能のため、低濃度成分の測定に有効。
バッグ捕集	固体捕集では捕集が困難であるメタン、エタンなどの低級炭化水素化合物などの測定、採取に有効。
液体捕集	固体捕集では捕集が困難である成分やイオン種(有機酸)などの測定に有効。

汚れ等の付着物評価に関する事例紹介

●FT-IRによる評価

表面に付着する汚れは潤滑油やグリースなど有機化合物が多く、その成分分析にはFT-IRが有効な場合があります。基板上に付着した異物及び液状付着物のFT-IRによる評価事例を図5に示します。異物と付着物の赤外線吸収スペクトルを取得し、それぞれと一致する化合物のスペクトルを膨大な数のリファレンスのライブラリから検索することで成分同定します。複数の成分が混合している場合でも同定可能です。

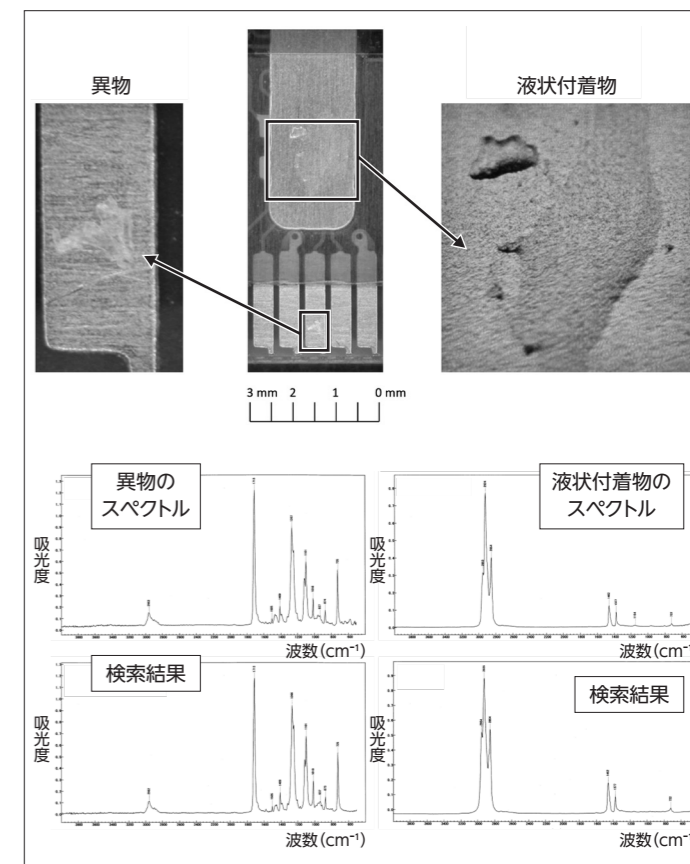


図5. FT-IRによる異物等の測定結果の一例
異物: ポリブチレンテレフタレート(PBT)
液状付着物: パラフィン系鉱物油

顕微鏡により、微量の汚れも評価可能です。本事例では異物及び液状付着物を直接評価しましたが、採取して評価する場合があります。また、種々の溶媒を用いて可溶成分と不溶成分に分離し、成分同定をすることもあります。

光学顕微鏡で認識できない大きさの異物・付着物の場合はSEM-EDXで観察と元素分析を行います。

●極薄膜評価

通常の汚れは目視或いは光学顕微鏡等により確認できることが多いですが、半導体プロセスなど高度に清浄な表面が要求される場面において、光学顕微鏡やSEMによる表面観察では確認できないほど薄い汚れ(厚さ、数nm)が被膜状に表面を蔽い、問題を生じさせることがあります。このような場合にはX線反射率測定(XRR)²⁾やXPS及びAESが有効である場合があります。

XRRは装置構成としてはXRDの θ - 2θ 法と同様ですが、表面に対し入射角は臨界角に近い 10° 以下の角度でX線を照射し、その反射率の反射角(=入射角)依存性(反射率プロファイル)を取得します。表面すれすれの浅い角度で入射しますので、平行性が高く強度の強い入射X線と、入射位置と入射角を精密に制御できる高精度な試料位置制御機構が必要です。付着物の表面で反射したX線と付着物と洗浄対象物の本来の表面との界面で反射したX線が干渉しますので、反射率プロファイルには周期的な振動が生じます。振動の周期と振幅から膜厚と密度(屈折率)を求めることができます。但し、密度(及び屈折率)は下地である洗浄対象物との差となります。振動の減衰の状態から表面や界面のラフネスを評価することも可能です。

表面や内部に分散する粒子の大きさ、形状、粒子間の配列を評価する手法としてX線小角散乱法(SAXS)³⁾があります。SAXSはX線を試料に対し垂直に入射し、透過したX線の散乱を用いて評価する手法が良く知られていますが、XRRと同様に表面すれすれの浅い角度でX線を入射し、その反射X線の散乱を利用して評価する

手法もあります。粒径が数nm~数十nm程度の微小な粒子もしくは空隙(所謂、「ナノ粒子」、「ナノポア」)であり、且つ粒子や空隙同士がX線入射方向から見て重なりがない程度に希薄に分散している場合において、透過法と反射法のいずれの手法でも粒径分布の評価ができます。透過法の場合、X線が透過する試料の表面と内部の両方の微粒子を合わせて評価しますが、反射法の場合、表面や薄膜中のみのナノ粒子やナノポアのサイズの分布を評価できます。

このように、SAXSはXRRでは評価困難な、表面に微細な汚れが分散している場合などに有効です。逆に、表面に微細な汚れが密集して被膜(極薄膜)状に付着

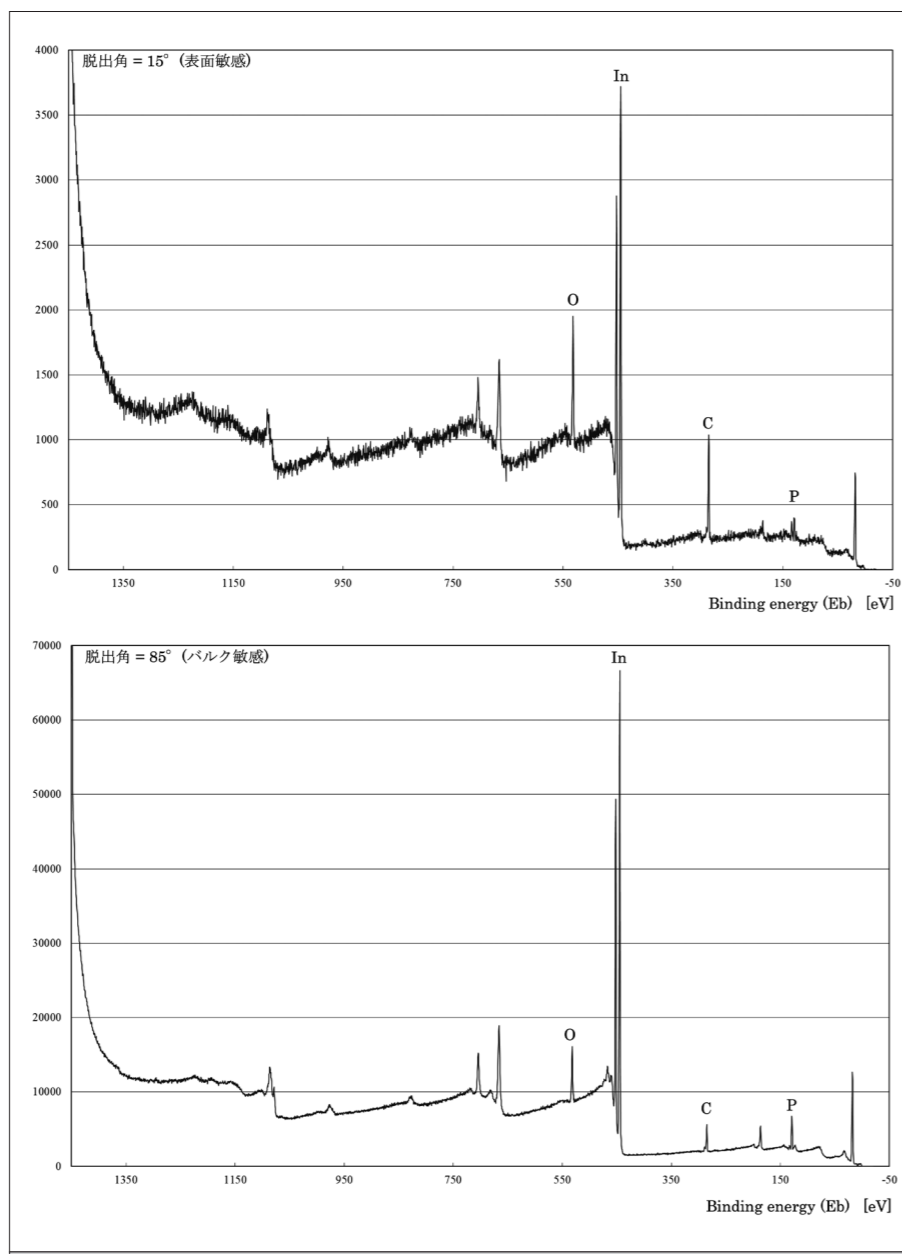


図6. XPSによる半導体表面の測定結果の一例

手法としてX線小角散乱法(SAXS)³⁾があります。SAXSはX線を試料に対し垂直に入射し、透過したX線の散乱を用いて評価する手法が良く知られていますが、XRRと同様に表面すれすれの浅い角度でX線を入射し、その反射X線の散乱を利用して評価する

している場合はSAXSによる評価は困難で、XRRによる評価が有効となります。

XRDやXRR、SAXSと同様にX線をプローブに用いて評価する手法としてXPSがあります。Mg $k\alpha$ 線やAl $k\alpha$ 線を励起源とする通常タイプのXPSでは表面から10nm程度の深さまでの情報を検出します⁴⁾。10nmよりも浅い位置の情報を強調して取得したい場合、角度分解法を用いることがあります。その一例を図6に示します。

図中に記載した「脱出角」とは、試料表面と表面から放出される光電子の運動方向との角度を表し、角度が浅く(数値が小さく)なるほど表面の浅い情報が強調されます。本事例では脱出角が浅くなると炭素(C)と酸素(O)は相対的に強度が増加し、磷(P)は低下しています。このことから表面にCとOが蓄積していることがわかります。

本事例では存在する元素を網羅するために取得したサーベイスペクトルを示しましたが、各元素の内殻準位のスペクトルを高精度で取得することでそれぞれの元素の化学的結合状態がわかります。角度分解法を併用して内殻準位スペクトルを取得すると、どの結合状態の元素が試料の深さ方向に対してどの位置に分布しているのかも知ることができます。更に、脱出角の角度を例えば 5° 刻みで取得するなど、多くの角度での測定を行うことで、各結合状態を構成する元素の深さ方向のプロファイルを得ることができます。

電子線をプローブとするAESも評価できる深さは入射電子線の加速電圧によらずXPSと同様です。最表面の状態を評価する手法としてはXPSとAESはともに強力ですが、XPSの空間分解能(表面の面内方向)は実効的に $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ で、数 μm 程度以下の微小な異物の評価は困難です。AESの空間分解能は100nm程度以下であり、空間分解能は優れていますが、絶縁性の高い表面ではチャージアップに対する注意と対処が必要です。

半導体などの最表面の汚染はもちろんのこと、多種多様な材料や物質の表面状態、特に汚れの状態を分析するにはそれぞれに適用しうる様々な分析手法があります。それらの手法の特長と限界を把握し、必要に応じて使い分け、補い合う事が大切です。

まとめ

洗浄液や洗浄対象物の評価の方法及び事例を幾つか紹介しました。このような分析方法を活用することで、洗浄プロセスのPQC向上に寄与できると考えています。今回の小文では紹介できなかった手法、事例も多々あります。「何かおかしい」と感じられました際にはご一報下さい。最適な方策を提案・提供いたします。

また、洗浄に限らず、プロセスや製品に関わる不良の対策、新しいプロセスや製品開発でお困りごとがございましたらお気軽にご相談ください。分析を主とした問題解決のソリューションを提案・提供いたします。弊社一同、分析を通じてお客様のご要望とご期待に応えることで、お客様のベストパートナーでありたいと心がけています。

【引用文献】

- 1) 世利修美, 一宮洋風, 境 昌宏, 材料と環境, 第65巻, pp.31-38(2016).
- 2) “X線回折ハンドブック”, p.151(理学電機, 東京, 2000).
- 3) “X線回折ハンドブック”, p.112(理学電機, 東京, 2000).
- 4) S. Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy”, p.8 (Springer-Verlag, Berlin, 1995).

(連絡先)

株式会社クリアライズ

物理評価グループ 主任技師 紀川 健

〒312-0034

茨城県ひたちなか市堀口 832番地2

Tel.:070-4260-4087(直通)

E-mail: takeshi.kikawa.dy@clearize.co.jp

https://www.clearize.co.jp/

