技術論文

イオンクロマトグラフィーによる超大規模集積回路用有機材料中の微量陰イオンの定量

橋本 芳美^{®*}, 林 勝^{*}, 岡田 章^{**}

Determination of trace anion by ion chromatography in organic materials for ultra large scale integration

Yoshimi HASHIMOTO, Masaru HAYASHI^{*} and Akira OKADA^{**}

^{*}Research and Development Center, Toshiba Corporation, 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-8582

^{**}Research and Development Center, Toshiba Corporation, 8, Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8522

(Received 22 February 2000, Accepted 28 April 2000)

The determination of trace amounts of anions in organic materials for ultra large scale integration (ULSI) using pretreatment methods coupled with ion chromatography was examined. An alkaline fusion method was applied for the total anion impurity content. A hot-water extraction method was applied for ionic impurities at the surface and the inside of materials. An acetone extraction method was used for ionic impurities in the remaining flux. A trichloromethane-water back-extraction method was applied for liquid samples, such as oil and photo-resist materials. An alkaline fusion method brought, sodium and bicarbonate ions in the system. Because the matrixes influenced the chromatography, a removal method was assessed using cation exchange and nitrogen bubbling. By combining four kinds of pretreatments and ion chromatography, determinations at the ppb level of anionic impurities in various organic materials for ULSI could be carried out.

Keywords : ion chromatography; trace analysis; organic materials; anion impurities; ULSI.

1 緒 言

ダイナミックランダムアクセスメモリー (DRAM) などの高集積化・微細化の進展に伴い、半導体プロセスに使用される有機材料の高純度化が進められている。このため、有機材料中の微量不純物を ppb レベルで管理することが重要になっている。

これまで、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属や、鉄、銅などの遷移金属の不純物汚染の解明¹⁾・分析評価²⁾の開発が進められてきている。既報³⁾では、黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) を用いた光レジスト中の微量ナトリウム、カリウム及び鉄を定量するための試料前処理法について報

告した。

一方、ハロゲン化物など陰イオンは、電極配線などの腐食の原因となり¹⁾、その汚染が無視できない。しかし、環境、前処理中の汚染の問題から陰イオンを ppb レベルで管理するための感度及び精度を有する分析方法が確立しておらず、その検討例はまだ少ない。

また、有機材料中の陰イオンは、その存在形態の違いにより、発生する不具合の種類や程度が異なることが予想されるが、その分別定量方法も確立されていない。

そこで、半導体用有機材料中の ppb レベルの各種存在形態の陰イオン性不純物を高感度に定量するための前処理法を開発し、イオンクロマトグラフィー (IC) と組み合わせることによる高感度評価法を検討した。

今回、含有不純物の総量及び腐食度評価に有効な陰イオン性不純物を分別定量できる試料前処理法として、不純物

^{*} (株)東芝研究開発センター環境技術・分析センター: 212-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

^{**} (株)東芝研究開発センター環境技術・分析センター: 235-8522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8

の総量を分析するための前処理にはアルカリ融解法を用いた。表面及び材料内部の陰イオン性不純物の定量には熱水加圧抽出法を、残留フラックス中の陰イオン性不純物にはアセトン抽出法を、レジストやオイルなどの液体試料の分析にはトリクロロメタン（以下クロロホルムと記す）-水抽出法をそれぞれ前処理法として検討した。処理後の試料溶液は、従来の吸光光度法⁴⁾やイオン選択性電極⁵⁾に比べ高感度で ppb レベルの分析が可能な IC 法で測定した。

一般に有機物中の陰イオン分析のための前処理法では、分解に酸が使用できないため、① アルカリ融解法、② 低温灰化法、③ 燃焼フラスコ法、などが用いられてきた。今回は、比較的多量の有機物試料を完全に分解でき、溶液化も簡単な ① アルカリ融解法に着目した。アルカリ融解法を用いる場合、試料分解後に残留するアルカリ、炭酸の IC への影響を少なくする必要がある。このため、洗浄・活性化した樹脂の直接投入によるイオン交換除去、脱気条件を検討した。これにより、定量限界を改善することができた。

なお、本報告は日本分析化学会第 40 年会⁶⁾、工業用水⁷⁾に一部発表した内容に更に詳細な条件などの検討を加え、ppb レベルの超大規模集積回路 (ULSI) 用各種有機材料中の陰イオン不純物を高感度かつ迅速に定量分析する方法を可能とした。

2 実 験

2.1 装置及び器具

イオンクロマトグラフ装置は、Dionex 製 DX-100 型を使用した。検出器は、電気伝導度検出器を用いた。

試料分解には 30 ml ニッケルるつぼを用い、使用の都度水酸化ナトリウムで融解洗浄し、十分空試験値が低くなったことを確認してから使用した。この容器は陰イオン分析専用とし、酸を扱う操作には使用しないことが望ましい。使用後は水中に保存した。

陽イオン交換樹脂は、H 型強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化成製, MCI GEL CK08P, 粒径 75~150 μm) を用い、使用の都度 Fig. 1 に示す洗浄・活性化を行い、直ちに使用した。使用後は水中に保存した。

加圧分解容器は、二重ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 容器を使用した。その概略図を Fig. 2 に示す。この容器は陰イオン分析専用とし、使用前に純水のみで、180℃ で 1 時間、熱水加圧抽出し、陰イオンが検出されないことを確認した。PTFE 製容器は外側と内側の間に水を入れることにより、外側からの汚染を防ぐことができる。使用後の PTFE 容器は水中に保存した。

2.2 試 薬

融剤: Merck 製精密分析用試薬の水酸化ナトリウム (粒

Fig. 1 Treatment for the cation exchange resin before use

Fig. 2 Outline of the decomposition bomb

状) を使用し、使用後はデシケーター内に保存した。

標準溶液: 和光純薬製イオンクロマトグラフ用標準溶液 (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} : 1000 ppm) を希釈混合して使用した。

溶離液: 特級無水炭酸ナトリウム 0.76 g と特級炭酸水素ナトリウム 0.57 g を純水 4 l 中に溶解させた。

再生液: 特級硫酸 (1 + 1) を 5.6 ml 入れ、全容 4 l になるように純水で希釈した。

窒素ガス: ボンベ入り、純ガス B (99.999%) を水洗浄し使用した。

アセトン: 関東化学製電子工業用 (EL) を使用した。

クロロホルム: 和光純薬製特級試薬を使用した。

2.3 IC 法における分析条件

本実験では、Table 1 に示す条件で測定し、ピーク高さで検量線を作成した。なお、より装置の安定性を高めるため、ベースラインが十分安定してから試料の測定を行った。更に、定量に際しても試料のイオン濃度に最も近い標

Table 1 The measurement conditions for ion chromatograph

Column; Analytical column	AS-4A
Guard column	AG-4A
Eluent	1.80 mM Na_2CO_3 1.70 mM NaHCO_3
Eluent flow rate	1.2 ml/min
Eluent suppressor	ASRS-1
Detector sensitivity	3 μs
Detector	Conductivity
Injection loop	25 μl

準溶液を測定し、この測定値を基に比例計算により、試料中の陰イオン濃度を求めた。

2.4 試料前処理方法

試料前処理法として、総量の定量にはアルカリ融解法、イオン性不純物の定量には①熱水加圧抽出法、②アセトン抽出法及び③クロロホルム-水抽出法がある。①は硬化したエポキシ樹脂、コーティング剤及び基板表面の定量に、②は残留フラックスなど熱をかけると分解してしまう表面付着物の定量に、また③はレジスト、オイルなどの液体試料の定量に用いた。

2.4.1 アルカリ融解法 試料 1.0 g をニッケルるつぽに量り取り、水酸化ナトリウム 1.0 g と純水 2 ml を加えてかくはん・溶解後、熱板上で沸騰させないように乾固した。その後徐々に温度を上げて穏やかに分解を開始させ、約 500℃ まで昇温し、この温度を 30 分間保持し有機物のほとんどを炭化させた。次にガスバーナーを用いて約 800℃ まで加熱し、10 分間融解して有機物を完全に分解した。50℃ 以下に放冷後、純水 20 ml を加え、熱板上で温浸して塩類を溶解した。その後室温まで冷却し、50 ml に定容した後、この溶液をポリエチレン製遠沈管に移し遠心分離した。上澄みをポリエチレン製容器に 10 ml 分取し、Fig. 1 に示した方法で洗浄・活性化した陽イオン交換湿潤樹脂 4 g を加え、 Na^+ を吸着除去した。更に窒素ガスを 100 ml/min の流量で 5 分間バブリングし、発生した二酸化炭素ガス (CO_2) を除去した。この溶液の上澄みを試料溶液とし、IC 法で測定し、各イオンの混合標準溶液で作成した検量線から目的元素の濃度を定量した。

2.4.2 熱水加圧抽出法 加圧分解容器の二重 PTFE 製容器の内側容器に試料 1.0～2.0 g を量り取り、純水を 10～20 ml 加え、この容器に純水 7～8 ml を入れた外側 PTFE 製容器に入れ、ステンレス製の容器に収納し、ふたをきつく締め付けて密封した。次に 150℃ (100～180℃) に調整した空気浴中で 1～2 時間加熱し、高温高圧下でイオン性不純物を溶出させた。室温まで冷却後、内側容器の溶液を試料溶液とし、2.3.1 と同様に IC 法で測定した。

2.4.3 アセトン抽出法 石英ビーカーに試料を 1.0～

2.0 g 量り取り、アセトン 20 ml を加え 10 分間かくはんし、残留フラックスを溶解・抽出した。この溶液を少量のアセトンで Ni るつぽに流し込み、水酸化ナトリウム 0.1～0.2 g を加えかくはんして溶解した。次に熱板上で沸騰させないように徐々に温度を上げ乾固させた。その後、2.4.1 の炭化、融解の操作で有機物を完全に分解した。室温まで冷却後、50 ml ポリエチレン製全量フラスコに移し、2.3.1 と同様に Na^+ イオンの吸着除去及び二酸化炭素ガスを除去し、IC 法で測定した。

2.4.4 クロロホルム-水逆抽出法 分液漏斗に試料 1.0～2.0 g を量り取り、クロロホルム 15 ml 加え 1 分間振り混ぜ、クロロホルムに試料を溶解・分散させた。更に水 50 ml を加え 10 分間振り混ぜ、イオン性成分を水に逆抽出した。静置後、この溶液の上層液 (水の部分) を試料溶液とし、IC 法で測定した。

3 結果及び考察

3.1 IC 法における検討

3.1.1 各陰イオンの検出限界 最適条件における IC 法の検出限界は、空試験のバックグラウンドの変動 S/N の 2 倍として、フッ化物イオン 5、塩化物イオン 0.02、亜硝酸イオン 0.05、臭化イオン 0.1、硝酸イオン 0.1、リン酸イオン 0.1、硫酸イオン 0.1 $\mu\text{g/g}$ であった。フッ化物イオンはクロマトグラムのピークがウォーターディップと重なるため、他のイオンに比べ検出限界が高くなっている。

3.1.2 測定に及ぼすナトリウムイオンの影響 Na^+ など陽イオンは、陰イオン交換カラムに吸着されないため、陰イオン測定では初期に溶出し、分析対象となる陰イオンのピークと重なることが多い。これにより分析感度・精度が低下することがある。そこでアルカリ溶液に陰イオンの標準液を添加した合成試料を用いて、IC 法における Na^+ 濃度の影響を調べた。その結果、Fig. 3 に示すように、 NaOH 溶液濃度が 2.5, 0.25, 0.05% のいずれの濃度においても Na^+ が初期に溶出し、ベースラインが大きく変動するため、 F^- , Cl^- などのイオンを測定することは不可能であった。以上のことから、融剤として水酸化ナトリウムを用いるためには、 Na^+ を除去する必要があることが確認された。

3.1.3 アルカリ除去法の検討 IC 法では融解法を用いるアルカリの影響があるため、アルカリ除去法の検討を行った。アルカリ除去法としては、カラムクロマトグラフ法や市販のイオン交換カートリッジ法が一般的である。しかし、これらの方法では不純物汚染が多いことや、交換容量が不足してしまうという欠点がある。このため、本法では洗浄・活性化した樹脂の直接投入法を検討した。まず、陽イオン交換樹脂の添加量の検討を行った。Fig. 4 に示すように各アルカリ溶液に樹脂を段階的に添加して

Fig. 3 Effect of amount of cation exchange resin on Na removal

Fig. 4 Ion chromatograms of samples after Na removal

Na^+ を除去したところ、2% NaOH 溶液 10 ml では 4 g, 3% NaOH 溶液 5 ml は 3 g, そして 10 ml では 6 g を加えることで、残留 Na^+ は数 ppm 以下に抑えることができた。これにより、IC への注入が可能となった。次に陰イオン標準溶液を添加したアルカリ合成溶液を用いて、陽イオン交換分離後のイオンクロマトグラムを測定し、陽イオン交換分離法が IC 法に及ぼす影響について検討した。その結果、Fig. 5 に示すように、陽イオン交換分離法を行った試料溶液のピーク高さは、標準溶液のピーク高さとよく一致した。このことから、陽イオン交換分離法を行うことで、融剤の NaOH から持ち込まれる Na^+ を効果的に除去でき、イオンクロマトグラム上に影響を与えなくなることが確認できた。更に空試験値を下げるため、使用する樹脂の洗浄・活性化法を検討した。樹脂をカラムに充填した後、3 M HNO_3 により活性化し、純水で洗浄後、吸引濾過器に移し、樹脂量の約 50～100 倍量の純水で洗浄し吸引脱水した樹脂を使用すれば、活性化に用いた NO_3^- は 50 ppb 以下、その他の陰イオンは 10 ppb 以下と検出限界程度ま

で低減できた。なお、洗浄した樹脂は、保存しておくとして SO_4^{2-} や有機物が溶出し、 Cl^- , SO_4^{2-} の空試験値が高値となるので、使用の都度に水洗を行う必要があった。

3・1・4 二酸化炭素除去法の検討 水酸化ナトリウムによる融解では、有機物試料の分解生成物である炭酸イオンが多量にナトリウム塩として残留し、IC 測定に影響を与える。炭酸イオンは分析対象イオンのピークに重なるという分離上の影響のみではなく、サプレッサーにおいて pH 低下、圧力低下に伴いガスを発生する原因となる。このため、その除去法は不可欠である。炭酸イオンの除去は遊離の二酸化炭素を発生させ二酸化炭素ガスとして窒素通気による脱気除去を検討した。炭酸イオン、炭酸水素イオンは、アルカリ性では溶液中に安定に存在し、脱気処理では除けない。しかし、 Na^+ の除去のためイオン交換を行うと Na^+ と水素イオンが交換され、樹脂量が十分であれば Fig. 6 のように pH が低下する。これにより下式に示すように遊離の二酸化炭素を発生させ、二酸化炭素ガスの窒素通気による脱気除去が可能となる。

流量 100 ml/min の窒素を通気することによる二酸化炭素の除去について検討した。一定通気時間ごとに測定したクロマトグラムを Fig. 7 に示す。この結果、約 5 分で影響が見られなくなったので、通気時間は 5 分とした。

3・2 試料分解法の検討

3・2・1 アルカリ融解法の検討 アルカリ融解法に適した融剤としては、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウ

Fig. 5 Effect of amount of cation exchange resin on pH in sample solution

Fig. 6 Ion chromatograms of samples with various nitrogen bubbling times

ム、水酸化カリウム、ピロ硫酸カリウムなどが挙げられる。この中で今回は、比較的融解温度が低く高純度品が入手しやすい水酸化ナトリウムを採用した。更に融解前に純水を加え試料の有機物とよく混合し、沸騰させない温度での加熱により穏やかに分解を始め、F⁻、Cl⁻などの飛散を防いだ。その後、500℃、800℃と段階的に加熱・融解することで完全に有機物を分解できた。

3・2・2 熱水加圧抽出法の検討 表面付着及び表面近傍の可動性イオンは、熱加水抽出法で評価することができ

Fig. 7 Ion chromatograms of standards with various concentrations of NaOH

る。例えば、Cl⁻、SO₄²⁻などのイオンは、水分やULSIなどのデバイスから発生する電界により可動性を持ち、配

Table 2 Chloride content in the printed circuit board surface

	$\text{Cl}^-/\text{mg g}^{-1}$	
Acetone extraction	X_1	2.1
	X_2	2.0
Rinsing method	X_1	0.1
	X_2	0.1
Hot-water pressurization extraction method	X_1	14
	X_2	15

線材料などの腐食原因となるため、その評価は重要である。しかし、硬化したエポキシ樹脂やコーティング剤は、疎水性があるため、通常の水抽出ではイオン性物質が抽出されにくい。抽出効率を上げるためには一般に試料の粉碎を行うが、ULSI 用有機材料の分析評価としては、イオン性不純物の汚染が多く実際上不可能である。そこで熱水加圧抽出法を検討した。従来の抽出温度条件としては、 100°C が多く用いられてきたが、不純物の抽出が不十分であることが分かったため、材質の耐熱温度に応じ、 150°C 、 180°C での抽出実験を行った。IC 実装基板の回路周辺に使用されている絶縁用ポリイミドシートを用い分析を行い、 Cl^- の抽出量を調べた。その結果、 100°C では $5\text{ }\mu\text{g/g}$ までしか抽出されず不十分であったが、 150°C まで抽出温度を上げると 100°C に比べ約 100 倍の $490\text{ }\mu\text{g/g}$ が抽出された。従来の一般的な PTFE 一重の加圧分解容器では、環境及びステンレス鋼からの汚染のため、空試験値が高く ULSI レベルの評価には使用できなかった。そこで、PTFE 二重加圧分解容器の検討を行ったところ、最も汚染されやすい Cl^- においても、空試験値は 20 ppb 以下と従来法に比べ 1/10 に減少した。

3・2・3 アセトン抽出法の実験 材料内部のイオン性不純物も長期的には腐食原因となるため、信頼性低下の一因になる。フラックスは水に不溶なため、残留フラックス中の陰イオンは一般の水抽出法では抽出されない。そこで基板表面及び残留フラックス中のイオンを正確に抽出する方法として、アセトンにより残留フラックスを溶解し、その後イオンを水に逆抽出する方法を試みた。ガラス繊維強化エポキシ樹脂配線基板表面の残留フラックスの分析結果例を Table 2 に示す。水抽出法では Cl^- はほとんど抽出されないが、アセトン抽出法ではフラックス中の Cl^- まで抽出されている。また、熱水加圧抽出法では基板や部品の内部の Cl^- まで一部抽出されてしまうため、表面部のみの評価にはアセトン抽出法が有効である。

3・2・4 クロロホルム-水抽出法の実験 レジスト、オイル、フロンなどの液状の試料では、単に液状の有機試料を水と振り混ぜるだけの水抽出では、レジストなどの有機物が水相に混入し、カラムの劣化などを引き起こす。このため IC 法による超微量領域の分析は困難であった。IC

Table 3 Analytical results for chloride in ULSI materials

Sample	$\text{Cl}^-/\mu\text{g g}^{-1}$	
Coating agent	129 ± 2	(3)
Photo resist	14 ± 0.1	(3)
Epoxy resin adhesives	33 ± 1.2	(3)

Standard deviation: 3σ , (n): number of analyses

Table 4 Analytical results for fluoride in photo-resists for ULSI

Sample	$\text{F}^-/\mu\text{g g}^{-1}$
A	18
B	14
C	19
D	12
E	19
F	12
G	13

法を適用するためには、目的のイオン性物質のみを水溶液に抽出する必要がある。そこでまずクロロホルムに有機試料を溶解し、その後、水で逆抽出する方法を検討した。その結果、水相に分配する有機試料量は減少し、有機試料による妨害はほとんどなくなった。また、クロロホルムの分解により、 Cl^- の空試験値が高くなることが危ぶまれる。しかし、実際の測定では空試験値は 0.1 ppm と低く、 Cl^- を分析することも十分可能であった。

3・3 実試料への応用

3・3・1 アルカリ融解法の応用 半導体材料などの超微量分析に使用できる標準試料はまだ市販されていないので、均一性が高いと考えられる実試料を選びアルカリ融解法の繰り返し精度を確認した。均一性の高いポリウレタン系コーティング剤及び光硬化型ノボラック樹脂系レジスト試料中の含有陰イオン量、エポキシ樹脂接着剤試料中のイオン性不純物量の 3 回の繰り返し分析を行った。その結果を Table 3 に示す。3 回の繰り返しにおける相対標準偏差 (RSD) は 5% 以下であり、微量領域としては良好な精度が得られた。また、レジスト性能に大きな影響を与えるフッ化物イオンの分析を行った結果を Table 4 に示す。従来困難であった品種間のフッ化物量の差が把握できた。

3・3・2 熱水抽出法の応用 熱水抽出法を回路部品固定用のポリウレタン系コーティング剤に適用した。この際、分析結果例を Table 5 に示す。Table 5 から、信頼性試験で不具合品となった試料から Cl^- 、 SO_4^{2-} が多量に検出され、腐食の原因となっていることが推察された。

3・3・3 アセトン抽出法の応用 プリント基板表面の残留フラックス量の分析結果例を Table 6 に示す。試料

Table 5 Analytical results for chloride and sulfate in polyurethane coating agents

Sample	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ /μg g ⁻¹
A	2400	2200
B	50	<0.1

Table 6 Analytical results for chloride and sulfate in PC board

Sample	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ /μg g ⁻¹
A	210	<0.1
B	180	<0.1
C	0.5	<0.1

A, B は不良品であり, 塩化物を含むはんだフラックスが使用されていることが分かった。

3・3・4 クロロホルム-水抽出法の応用 クロロホルム-水抽出法の有用性を確かめるための適当な ULSI 用有機材料は見当たらない。そこで, 均一性の高いものが入手できる真空ポンプ用オイルを試料としてクロロホルム-水抽出法を適用した。この際の分析結果例を Table 7 に示す。A は未使用品で, B は使用品であり, 若干塩化物イオン量が増加していることが分かった。

以上, アルカリ融解-イオン交換法, 熱水加圧抽出法,

Table 7 Analytical results for chloride in vacuum pump oil

Sample	Cl ⁻ /μg g ⁻¹
A	1.5
	1.4
B	2.1
	2.2

アセトン抽出法, クロロホルム-水抽出法と IC 法を組み合わせることにより, ULSI 有機材料中の数 ppb レベルの陰イオンの分析が可能となった。本法は, ULSI 用レジストなどの管理分析に使用でき, また各材料中の不純物管理分析及び汚染メカニズム解明にも有効であるものと期待される。

文 献

- 1) 照山みどり編: “ULSI 製造ハンドブック”, p. 112 (1994), (リアライズ社).
- 2) 石割修一: *Semiconductor World*, **1989** (11), 116.
- 3) 竹中みゆき, 小塚祥二, 橋本芳美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T75 (1993).
- 4) 本水昌二: *J. Flow Injection Analysis*, **5**, 71 (1988).
- 5) 氏平祐輔: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 65 (1986).
- 6) 橋本芳美, 遠藤 博: 日本分析化学会第 40 年会講演要旨集, p. 85 (1991).
- 7) 岡田 章, 橋本芳美: 工業用水, **454**, 30 (1996).

要 旨

超大規模集積回路 (ULSI) の信頼性などに悪影響を及ぼす有機材料 (レジスト, ポリイミド等) 中の微量不純物の管理分析に IC 法による陰イオン分析法を適用した。また, 含有不純物の総量及び腐食評価に有効な方法として, 陰イオン性不純物を分別測定できる試料前処理法を検討した。陰イオン性不純物の総含有量の定量にはアルカリ融解法, 表面及び材料内部のイオン性不純物の定量には熱水加圧抽出法, 残留フラックスなどからの選択抽出にはアセトン抽出法, レジスト, オイルなどの液体試料にはトリクロロメタン-水抽出法を検討した。更に, IC 測定では, 試料溶液中のマトリックスの影響を少なくするため, アルカリイオンを除去する方法を検討した。以上の検討により, ppb レベルの ULSI 用の各種有機材料中の微量陰イオン性不純物を定量分析できた。