分析分野におけるガス放出測定*

平下 紀夫*1・浦野 真理*1・吉田 肇*2

Measurements of Outgassing Rates in a Field of Analysis

Norio HIRASHITA*1, Makoto URANO*1 and Hajime YOSHIDA*2

*1ESCO Ltd, 3rd Floor Oak Bldg., 1-3-12 Nishikubo, Musashino-shi, Tokyo 180-0013, Japan

*2National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced industrial Science and Technology (AIST), AIST Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563, Japan

(Received September 30, 2013, Accepted November 25, 2103)

For many years since 1990's, we have developed thermal desorption spectrometer (TDS) as *ex-situ* analysis tool, used in wide fields of process control and development of new materials such as semiconductor and flat display devices, polymers, catalyst, metals and so on. Recently TDS is required not just for qualitative or relative comparison but for quantification of thermally-desorbed gasses.

This paper describes the performance and the several key points for quantification in TDS measurements; (1) repeatability of measurements and simple calibration method using referenced materials of ion implanted Si, (2) stability of sensitivity in quadrupole mass spectrometer (QMS), and (3) mass discrimination of QMS sensitivity and its correction method. The correction method for mass discrimination of QMS is successfully demonstrated. Entire results indicate that the TDS measurement provides a good quantitative evaluation of many kinds of outgassing species not only hydrogen and water vapor.

1. はじめに

昇温脱離分析 (Thermal Desorption Spectrometer: TDS) 法は、表面科学の分野で1940年代後半から発展してきた古典的表面分析技術¹⁾の一つである。超高真空中での清浄金属表面^{2,3)}や半導体表面⁴⁾での吸着や脱離などの表面反応素過程を *in-situ* に評価する手法として極めて広く用いられてきた。その後、水や水素などの大気中に存在するガスなどの測定再現性が飛躍的に向上し⁵⁾、半導体集積回路の分野を中心に1990年ごろから *ex-situ* な表面分析装置として市販され始めた。これは、半導体集積回路の製造工程においてガス放出される水や水素のみならず反応性ガスが集積回路素子の歩留まりや寿命、信頼性を顕著に劣化させることが明らかになったためであり⁶⁾、これらの放出ガスを低減する製造プロセスを確立するため、簡便で高感度な分析手法として TDS 法が広く活用された。それ以降、集積回路だけでなく、ディスプレイや電池、水素貯蔵材などのエネルギー・環境分野から、有機・無機材料、触媒や鉄鋼など様々な分野で、材料の開発から製造工程や品質の管理のため広く用いられてきている。

ex-situ な TDS 装置の実用当初においては、試料からのアウトガス成分の定性的な評価や、データ間の相対比較の評価法として実用性を発揮してきた。近年ではさらに材料開発やプロセス・品質管理において定量的な評価が不可欠になってきている。そのため放出ガス量の相対比較や脱離温度特性だけでなく H₂ や H₂O を中心に CO や CO₂ などの大気成分から有機系ガス、希ガス、腐食性ガス及び毒性の強いガスなど幅広い定量的評価が求められている。

定量的評価のためには、検出器として用いられている四重極質量分析計 (QMS) の校正がガス種毎に求められる⁷⁾。

QMS ではガス種毎に感度が異なったり、感度の変動⁸⁾や経時的な感度劣化が起こるためである。しかしながら、このような校正は TDS ユーザーに負担を強いるものであり、簡便化が求められている。近年、産業総合研究所 (AIST) が開発した標準コンダクタンスエレメント (Standard Conductance Element: SCE)⁹⁾を用いることにより、簡便に校正された標準リークを多くのガス種に対して TDS 装置に導入することができるようになってきている。また、脱離量が校正された標準試料からの脱離量を TDS 測定することにより感度校正することも可能である。我々はシリコンに水素などをイオン注入した標準試料を用いることにより感度校正を行ってきている¹⁰⁾。本報では、これらの標準試料や標準リークを用いてガス放出測定法の定量化に強く影響を及ぼす TDS 法の感度の日常的な変動や経時劣化、感度の質量数依存性とその補正方法について、これまで得られた知見を纏める。

2. 昇温脱離分析 (TDS) 法

昇温脱離分析法は分析対象の固体試料を加熱したときに脱離するガス種について①どのような種類のガスが、②どのくらいの温度で、③どの程度発生するのかを高感度に計測する分析法である。大気成分を含むガス種の高感度な計測を実現するために、多くは分析室を高真空中にして質量分析計で脱離ガスを分析している。

本報で用いた TDS 装置は電子科学社製の EMD-WA1000S/W である。Fig. 1 に模式図、Fig. 2 に装置外観を示す。装置はターボ分子ポンプ (TMP) により排気される測定室と試料交換を行うロードロック室から構成される。測定室は試料加熱部と測定部から成り、測定部には圧力計と QMS を備えている。試料はロードロック室内で真空排気された後、測定室に導入される。このため試料交換時に測定室に大気が導入されることがなく、測定室は常に高真空

* 平成25年7月3日 日本真空学会2013年7月研究例会で発表

*1 電子科学株式会社 (〒180-0013 東京都武蔵野市西久保 1-3-12 オークビル 3F)

*2 独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門 力学計測科 圧力真空標準研究室 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3)

Fig. 1 Schematic diagram of Thermal Desorption Spectrometer (TDS).

Fig. 2 External appearance of TDS equipment of ESCO TDS1200 (Next generation of EMD-WA1000S/W).

($\sim 10^{-7}$ Pa)に保たれている。更に、超高真空中に移載された試料は、単独で加熱部の石英ロッドを介して導入された赤外光により加熱される。これらの手法により、試料近傍の温度上昇がほとんどなく、試料自身からの水や水素などの脱離ガスを再現性良く高感度に計測できるようになっている⁴⁾。尚、使用したQMSはPfeiffer Vacuum社製のQMA125である。70 eVの電子線衝撃でイオン化を行うクロスビーム型イオン源を用い、検出器はマイクロチャンネルトロンである。

以下、この装置を用いてガス放出測定の実量化のための課題について議論する。

3. 定量分析における課題

3.1 TDS 測定の再現性

まずTDS測定(装置)の再現性について纏める。前述した水素をシリコンにイオン注入して形成した標準試料からの H_2 の脱離特性をFig. 3に示す。昇温速度は $1^\circ C/s$ である。2日間に渡った繰返し測定結果を同一図中にプロットしてあ

る。測定日と測定順を図中に示してあるが、脱離プロファイルは何れも極めて良く一致しTDS測定の再現性が高いことが判る。Fig. 3(b)に脱離プロファイルの一部を拡大して示すが、同一測定日の脱離強度同士は良く一致しているが、異なる測定日の脱離強度が極僅かであるが異なっていることが判る。

総脱離量に相当する脱離プロファイルの積分強度は、同一測定日における単純繰返し測定精度を相対標準偏差で表すと $\sigma < 1\%$ に入っている。このように、TDS法による脱離ガスの測定は極めて再現性が高いことが判る。尚、Fig. 3に見られるように、測定日が異なると単純繰返し測定の再現性は同一にも関わらず、両日間でそれ以上の感度の変動が現れることが多い。以下、この変動について考察する。

3.2 QMS 感度の変動と劣化

Fig. 3に示したようにイオン注入法で形成した標準試料からの総脱離量の測定再現性は極めて高い。イオン注入法では注入ドーズ量の絶対値を保証することは困難であるが、打ち込まれたイオン量の目安としては十分な値となる。TDS装置のQMSの水素に対する感度を校正し、この総脱離 H_2 量を評価すると、Fig. 3に示した約 $1000^\circ C$ 程度までの昇温でドーズ量に対して95%以上の量が脱離している。ここでは、米国の国立標準技術研究所(NIST)トレーサブルな手法で校正された標準 H_2 リーク量からQMSを校正した。また、この脱離量は10年以上に渡ってほぼ同一の量となっていることも確認されている。したがって、この標準試料から脱離する H_2 量の校正値を Q_{H_2} とし、QMSの $H_2^+(2M/z)$ のイオン電流強度を $I_{H_2}^{2M/z}$ として H_2 に対する定量定数 K_{H_2} を $K_{H_2} = Q_{H_2} / \int I_{H_2}^{2M/z} dt$ で定義する。この定量定数を用いることにより、QMSの日常的な変動や長期的な感度劣化を把握することが可能である。脱離量 Q_{H_2} が一定であるため、例えばQMSの感度が劣化すると $I_{H_2}^{2M/z}$ の強度が小さくなり定量定数 K_{H_2} は大きくなる。

実際のTDS装置で数か月間に渡って測定したQMSの定量定数の変化をFig. 4に示す。図中には実線で最小二乗直線と $\pm 10\%$ 直線を示した。図中のデータはほぼ $\pm 10\%$ の直線内に収まることから、短期的な変動は $2\sigma \pm 10\%$ 程度と考えられる。この変動は圧力の変動($\sigma \sim \pm 3\%$)よりも大

Fig. 3 H_2 desorption profiles of repeated measurements from H ion implanted Si chips: (a) overall and (b) enlarged view of the first peak.

Fig. 4 Long term variation of QMS sensitivity for H_2 .

Fig. 5 QMS sensitivity for various flow rates of H_2 (◇), He (●), H_2O (□), Ne (△), N_2 (○), CO (◆), Ar (■), and CO_2 (▲) gasses.

きく、QMSの感度の変動に起因する。原因についてはまだ解明されていないが、比較的変動が小さいとされているファラデーカップを検出器として用いたQMSにおいてさえも、長期間に渡った測定から日々の変動が $\pm 40\%$ にも達するものがあることが報告されている⁸⁾。

また、Fig. 4では3か月で約10%の感度劣化の傾向がみられる。このような経時劣化は、装置の使用状況（具体的にはどのようなガス放出を伴う分析をするか）によって大きく変わってくる。感度劣化しないケースも稀に認められるが、二次電子増倍管やチャネルトロンを用いたQMSの殆どは経時的に感度劣化を起こす。Fig. 4では脱ガス量の多い試料の脱離測定を継続的に行っていた時期に相当し、ワーストケースに近い場合の劣化を示している。その他にも、金属の昇華や特定のハロゲン系ガスの脱離が多い環境で使用した場合などには、感度劣化が大きくなることが確認されている。

3.3 QMS感度の質量電荷比依存性

前述したSCEを用いて、8種類の既知量のガス種 (H_2 , He, H_2O , Ne, N_2 , CO, Ar, CO_2) をTDS装置に導入し、各ガスに対するQMS感度を調べた結果をFig. 5に示す。SCE

ではコンダクタンスが校正されており、その上流と下流の圧力差に比例してTDS装置に導入されるガス種*i*の流量 q_i Pam^3/s を容易に制御することができる。Fig. 5では、ガス種*i*の基準ピークとなる前駆イオン mM/z に対するイオン電流 $I^m A$ の流量に対する感度（流量感度 $I^m/q_i A/(Pam^3/s)$ ）を導入時の平衡圧力に関してプロットしてある。測定した 1×10^{-4} Pa 未満の圧力範囲内で、各ガス種のQMS流量感度は一定値をとっており、検出器の線形応答性が高いことが判る。また、ガス種によって感度が1桁近くの違いがあることが判る。したがって、分析対象ガスすべてについて感度校正を実施することが必要であるが、これを頻繁に行うことは事実上極めて困難である。

これらのガスに対するQMSの流量感度を基準ピークの質量電荷比 mM/z の関数としてプロットした結果をFig. 6に示す。QMSの感度はイオン源でのイオン化効率、四重極電極の透過率、検出器の検出効率に比例する。それぞれがガス

Fig. 6 Comparison of flow sensitivity of QMS for various gases: H₂ (◇), He (●), H₂O (□), Ne (△), N₂ (○), CO (◆), Ar (■) and CO₂ (▲).

種毎に異なっていたり、質量電荷比依存性を示すものがあり、Fig. 6 のような複雑な依存性を示す。

ここで、任意のガス種 i の分圧 p_i は、次式¹¹⁾で表すことができる。

$$p_i = I_i^m / E_i T_i^m G_i^m S_B^0 \quad (1)$$

I_i^m はガス種 i の基準ピークの前駆イオン mM/z に対するイオン電流、 E_i はガス種 i のイオン化効率、 T_i^m は mM/z のイオンの四重極電極の N₂ (28 M/z) に対する相対透過率、 G_i^m はそのイオンに対する電子増倍管の増幅率、 S_B^0 は N₂ を 28 M/z でファラデーカップにて計測した感度である。このうち、 G_i^m は $m^{0.5}$ の質量電荷比依存性¹¹⁾を示すことが報告されている。また、 T_i^m は QMS が質量ピーク幅 ΔM = 一定の条件で使用されるときに $T_i^m = 28/m$ で表されることが知られている¹²⁾。しかしながら、この依存性は四重極電極の円柱ロッドの使用、その加工精度・組立精度、電極端での電界の乱れなど¹³⁾やその調整によっても変化することから、個々の QMS 毎に透過率の依存性が異なってくる。この影響を G_i^m に補填させることにより、任意のガス種に対する QMS 感度を補正することが可能である。

前述した SCE を用いて TDS 装置に導入したときの分圧 p_i は、 $q_i = p_i S_i$ で表される。ここで、 S_i はガス種 i の排気速度である。(1)式より、ガス流量 q_i は水素の導入量 q_{H_2} を基準として次式で表すことができる。

$$\frac{G_{H_2}^{2M/z}}{G_i^m} = \frac{I_{H_2}^{2M/z}/q_{H_2}}{I_i^m/q_i} \frac{E_i T_i^m/S_i}{E_{H_2} T_{H_2}^{2M/z}/S_{H_2}} \quad (2)$$

ここで、左辺の $G_{H_2}^{2M/z}/G_i^m$ が水素に対する任意のガスの QMS 感度の補正係数になる。(2)式右辺の第 1 項は、Fig. 5 に示した流量感度の比であり、第 2 項の透過率は $T_i^m = 28/m$ であり、イオン化効率 E_{H_2} 、 E_i と排気速度 S_{H_2} 、 S_i は水素を含む多くのガスについて知られており、第 2 項を算出することが可能である。尚、排気速度については TMP で排気す

Fig. 7 Correction factor for QMS sensitivities to compensate mass discrimination.

る場合、水素とヘリウムを除くと質量電荷比依存性が小さく、圧力依存性も小さいことから、通常の TDS 測定では一定値として取り扱うことができる。Fig. 5 に示した 8 種類のガスについて、このようにして求めた $G_{H_2}^{2M/z}/G_i^m$ 値を質量電荷比 mM/z に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 には、水素、ネオン、アルゴンをシリコンにイオン注入した標準試料からの脱離量から求めた補正係数 $G_{H_2}^{2M/z}/G_i^m$ もプロットしてある。ここで、(2)式右辺第 1 項は積分値に置き換え、各イオン電流の積分強度と総脱離量から補正係数を算出した。総脱離量は、米国の国立標準技術研究所 (NIST) トレーサブルな手法で校正された H₂、Ne、Ar の各標準リーク量から QMS を校正し求めている。Fig. 7 では水素に対する補正值でプロットされているが、H₂、Ne、Ar とともに SCE を用いて校正した脱離量と不確かさの範囲内で一致している。Fig. 7 には、この 3 種類の補正值から得られた近似曲線も実線で重ねられている。この曲線は 3 種類の脱離種以外についても、SCE を用いて得た各ガス種の補正值によく一致していることが判る。したがって、任意のガスに対する補正係数をこの近似曲線を用いて算出することが可能となる。

この補正方法を用いれば、任意のガスの放出速度や量をそのガス種の校正することなく近似的に定量化することが可能となる。この感度の質量電荷比依存性は検出器の感度劣化や変動には依存しないので、例えば、水素の感度校正を実施するだけで、目的とする任意のガスの校正を行うことなく、イオン化効率と排気速度が既知である全てのガスの放出速度を近似的に算出することが可能になる。尚、この補正手法によれば、QMS 間の個体差も補うことが可能で、TDS 装置間におけるガス放出速度測定の互換性が高められる。また、以上は、基準ピークの前駆イオンだけで議論してきたが、電子衝撃によるイオン化で形成される主要なフラグメントイオンを考慮すると更に補正係数の近似が良くなることを確認している。

最後に、この補正手法の有効性を確認するため、シュウ酸カルシウム一水和物 (CaC₂O₄·H₂O) の昇温脱離分析結果を示す。CaC₂O₄·H₂O の懸濁液をシリコンチップ上に滴下乾燥

Fig. 8 TDS profile of H₂O, CO, and CO₂ from CaC₂O₄·H₂O on Si chips.

Table 1 Comparison of amounts of desorbed gasses from CaC₂O₄·H₂O on Si chips evaluated by ESCO correction method and by precise calibrations using standard leakages with the SCE for the gasses.

Desorbed Gasses	(1) The number of molecules corrected by ESCO Method	(2) The number of molecules calibrated by standard leakage using SCE	(1)/(2)
H ₂ O	1.35×10^{17}	1.40×10^{17}	0.964
CO	1.12×10^{17}	1.02×10^{17}	1.098
CO ₂	1.64×10^{17}	1.61×10^{17}	1.019

させた試料を，TDS 装置で昇温加熱し，熱分解にともない脱離する H₂O, CO, CO₂ の脱離量の定量分析を行った．**Fig. 8** に昇温速度 1°C/s で行った昇温脱離プロファイルを示す．試料の加熱にともない CaC₂O₄·H₂O の熱分解が起こり，低温から順に H₂O, CO, CO₂ が脱離する．質量電荷比 18, 28, 44 M/z の QMS イオン電流の積分値から，脱離ガス分子数を定量計算した結果を **Table 1** に示す．表中の(1)は，**Fig. 7** の近似曲線を用いて補正した値である．(2)では，H₂O, CO, CO₂ それぞれのガスを SCE を用いて校正した流量感度から分子数を算出した値になる．(1)および(2)の計算値はよく一致していることが確認できる．以上，QMS 感度の質量電荷比依存性を補正することと，水素による感度校正を併用することにより，ガス種毎の校正を実施しなくともガス放

出速度及び放出量を精度良く算出することができることを確認した．

4. ま と め

分析分野におけるガス放出測定法として *ex-situ* な分析技術として近年発展してきた TDS 法について概観した．半導体からディスプレイや電池のみならず，様々な分野のものづくりにおいて，素材自身或いはそれを用いて製造される工程で放出される様々なガスを管理する必要性が増えてきている．そのため，放出ガス量を相対比較するだけでなく，H₂ や H₂O を中心に CO や CO₂ などの大気成分から有機系ガス，希ガス，腐食性ガスから毒性ガスに至るまで，幅広く簡便に共通の尺度で評価することが求められている．それらを実現するため，TDS 法による放出ガスの定量化の課題となる QMS 感度の校正方法や測定再現性，QMS 感度の安定性と感度の質量電荷比依存性について議論した．併せて，複数の標準試料を用いて QMS 感度の質量電荷比依存性を補正する手法の有効性を明らかにした．従来，半定量的な評価に留まっていた放出ガス測定が，QMS 感度の補正方法を工夫することにより感度校正を行うことなく校正値と同程度の値を算出できる見通しが得られることを示した．

〔文 献〕

- 1) J. B. Taylor and I. Langmuir: Phys. Rev., **44** (1946) 4236.
- 2) P. A. Redhead: Trans. Farad. Soc., **57** (1961) 641.
- 3) G. Ehrlich: J. Appl. Phys., **32** (1961) 4.
- 4) S. A. Barnett, H. F. Winters and J. E. Greene: Surf. Sci., **165** (1986) 303.
- 5) N. Hirashita, T. Ajioka and Y. Hinaga: Shinku, **34** (1991) 813 [in Japanese].
- 6) N. Hirashita: Dr. Thesis (The University of Electro-Communications, 1996) [in Japanese].
- 7) J. A. Basford, M. D. Boeckmann, R. E. Ellefson, A. R. Filippelli, D. H. Holkeboer, L. Lieszkovszky and C. M. Stupak: J. Vac. Sci. Technol. A, **11** (1993) A22.
- 8) H. Yoshida: AIST Bulletin of Metrology, **5** (2006) 67 [in Japanese].
- 9) H. Yoshida, K. Arai, M. Hirata and H. Akimichi: Vacuum, **86** (2012) 838.
- 10) N. Hirashita: in *Biryō Gas no Koukando Bunseki Houhou*, (S&T Publishing Inc., Tokyo, 2012) Chap. 2, Sect. 4, p91 [in Japanese].
- 11) N. R. Reagan and L. C. Frees: J. Vac. Sci. Technol. A, **5** (1987) 2389.
- 12) in *Handbook of Vacuum Technology*, ed. K. Jousten (WILEY-VCH, Weinheim, 2008) Chap. 14, p. 646.
- 13) T. Sakai: Shinku, **17** (1974) 71 [in Japanese].