

# ケミカル物質汚染の分析と評価方法について

(株) ITES

清野 智志

## ○ 1. 背景

分析を行なう立場から、不良を起こした製品の原因究明に当たり、依頼される試料を分析しているとさまざまな異物や汚染が見受けられる。クリーンルームといえどもさまざまなゴミが存在し、製品に付着して異常を起こしているのがわかる。ただ、異物のサイズはクリーンルーム内の改善により非常に小さくなってきており、有機物でも  $10 \mu\text{m}$  に満たない異物が増えつつあり、分析が困難になってきている。

一般的に考えられるゴミの発生源としては、換気等による外部からのゴミの侵入や、工程内部で発生するゴミが考えられる。クリーンルームの場合は換気による外部からの侵入は、通常は極めて少ないという印象を受けている。

クリーンルーム内で発生するものは、人体からの発塵、製造工程で使用されている製造装置からの発塵などが考えられる。人体からの発塵はクリーンウエアに付着して持ち込まれる物、人体から発生するスキンフレーク、汗、唾液などの付着などが見受けられる。以前は女性の化粧品に由来すると思われる異物も見つかったことがある。

製造装置からは摩耗により、金属や有機系の部品などから削り取られた微小な粉などが製品に付着しているのが認められる。また、製造装置の駆動部に使用されているグリス系の物質やポンプに使用されているオイル等が見つかることもある。製造時に使用されているレジストなどの微小な残渣が、洗浄装置のフィルターで取りきれず、再付着して異物となるようなケースも見受けられる。

異物を分析して発生源を特定することは歩留まりの向上には極めて重要である。ただ、上にも述べたように異物の微細化により分析は年々難しくなり、測定までの前処理をどのように行い、測定までに持ちこむかが非常に重要な課題となっている。また、工程を通る中で熱が加わり、元の組成を残していない物や痕跡しか残っていないこともあり、分析そのものが不可能であるケースが多くなってきている。

## ○ 2. 分析手法

依頼されるほとんどの分析は、不良の発生した製品の異物の分析である。得られた結果を現場にフィードバックして、対策に結びつけることが重要となる。そのためには異物の組成だけでなく、その成分がどのような材料に由来するかを情報として知らせることが重要となってくる。当社では今まで蓄積してきたデータと情報から、できる限り元の材料も推測するよ

うにつとめている。

## 2.1 製品の異物の分析手法

10  $\mu\text{m}$ 程度の有機系の異物の分析は、基本的には異物をサンプルから採取して解析に耐えうるデータを取れるよう前処理を行なった後、FT-IR の測定を行なっている。異物が下層に埋まっている場合は、上層を取り除く試みを行い、うまく除去できれば異物を採取して分析を行う。

無機物の場合は有機系の場合より容易で、2  $\mu\text{m}$ 程度あれば EDX 分析が可能である。採取せずに SEM/EDX で分析を行なうことが多いが、異物の元素が下地にも含まれている可能性がある場合は、異物を採取して分析を行なうこともある。

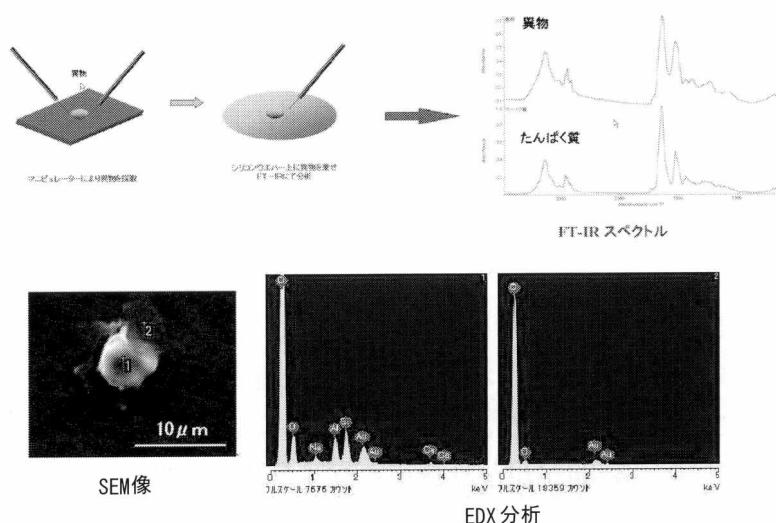


図 1

## 2.2 微量な汚染の分析

光学顕微鏡では確認できない異常が発生している場合は、非常に薄い汚染が存在している可能性がある。排気が十分行われていないとポンプなどの回転する装置から発生するオイルのミストが空気中に漂い、製品に付着することがある。光学的には確認ができない場合は TOF-

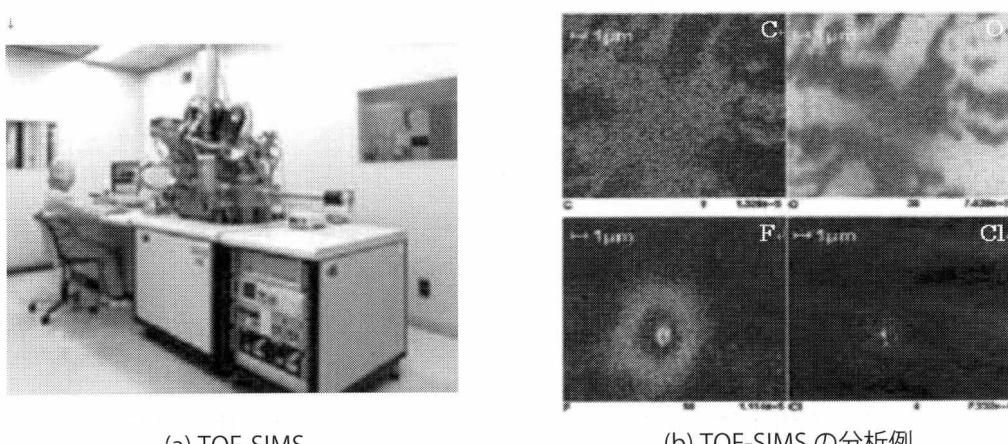


図 2

SIMS(飛行時間型2次イオン質量分析器)と呼ばれている装置で分析を行なう。この装置は最表面に汚染物質がないと分析困難である。感度が ppm 程度と高く、有機物、無機物のどちらも分析ができるため、微量な汚染の分析には強力な装置となっている。分析領域は最小で 5  $\mu\text{m}$ 程度まで分析できるため、微小な領域の分析にも利用できる。

### 2.3 環境のゴミの分析

空気中に浮遊しているゴミの付着が疑われる場合は、シリコンウエハなどを置いて落下してきたゴミを集め。ウエハを搬送する際に紛失する可能性が高いため、ハンドリングが難しい。たとえばオイルミストのような物質の場合は、紛失する可能性が低いため、そのまま搬送が可能である。ただ、この方法は広範囲の観察が必要となることと、ゴミが多数見つかることもあるため、観察と分析に時間がかかり、かつ費用も高くなる可能性がある。その他、装置などに付着しているゴミは、粘着性の弱い粘着シートに採取できれば分析可能である。空気中のゴミを容易に集め、分析することができれば、歩留まりの改善に大きく寄与すると考えられるが、後で分析にかけやすいようにゴミを集める方法が見つけられないことが、今後の課題となっている。

### 2.4 液中のゴミの分析

洗浄液の汚れによる異物の再付着が疑われる場合は、洗浄液を採取して、行なうことができる。異物を取り出すため、液を適当なフィルターで濾過して、フィルター上に残った異物を分析する。ただ、この場合は異物がある程度大きくないと判別が難しい。「2.3 環境のゴミの分析」の場合と同様に、時間がかかり費用も高くなる可能性がある。

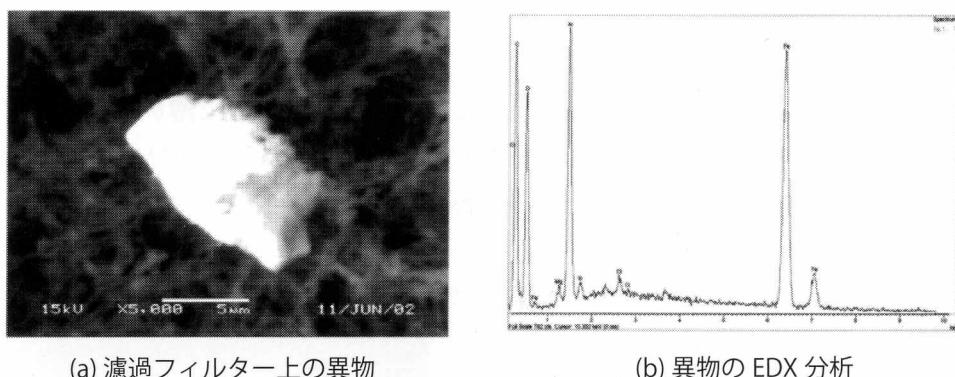


図 3

### 2.5 ラミネートフィルム製品の異物分析

次に、ラミネートフィルムの観察・解析事例を紹介する。

観察用顕微鏡の種類はさまざまあるが、本事例では、光学顕微鏡および SEM で観察を行っている。

既述のとおり、この分析についても分析装置に持ち込む前の、サンプリング、加工技術が重要であり、どんなに優れた装置を保有していても、試料前処理（サンプリング・加工）に

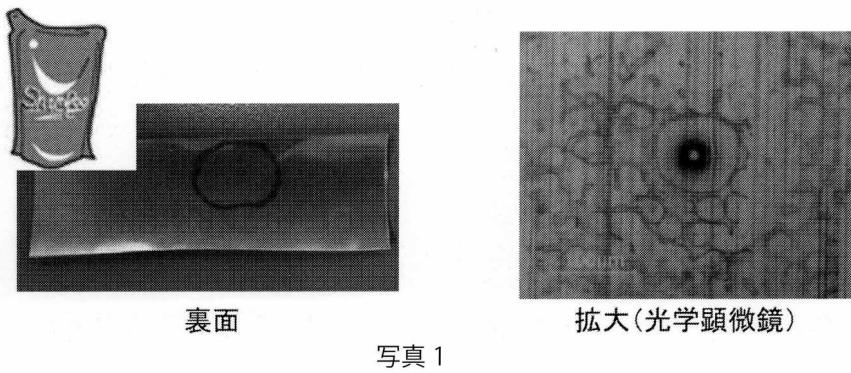


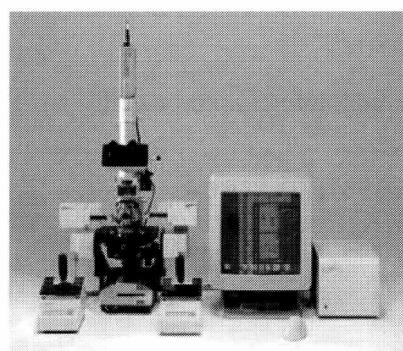
写真 1

不具合があれば本来の不良状態を再現できず、誤った結論を導くことになる。そのため前処理技術が鍵となる。

写真 1 は、市販のシャンプー詰め替えパッケージの裏面を観察した光学顕微鏡写真である。よく観ると、白色異物（フィッシュアイ）が存在するのが分かる。倍率を上げると確かに、異物らしきものがはっきり確認できる。表面に付着している場合は、マニピュレータ（写真 2）でピックアップできるが、この異物は内部に存在しているため、断面切り出ししが必要である。そこで弊社では、ミクロトーム法、機械研磨法、FIB 法などいくつかの断面出し手法がある中で今回は異物が大きいため、機械研磨法による断面出しを採用した。

研磨による断面出し後の光学顕微鏡観察写真（写真 3）をご覧いただくとわかるように、アルミ箔と白ベタ印刷層の間に、インクの塊状のようなものがあり、アルミ箔が盛り上がっている。さらに、SEM 観察（写真 4、5）を行なうと樹脂ゲル状物周辺に白ベタインクが回り込み付着しているのがわかる。

観察結果から、PET フィルムの印刷面に球状のインクの塊が発生しており、またインクの塊は硬化しているため、アルミとの張り合わせ工程でアルミ箔に盛り上がりが生じ、表面からの観察でフィッシュアイのような点状のものに観えていたのである。このようにどのプロセスで異物が発生混入したかを解明することも可能である。今回の事例では、物質特定の分析を行なう必要はなかったが、製品や異物種によっては必要となるケースも多い。物質を特定・解明する定性分析・構造解析手法としては、EDX、WDX、オージェ、TOF-SIMS、FT-IR、NMR、ラマン分光、UV-VIS などが挙げられる。



マニピュレータ

写真 2

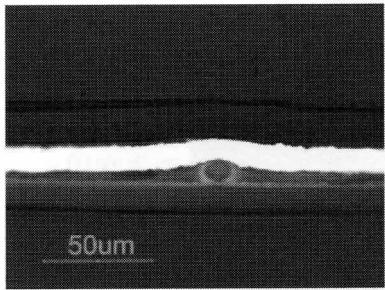


写真3 (光学顕微鏡)

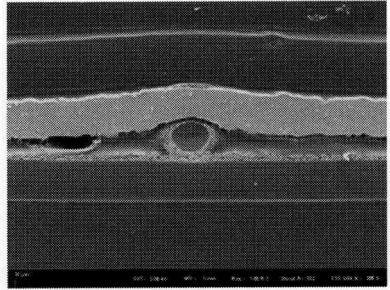


写真4 (SEM 低倍)

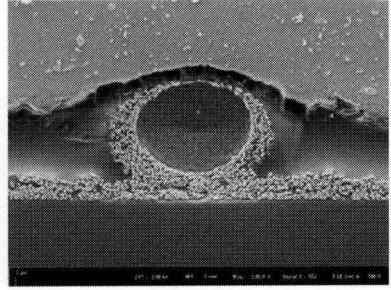


写真5 (SEM 高倍)

製品によっては異物の存在が致命的となることもあり、紹介した分析解析は、そういう問題を事前に防ぐことができ、また良品率向上にも役立つと考える。