

技術紹介

半導体材料ガス中の RoHS 指令規制物質の分析手法開発

Development of Analysis Method for RoHS Regulated Substance in Semiconductor Gases

高田 克則*

TAKADA Katsunori

1. はじめに

2006年に欧州連合(EU)では、廃電気電子機器の不適切な処分や経時変化による環境汚染を防止することを目的としてRoHS(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)指令が施行された。RoHS指令では、電気電子機器に含有するカドミウム、鉛、水銀、六価クロム、ポリ臭化ジフェニル(PolyBrominated Biphenyl: PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PolyBrominated Diphenyl Ether: PBDE)の6物質を特定有害物質として最大許容濃度をTable 1のように制定した。

Table 1 Maximum concentration value of RoHS regulated substance.

Element	Maximum concentration value
Cd	<0.01% (weight) (100ppm)
Pb	<0.1% (weight) (1000ppm)
Hg	<0.1% (weight) (1000ppm)
Cr ⁶⁺	<0.1% (weight) (1000ppm)
PBB	<0.1% (weight) (1000ppm)
PBDE	<0.1% (weight) (1000ppm)

制定された許容濃度を越える特定有害物質を含有する製品はEU圏内の市場に上市できないよう規制されている¹⁾。そこで、半導体材料ガス中の特定有害物質の分析方法を検討した。本報では特定有害物質を金属成分と臭素化難燃剤成分に分けて分析方法を紹介する。

2. 金属成分

2.1 分析方法

半導体材料ガス中の金属成分をサンプリングするためには、いくつかの方法がある。例えば、吸収液に塩酸、硝酸等の酸類または超純水を用いて、ガスを通気することにより金属成分を溶液中に捕集する溶液吸収

*開発・エンジニアリング本部つくば研究所分析技術センター

法²⁾や、メンブレンフィルターに金属成分を捕集し、そのフィルターを酸類で抽出するフィルター捕集法²⁾などである。我々は、ガスの物性によってこれらの方法を使い分けてサンプリングを行っている。

分析装置には、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いた。標準試料として、多元素混合標準液から濃度の異なるいくつかの標準溶液を調製した。分析結果は絶対検量線法を用いて解析した。

2.2 実測例

ホスフィン(PH₃)の実測例を示す。PH₃中金属成分は、溶液吸収法によりサンプリングを行った。ガスサンプルを塩酸溶液(2%)に0.3L/minで、30min通気してサンプル溶液とした。PH₃の分析における定量下限値と結果をTable 2に示す。

Table 2 Lower quantitation limit and concentration of metal composition in PH₃.

	Lower quantitation limit (ppb (weight))	Concentration (ppb (weight))
Cd	1	<1
Pb	1	<1
Hg	1	<1
Cr	1	<1

Table 2より、この方法は許容濃度に対して十分な感度を持つことが確認された。また、PH₃中の金属成分は全て定量下限値以下であり、許容濃度を下回ることが確認された。

3. 臭素化難燃剤成分

3.1 分析課題

臭素化難燃剤成分のPBB、PBDE類の分析には課題が2点あった。1点目は、溶媒抽出法が使えない点である。一般的にサンプルが固体や液体のときには有機溶媒に抽出し分析を行うが^{3,4)}、サンプルがガスの場合には、各成分の溶液への溶解度・イオン化の状態が不明確なため、この方法は使えなかった。2点目は、異性体の数が多いため全異性体を定性的に分析するこ

とが困難な点である。Fig. 1 に PBB, PBDE 類の構造式を、Table 3 に同族体ごとの異性体数を示す。

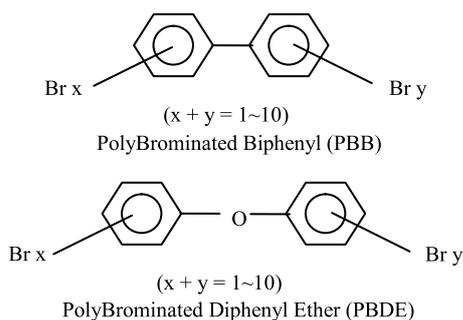


Fig. 1 The chemical formula of PBB and PBDE.

Table 3 Name of homologue and number of isomers of PBB and PBDE.

Name of homologue	Number of isomers
Mono brominated	3
Di brominated	12
Tri brominated	24
Tetra brominated	42
Penta brominated	46
Hexa brominated	42
Hepta brominated	24
Octa brominated	12
Nona brominated	3
Deca brominated	1
Total	209

そこで、我々はサンプルをガスのまま装置に導入する流路を作成し、スクリーニングと同定で2種類の装置を使い分け、全異性体を対象とした定性的な分析に対応した。

3.2 分析方法

分析に使用した流路を Fig. 2 に示す。

この流路には分析装置の前段にサンプリングコックが設置され、サンプルは計量管に充填されて GC のインレット部分に導入される。また、サンプルの導入と同時に液体の PBB, PBDE 標準試料をシリンジで導入

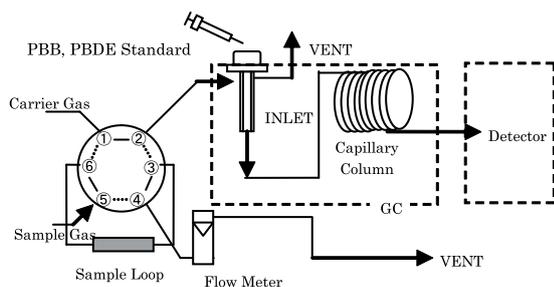


Fig. 2 Sampling line for PBB, PBDE analysis in semiconductor gases.

することで、サンプルと標準試料を混合して分析できる。

分析装置は、ガスクロマトグラフ-原子発光検出器 (GC-AED) と二重収束型ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) の2種類を選択した。両装置で同様の GC 分析条件を用いた。その条件を Table 4 に示す。

Table 4 Measurement condition of gas chromatograph.

Carrier gas	He
Column	HP-1 (Agilent)
Column flow	1.6 mL/min
Injection mode	Split mode
Split rate	4 : 1
Inlet temperature	320 °C

GC-AED とは、GC より溶出した成分を He プラズマにより原子に分解し、励起された原子から発生する原子特有の光をスペクトルメーターのスリットに集光し、フォトダイオードアレイで光検出する分析装置である。470～500 nm の光の波長を分析できるように設定し、臭素化難燃剤成分中の臭素原子 (478 nm) を分析することで、スクリーニング分析に用いた。

GC-MS では、SIM 法を用いて分析を行った。SIM 法とは、化合物を分解して発生したイオンを選択的に検出する方法である。PBB, PBDE 類の分子イオンを選択イオンとして分析することで同定分析に用いた。

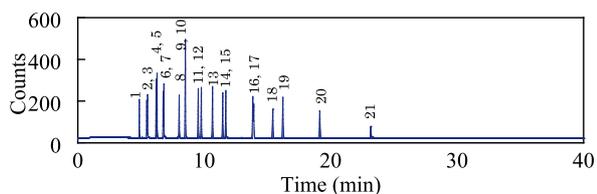
標準試料には、1-6置換体の PBB 類が計21種類混合された PBBs 混合標準液 (同族体ごとに濃度が異なり 13.3-35.8 ppm) と、1-10置換体の PBDE 類が19種類混合された PBDEs 標準液 (同様に 0.3-1.1 ppm) を用いた。

3.3 実測例

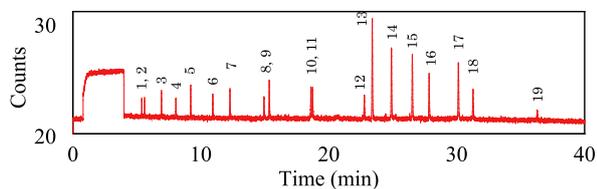
GC-AED による PH_3 の分析結果を Fig. 3 に示す。分析は PH_3 のみの状態と PH_3 に標準試料を混合した状態で行った。

この分析では標準試料に含まれる PBB, PBDE 類の数と同数のピークが検出された (図中にピークの数を示す)。PBB, PBDE 類は、Table 3 に示すとおり異性体が各々209種類存在するが、直接分析していない成分に関しても今回分析した成分から保持時間及びピーク強度は予測できる。つまり、PBDE 類の標準試料の分析結果 (Fig. 3 (b)) から最も分子量の軽い1置換体が5分に溶出し、最も分子量の重い10置換体が37分に溶出していることがわかるため分析していない異性体の1-9置換体はこの保持時間の範囲内に溶出すると予測できる。

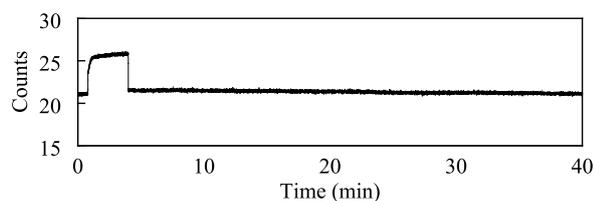
このことから、GC-AED を用いた分析によりサン



(a) Analysis of PH₃ and PBB standard by GC-AED.

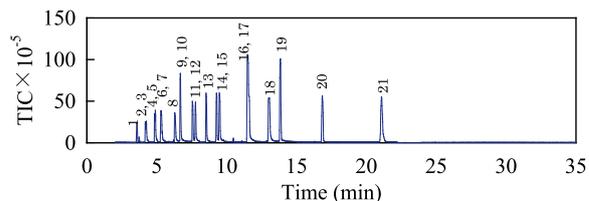


(b) Analysis of PH₃ and PBDE standard by GC-AED.

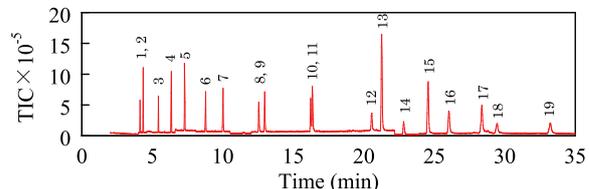


(c) Analysis of PH₃ by GC-AED.

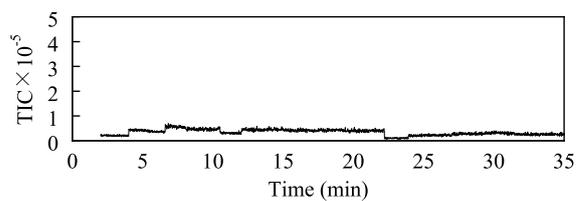
Fig. 3 GC-AED chromatograms of PH₃.



(a) Analysis of PH₃ and PBB standard by GC-MS.



(b) Analysis of PH₃ and PBDE standard by GC-MS.



(c) Analysis of PH₃ by GC-MS.

Fig. 4 GC-MS chromatograms of PH₃.

プル中の PBB, PBDE 類の全異性体を対象としたスクリーニング分析が可能である。

GC-MS による PH₃ の分析結果を Fig. 4 に示す。この分析においても、GC-AED と同様に標準試料に含まれる PBB, PBDE 類と同数のピークが検出された。また、保持時間のパターンも GC-AED のクロマトグラムとよく一致した。GC-MS を用いた分析では SIM 法を利用しており、臭素化難燃剤成分の同族体の同定分析が可能である。

以上より、初めに GC-AED でスクリーニング分析を行い、臭素が検出された場合のみ GC-MS による同定分析を行うことで、全異性体を対象に定性的な分析が可能である。

標準試料から算出した検出下限値と PH₃ 中の PBB, PBDE 類の分析結果を Table 5 に示す。

Table 5 よりこの方法は、許容濃度に対して十分な感度を持つことが確認された。また、PH₃ の臭素化難燃剤成分は全て検出下限値以下であり、許容濃度を下回ることが確認された。

4. おわりに

半導体材料ガス中の RoHS 指令特定有害物質の分析

Table 5 Detection limit and concentration of PBB and PBDE in PH₃.

		Detection Limit (ppm (weight))	Concentration (ppm (weight))
GC-AED	PBBs	5	< 5
	PBDEs	5	< 5
GC-MS	PBBs	1	< 1
	PBDEs	1	< 1

方法開発を行った。金属成分は、酸水溶液にサンプリングして ICP-MS で分析する方法を確立した。臭素化難燃剤成分は、前処理をせずにサンプルを分析装置へ導入し、スクリーニング用に GC-AED、同定用に GC-MS を使い分析する方法を確立した。

今後は、この分析方法を用いて主要な半導体材料ガスのティピカルデータの取得を進めていく。

参考文献

- 1) WEEE & RoHS 研究会. 図解よくわかる WEEE & RoHS 指令とグリーン調達. 東京, 日刊工業新聞社, 2005, 222p.
- 2) 宮崎和之, 中川克広. 高圧ガス. 29 (4), 16-22 (1992).
- 3) 白倉浩一, 世古民雄, 恩田宣彦. 分析化学. 53 (6), 615-622 (2004).
- 4) 中里哲也, 赤坂幹男, R. B. Rajendran, 田尾博明. 分析化学. 55 (7), 481-489 (2006).