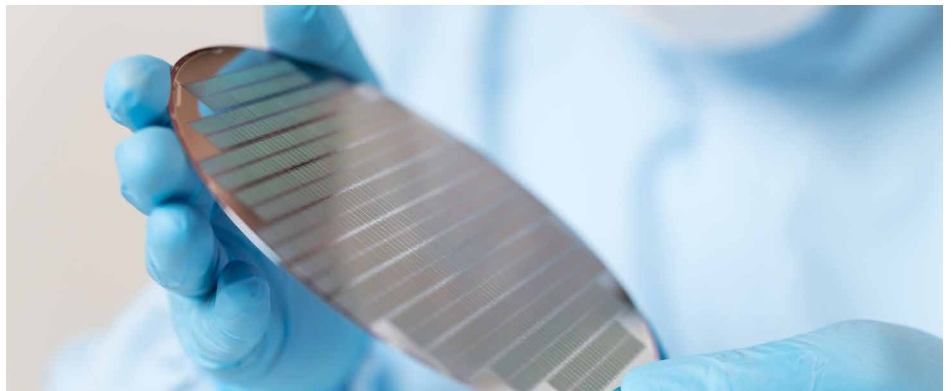


ICP-MS/MS による N-メチル-2-ピロリドン (NMP) の元素および粒子の分析

Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた 2 つのグレードの NMP 中の
溶存元素・粒子状元素の不純物分析



著者

Yoshinori Shimamura
Agilent Technologies, Inc.,
Tokyo, Japan

サンプル分析は、富士フイルム和光
純薬株式会社（日本）の Kakeru
Usuba 氏、Naoki Katano 氏、
および Takao Shibasaki 氏と
共同で実施

はじめに

理想的には、品質管理（QC）の評価方法は、サポートする技術に後れを取らずに対応できることが望まれます。このような状況は長い間、産業からの要望により ICP-MS の開発を推進する動きが特に半導体製造工場（FAB）で見受けられていました（1）。2012 年にトリプル四重極 ICP-MS（ICP-QQQ）が開発され、有機マトリックス中に低濃度で存在する硫黄、リン、塩素のような非金属の測定技術が向上しました（2）。最近では、デバイスメーカーや高純度化学薬品のサプライヤーが、半導体製造の前工程で使用されるウェハ・フォトレジスト・現像液・エッチング液・洗浄液中の金属ナノ粒子（NP）のモニタリングを開始しました（3）。この傾向は、線幅が着実に細くなっている集積回路（IC）の開発において、半導体製造工程における無機不純物は溶存している金属濃度だけでなく金属ナノ粒子の管理も重要であることを示唆しています。

半導体製造のための薬品に対する業界の要求

半導体業界で使用される試薬中の元素不純物の濃度管理を目的として、SEMI は数々の仕様およびそれに対応する試験手順を公開しています。表 3 に、最高純度であるグレード 3 の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) の現行の仕様を示します。この仕様が最後に更新されたのは 2013 年と古く (4)、実際には多くの ICP-MS ユーザーや化学薬品のサプライヤーは、表中の濃度より低い水準で元素分析しています。

SEMI は、超純水 (5) や試薬中の粒子管理を含め、最先端の IC 製造における業界の要求に対応するための規格を提案しています。さらに、一部の大規模な FAB ではすでに、レーザーパーティクルカウンタのような技術を使用して、粒子の濃度を定期的にモニタリングしています。これらの技術ではサンプル中の粒子の数を検出できますが、NP の金属種までは同定できません。特に、鉄、クロム、ニッケルのような金属 NP に由来する汚染が問題となっています。その理由はこれらの元素が IC 処理装置内で使用されているためです。したがって、プロセスで使用される薬品や洗浄槽中の多元素 NP を測定することの優先順位が、業界内で急速に高くなっています。サンプル中の NP の元素の同定や、粒子数、粒径、および粒子としての金属濃度を評価するには、単一粒子 (sp) ICP-MS の技術が必要になります。

Agilent ICP-QQQ の高感度、低バックグラウンド、および干渉除去という強力な性能を組み合わせることで、個々の金属 NP を検出して特性解析できるようになります。多元素を対象とするアプリケーションでは、ICP-MS MassHunter ソフトウェア内の多元素ナノ粒子解析機能により、1 度のサンプル吸引で多元素の NP のデータの取り込みに対応しています。ICP-MS MassHunter バージョン 5.2 以降では、1 度に測定可能な元素数の制限がなくなりました。またこのソフトウェアでは、単一 NP 分析を簡素化するためのメソッド設定、分析、およびデータ解析ツールも用意されています。

このアプリケーションノートでは、SEMI C33-0213 (4) に準拠した NMP 中の 54 種類の溶存元素の定量分析、および 14 元素の NP のモニタリング結果を用いて、Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS の性能を紹介します。分析した NMP のグレードは、電子工業用グレード (EL) と、新しい超高純度グレード (SP) の 2 種類です。

実験

試薬と試料調製

EL グレード (元素の最大濃度 1 ~ 50 ppb) の NMP と SP グレード (32 種類の元素の最大濃度 < 20 ppt) を富士フイルム和光純薬株式会社 (東京、日本) (6) にご提供いただきました。SP グレードの NMP で保証されている 32 元素は、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Zr、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Os、Au、Pb です。

NMP を直接 ICP-MS へ導入し (希釈や酸添加なし)、54 種類の元素について標準添加法で定量分析しました。標準溶液は、XSTC-331、XSTC-7、XSTC-8 (SPEX CertiPrep、米国) と、In (アジレント、p/n 5190-8467)、Os、および Hg (関東化学株式会社、日本) の単元素標準溶液を混合して調製しました。

NMP の金属 NP 分析では、14 元素について多元素粒子解析モードを使用しました。200 nm シリカ (SiO₂) NP (nanoComposix、p/n SISI200) 参照物質 (RM) を使用して、ネブライザの噴霧効率を測定しました (ICP-MS MassHunter ソフトウェアの粒子濃度法により算出)。噴霧効率は、粒子の質量や粒径の算出に用いられます。

得られた噴霧効率の妥当性を確認するために、他元素の NP 標準として、25 nm 酸化鉄 (Fe₃O₄) NP (Sigma Aldrich、p/n 900027) を使用しました。SiO₂ および Fe₃O₄ 標準とともに SP グレードの NMP で希釈しました。

装置構成

Agilent 8900 ICP-QQQ (#200: 半導体仕様) と I-AS オートサンプラを使用しました。Agilent 8900 ICP-QQQ (#200) には、PFA 製 MFN-100 ネブライザ、石英製スプレーチャンバ、および銅ベースの白金製サンプリング/スキマコーンが標準搭載されています。有機溶媒を直接導入するために、石英製 1.5 mm インジェクタートーチ (p/n G3280-80080) を使用しました。サンプリング/スキマコーン上で煤が発生することを防ぐために、Ar 中で 20 % O₂ のオプションガスを導入しました。

各測定元素に対して、ICP-QQQ の分析条件を最適化し、NMP を分析する時のバックグラウンド相当濃度 (BEC) を低減しました。ICP-MS MassHunter ソフトウェアでは、最適化された複数のチューニング条件をマルチチューンメソッドとして使用できます。データ採取時は、ORS⁴ セルガス条件を自動的に切り替え、分析時間を短縮しています。複数のリアクションガス (NH₃、H₂、He、および O₂) を測定対象元素に合わせて最適化しました。ICP-QQQ および MS/MS の構成と原理の詳細については、別の事例で紹介されています (7、8)。

データ採取時の繰り返し測定は 3 回 (ブランクは 10 回測定) としました。He モード条件では、シングル四重極 (SQ) モードを使用しました (Q1 をマスフィルタとしてではなく、イオンガイドとして使用)。ノーガスモードおよび NH₃、H₂、O₂ セルガス条件では、MS/MS モード (Q1 と Q2 をともに、マスフィルタとして使用) を使用しました。分析対象イオンがリアクションガスと反応して質量数が変化する場合はマスシフト法を使用しました。アプリケーションで最高の性能を実現するために、表 1 に示すように、プラズマ条件、コリジョンリアクション条件などのチューニングパラメータを最適化しました。

表 1. NMP 分析時の Agilent 8900 ICP-QQQ の Tuning 条件

	Warm NH ₃	NH ₃	No Gas	H ₂	He	O ₂
スキャン	MS/MS			Single	MS/MS	
RF Power (W)	800	1400				
サンプリング位置 (mm)	18.0					
ネブライザガス (L/分)	0.70					
オプションガス* (L/min)	0.40	0.30				
スプレーチャンバ温度 (°C)	2					
メイクアップガス (L/min)	0.2	0.25	0.15	0.30	0.32	
引出電極 1 (V)	-10	-125				
引出電極 2 (V)	-180	-2.5				
オクタポールバイアス (V)	-10.0	-3.0	-8.0	-18.0		-3.0
軸方向加速 (V)	2.0	1.5	0	2.0	1.0	1.5
エネルギーディスクリミネーション (V)	-10.0	-7.0	5.0	3.0		-7.0
He 流量 (mL/min)	1.0		-	-	5.0	-
H ₂ 流量 (mL/min)	-		-	5.0	-	-
NH ₃ 流量** (mL/min)	3.0 (30%)		-	-	-	-
O ₂ 流量 (mL/min)	-		-	-	-	0.45 (30%)

* 20% O₂ と 80% Ar のバランスガス。** 10% NH₃ と 90% He のバランスガス。

注：酸素モードでは、P は PO として測定できます。ただし、最適なデータを得るために、PH₄⁺ 測定を推奨します。セル中の PH₄⁺ イオンの形成を促進するために、次のパラメータを最適化しました。H₂ 流量 (10 mL/min)、オクタポールバイアス (-30 V)、軸方向加速 (+0.1 V)、およびエネルギーディスクリミネーション (-20 V)。

結果と考察

表 2 に示すように、Mg、Al、P、Cr など一部の重要な SEMI 元素では、NMP 中でマトリックス由来の多原子干渉が発生します。

表 2. NMP 中のスペクトル干渉の例

同位体	多原子イオン干渉
²⁴ Mg	¹² C ₂ ⁺
²⁷ Al	¹² C ¹⁵ N ⁺ 、 ¹³ C ¹⁴ N ⁺ 、 ¹² C ¹⁴ NH ⁺ 、 ¹² C ¹² CHHH ⁺
³¹ P	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁴ N ¹⁷ O ⁺ 、 ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺ 、 ¹³ C ¹⁸ O ⁺ 、 ¹² C ¹⁶ OH ₃ ⁺
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺

図 1 のバックグラウンド相当濃度 (BEC) および標準添加法の検量線の直線性は、Agilent 8900 ICP-QQQ マルチチューンメソッドにより、スペクトル干渉が適切に除去されていることを示しています。

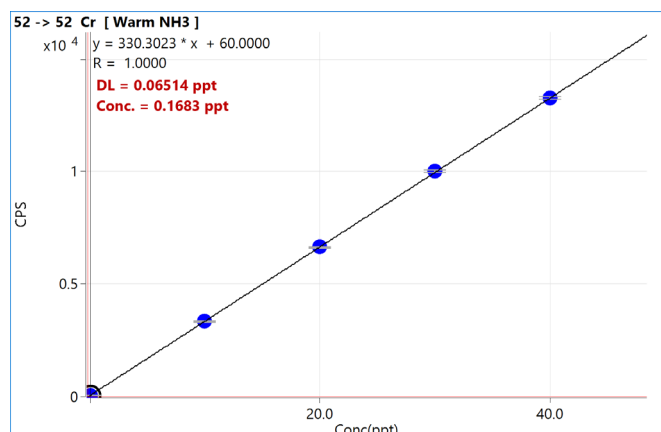
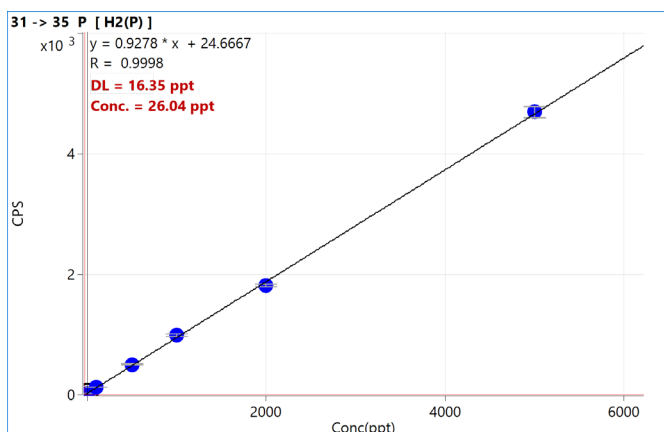
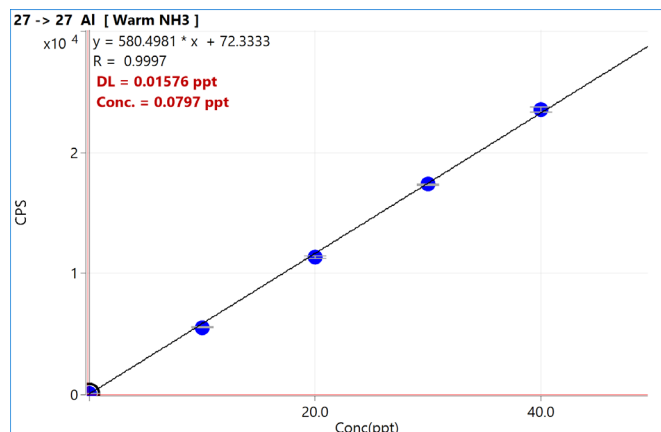
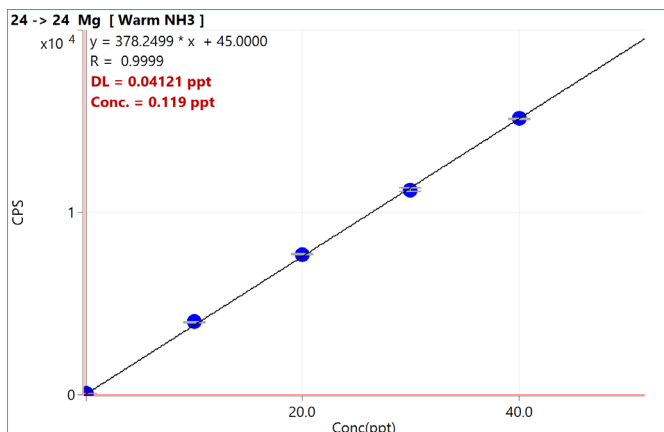


図 1. SP グレードの NMP 中の Mg、Al、P、および Cr の MSA 検量線。

表 3 に、2 つのグレードの NMP の検出下限 (DL) および濃度 (BEC) を示します。標準添加法ではサンプル中の元素濃度と BEC が同じ数値になります。バックグラウンド除去およびブランク補正は実行していません。EL グレードと比較して SP グレードの NMP の方が BEC が大幅に低くなっており、新しいグレードの試薬の純度がより高いことが確認されました。最高純度 (グレード 3) の NMP ではすべての DL (ppt) が、SEMI C33-0213 で規定されている最大濃度仕様値よりも十分に低くなっていました。

表 3. 2 つのグレードの NMP 中の 54 種類の元素の DL と BEC (太字は SEMI 内に記載のある元素)

分析対象物	Q1	Q2	チューニング	EL グレード		SP グレード		SEMI C33-0213 グレード 3
				DL (ppt)	BEC (ppt)	DL (ppt)	BEC (ppt)	最大濃度 (ppt)
Li	7	7	Warm NH ₃	0.018	< DL	0.018	< DL	20000*
Be	9	9	No Gas	0.035	0.065	0.018	0.048	
B	11	11	No Gas	0.95	9.3	0.37	3.3	10000
Na	23	23	Warm NH ₃	0.20	1.1	0.20	1.1	10000
Mg	24	24	NH ₃	0.20	1.8	0.041	0.12	5000
Al	27	27	NH ₃	0.12	2.3	0.016	0.080	5000
Si	28	28	H ₂	131	3982	17	885	
P	31	35	H ₂	20	38	16	26	250000**
S	34	50	O ₂	212	1475	304	5233	250000**
K	39	39	Warm NH ₃	0.97	7.6	0.028	0.50	5000
Ca	40	40	NH ₃	0.95	6.0	0.017	0.043	5000
Ti	48	64	O ₂	0.40	0.48	0.011	0.014	5000
V	51	67	O ₂	0.042	0.050	0.006	0.007	20000*
Cr	52	52	NH ₃	0.49	6.8	0.065	0.17	10000
Mn	55	55	NH ₃	0.34	3.0	0.014	0.044	5000
Fe	56	56	NH ₃	3.9	47	0.072	0.48	10000
Co	59	59	NH ₃	0.14	< DL	0.018	< DL	
Ni	60	60	NH ₃	0.95	7.7	0.11	< DL	5000
Cu	63	63	NH ₃	4.4	289	0.040	0.33	5000
Zn	66	66	NH ₃	1.4	1.7	0.24	0.64	10000
Ga	71	71	NH ₃	0.019	< DL	0.013	0.022	
Ge	74	74	O ₂	0.15	< DL	0.11	< DL	
As	75	91	O ₂	0.18	< DL	0.077	< DL	10000
Se	78	78	H ₂	1.6	3.2	2.4	3.3	
Rb	85	85	NH ₃	0.028	0.082	0.010	0.088	
Sr	88	88	NH ₃	0.021	< DL	0.002	< DL	
Zr	90	106	O ₂	0.10	< DL	0.009	< DL	
Nb	93	93	No Gas	0.021	0.042	0.012	0.026	
Mo	95	127	O ₂	0.98	1.6	0.043	< DL	
Ru	101	101	No Gas	0.16	< DL	0.082	< DL	
Rh	103	103	NH ₃	0.025	0.026	0.012	< DL	
Pd	105	105	O ₂	0.061	< DL	0.028	0.043	
Ag	107	107	NH ₃	0.064	0.30	0.037	< DL	
Cd	111	111	O ₂	0.30	< DL	0.15	< DL	20000
In	115	115	NH ₃	0.005	< DL	0.006	< DL	
Sn	118	118	NH ₃	0.26	0.48	0.20	< DL	5000
Sb	121	121	O ₂	0.18	< DL	0.043	0.13	10000
Te	128	128	O ₂	1.6	2.6	0.52	2.2	
Cs	133	133	NH ₃	0.011	0.027	0.011	0.029	

表 3 は次のページに続く

表 3 の続き...

分析対象物	Q1	Q2	Tune	EL グレード		SP グレード		SEMI C33-0213 グレード 3
				DL (ppt)	濃度 (ppt)	DL (ppt)	濃度 (ppt)	最大濃度 (ppt)
Ba	138	138	NH ₃	0.010	0.085	0.006	< DL	
Hf	178	194	O ₂	0.13	< DL	0.051	0.097	
Ta	-	181	He	0.073	< DL	0.006	< DL	
W	-	182	He	0.26	< DL	0.022	0.047	
Re	-	185	He	0.17	< DL	0.042	0.081	
Os	-	197	He	0.19	0.30	0.071	< DL	
Ir	193	193	O ₂	0.069	0.29	0.069	< DL	
Pt	195	195	O ₂	0.10	0.22	0.10	0.20	
Au	-	197	He	0.058	0.078	0.026	< DL	
Hg	-	202	He	1.2	< DL	0.53	0.71	
Tl	-	205	He	0.018	0.049	0.032	< DL	
Pb	-	208	He	0.27	0.41	0.033	0.081	5000
Bi	-	209	He	0.085	< DL	0.029	0.044	
Th	-	232	He	0.055	0.20	0.055	< DL	
U	-	238	He	0.054	0.086	0.020	0.027	

* グレード 2 の仕様。グレード 3 については、値が規定されていません。** PO₄ および SO₄ の規定濃度

NMP 中のナノ粒子測定

splCP-MS モードを使用した多元素ナノ粒子分析の原理については、別の研究で説明されています (3、9)。最初に、SiO₂ NP RM の粒子濃度を測定して、ネブライザ効率を算出しました。単一ナノ粒子ソフトウェアで自動算出されたネブライザ効率は 0.196 (19.6%) でした。

splCP-MS メソッドを検証するために、Agilent 8900 ICP-QQQ を使用して 25 nm Fe₃O₄ 標準粒子を測定しました。Agilent 8900 ICP-QQQ で測定した NP 標準のサイズ分布を示すグラフ (図 2) は、25 nm で予想される結果と一致していました。さらに、25 nm Fe₃O₄ 粒子の理論質量は、1 粒子あたり 42 アトグラム (ag) です。ICP-MS MassHunter により splCP-MS 測定から自動算出された粒子質量は 40 ag であり、理論値とよく一致していました。この結果は粒子サイズと粒子質量が正確に測定されていることを示しており、splCP-MS メソッドの精度が確認されました。

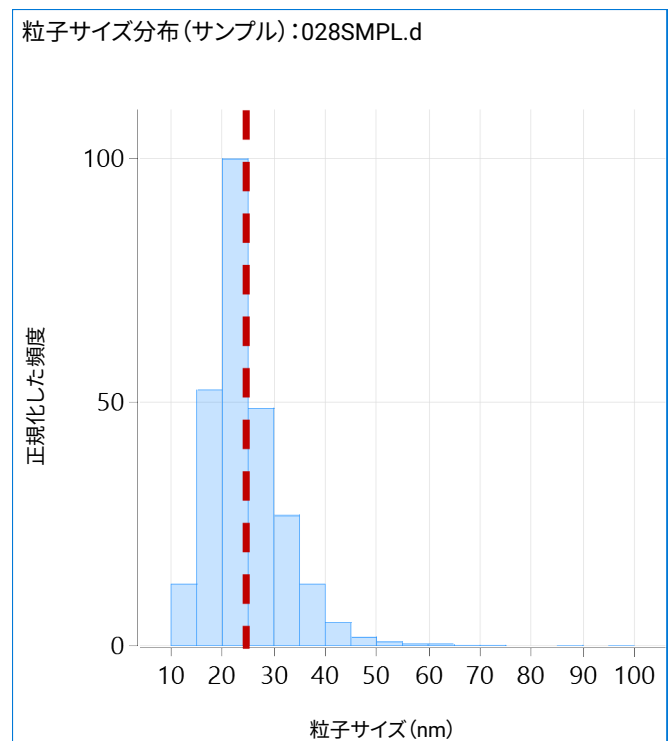


図 2. splCP-MS 法による 25 nm Fe₃O₄ 標準粒子の粒径分布。

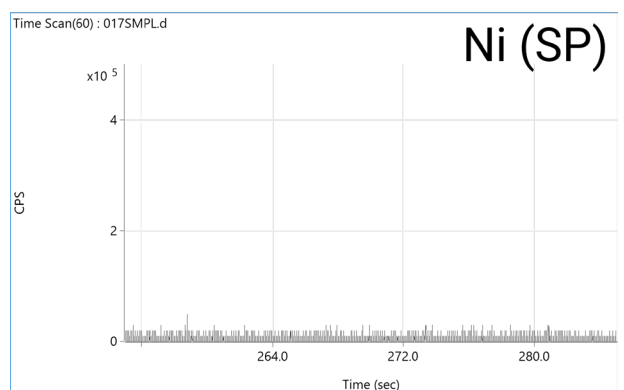
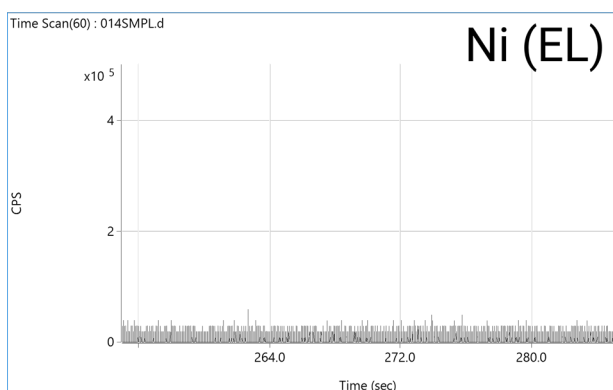
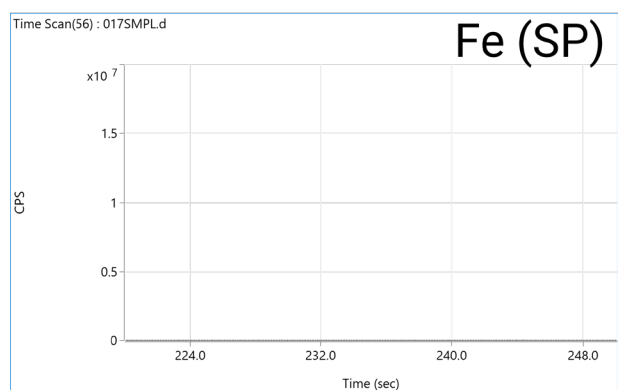
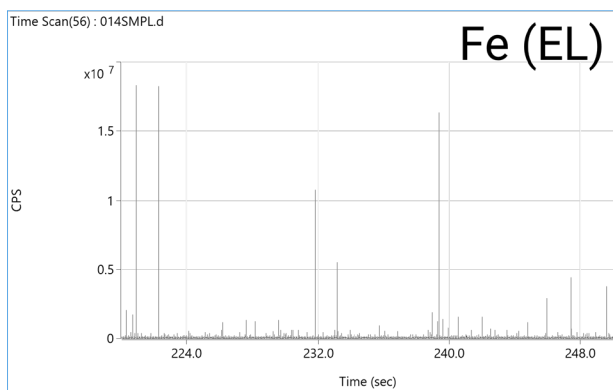
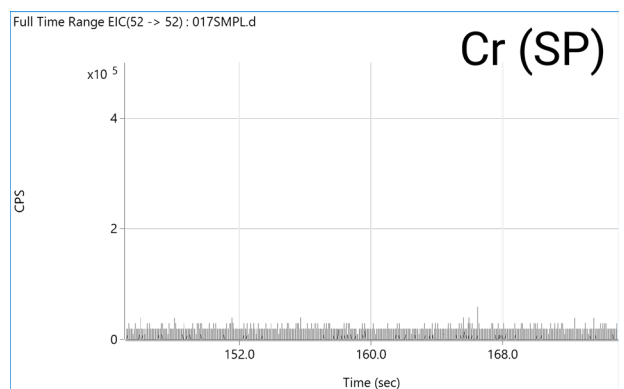
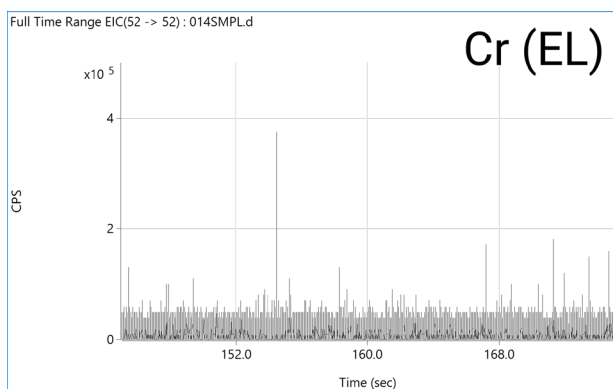
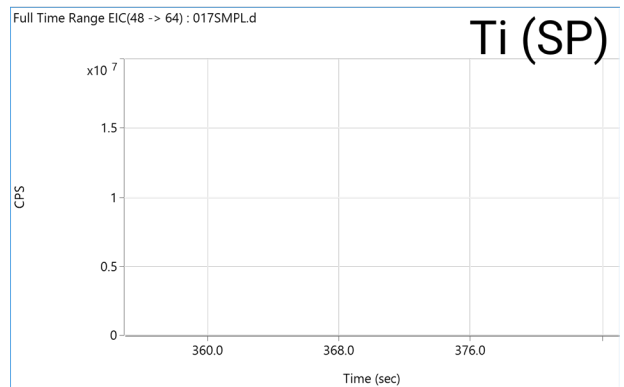
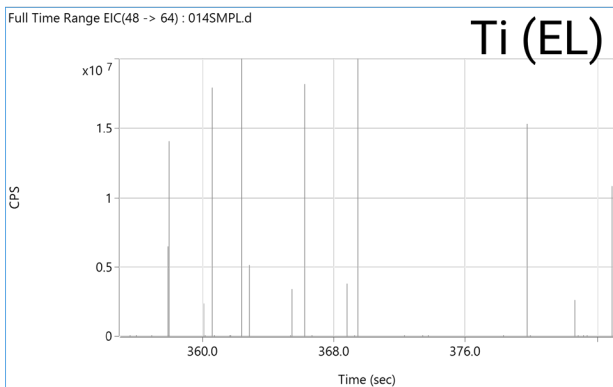


図 3. EL (左側) および SP (右側) グレードの NMP での多元素 NP 取り込みにおける代表的な時間分析取り込みシグナル

高速時間分析による粒子汚染の検出

この実験では、積分時間 0.1 ms の連続高速 TRA 取り込みを使用して、2 つのグレードの NMP の NP 中に 14 種類の元素が存在することを確認しました。事前のスクリーニング分析後に 14 種類の元素を選択しました。これらの元素はバックグラウンドの信号よりも高い強度の粒子由来の

信号が検出されました。EL および SP グレードの NMP 中のいくつかの元素では、TRA データ表示の未処理の NP シグナルデータにおいて、NP 含有量に明らかな違いが認められました。図 3 に、2 つのグレードの NMP 中の Ti、Cr、Fe、および Ni の時間分析結果を示します。spICP-MS メソッドを使用して、原材料または処理装置に由来する可能性のあるステンレス由来と思われる粒子汚染物を同定できます。

元素ごとの粒径分布

図 4 に、spICP-MS モードで使用して得られた、2 つのグレードの NMP 中の粒子の粒径分布を示します。このデータから、高純度 SP グレードの NMP (図 4、下側) では、元素 Mg、Al、Ca、Mn、Fe、および Cu を含む粒子が少なかったことがわかります。また EL グレード (図 4、上側) と比較して、全体的に小さいサイズの粒子が含まれていました。

図 5 は、NMP 中の金属粒子濃度 [ng/L] を示しています。EL グレードと比較して、SP グレードのサンプルの方が粒子濃度が大幅に低い傾向がありました。例えば、EL グレード中の Fe 粒子が 2.7 ng/L (ppt) に対して、SP グレードでは 0.069 ng/L と非常に低濃度の Fe 粒子汚染でした。EL グレードから検出された鉄粒子のサイズは 20 ~ 30 nm でした。

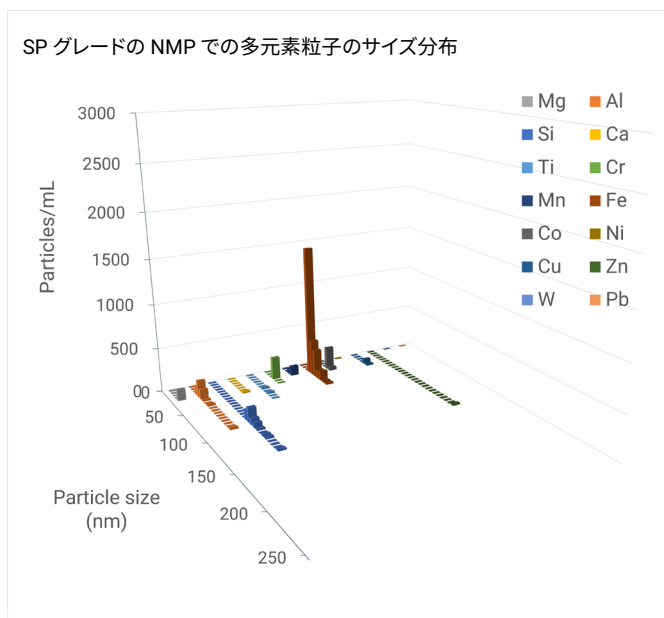
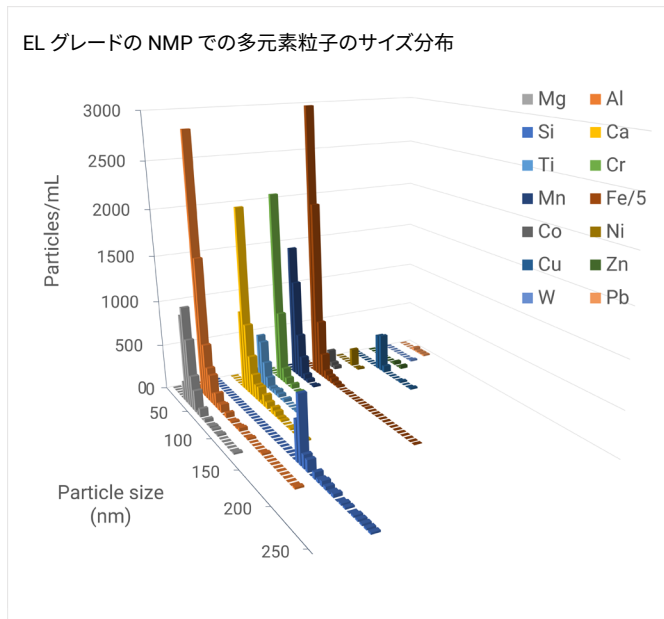


図 4. EL グレード (上側) および SP グレード (下側) の NMP で検出された元素の粒子数とサイズ分布。EL グレードの NMP で測定された Fe 粒子の実際の数は、他の元素と同じスケールに合わせるために 5 で除算しています。

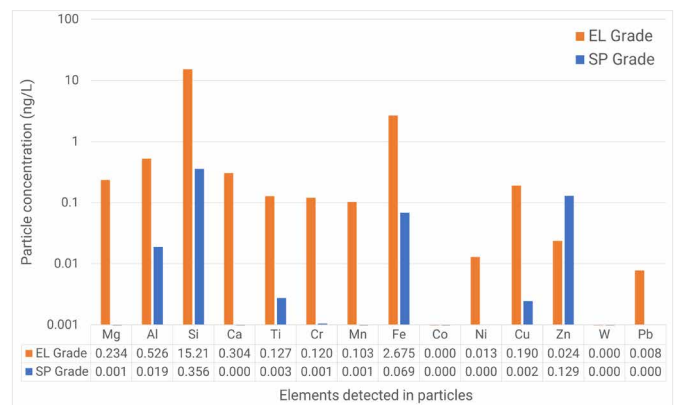


図 5. spICP-MS モードで測定した EL および SP グレードの NMP 中の粒子濃度

結論

Agilent 8900 ICP-QQQ を使用して、2つの半導体グレードのNMP中の溶存元素・粒子状元素の不純物分析を実施しました。標準添加法により2つのグレードのNMP中の54種類の溶存元素濃度を定量しました。電子(EL)グレードおよび高純度(SP)グレードのNMPで得られた定量値は、ともにSEMI C33-0213で規定された仕様に適合していました。ELグレードと比較してSPグレードのNMPの方が分析値が低い傾向がありました。

またAgilent 8900 ICP-QQQで単一粒子(sp) ICP-MSモードを用いることで、14種類の粒子状の元素が検出されました。2種のNMP中の金属ナノ粒子(NP)の粒子濃度に差異が確認されました。ICP-MS MassHunterソフトウェア(バージョン5.2以降)の高速多元素ナノ粒子解析モジュールは、1回の分析で元素数に制限のない単一NPデータの取り込みに対応しています。spICP-MSメソッドは、対象元素の粒子の同定、サイズ分布、および粒子濃度に関する情報を、半導体IC FABに提供できるようになりました。測定したNPには、処理装置または保管および分布システムのステンレスに由来する可能性のある、Fe、Cr、およびNiが含まれていました。ELおよびSPグレードのNMP中の金属粒子の種類に違いが認められたと同時に、粒子のサイズ分布と濃度にも大幅な違いが認められました。両グレードのNMPはいずれも高純度品でしたが、この実験では、不純物(溶存元素と粒子)の全体的な濃度は、ELグレードの製品と比較してSPグレードのサンプルの方が低いことを示しました。

このように、Agilent 8900 ICP-QQQは、半導体業界を支援するために、通常の定量分析だけでなくspICP-MS法による金属粒子汚染の検出にも柔軟に対応できることがわかりました。現在では、IC製造プロセス全体を通して使用されている最新の高純度化学薬品、試薬、および溶液中の溶存元素と粒子状の元素濃度は、1つのICP-QQQの技術のみでモニタリングできるようになりました。

参考文献

1. Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication, [5991-9495EN](#)
2. Naoki Sugiyama, Trace Level Analysis of Sulfur, Phosphorus, Silicon, and Chlorine in NMP using the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, Agilent publication, [5991-2303EN](#)
3. Yoshinori Shimamura, Donna Hsu, and Michiko Yamanaka, spICP-QQQによる半導体プロセス試薬の多元素ナノ粒子分析, Agilent publication, [5994-0987JAJP](#)
4. SEMI C33-0213-Specifications for n-Methyl 2-Pyrrolidone, accessed September 2022, <https://store-us.semi.org/products/c03300-semi-c33-specifications-for-n-methyl-2-pyrrolidone>
5. SEMI F104 - Test Method for Evaluation of Particle Contribution of Components Used in Ultrapure Water and Liquid Chemical Distribution Systems, accessed September 2022, <https://store-us.semi.org/products/f10400-semi-f104-particle-test-method-guide-for-evaluation-of-components-used-in-ultrapure-water-and-liquid-chemical-distribution-systems>
6. High-purity Solvent and Acid, FujiFilm Wako Pure Chemical Corporation, accessed September 2022, <https://labchem-wako.fujifilm.com/us/category/00282.html>
7. Eduardo Bolea-Fernandez, Lieve Balcaen, Martin Resano, Frank Vanhaecke. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review, J. Anal. At. Spectrom., **2017**, 32, 1660–1679
8. Ed McCurdy, Glenn Woods, Naoki Sugiyama. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, Spectroscopy, **2019** (9):20–27, <http://www.spectroscopyonline.com/method-development-icp-msms-tools-and-techniques-ensure-accurate-results-reaction-mode>
9. Craig Jones, Emmett Soffey, and Mark Kelinske, Rapid Multielement Nanoparticle Analysis Using Single Particle ICP-MS/MS, Atomic Perspectives, Spectroscopy, **2019**, 34(5), accessed September 2022, <https://www.spectroscopyonline.com/view/rapid-multielement-nanoparticle-analysis-using-single-particle-icp-msms>

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE88089741

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, November 3, 2022

5994-5365JAJP

