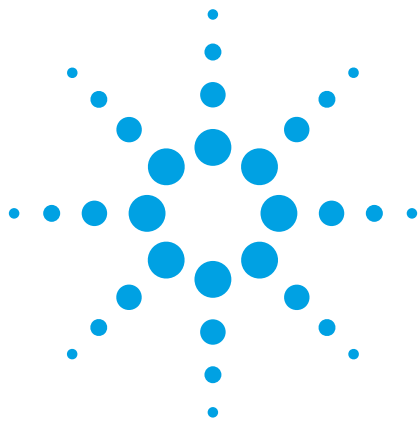




Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、超純水中のカルシウムの 超微量分析

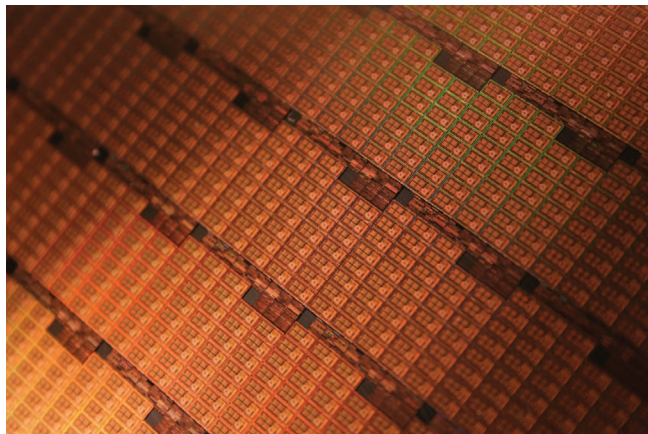
アプリケーションノート

半導体

著者

Albert Lee, Vincent Yang, Jones
Hsu, Eva Wu and Ronan Shih
BASF Taiwan Ltd., Taipei, Taiwan

溝渕勝男
アジレント・テクノロジー株式会社



概要

半導体業界において、生産物のパフォーマンスと収量を得る上で作業工程における金属の不純物の管理はとても重要です。デバイスの性能は上がり続け、不純物管理はさらに厳重になってきています。例えば、生産工程で用いられる超純水 (UPW) に含まれる金属含有量はサブ ppb レベルでなければなりません。ICP-MS は、半導体化学やデバイス中の微量金属分析に適しています。半導体業界にて最も一般的なのは、四重極 ICP-MS (ICP-QMS) のクールプラズマ法を用いた分析手法です。クールプラズマ法 (参考文献 1) とは、1990 年代中頃に開発されたもので、キーとなる元素をシングル ppt レベルで測定することを可能にした手法です。ICP-QMS に搭載されているコリジョン・リアクションセルは、2000 年頃から開発され、複雑な半導体マトリクスの直接分析を可能にしましたが、クールプラズマ条件下での検出限界値とバックグラウンド相当濃度 (BEC) の改善は見られませんでした。サブ ppt レベルの測定を実現するためには、より低い BEC の達成が必要です。



Agilent Technologies

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、Ca の BEC = 100 ppq を達成する新たなリアクションセルテクノロジーを搭載しています。本アプリケーションノートでは、Ca のサブ ppt レベルの測定を可能にする、Agilent 8800 ICP-QQQ の論理と操作をご紹介します。

実験

装置条件

半導体分析用標準装備である Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (半導体分析用、オプション #200) を用いました。サンプル導入系は石英のトーチと同軸型 PFA ネブライザ (自吸用)、白金インターフェースコーンを使用しました。表 1 に示した通り、コースプラズマ条件である測定パラメータを用いました。

表 1. Agilent 8800 ICP-QQQ の測定パラメータ

パラメータ	値
RF 出力 (W)	600
キャリアガス流量 (L/min)	0.7
メイクアップガス流量 (L/min)	1
サンプリング位置 (mm)	18

図 1 にある通り、従来の ICP-QMS に比べ、8800 は新たなマスフィルター Q1 を搭載しており、オクタポールリアクションシステム (ORS³) と四重極マスフィルター (Q2) の前方に設置されています。Agilent 8800 ICP-QQQ には、シングルクワッドモードと MS/MS モードという、2 つのスキャンモードがあります。シングルクワッドモードは ICP-QMS とほぼ同等の機能で、Q1 はイオンガイドとして機能します。

MS/MS モードは、ICP-QQQ 特有の機能です。Q1 が 1 amu の枠でマスフィルターの役目を果たし、セルに入射するイオンを制限します。プラズマイオンは Q1 にて排除されるため、セルへのイオン透過率が向上します。リアクションガスが加わると、更に反応効率が増し、イオン透過率が上がるため、低ガス流量においても高感度での分析が可能になります。

検量線用標準溶液

0.1 % の高純度 HNO₃ を含む UPW を加え、Ca の標準溶液 50 ppt、100 ppt を調整し、0.1 % の高純度 HNO₃ を含む UPW のブランク溶液も作成しました。

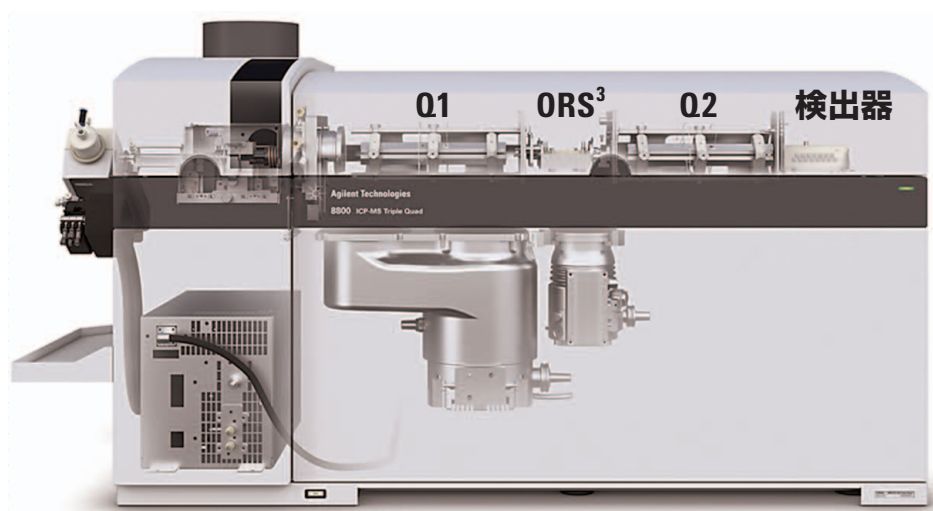


図 1. Agilent 8800 ICP-QQQ の断面図

結果

図 2 に標準添加法 (MSA) を用い、シングルクワッドモードでのノーガスモード、MS/MS モードのノーガスモード、流量 1 mL/min の H₂ を用いた MS/MS モードの 3 手法で Ca の測定を行った際の BEC を示します。1 番目のメソッドは Agilent 7700 ICP-QMS のクールプラズマ法とほぼ同様の分析条件で、BEC は 6.8 ppt となり、既存の Agilent 7700 のパフォーマンスと変わりはありませんでした。

セルガスなしの MS/MS モードでは、BEC が 1.4 ppt に改善されました。流量 1 mL/min の H₂ を用いた MS/MS モードでは、BEC は 0.041 ppt (41 ppq) となりました。検量線を図 3 に示します。Agilent 8800 を使用して、従来の ICP-QMS よりも、BEC が 2 桁良く UPW 中の Ca を測定することができました。

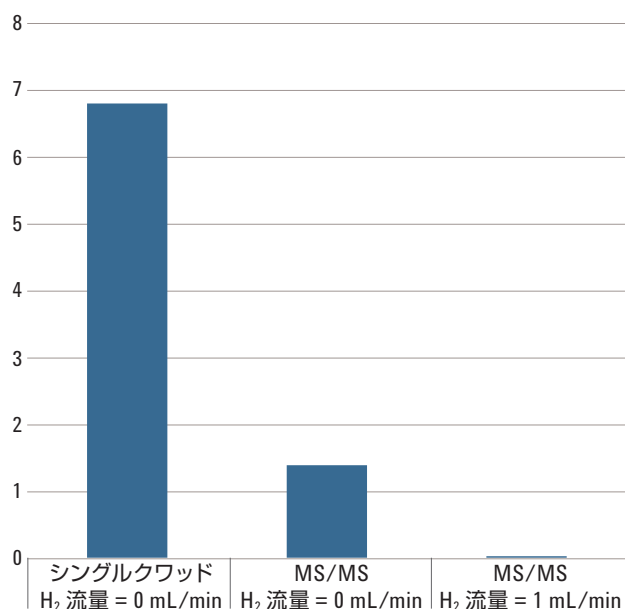


図 2. シングルクワッドモードのノーガスモード、MS/MS モードのセルガスモード、H₂ セルガスを流量 1 mL/min 用いた際の MS/MS モードでの測定結果。それぞれの Ca の BEC は、6.8 ppt、1.4 ppt、0.041 ppt でした。

考察

図 4 にクールプラズマモードとシングルクワッドモード (ノーセルガス) での UPW のスペクトラムを示します。

図から分かるように、Ar⁺ は低プラズマ温度条件下により抑圧され、m/z=19 と 30 に顕著なピークが見られました。これらはそれぞれ (H₂O) H⁺ と NO⁺ です。シングルクワッドモードでは、この 2 つのイオンも含め、全てのイオンがプラズマ内で形成されます。ノーガスモードの際でも、m/z=40 に新たな干渉を生む反応が起きてしまいます。この反応はセル内で以下のようにして起こります。



これにより Ca の BEC が数 ppt 高くなってしまいます。NO のイオン化ポテンシャル (IP = 9.26 eV) が Ar (IP = 15.7 eV) のものより低い場合でも、準安定イオンである NO⁺ はイオン化ポテンシャル Ar の近くに存在します (参考文献 2)。よって、電荷移動反応はセル内で起こっていると考えられます。一方、MS/MS モードでは、Q1 が NO⁺ や (H₂O) H⁺ など目的元素ではないものを遮断するため、セル内での反応を防ぎ、低い BEC を達成します。セル内に H₂ を加えることより、更にクールプラズマ内で残留し得る ⁴⁰Ar⁺ イオンを除去します。

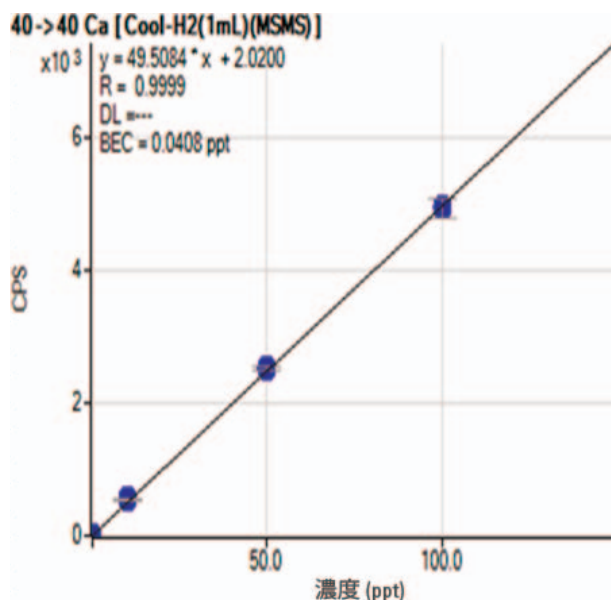


図 3. H₂ セルガスを流量 1 mL/min 用いた際の MS/MS モードの Ca の検量線

結論

クールプラズマ法使用時のプラズマ起因の干渉イオンである NO^+ は、セル内に残留するわずかな Ar^+ でも電荷移動反応により形成され、Ca の質量数 40 に干渉します。Agilent 8800 ICP-QQQ の特長である MS/MS モードを使用すれば、セルに入射するプラズマ起因の干渉イオンを遮断し、更なる化学反応を防ぎます。これらの特長から、Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用い、UPW 中の Ca の測定にて、 $\text{BEC} = 41 \text{ ppq}$ を達成することができました。

参考文献

1. K. Sakata and K. Kawabata, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta, Part B*, 1994, 49, 1027
2. R. Marx, Y.M. Yang, G. Mauclaire, M. Heninger, and S. Fenistein, Radioactive lifetimes and reactivity of metastable $\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+, \nu)$ and $\text{O}_2^+(\text{a}^4\Pi, \nu)$, *J.Chem.Phys.*, Vol. 95, No. 4, 2259-2264, 1991

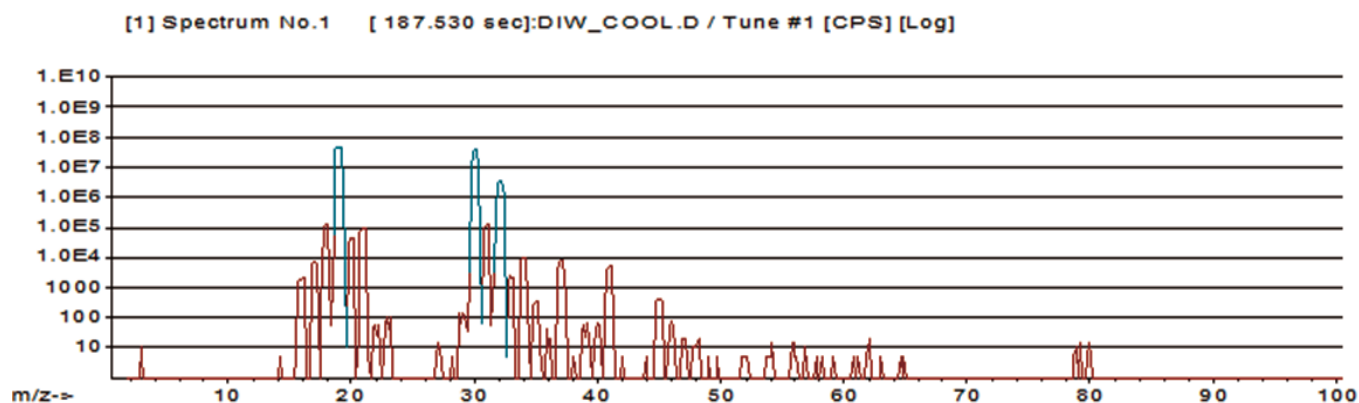


図 4. クールプラズマモードとシングルクワッドモードでの UPW のスペクトラム (ノーセルガスモード)

www.agilent.com/chem

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。

本書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published December 20, 2012
Publication number: 5991-1693JAJP



Agilent Technologies