

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、ケイ素サンプル中のリンおよびチタンの検出下限の改善

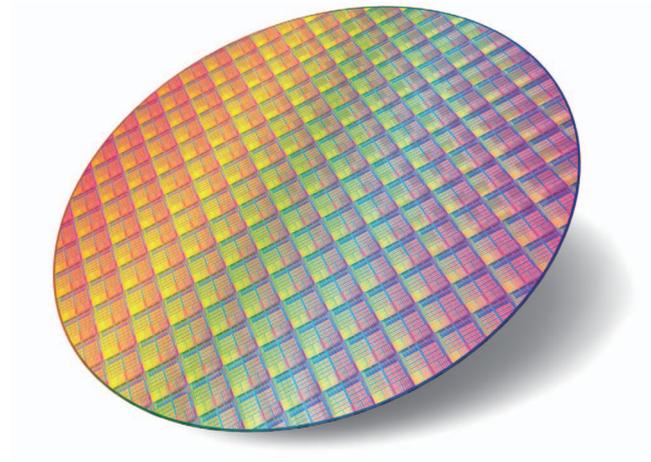
アプリケーションノート

半導体

著者

高橋純一

アジレント・テクノロジー株式会社



はじめに

ここ 30 年間で、半導体デバイス製造における金属不純物の汚染管理はとても重要になってきています。1983 年から 1985 年までの間に、初めて商業用 ICP-MS が売り出されました。これらの初代 ICP-MS では、希土類元素、ウランやトリウムなど干渉を受けない元素においては十分な感度を得られましたが、カリウムやカルシウム、塩素や鉄の低レベルの測定は、アルゴン起因干渉物のバックグラウンドが高すぎて不可能でした。



Agilent Technologies

1994年にHP(現Agilent)が4500シリーズICP-MSを発表し、世界初の商業用ICP-MSでクールプラズマ機能を搭載したことにより、微量アルカリや遷移元素の測定が可能になりました。クールプラズマ法を用いてアルゴンやアルゴンベースの多原子イオンを完全に除去することができたため、ICP-MSで高純度半導体化学で監視される典型的な元素を測定することが可能になりました。このICP-MSのクールプラズマ法の成功により、半導体製造においてこの手法は欠かせないものとなりました。しかし、クールプラズマ法の欠点は低出力プラズマであるため、通常のプラズマ条件よりイオン化干渉(マトリクス導入により、プラズマ中のイオン化率が低下する現象)の影響を受けることと、高マトリクスサンプルの耐性がないことです。クールプラズマ法は、マトリクスの分解能力が低く、インターフェースコーンやイオンレンズに物質が蓄積してしまうため、高マトリクスサンプルのルーチン分析には適していません。従来の四重極ICP-MS(ICP-QMS)のコリジョン/リアクションセル(CRC)テクノロジーは多原子由来のバックグラウンドを低減することができます。水素やアンモニアを使ったリアクションガスがセルに入射し、アルゴンとアルゴン起因の多原子イオンを中性化し、その結果微量のカルシウムと鉄をホットプラズマ条件下でも定量することができます。更に、ヘリウムコリジョンモードで他のマトリクス起因の多原子イオンを低減または除去し、硫黄、塩素起因の干渉を除去し、半導体分析の重要な元素の測定を可能にします。

しかし、コリジョン/リアクションセルを導入しても、ICP-QMSでの測定が困難な分析元素も存在します。ケイ素リッチサンプル中のリンとチタンの分析はその典型で、定量のために更なる性能を必要とします。リンは $m/z=31$ のみの存在で同位体がなく、高ケイ素マトリクス中では $^{31}\text{P}^+$ に $^{30}\text{SiH}^+$ が干渉します。シリコンウエハの表面層の汚染はVPD(気相分解)として知られるHF蒸気により測定され、サンプルはSiとHFを共に混合して調整します。このマトリクスでは、Siが SiF^+ や SiO^+ の多原子イオンを形成し、以下の干渉物のためVPDのTi分析を不可能にしまいます。

- ・ $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ に干渉する $^{46}\text{Ti}^+$
- ・ $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}^+$ に干渉する $^{47}\text{Ti}^+$
- ・ $^{48}\text{Ti}^+$ に干渉する $^{29}\text{Si}^{19}\text{F}^+$ と $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}^+$
- ・ $^{49}\text{Ti}^+$ に干渉する $^{30}\text{Si}^{19}\text{F}^+$

ICP-QMSのリアクションガスモードでは、全てのイオンがリアクションセルに入射し、マトリクス物質や他のものと反応して多原子イオンが形成されてしまうため、これらの干渉物の除去は困難です。サンプルの成分が変われば、セル内で形成される生成物イオンも変わり、予期できない干渉物が形成されてしまう恐れがあります。

トリプル四重極ICP-MSテクノロジーはこの問題を解決します。MS/MSモードがセルでの反応をコントロールし、リアクションセルガスを使用して、信頼性の高いルーチン分析が可能になります。リンと水素の反応により $^{31}\text{PH}_4^+$ が形成され、後段の四重極(Q2)にて $m/z=35$ で測定されます。元から $m/z=35$ に存在していたイオンは初段の四重極(Q1) $m/z=31$ にて除去されるので、 $m/z=35$ で測定されるイオンは $^{31}\text{PH}_4^+$ のみです。もう一つのケイ素マトリクス中のPを測定するメソッドは、酸素リアクションガスを使用したものになります。Q1を $m/z=31$ に設定し、 $^{31}\text{P}^+$ をセルに入射するようにします。 O_2 セルガスとの反応で $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 反応物イオンが生成され、 $m/z=47$ に設定されたQ2により検出されます。 $m/z=31$ で測定される $^{30}\text{SiH}^+$ もまたQ1とセルを通りますが、 SiH^+ はセル内で酸素と反応しないため、 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ にかかる SiOH^+ は形成されません。酸素セルガスはまた同様の原理でチタンの定量時に使用します。Q1は、 $^{48}\text{Ti}^+$ や SiF^+ など $m/z=48$ に干渉する同重体干渉イオンを通過させます。チタンイオンのみが酸素と反応して TiO^+ を形成し $m/z=64$ に設定されたQ2にて干渉なく測定できます。本レポートでは、このようなAgilent 8800トリプル四重極ICP-MSの方法論や、分析する上でのメリットをSiリッチサンプル中の金属不純物分析を通して解説します。

実験

サンプル前処理

VPD 法では、HF の蒸気によりケイ素マトリクスから溶解された表面の汚染物を収集するため、溶液のドロプレットはウエハの表面でスキャンされます。サンプルドロプレットは通常 HF と H₂O₂ で構成されており、Si 由来のマトリクスも含んでいます。自然に酸化されたウエハの酸化シリコン層の厚さは 1 nm 以下で、結果として生じるスキャン溶液は Si を最高で 20 から 30 ppm 含んでいます。また、対照的に、熱的に酸化されたシリコンウエハは酸化物の層が厚いため、最終溶液の VPD ドロプレット中のケイ素の濃度は 2000 ppm ほどになります。バルクシリコンからこれらの 2 種類の VPD サンプルの模擬サンプル溶液を作成しました。シリコンウエハより破片をおよそ 3 g 切り取り、1:1 HCl/HNO₃ にて全体を洗浄しました。超純水 (UPW) で洗い流した後、HF と UPW にて再洗浄しました。この作業を 2 回繰り返しました。シリコンの破片を、軽く蓋をした PFA ボトルに加え、38 % HF および 68 % HNO₃ 共に 40 mL にて分解しました。分解した 3 % のケイ素溶液に UPW を加え、30 ppm および 2000 ppm になるよう調整しました。そのため、溶液にはケイ素とその不純物の他に、窒素とフッ化水素酸も高い濃度で存在しています。

装置条件

装置、周辺部品および主な装置パラメータを以下に示します。VPD ドロプレットは通常 0.5 mL 以下であるため、超低流量ネブライザを用いました。総分析時間を最短にするため、チューンモードの数も最小限に抑えました。

- ICP-MS : Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS
- ネブライザ : C-flow 50 PFA ネブライザ (流量 45 μL/min)
- 耐 HF 導入システム PFA スプレーチャンバ、エンドキャップ、およびコネクターチューブ : 内径 2.5 mm トーチ、サファイヤインジェクタ
- インターフェース : 白金サンプリングコーンおよび白金/ニッケルスキマーコーン
- リアクションセルガス : ヘリウムおよび水素
- 標準溶液 : SPEX 社製混合標準溶液
- リンと硫黄の標準溶液はそれぞれ半導体グレードのリン酸と硫酸より作成されました。

表 1. Agilent 8800 ICP-QQQ チューニング条件

| | | 低 Si 濃度チューニング | | | 高 Si 濃度チューニング | | |
|-------------|-------------------|---------------|------|----------------|---------------|----------------|----------------|
| | チューンステップ | クール | ノーガス | O ₂ | ノーガス | H ₂ | O ₂ |
| | 安定時間 | Sec | 5 | 30 | 15 | 5 | 15 |
| | スキャンモード | MS/MS モード | | | MS/MS モード | | |
| プラズマ | | | | | | | |
| | RF 出力 | W | 600 | 1600 | 1600 | | |
| | サンプリング深さ | mm | 18 | 8 | 8 | | |
| | キャリアガス | L/min | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | |
| | メークアップガス | L/min | 0.95 | 0.56 | 0.58 | | |
| レンズ | | | | | | | |
| | 引出し 1 | V | -180 | 5 | 0 | | |
| | 引出し 2 | V | -14 | -250 | -250 | -235 | -205 |
| セル | | | | | | | |
| | He 流量 | mL/min | - | - | 3 | - | 3 |
| | H ₂ 流量 | mL/min | 0.5 | - | - | 10 | - |
| | O ₂ 流量 | mL/min | - | - | 0.5 | - | 0.5 |
| | オクタポールバイアス | V | -18 | -8 | -20 | -8 | -25 |
| | KED | V | 13 | -20 | -20 | -20 | -5 |

クールプラズマ条件は、いくつかの低イオン化ポテンシャルを有する元素に対し、より良いバックグラウンド相当濃度 (BEC) および検出下限 (DL) を算出するため、低濃度のケイ素サンプルを分析する際に適しています。しかし、ケイ素マトリクス溶液の濃度が高い場合にクールプラズマ条件を使用すると、スキマーコーンの二酸化ケイ素結晶の蓄積が加速されてしまいます。よって、溶液に含まれるケイ素の濃度が 50 ppm 以上では、クールプラズマは推奨できません。いくつかの元素、特にカルシウムの検出性を上げるため、クールプラズマモードでは、セルに水素ガスを少量流します。[1]

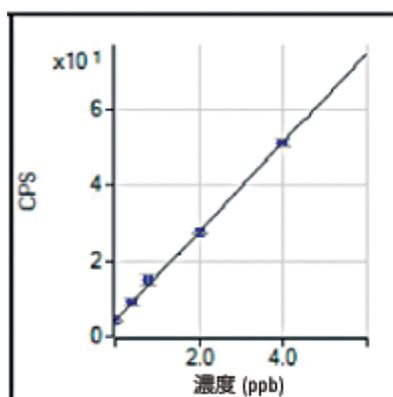
2000 ppm ケイ素など高マトリクスサンプルの分析では、長期安定性を得るため、ロバストチューニングが必要です。それに加え、高プラズマパワーでは、最初の引出しレンズを 0 ボルトに設定し、マトリクス耐性を向上させるチューニングする必要があります。多少感度を抑えれば、信号の抑制を防ぎ、よりよい長期安定を得ることができます。イオンレンズの電圧は表 1 に示したものを除き、全てオートチューン機能を用いて最適化しました。

分析結果

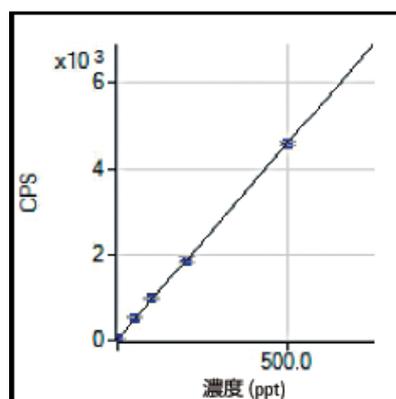
測定が困難とされる P および Ti の検量線、MS/MS モードで測定された 2000 ppm ケイ素サンプルの結果を図 1 に示します。P は H₂ リアクションモードで測定し (生成物イオンである PH₄⁺ を m/z=35 にて測定)、Ti は O₂ リアクションモードにて測定しました (生成物イオン TiO⁺ を m/z=64 にて測定)。P はまた O₂ リアクションモードでも測定しました (生成物イオン PO⁺ を m/z=47 にて測定)。最初の測定では、O₂ モードで BEC が 5.86 ppb、H₂ モードでは BEC は低く 0.35 ppb となりました。

上記の P と Ti の他に、半導体業界で注目されている元素も同様に測定しました。DL と BEC の結果を表 2 および 3 に示します。これらの結果は 30 ppm および 2000 ppm の Si マトリクス溶液に多元素標準液をスパイクしたもので作成された標準添加法により検量線から算出しました。全ての溶液の酸濃度は 3.8 % HF と 6.8 % HNO₃ でした。VPD には 2 % HF および 2 % H₂O₂ が含まれていましたが、HNO₃ は含まれていませんでした。しかし、本研究では、バルクシリコンウエハを溶解するため、HF と共に HNO₃ も必要です。UPW で希釈した後でも、最終溶液の酸の濃

度は数 % です。HNO₃ は質量数 31 でバックグラウンドカウントを倍増させ、スキマーコーンの SiO₂ の蓄積を加速させます。そのため、本実験の条件では、本来の VPD のサンプル分析よりも条件は困難です。



31 -> 35 P [H2 MMS]
 $y = 1.182E1 x + 4.114E0$
 R 0.9995
 DL 0.2132
 BEC 0.3482



48 -> 64 Ti [O2 MMS]
 $y = 9.163E0 x + 2.540E1$
 R 0.9999
 DL 1.945
 BEC 2.772

図 1. 2000 ppm Si サンプル中の P (MS/MS; H₂ モード) および Ti (MS/MS; O₂ モード) の検量線

表 2. 30 ppm Si 溶液の DL および BEC (S は ppb、それ以外は ppt)

| 元素 | 質量 | チューニング | DL | BEC |
|----|-------|----------------|------|------|
| Li | 7 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Be | 9 | ノーガス | 0.93 | 0.18 |
| B | 11 | ノーガス | 11 | 29 |
| Na | 23 | クール | 0.09 | 0.94 |
| Mg | 24 | クール | 0.47 | 0.17 |
| Al | 27 | クール | 1.7 | 0.63 |
| P | 31/35 | H ₂ | 110 | 210 |
| S | 34/50 | O ₂ | 2.1 | 34 |
| K | 39 | クール | 1.0 | 1.7 |
| Ca | 40 | クール | 3.0 | 1.1 |
| Ti | 48/64 | O ₂ | 0.90 | 0.70 |
| V | 51/67 | O ₂ | 0.34 | 1.7 |
| Cr | 52 | クール | 1.7 | 0.72 |
| Mn | 55 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Fe | 56 | クール | 1.9 | 1.2 |
| Co | 59 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Ni | 60 | O ₂ | 1.0 | 1.0 |
| Cu | 63 | O ₂ | 2.8 | 8.8 |
| Zn | 64 | O ₂ | 5.2 | 19 |
| Ga | 71 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Ge | 74/90 | O ₂ | 5.3 | 4.1 |
| As | 75/91 | O ₂ | 4.5 | 12 |
| Se | 78/94 | O ₂ | 6.2 | 6.3 |
| Rb | 85 | クール | 0.36 | 0.90 |
| Sr | 88 | クール | 0.01 | 0.01 |

| 元素 | 質量 | チューニング | DL | BEC |
|----|---------|----------------|------|------|
| Zr | 90/106 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| Nb | 93/125 | O ₂ | 0.40 | 0.08 |
| Mo | 98/130 | O ₂ | 1.5 | 1.3 |
| Ru | 101 | ノーガス | 0.63 | 1.1 |
| Rh | 103 | O ₂ | 0.64 | 8.1 |
| Pd | 105 | O ₂ | 1.6 | 0.43 |
| Ag | 107 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Cd | 114 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| Sn | 118 | O ₂ | 1.1 | 1.1 |
| Sb | 121 | O ₂ | 0.79 | 0.33 |
| Te | 125 | O ₂ | 2.4 | 0.80 |
| Cs | 133 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Ba | 138 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| Hf | 178/194 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| Ta | 181/213 | O ₂ | 0.26 | 0.09 |
| W | 182/214 | O ₂ | 1.8 | 0.50 |
| Re | 185 | ノーガス | 0.21 | 0.06 |
| Ir | 193 | ノーガス | 0.20 | 0.31 |
| Pt | 195 | O ₂ | 1.6 | 1.2 |
| Au | 197 | O ₂ | 0.45 | 0.09 |
| Tl | 205 | ノーガス | 0.36 | 0.21 |
| Pb | 208 | クール | 0.01 | 0.01 |
| Bi | 209 | ノーガス | 0.04 | 0.01 |
| Th | 232/248 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| U | 238/254 | O ₂ | 0.02 | 0.01 |

表 3. 2000 ppm Si 溶液の DL および BEC (S は ppb、それ以外は ppt)

| 元素 | 質量 | チューニング | DL | BEC |
|----|---------|----------------|------|------|
| Li | 7 | ノーガス | 0.87 | 0.39 |
| Be | 9 | ノーガス | 0.01 | 0.01 |
| B | 11 | ノーガス | 37 | 410 |
| Na | 23 | H ₂ | 33 | 140 |
| Mg | 24 | ノーガス | 1.1 | 1.0 |
| Al | 27 | H ₂ | 12 | 33 |
| P | 31/35 | H ₂ | 210 | 350 |
| S | 34/50 | O ₂ | 2.9 | 28 |
| K | 39 | H ₂ | 26 | 240 |
| Ca | 40 | H ₂ | 4.4 | 14 |
| Ti | 48/64 | O ₂ | 2.0 | 2.5 |
| V | 51/67 | O ₂ | 0.51 | 0.62 |
| Cr | 52 | O ₂ | 9.2 | 100 |
| Mn | 55 | H ₂ | 4.8 | 9.0 |
| Fe | 56 | H ₂ | 16 | 240 |
| Co | 59 | O ₂ | 0.84 | 1.7 |
| Ni | 60 | O ₂ | 13 | 20 |
| Cu | 63 | O ₂ | 5.9 | 14 |
| Zn | 64 | O ₂ | 14 | 18 |
| Ga | 71 | H ₂ | 3.1 | 3.7 |
| Ge | 74/90 | O ₂ | 8.7 | 2.8 |
| As | 75/91 | O ₂ | 4.6 | 5.0 |
| Se | 78/94 | O ₂ | 8.4 | 7.2 |
| Rb | 85 | ノーガス | 14 | 19 |
| Sr | 88 | H ₂ | 0.40 | 0.34 |
| Zr | 90/106 | O ₂ | 0.58 | 0.19 |
| Nb | 93/125 | O ₂ | 0.10 | 0.01 |
| Mo | 98/130 | O ₂ | 2.7 | 0.78 |
| Ru | 101 | ノーガス | 3.7 | 4.1 |
| Rh | 103 | H ₂ | 0.82 | 6.2 |
| Pd | 105 | O ₂ | 0.70 | 0.25 |
| Ag | 107 | ノーガス | 0.94 | 0.74 |
| Cd | 114 | O ₂ | 0.45 | 0.24 |
| Sn | 118 | O ₂ | 2.9 | 7.2 |
| Sb | 121 | O ₂ | 0.76 | 0.28 |
| Te | 125 | O ₂ | 2.7 | 0.41 |
| Cs | 133 | ノーガス | 0.31 | 0.28 |
| Ba | 138 | O ₂ | 0.41 | 0.09 |
| Hf | 178/194 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| Ta | 181/194 | O ₂ | 0.01 | 0.01 |
| W | 182/214 | O ₂ | 1.0 | 0.25 |
| Re | 185 | ノーガス | 0.23 | 0.03 |
| Ir | 193 | ノーガス | 0.34 | 0.18 |
| Pt | 195 | ノーガス | 1.8 | 0.77 |
| Au | 197 | ノーガス | 1.2 | 0.38 |
| Tl | 205 | ノーガス | 0.61 | 0.61 |
| Pb | 208 | ノーガス | 0.95 | 0.75 |
| Bi | 209 | ノーガス | 0.16 | 0.02 |
| Th | 232 | ノーガス | 0.01 | 0.01 |
| U | 238 | ノーガス | 0.01 | 0.01 |

3 時間連続長期安定性試験を 2000 ppm Si 溶液にて行いました。図 2 に、リン (4 ppb)、硫黄 (40 ppb) およびチタン (500 ppt) の結果を示します。

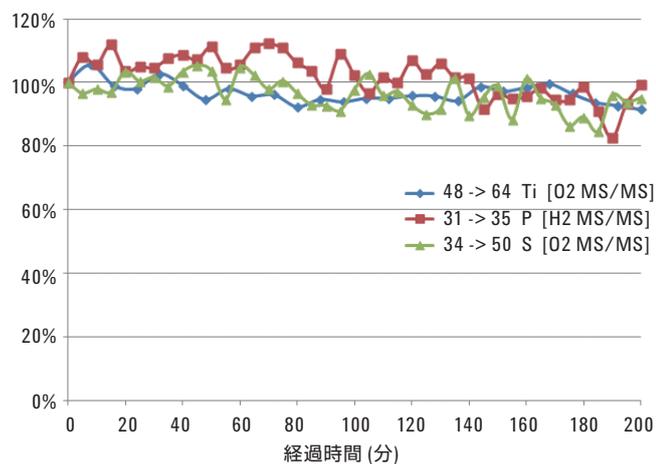


図 2. 2000 ppm Si の 3 時間長期安定性試験

結論

Agilent 8800 ICP-QQQ の MS/MS モードを用い、30 ppm および 2000 ppm 高純度 Si マトリクス中の P、Ti および他の微量元素の定量を効果的に行うことができました。全ての元素で良好な BEC および DL が得られ、MS/MS モードにて目的元素とその他の元素を十分に分離できることが証明されました。これは、8800 ICP-QQQ 特有のもので、超低流量ネブライザを使用した場合でも、良好な感度と低い DL を維持でき、2000 ppm Si 溶液の 3 時間長期安定性試験にて信号の安定性も証明することができました。

参考文献

1. Junichi Takahashi, Katsuo Mizobuchi and Masakazu Yukinari, 2008 Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, page 34 of Book of Abstracts, Tsukuba, Japan.

www.agilent.com/chem/jp

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損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Published September 18, 2013

5991-2466JAJP



Agilent Technologies