

# トリプル四重極 ICP-MS による 半導体グレードの高純度硫酸中の 検出困難な元素の測定

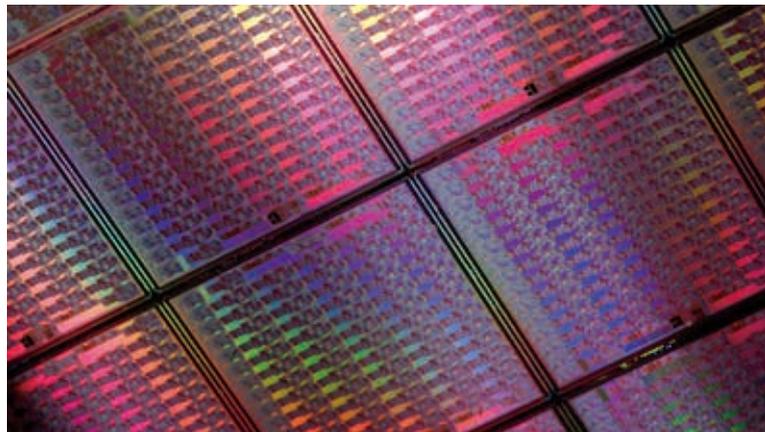
## アプリケーションノート

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

複雑なマトリックスに含まれる成分の分析では、多原子イオンが分析対象物へのスペクトル干渉を引き起こすことがあります。このような多原子イオンを除去するために、コリジョンリアクションセル (CRC) と呼ばれる比較的新しいテクノロジーが四重極 ICP-MS (ICP-QMS) で広く利用されるようになってきました。CRC を用いることで、半導体グレードの薬品に含まれるほぼすべての元素について、バックグラウンド相当濃度 (BEC) を ppt または ppt 以下のレベルまで低減できます。ただし、サンプルマトリックスによっては、非常に安定性の高い多原子種や元の濃度の高い多原子種をセルで完全には除去できないこともあります。この場合、残った多原子種がスペクトル干渉の原因となります。例えば、硫黄マトリックスの場合、ICP で  $SO^+$  および  $SN^+$  イオンが発生しますが、どちらのイオンもチタンの測定に干渉する可能性があります。多原子種  $SO$  および  $SN$  の最初のイオン化ポテンシャル (IP) はそれぞれ 10.2 eV と 8.9 eV であり、どちらも ICP において S (IP は 10.36 eV) よりも容易にイオン化されます。また、 $SO^+$  の解離エネルギーは 5.44 eV であるため、不活性セルガスを用いて CRC をコリジョンモードで使用しても容易には解離し



Agilent Technologies

ません。チタンには、 $^{46}\text{Ti}$  (8 %)、 $^{47}\text{Ti}$  (7.3 %)、 $^{48}\text{Ti}$  (73.8 %)、 $^{49}\text{Ti}$  (5.5 %)、および  $^{50}\text{Ti}$  (5.4 %) の 5 種類の同位体があります。存在量の最も多い 2 つの Ti 同位体 ( $^{48}\text{Ti}$  および  $^{46}\text{Ti}$ ) もまた、 $m/z$  46 の  $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$  および  $m/z$  48 の  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$  の干渉を非常に強く受けます。そのため、高純度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中の Ti を分析する場合には、微量同位体である  $^{47}\text{Ti}$  を使用するのが一般的です。CRC モードの ICP-QMS で測定した 10 倍希釈  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中の Ti の BEC は約 50 ppt です [1]。半導体プロセス薬品メーカーが 10 倍希釈酸中の金属汚染物質を必要とされるレベルで測定するためには、さらに低い BEC が必要となります。リン酸の分析でも、これと同じ問題が起こります。この場合は、 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$  および  $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$  によるスペクトル干渉を防ぐために、チタンの別の微量同位体  $^{46}\text{Ti}$  を使用します。最悪なのは硫酸とリン酸を両方含む混合薬品です。この場合は、多原子干渉を受けない Ti 同位体がありません。この問題に対して、新たに開発されたトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) テクノロジーが信頼できる解決策となります。このアプリケーションノートでは、これまで測定が非常に困難とされてきた、硫酸中に微量に存在する Ti およびその他元素を ICP-QQQ を使って分析に成功した実験を紹介します。

## 実験

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS は従来の ICP-QMS とは異なり、オクタポールリアクションシステム (ORS<sup>3</sup>) セル、アナライザの四重極マスフィルタ (現在は Q2 と呼ばれます) の前方に新たに四重極マスフィルタ (Q1) を搭載しています。これにより、ICP-QQQ などのタンデム質量分析計に特有の MS/MS モードで 8800 ICP-QQQ を動作させることができます。この場合、Q1 はマスフィルタとして機能し、セルを通すイオンを選別することで、セル内での反応に関与するイオンを制御します。Q1 でセルからプラズマイオンが排除されるため、セルにおけるイオン透過率が格段に高まります [2]。リアクションガスメソッドを使用する場合は、反応効率も大幅に向上するため、リアクションガスの流量を下げる事が可能になります。これにより、イオン透過率がさらに高まり、感度が向上します。また、8800 ICP-QQQ に搭載されている 4 段階真空システムは、ICP-QMS の 3 段階システムよりも高い最終真空性能を備えています。このことも ICP-QMS を上回る 8800 ICP-QQQ の優れた感度に貢献しています。

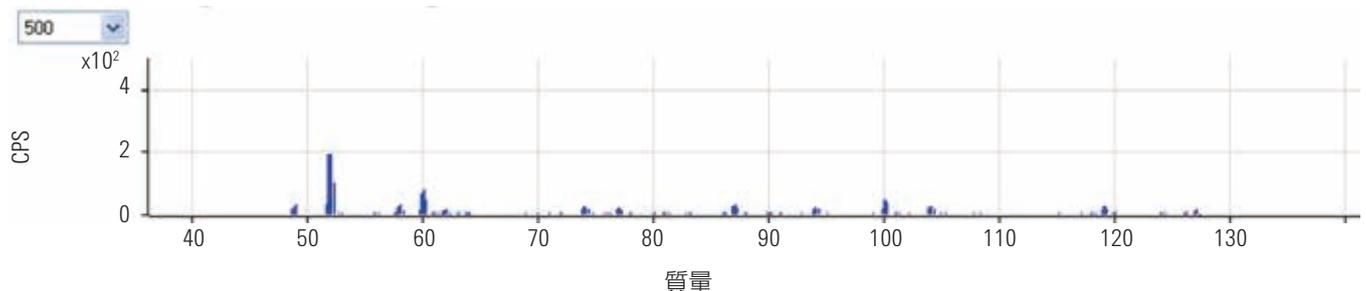
ただし、MS/MS モードの最大の利点は、リアクションセルモードの潜在能力をフルに活用できることにあります。MS/MS モードは、オンマスまたはマスシフト測定モードで利用できます。MS/MS オンマスモード (分析対象イオンの反応性が干渉イオンより低い場合に使用) では、Q1 および Q2 の両方を分析対象イオンの質量に設定します。干渉イオンはリアクションガスと反応することで、中性化されるか、結合して質量の異なる新たなプロダクトイオンを形成します。これにより、分析対象物を元の質量で測定することができます。一方、MS/MS マスシフトモード (分析対象物の反応性が干渉イオンより高い場合に使用) では、分析対象物を適切なリアクションガスと反応させることにより干渉イオンと差別化し、分析対象物を新たな質量の新たなプロダクトイオンとして測定できます。どちらの場合も、分析対象物のプリカーサイオンの質量を持つイオンのみをセルに通し、リアクションガスと反応する可能性のある干渉イオンを事前に排除することが Q1 の主な役割となります。今回紹介するアプリケーションでは、分析対象物に応じて、オンマスモードとマスシフトモードを使い分けています。

実際に多元素分析を行う前に、反応プロダクトイオンを調査しました。8800 ICP-QQQ では、独自の MS/MS 取り込みモードをいくつか利用できます。その 1 つにプロダクトイオンスキャンがあり、これはリアクションガスメソッドのメソッド開発に非常に役立ちます。プロダクトイオンスキャンでは、Q1 を分析対象 (プリカーサ) イオンの質量に固定し、Q2 において、選択した質量範囲にわたってスキャンします。これにより得られるスペクトルには、プリカーサイオンとセルガスの反応により生成されるすべてのプロダクトイオンが示されます。このスペクトルをもとに、予測される反応経路を確認し、有効な分析対象物のプロダクトイオンを特定します。スペクトルでは、シングルクワッドモードでの動作時に ICP-QMS または ICP-QQQ において他の分析対象物の測定に影響を与える可能性のある不要なプロダクトイオンもわかります。今回の実験では、高純度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98% 硫酸、多摩化学工業より入手) の 10 倍希釈マトリックスに対してプロダクトイオンスキャンを実行し、セルで  $\text{NH}_3$  リアクションガスを使用しました。Q1 を分析対象物のプリカーサイオンの質量 ( $^{48}\text{Ti}^+$  の場合は  $m/z$  48) に設定し、Q2 で  $m/z$  45~130 の範囲をスキャンしました。次に、同じ

条件で、100 ppt の Ti を添加した  $H_2SO_4$  に対してプロダクトイオン スキャンを実行しました。図 1 は、Q1 を  $m/z$  48 (Ti の主同位体) に 設定して測定した、2 つのサンプルに対するプロダクトイオン スキャンのスペクトルです。上段は  $H_2SO_4$  のブランクスペクトルで す。下段のスペクトルには、100 ppt の Ti の添加溶液で観察され た新たなプロダクトイオンのピークが現れています。Q1 は  $m/z$  48 に固定されているため、スペクトル上のピークは、 $^{48}Ti^+$  と  $NH_3$  の反応により生成されたすべての種を示しています。このデー タをもとに、Ti の測定でサロゲートとして使用する適切なプロダ クトイオンピークを選択できます。

添加溶液のスペクトルから、有効な分析種として  $^{48}TiNH^+$  ( $m/z$  63)、 $^{48}TiNH_2^+$  ( $m/z$  64)、 $^{48}Ti(NH)(NH_3)^+$  または  $^{48}Ti(NH_2)_2^+$  ( $m/z$  80)、  $^{48}Ti(NH_3)_2NH^+$  ( $m/z$  97)、 $^{48}Ti(NH_3)_3NH^+$  ( $m/z$  114)、 $^{48}Ti(NH_3)_3NH_2^+$  ( $m/z$  115)、 および  $^{48}Ti(NH_3)_4^+$  ( $m/z$  116) を特定しました。ここで注意が必要なのは、四重極 ICP-MS での Ti 分析に  $NH_3$  セルガスを使用すると、 ほとんどのプロダクトイオンについて、データの信頼性に疑問 が生じることです。これは、 $^{48}Ti^+$  プロダクトイオンと同じ質量の  $^{63}Cu^+$ 、 $^{64}Zn^+$ 、 $^{114}Cd^+$ 、 $^{115}In^+$  などのネイティブイオンが存在する可能 性があるためです。このような共存イオンは、ICP-QMS でセルから除外できないためそのまま残存し、定量に使用する  $^{48}Ti^+$  プロダクトイオンにオーバーラップします。 $m/z$  64、 $m/z$  114、および  $m/z$  115 のプロダクトイオンを使用して得られる性能はどれもほぼ 同じでしたが、 $m/z$  114 (プロダクトイオン  $^{48}Ti(NH_3)_3NH^+$ ) の BEC がわずかに良好でした。そのため、このイオンを Ti の測定に使用することになりました。ブランクスペクトルには未知ピークも現れてい ます。これは、Q1 を  $m/z$  48 に設定した場合にセルを通る可能性のある  $^{32}S^{16}O^+$  など、他のイオンから生成される  $^{32}S^{16}O_xH_y^+$  のもの と考えられます。

チューンステップ 1: 12B23NH3\_TiH2SO4 ブランクスペクトル 49~127\_Data.D



チューンステップ 1: 12B23NH3\_TiH2SO4 100ppt スペクトル 49~127\_Data.D

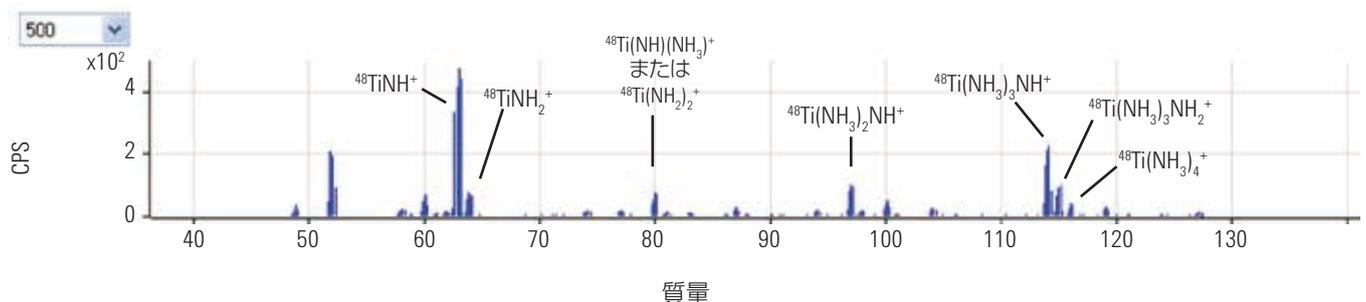


図 1. 9.8 %  $H_2SO_4$  に含まれる  $^{48}Ti^+$  のプロダクトイオンのスペクトル ( $NH_3$  セルガス、Q1 48、Q2 45~130)。上段は  $H_2SO_4$  のブランクスペクトル、下段は 100 ppt の Ti を添加した後のスペクトル。

## 測定パラメータ

分析に使用した測定パラメータを表 1 に示します。サンプル溶液は、C-Flow PFA マイクロ同軸ネブライザ (アジレント部品番号 G3285-80000) を用い、自吸 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  にて取り込み、8800 ICP-QQQ の標準石英製トーチおよび石英製スプレーチャンバにより導入しました。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の分析には、Pt サンプルングコーン (アジレント部品番号 G3280-67036 または 67056) と Pt スキマコーン (アジレント部品番号 G3280-67064 または 67065) も必要です。

## キャリブレーション

高純度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の 10 倍希釈溶液に混合標準溶液を添加して、キャリブレーション標準を調製しました。Ti および Cr の検量線を図 2 および図 3 に示します。どちらの元素についても 10 ppt の低濃度まで良好な直線性が観察され、検出下限は ppt 以下でした。Ti および Cr はどちらも硫黄系多原子イオンの干渉を大きく受けるため、マトリックス中の濃度が低 ppt レベルの場合は、CRC を搭載した従来の ICP-QMS では測定できません。

表 1. 測定パラメータ

	$\text{O}_2$ MS/MS	$\text{NH}_3$ MS/MS
RF 出力 (W)	1600	
サンプリング深さ (mm)	8	
キャリアガス (L/min)	0.8	
メークアップガス (L/min)	0.41	
引き出し 1 (V)	6.6	5.7
引き出し 2 (V)	-50	-160
オクタポールバイアス (V)	-20	
Q2 バイアス (V)	-40	
He (mL/min)	3	1
$\text{O}_2$ (mL/min) <sup>1)</sup>	0.4	N/A
$\text{NH}_3$ (mL/min) <sup>2)</sup>	N/A	3

1) 100 %  $\text{O}_2$

2) 10 %  $\text{NH}_3$  と 90 % He の平衡ガス

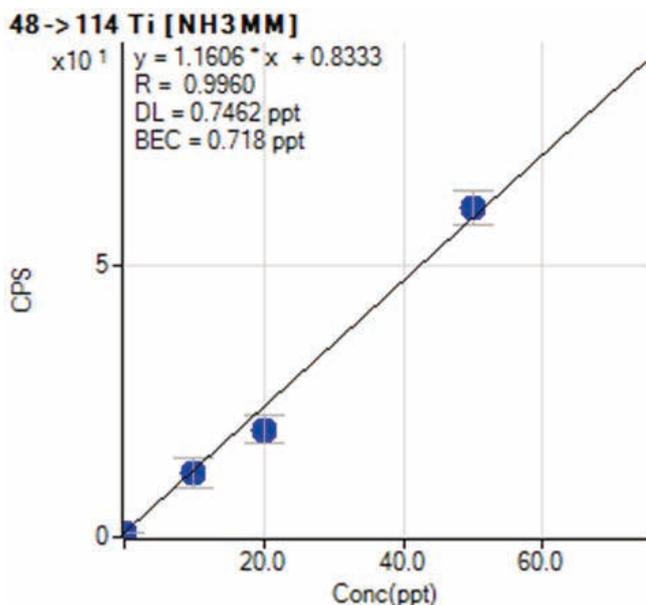


図 2. MS/MS マスシフトモードで  $\text{NH}_3$  セルガスを使用して測定した Ti の検量線

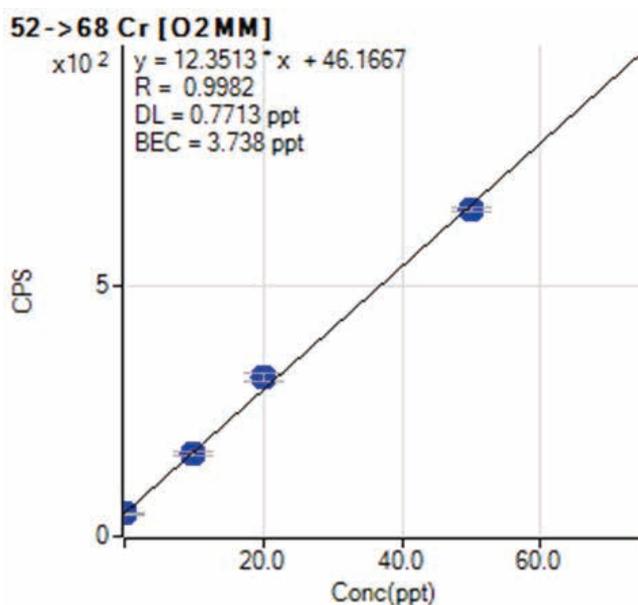


図 3. MS/MS マスシフトモードで  $\text{O}_2$  セルガスを使用して測定した Cr の検量線

## 結果と考察

高純度  $H_2SO_4$  に含まれる検出困難なさまざまな元素の分析データを表 2 に示します。各元素の測定に使用した Q1 および Q2 の設定とリアクションガスもこの表に示します。V 以外の元素には、マスシフトモードを使用しました。O<sub>2</sub> セルガスで測定したすべての分析対象物は、その M0<sup>+</sup> プロダクトイオンとして測定したため、Q2 は Q1 より 16 amu だけ高い値に設定しました。Ti については、前述のとおり m/z 114 の  $Ti(NH_3)_3NH^+$  として測定しました。また、O<sub>2</sub> および NH<sub>3</sub> のどちらとも反応しない V については、NH<sub>3</sub> セルガスを使用して元の質量 51 で測定しました。NH<sub>3</sub> リアクションモードを使用したのは、ヘリウムコリジョンモードでは  $^{34}S^{16}OH^+$  による  $^{51}V^+$  へのオーバーラップを完全には排除できないためです。NH<sub>3</sub> を使用して得られた V の BEC は、He を使用した場合より 2 桁改善されています。10 倍希釈  $H_2SO_4$  サンプル中で測定したすべての分析対象物の濃度は、MSA (標準添加法) により計算し、元の (希釈前の) 硫酸中の濃度値に換算しました。その結果も表 2 に示しています。Si および P を除き、この硫酸の不純物レベルは 10 ppt として認定できます。

表 2. 市販の 98 % 高純度硫酸の不純物分析の結果

	Q1 m/z	Q2 m/z	セルガス	濃度 (ng/kg)
Si	28	44	O <sub>2</sub>	6800
P	31	47	O <sub>2</sub>	800
Ti	48	114	NH <sub>3</sub>	7.2
V	51	51	NH <sub>3</sub>	1.6
Cr	52	68	O <sub>2</sub>	37
Ge	74	90	O <sub>2</sub>	4.5
As	75	91	O <sub>2</sub>	2.7
Se	78	94	O <sub>2</sub>	2.0

## 結論

Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を MS/MS モードで動作させることにより、CRC-ICP-QMS では除去できないスペクトル干渉を排除できます。MS/MS モードでは、セルの前に搭載された最初の四重極 (Q1) で実行される質量選別により、セルの動作効率と選択性が格段に高まるという大きな利点をもたらされます。これにより、従来の ICP-QMS では成し得ない方法でリアクションセルを適用させることが可能になります。8800 ICP-QQQ を用いると、硫酸などの高純度プロセス薬品に含まれる重要な分析対象物のルーチン分析や認定が可能になります。

## 参考文献

高橋純一、要野浩一、「Agilent 7500cs ICP-MS による超高純度硫酸中の微量金属不純物の分析」、アジレント・テクノロジー、5988-9190JAJP、2003.

1. Agilent ICP-MS ジャーナル 第 49 号、publication number 5990-9942JAJP、2012.

**[www.agilent.com/chem/jp](http://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 January 19, 2015

Publication number: 5991-2819.JAJP



**Agilent Technologies**