

# Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS による クールプラズマリアクションセルモードでの 超純水中のカリウムおよび その他の元素の超微量分析

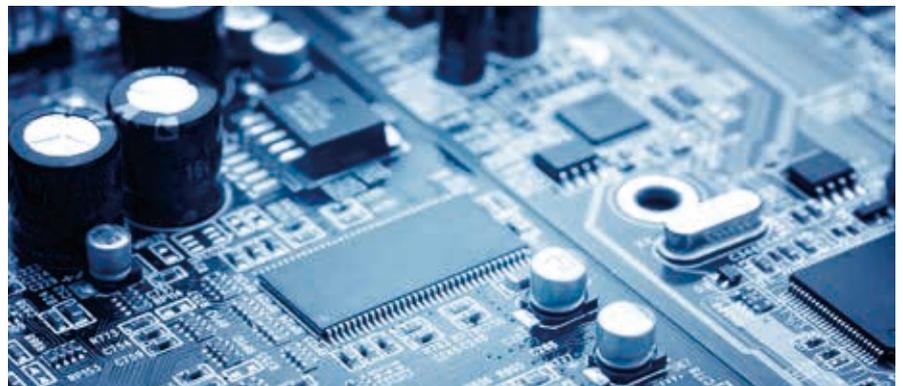
アプリケーションノート

半導体

## 著者

溝淵勝男  
行成雅一

アジレント・テクノロジー株式会社



## 概要

半導体業界では、デバイスの小型化、処理速度の向上、消費電力の削減、コストの低減を求める市場ニーズに応えるため、半導体部品の小型化に向けた取り組みが絶え間なく続けられています。デバイス構造のより小型化、高密度化の流れを受けて、半導体製造プロセスでは高純度の半導体試薬を使用することが求められています。プロセス工程で不純物が混入すると、ウェハ表面が汚染されて最終生産物のパフォーマンスと歩留まりに直接影響する可能性があるからです。そのため、半導体アプリケーションでは常に、高度になっていく分析要件に対応した最高のパフォーマンス、最先端のテクノロジー、クリーンなサンプリング手法などが求められます。

ICP-MS は登場以来、半導体業界で使用される試薬、材料などの元素不純物分析の手段として注目を集めてきました。ただしいくつかの分析上の課題は未だ解決されていません。四重極 ICP-MS (ICP-QMS) 用のコリジョンリアクションセル (CRC: Collision Reaction Cell) が開発され、CRC の化学反応を利用して特定の干渉を除去できるようにすることで、いくつかの分析上の課題に対応できるようになりましたが、これらの ICP-QMS リアクションモードメソッドでは、アプリケーションによっては、必ずしも業界で現在求められているきわめて低い検出下限を満足しないケースもあります。



Agilent Technologies

クールプラズマは、干渉やサンプリングコーンからのアルカリ金属の溶出などによって微量分析での測定が困難な Na、Mg、Al、K、Ca、Fe などの元素のために、20 年以上前に開発された ICP-MS モードの分析です[1]。半導体デバイスの製造工程において K、Ca、Fe の濃度管理は重要ですが、 $^{39}\text{K}^+$  における  $\text{ArH}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$  における  $\text{Ar}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$  における  $\text{ArO}^+$  などのアルゴン起因干渉物のために、これらの元素を ICP-MS で測定することは従来、困難でした。クールプラズマで利用する低温プラズマのエネルギーは、分析対象成分のイオン化には十分ですが、アルゴン起因干渉物のイオン化には足りないため、干渉を受ける元素の微量 (ppt) 分析を干渉イオンの影響を受けずに行うことができます。また、低温プラズマでは、ICP-MS のインタフェースから溶出することのある Li や Na などのイオン化されやすい元素 (EIE: Easily Ionized Element) の再イオン化も回避されます。高濃度の EIE を注入した後でも、クールプラズマによってこれらの元素のバックグラウンドレベルは低く保たれます。

Agilent ICP-MS システム (7900 ICP-MS および 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ)) には 2 つの構成があります。標準構成は一般のアプリケーション向けであるのに対し、「s」構成 (オプション #200) は半導体アプリケーション向けに最適化されています。「s」構成には、特別に設計された「s-レンズ」が含まれており、多数の高純度化学アプリケーションで現在も広く用いられているクールプラズマ法をサポートしています。また、7900 ICP-MS および 8800 ICP-QQQ 機器はいずれも CRC をサポートしており、メソッドを最適化するための優れた柔軟性を備え、半導体業界で求められる非常に高いパフォーマンスを発揮します。

このアプリケーションノートでは、Agilent 8800 ICP-QQQ と独自の MS/MS モードリアクションセル手法を併用してクールプラズマ法のパフォーマンスを向上し、超純水 (UPW) 中の K で 0.03 ppt (30 ppq) のバックグラウンド相当濃度 (BEC: Background Equivalent Concentration) を実現し、分析対象のその他の元素 (Li、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、および Cu) でも ppq レベルの BEC を実現する方法について説明します。

## 実験

半導体用構成の Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を用いました。サンプル導入システムには、内径 2.5 mm のインジェクタを備えた石英トーチ、石英スプレーチャンバ、PFA 同軸型ネプライザが搭載されています。また半導体用構成には、分析に最適な白金製インタフェースコーンも含まれています。サンプルは、0.7 L/min のキャリアガス流量により約 180  $\mu\text{L}/\text{min}$  で自己吸引しました。Agilent I-AS オートサンプラと、I-AS 洗浄ポートポジションにセットされたオーバーフロー洗浄ポートキット (オルガノ株式会社、東京) を使用しました。この洗浄ポートキットはプローブ洗浄用の新鮮な超純水 (UPW: Ultra Pure Water) を分析中継続的に供給します。これにより、通常使用する溜め置き洗浄容器内で発生することのある汚染物質の蓄積の可能性を減らすことができます。



図 1. Agilent I-AS オートサンプラに適合するオルガノ社製オーバーフロー洗浄ポートキットの写真

ブランクとサンプルの酸性化には、高純度  $\text{HNO}_3$  (TAMAPURE-AA-10、多摩化学工業株式会社、神奈川) を使用しました。標準溶液は、SPEX 331 混合標準物質 (SPEX CertiPrep、ニュージャージー州、米国) を使用しました。

クールプラズマ条件のプラズマパラメータは表 1 に示すとおりです。低温プラズマは、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{ArH}^+$ 、 $\text{ArO}^+$  などのアルゴン起因干渉物の生成を抑制します。クールプラズマ条件を確立するため、総インジェクタガス流量 (キャリアガス流量 + メークアップガス流量) を増やし、RF 出力を減らし、サンプリング位置 (SD) を長くします。クールプラズマの低温プラズマ条件では、ハードエクストラクションモード (引き出しレンズ 1 への大きな負電圧の適用) が推奨されます。

8800 ICP-QQQ にはタンデム MS 構成があり、MS/MS モードで動作させる (2 つの四重極をユニットマスフィルターとして動作させる) ことができます。MS/MS モードでは、分析対象イオンとその質量数に干渉するイオンのみがセルに進入するため、CRC 内の化学反応の制御が容易になります。このため、アンモニアなどの反応性の高いリアクションセルガスを使用する場合でも反応が安定します。この実験では、He (99.999%) 中の 10% NH<sub>3</sub> のセルガスを用い、8800 ICP-QQQ の第 3 のセルガスラインを使用して導入しました。クールプラズマモード (セルガスなし)、クールプラズマと NH<sub>3</sub> MS/MS リアクションモードのパフォーマンスを比較しました。

表 1. Agilent 8800 ICP-QQQ の測定パラメータ

チューニングパラメータ	単位	クールプラズマ	クールプラズマ + NH <sub>3</sub> リアクション
RF 出力 (RF)	W		600
サンプリング位置 (SD)	mm		18
キャリアガス流量 (CRGS)	L/min		0.7
メイクアップガス流量 (MUGS)	L/min		0.9
スキャンモード	-		MS/MS
引き出しレンズ 1 (Ex1)	V		-100
引き出しレンズ 2 (Ex2)	V		-12
オメガバイアス	V		-70
オメガレンズ	V		6.7
オクタポールバイアス	V	-20	-10
KED	V	15	-10
セルガス	-	NA	He 中の 10% NH <sub>3</sub>
セルガス流量	mL/min	NA	1

## 結果と考察

### クールプラズマ条件下における m/z 39 のバックグラウンド信号の調査

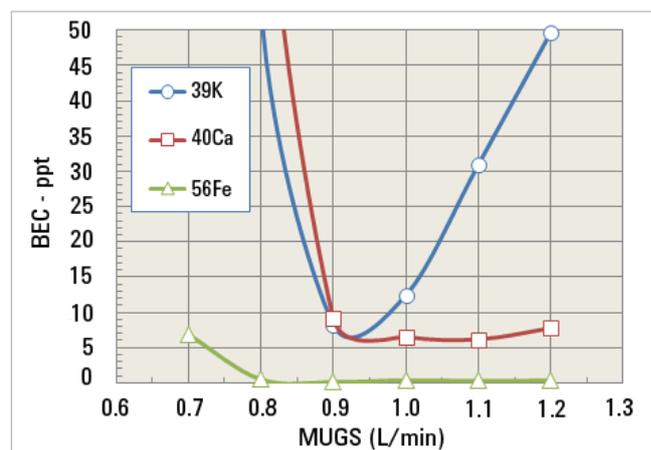


図 2. メイクアップガス (MUGS) 流量に対する K、Ca、および Fe の BEC

図 2 は、メイクアップガス (MUGS) 流量に対する UPW 中の <sup>39</sup>K、<sup>40</sup>Ca、および <sup>56</sup>Fe の BEC を示しています。この図に示されているとおり、MUGS が増加 (低温プラズマ条件) すると、各元素の BEC は減少します。これは、各分析対象イオン質量と干渉するアルゴン化物イオンの生成 (イオン化) が減少することを示しています。しかし、MUGS 流量が 0.9 L/min を超えると、<sup>39</sup>K の BEC は再び上昇し始めます。これは ArH<sup>+</sup> のイオン化とは別に、m/z 39 のバックグラウンド信号にも影響する別の要因があることを示しています。1 つ目の要因は、MUGS 流量の増加 (プラズマ温度の低下) に伴う <sup>38</sup>ArH<sup>+</sup> 生成の減少です。2 つ目の要因としては、低温プラズマ条件下で生成されやすい水クラスターイオン H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> の存在が考えられます。この仮説を検証するため、R1 (m/z 37 の信号対 m/z 39 の信号) および R2 (m/z 41 の信号対 m/z 39 の信号) の 2 つの強度比をモニタリングしました。m/z 39 のバックグラウンド信号が主に ArH<sup>+</sup> によるものであれば、R2 は Ar 40/38 同位体のアバUNDANCEの比 (<sup>40</sup>ArH<sup>+</sup>/<sup>38</sup>ArH<sup>+</sup>) = 1581 に一致するはずで、m/z 39 の信号が主に水クラスターイオンによるものであれば、表 2 に示す異なる酸素同位体 <sup>16</sup>O および <sup>18</sup>O から成る水クラスターイオンのアバUNDANCEの比 (99.5/0.409 = 243) に R1 が一致するはずで、

表 2. 水クラスターイオンのアビダンス

水クラスターイオン	質量数	アビダンス %
(H <sub>3</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O)	37	99.5
(H <sub>3</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O) or (H <sub>3</sub> <sup>18</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O)	39	0.409

図 3 は MUGS に対する強度比 R1 および R2 のプロットです。これによると、MUGS 流量が低いときの R2 は 1581 に近い値のため、MUGS 流量が低い場合は m/z 39 の信号が主に ArH<sup>+</sup> の影響を受けることを示しています。しかし、MUGS 流量が高くなると (> 1 L/min)、R1 は 243 に近づきます。これは、MUGS 流量が高い場合は、m/z 39 の信号が主に水クラスターイオンの影響を受けることを示しています。この結果から、m/z 39 のバックグラウンドは ArH<sup>+</sup> と水クラスターイオンの 2 つの干渉イオンの組み合わせに起因することがわかります。<sup>39</sup>K<sup>+</sup> の 2 つの干渉が同時に最小レベルになるプラズマ温度はないため、クールプラズマ条件を適用するだけでは m/z 39 のバックグラウンド信号を完全に除去できないということが、この結果からわかります。

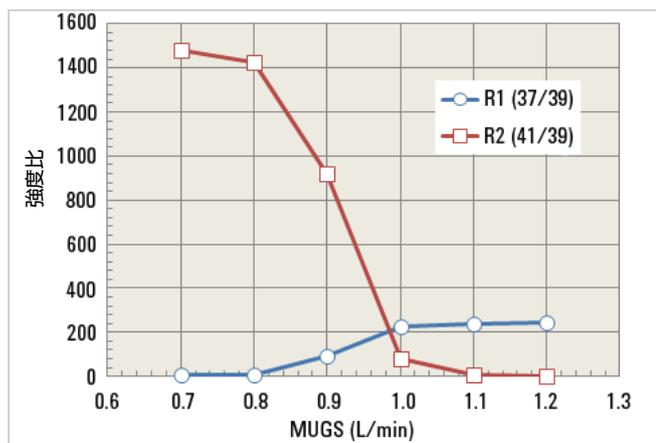
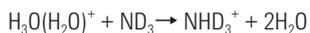


図 3. MUGS に対する R1 および R2 の強度比

### K 分析のクールプラズマ/NH<sub>3</sub> リアクションセルモード

水クラスターイオンは、以下に示すプロトン移動反応によって、重水素化アンモニアと反応することが知られています[2]。



NH<sub>3</sub> との水クラスターイオン反応は ND<sub>3</sub> との反応と同じ程度の速度で進み、NH<sub>3</sub> リアクションセル手法によって水クラスターイオンを除去できると考えられます。

クールプラズマ条件下でアンモニアリアクションガスモードを使用して、UPW 中の K を測定したところ、BEC は 0.03 ppt (30 ppq) が得られました。7500cs ICP-QMS をクールプラズマ/NH<sub>3</sub> リアクションモードで使用して実施した比較研究では、K の BEC は 0.5 ppt が得られていました [3]。私たちは 8800 で実現した BEC の向上が、ICP-QQQ 技法の MS/MS リアクションの効果であると考えています。ICP-QMS では、プラズマ中に生成されるすべてのイオンがリアクションセルに入射するため、NH<sub>3</sub> およびセル内に生成されるプロダクトイオンと反応します。これらの反応によって、m/z 39 で新たなプロダクトイオンの生成が起こっている可能性があります。それに対して、MS/MS では不要なイオン (m/z 39 以外の全てのイオン) のセル内への進入を防ぎ、不要なセル内副生成物イオン干渉を最小限に回避することができます。

### クールプラズマ/NH<sub>3</sub> MS/MS リアクションモードでの多元素分析

MS/MS および NH<sub>3</sub> リアクションモードによる新しいクールプラズマ法を、UPW の多元素分析に適用しました。表 3 の結果からわかるように、Ca、Fe、Ni を除くすべての元素で 0.05 ppt (ng/L) または 50 ppq 未満の BEC が実現し、すべての元素で 0.15ppt (150 ppq) 未満の BEC が実現しました。

表 3. ICP-QQQ によりクールプラズマ/NH<sub>3</sub> リアクションモードで測定した UPW 中の元素の DL および BEC

質量 / 元素	感度 (cps/ppt)	DL (ppt)	BEC (ppt)
7 Li	6.2	0.000	0.000
23 Na	94.0	0.014	0.035
24 Mg	44.0	0.010	0.005
27 Al	42.7	0.010	0.002
39 K	96.8	0.000	0.030
40 Ca	42.5	0.035	0.091
52 Cr	36.5	0.029	0.037
55 Mn	64.5	0.020	0.011
56 Fe	42.2	0.488	0.134
60 Ni	13.4	0.270	0.101
65 Cu	15.5	0.014	0.029

## 結論

水クラスターイオン  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$  が、クールプラズマ条件下における K の  $m/z$  39 のバックグラウンド信号の一因になっていることを確認しました。Agilent 8800 ICP-QQQ を使用して、この水クラスターイオンを、MS/MS モードで  $\text{NH}_3$  セルガスを使用することにより除去することができました。8800 ICP-QQQ による  $^{39}\text{K}$  の BEC は、従来の四重極 ICP-MS を使用した場合に比べて約 1 ケタ低減できました。この結果は、分析対象以外のプラズマ由来のイオンがセル内に進入しないようにし、干渉の可能性のある、セルで生成されるプロダクトイオンの発生を防ぐという、MS/MS リアクションモードの効果であると考えられました。これにより、Agilent 8800 ICP-QQQ を使用して、UPW 中の K で 0.03 ppt (30 ppq) の BEC を実現し、Ca、Fe、Ni などその他の元素で 0.15 ppt (150 ppq) 未満の BEC を実現することができました。

## 参考文献

1. K. Sakata and K Kawabata, Spectrochim. Acta, 1994, 49B, 1027.
2. Vincent G. Anicich, An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics, 2003 (p369), JPL Publication 03-19, NASA.
3. Junichi Takahashi et al., Use of collision reaction cell under cool plasma condition in ICP-MS, Asia Pacific Winter Plasma Conference 2008 (0-10).

**[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. 2014

Published December 1, 2014  
Publication number: 5991-5372JAJP



**Agilent Technologies**