

MS/MS モードの Agilent 8900 ICP-QQQ による、超高純度の半導体グレードの 硫酸に含まれる微量元素の測定

アプリケーションノート
半導体

著者

Michiko Yamanaka
Kazuo Yamanaka
Naoki Sugiyama
Agilent Technologies, Japan



はじめに

半導体業界では、製造プロセスにおける汚染を減らすことが非常に重要です。粒子、金属、有機ベースの混入遺物が、最終的なデバイスの品質と信頼性を低下させるためです。フォトレジストポリマーパターンなどの有機物は、イオン注入後にシリコンウエハの表面から徹底的に除去する必要があります。この洗浄手順には、硫酸 (H_2SO_4) と過酸化水素 (H_2O_2) を混合したピラニア溶液を使用します。製造プロセスのこの段階でウエハ表面の汚染をなくすには、これらの化学物質の金属不純物を低濃度に抑えることが非常に重要です。



Agilent Technologies

ICP-MS は発売当初から、半導体関連業界で使用される化学物質と材料の元素不純物の分析に広く使用されてきました。最近では、多くの成分でスペクトル干渉の原因となる多原子イオンを除去するため、最初は四重極 ICP-MS (ICP-QMS) 用に開発されたコリジョンリアクションセル (CRC) 技術が実装されるようになっていきます。ただし特定のサンプルマトリックスには、CRC-ICP-QMS で完全に除去できない多原子種があり、いくつかの重要な元素を低濃度で正確に測定できない場合があります。例えば高濃度の硫黄マトリックスでは、低いイオン化ポテンシャルの多原子イオン (SO^+ など) が生成され、Ti に干渉します。 SO^+ の解離エネルギーは 5.4 eV と高いため、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ません。

Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、2 つの四重極マスフィルタ (Q1 と Q2) がオクタポールリアクションシステム (ORS⁴) セルで分かれた、独自のタンデム MS 構成です。MS/MS 構成の場合、ICP-QMS の妨げとなる複雑かつ困難な干渉の問題のほとんどに、化学反応を適用できます。ICP-QQQ では、より反応性の高いガス (NH_3 または O_2 など) を制御して使用できるため、サンプルマトリックスの変化やその他の共存する成分イオンによって、セル内で生成される反応経路やプロダクトイオンが影響を受けることはありません。MS/MS では、 NH_3 リアクションガスモードを使用して多原子イオン干渉を受けない適切なアンモニアクラスプロダクトイオンを測定することで、硫黄マトリックスの Ti を分析できます。また、8900 ICP-QQQ の新しい軸方向の加速技術によって、ORS⁴ セル内のプロダクトイオンの生成が促進され、Ti/ NH_3 クラスタイオンなどのプロダクトイオンの感度が向上します。

この実験では、Agilent 8900 ICP-QQQ を使用して、硫酸に含まれる 42 種類の成分 (Ti およびその他の元素を含む) を分析しました。これらの成分は、高い硫黄マトリックスでは微量での測定が困難なものです。

実験方法

サンプル前処理

すべての硫酸サンプルは、洗浄済みの PFA コンテナで調製しました。高純度の 98 % の H_2SO_4 (多摩化学工業株式会社、日本) を、超高純度水 (UPW) で 10 倍に希釈しました。キャリブレーションと定量には、すべて標準添加法 (MSA) を使用しました。標準溶液は、XSTC-331、XSTC-7、XSTC-8 (SPEX CertiPrep、米国) と Si の単元素標準溶液 (関東化学株式会社、日本) の混合物から調製しました。

使用機器

すべて Agilent 8900 ICP-QQQ (#200、半導体仕様) を使用しました。サンプル導入システムは、内径 2.5 mm のインジェクタを備えた石英製トーチ、石英製スプレーチャンバ、PFA 同軸ネブライザ、および白金製インタフェースコーンで構成しました。サンプルは、Agilent I-AS オートサンブラで自己吸引しました。すべての測定で MS/MS モードを使用しました。このモードでは、Q1 と Q2 がいずれもユニットマスフィルタとして機能します。

各種のリアクションガスの評価

多元素の微量分析では、 O_2 、 NH_3 、 H_2 および He をセルガスとして評価しました。 O_2 はマスシフトモードでよく用いられます。Q2 を Q1 よりも 16 amu 高く設定し、ターゲットの分析対象成分を元素イオン質量から酸化プロダクトイオン質量 (MO^+) 質量へ「移動」させることができるためです [1]。 NH_3 は反応性が高く、除去したい干渉に応じてオンマスモード、マスシフトモード、両方のモードのセルガスとして用いられます。 H_2 と He を O_2 または NH_3 と一緒に使用して、セルガスの反応プロセスを促進しました。He セルガスをコリジョンモードで使用して、多くの一般的なバックグラウンドの多原子干渉を除去しました。

結果と考察

超微量レベルの分析では通常、最適なプラズマモード (ノーマルまたはクールプラズマ) とセルガスタイプを元素ごとに設定します。ほとんどの高質量成分は、高純度試薬で大きな干渉を受けることはありませんが、硫黄マトリックスで S 起因の多原子干渉を受ける Ti、V、Cr、Zn、Ge、As の超微量分析では、元素固有の最適化が特に重要です。使用する機器の操作パラメータを表 1 に示します。

表 1. ICP-QQQ 操作パラメータ

	Cool-NH ₃	NH ₃ -1 (Ti および V の場合)	NH ₃ -2 (Zn の場合)	O ₂	O ₂ + H ₂ (P の場合)	He モード ¹
RF 出力 (W)	600			1600		
サンプリング深さ (mm)	18.0			8.0		
キャリアガス (L/min)				0.7		
メイクアップガス (L/min)	0.75			0.49		
引き出しレンズ 1、V	-150	5.3	5.1	5.0		4.5
引き出しレンズ 2、V	-15	-200		-250	-190	-155
オクタポールバイアス、V	-10.0	-17.0	-13.5	-11.0	-4.0	-100.0
軸方向の加速、V		1.0	0.2		1.0	0.0
エネルギー弁別、V	-5.0	-18.2	-20.0	-13.0	-8.0	5.0
NH ₃ 流量 ¹ 、mL/min	2	1	4.5	-	-	-
O ₂ 流量、mL/min	-	-	-	0.7	0.2	-
He 流量、mL/min	1	9	1	-	-	9
H ₂ 流量、mL/min	-	-	-	-	1	-

¹高エネルギーの He モード条件

²10% NH₃ と 90% He の平衡ガス

As、Se、Si の O₂ マスシフトモード

酸素マスシフトモードでは、成分イオンが (M⁺) が酸化物イオン質量 (MO⁺) での反応プロダクトイオンとして検出されます。例えば、*m/z* 91 では ⁷⁵As⁺ が AsO⁺ として検出されます。このメソッドは、分析対象イオンが O₂ ガスと効率的に反応して酸化物イオンを生成するが、干渉イオンは O₂ ガスとほとんど、またはまったく反応しないため、分析対象のプロダクトイオンの新しい質量で信号に大きな影響を与えない場合に使用します。Si、As、Se の検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (BEC) は比較的高い O₂ セルガス流量 (0.7 mL/min) で取得しました。これで、これらの成分、特に Se の O 原子添加プロダクトイオンの生成が促進されます。

P の O₂ + H₂ マスシフトモード

硫黄マトリックスでは、³¹P のオンマス測定が、隣の大きい ³²S ピークのピークテールの影響を受けます。この問題は、MS/MS モードの高いアバundance感度 (AS) を利用できる ICP-QQQ を使用すれば解決できます。MS/MS モードでの AS は、2つの四重極の AS の積、すなわち Q1 AS x Q2 AS です。Agilent 8900 では、2つの四重極それぞれの AS 仕様が 10⁻⁷ です。このため、全体の理論上の AS は 10⁻¹⁴ となります。つまり、非常に強いバックグラウンドピークが出現しても、ピークテーリングは実質的になくなります。ただし、(He モードなどによる) オンマス測定の場合、超微量の P の測定ではバックグラウンドが十分に低くなりません。代わりに O₂ マスシフトモードを使用して、P⁺ に対する NO⁺ または NOH⁺ の干渉を効果的になくすることができます。これは P⁺ の酸化が発熱性であるの

に対し、NO⁺ や NOH⁺ の酸化が吸熱性であるためです。このため、干渉イオンから P⁺ を除去して、PO⁺ プロダクトイオンとして *m/z* 47 で測定することで、これらのバックグラウンド多原子イオンが回避されます。興味深いことに、H₂ ガスを O₂ と一緒にセルに追加すると、P の感度が 1.5 倍に向上しました。この実験では、感度を最高にするために、O₂ + H₂ マスシフトモードを P の分析に使用しました。ただし O₂ だけでも、半導体グレードの H₂SO₄ の分析で十分な性能を発揮することができます。最適なガス条件は、0.2 mL/min の O₂ と 1 mL/min の H₂ でした。

Ti の NH₃ マスシフトモード

チタンの最も豊富な同位体である ⁴⁶Ti と ⁴⁸Ti の 2 つは、それぞれ ³²S¹⁶O と ³²S¹⁴N から干渉を受けます。このため通常は、微量同位体である ⁴⁷Ti が ICP-QMS での分析用に選択されます。ただし、MS/MS モードの ICP-QQQ では、アンモニアセルガスによる複雑な化学反応を制御できるため、主要な Ti 同位体を適切な Ti-NH₃ クラスタイオンとして測定でき、S 起因の干渉を防ぐことができます。この方法で、1 桁 ng/L の BEC を達成することができます [2]。⁴⁶Ti も、⁴⁸Ca の微量同位体 (0.187% のアバundance) からの同重体オーバーラップがある可能性があります。Ca の濃度が低いため、半導体試薬では問題になりません。

O₂ や NH₃ などの重いセルガスを高流量で使用した場合、セルに入る分析対象イオンの速度が大幅に低下します。これは、セルガス分子との数回のコリジョンによって、セル内の移動時間が延びるためです。イオンによっては多くのエネルギーを失ってセル内を進むことができなくなり、感度が失われる場合があります。また、セル内で生成されるプロダクトイオンは、セルガス分子との反応によって、通常は非常に低速になります。これらのプロダクトイオンのセル内の透過が減少すれば、感度も下がります。Agilent 8900 ICP-QQQ の半導体仕様 ICP-QQQ の ORS⁴ CRC では、軸方向の加速を利用できます。セルの軸方向の潜在的なグラジエントによって電場が確立され、正電荷の成分イオンがセルの出口に送られます。軸方向の加速によって、低速なプロダクトイオンの透過速度を上げ、特定の成分の感度を上げることができます。実際に、軸方向の加速を 0 V から +1 V に上げると、チタン ⁴⁸TiNH(NH₃)₃⁺ (m/z = 114) の分析用に選択したアンモニウムクラスタイオンの感度が 5 倍になりました。NH₃ セルガスを使った MS/MS マスシフトモードによる Ti 分析には、1 V の軸方向の加速を使用しました。

多元素分析

図 1 は、MSA によって得られる典型的な検量線です。すべての成分で高い直線性が見られ (R > 0.9995)、Si (44 ppt)、P (3 ppt)、Zn (1.5 ppt) 以外のすべての元素でサブ ppt の検出限界を達成しました。表 2 は、9.8 % の H₂SO₄ の分析の定量結果を示しています。DL は、ブランクの 9.8 % の H₂SO₄ 溶液の測定を 10 回繰り返して同定しました。リカバリと RSD は、9.8 % H₂SO₄ のスパイク溶液 20 ng/L の測定を 10 回繰り返して同定しました。Ti、V、Zn などのすべての元素で、優れた性能を達成しました。これは、S 起因のマトリックス干渉を効果的に抑制できたことを示しています。

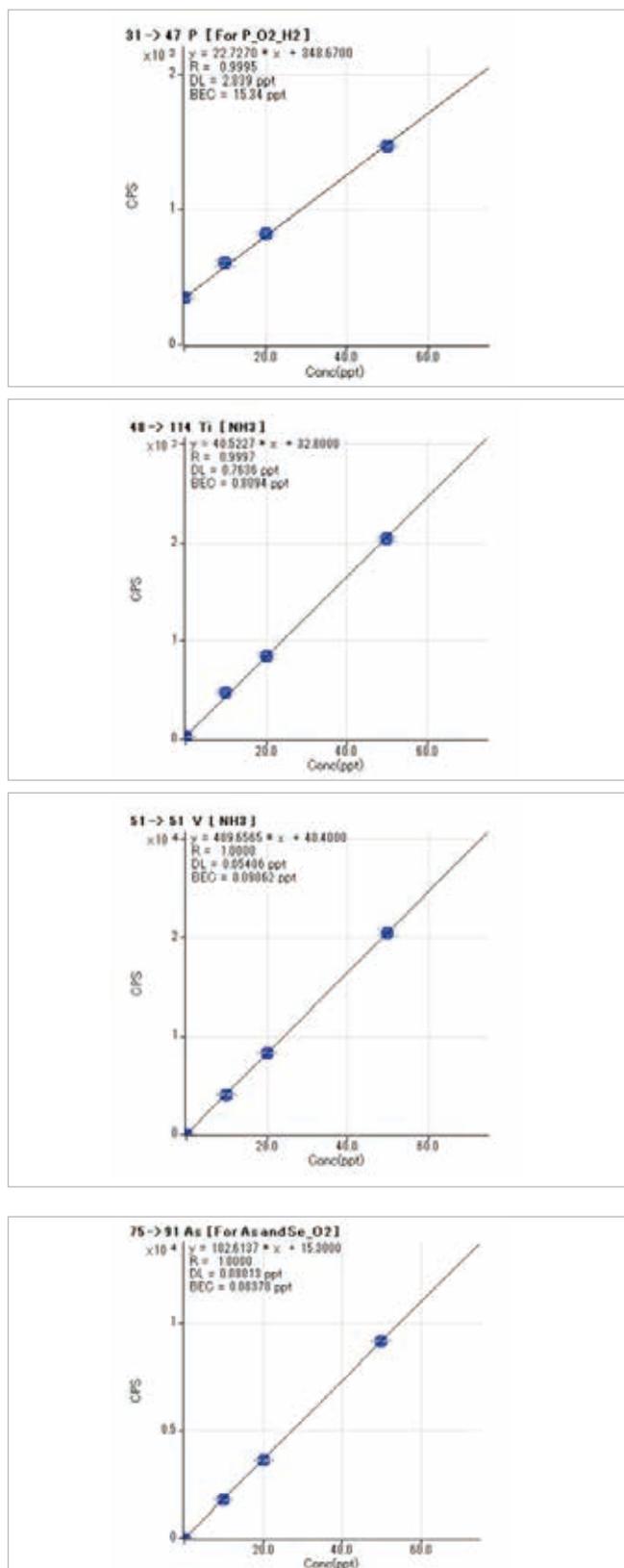


図 1. 9.8 % の H₂SO₄ 中の P、Ti、V、As の検量線

表 2. 9.8 % H₂SO₄ 中の 42 種類の元素の定量結果

化合物	モード	Q1 質量数	Q2 マス	DL (ng/L)	BEC (ng/L)	20 ng/L 添加 回収率 (%)	20 ng/L RSD (%)
Li	Cool-NH ₃	7	7	0.13	0.13	104	2.1
Na	Cool-NH ₃	23	23	0.37	0.73	102	1.8
Mg	Cool-NH ₃	24	24	0.15	0.05	106	2.4
Al	Cool-NH ₃	27	27	0.18	0.09	107	1.8
Si	O ₂	28	44	44	480	*98	*1.7
P	O ₂ + H ₂	31	47	2.8	15	96	3.5
K	Cool-NH ₃	39	39	0.36	0.66	104	2.1
Ca	Cool-NH ₃	40	40	0.57	0.18	106	1.8
Ti	NH ₃ -1	48	114	0.76	0.81	99	2.9
V	NH ₃ -1	51	51	0.05	0.10	101	0.5
Cr	Cool-NH ₃	52	52	0.51	0.37	106	2.8
Mn	Cool-NH ₃	55	55	0.16	0.11	103	3.0
Fe	Cool-NH ₃	56	56	0.40	0.28	101	2.7
Ni	Cool-NH ₃	58	58	0.12	0.02	100	3.6
Co	Cool-NH ₃	59	59	0.23	0.03	102	2.3
Cu	Cool-NH ₃	63	63	0.57	0.58	101	2.8
Zn	NH ₃ -2	68	85	1.5	1.8	99	4.1
Ga	Cool-NH ₃	69	69	0.08	0.01	102	2.0
Ge	He	74	74	0.40	0.24	101	3.3
As	O ₂	75	91	0.08	0.08	101	1.1
Se	O ₂	78	94	0.14	0.22	103	2.0
Rb	Cool-NH ₃	85	85	0.12	0.03	102	2.6
Sr	He	88	88	0.02	0.004	100	1.9
Zr	He	90	90	0.03	0.005	101	1.1
Nb	He	93	93	0.03	0.05	100	1.3
Mo	He	98	98	0.19	0.12	104	1.9
Ru	He	101	101	0.19	0.10	101	3.6
Pd	He	105	105	0.04	0.004	102	3.1
Ag	He	107	107	0.16	0.15	99	1.2
Cd	He	114	114	0.16	0.04	102	3.5
In	He	115	115	0.02	0.008	101	1.1
Sn	He	118	118	0.35	0.33	102	2.3
Sb	He	121	121	0.09	0.03	101	3.1
Cs	He	133	133	0.10	0.17	103	1.7
Ba	He	138	138	0.03	0.007	102	1.3
Ta	He	181	181	0.26	0.42	100	1.6
W	He	182	182	0.28	0.07	99	4.4
Au	He	197	197	0.41	0.30	99	3.3
Tl	He	205	205	0.09	0.07	100	2.6
Pb	He	208	208	0.56	0.93	95	4.1
Bi	He	209	209	0.03	0.004	100	2.2
U	He	238	238	0.02	0.003	101	2.7

*2 µg/L スパイク

結論

Agilent 8900 の半導体仕様 ICP-QQQ を使用し、半導体グレードの H_2SO_4 に含まれる超微量の 42 種類の元素を測定できました。1/10 に希釈した H_2SO_4 では、すべての元素について、20 ppt レベル (Si では 2 ppb) で優れた添加回収率を達成しました。これは、高純度プロセス化合物のルーチン分析において、8900 ICP-QQQ メソッドが適していることを示しています。

ICP-QMS を使った一部の主要元素の測定の妨げとなるスペクトル干渉は、ICP-QQQ を MS/MS モードで適切にリアクションセルガス条件で使用することで除去できました。8900 ICP-QQQ の軸方向の加速機能によって、Ti、Zn、P などの測定に使用したプロダクトイオンの感度が大幅に向上しました。また、9.8 % の H_2SO_4 のほぼすべての成分で、サブ ppt レベルの DL と BEC を取得しました。

参考文献

1. 『Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS: Understanding oxygen reaction mode in ICP-MS/MS (Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS: ICP-MS/MS の酸素リアクションモード)』、アジレント文献、2012 年、5991-1708EN
2. 高橋 純一 著 『Determination of challenging elements in ultrapure semiconductor grade sulfuric acid by Triple Quadrupole ICP-MS (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)』、アジレント文献、2015 年、5991-2819JAJP

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, June 1 2016

5991-7008JAJP



Agilent Technologies