

ホットプラズマ条件での ICP-QQQ による 超高純度プロセス薬品分析

Agilent 8900 ICP-QQQ を用いて超純水中の ASTM/SEMI
元素のシングルおよびサブ ppt ガイドラインレベルに適合



著者

Kazuhiro Sakai, Yoshinori
Shimamura

Agilent Technologies, Inc.

はじめに

汚染管理は、半導体デバイス製造（FAB）施設で極めて重要です（1）。汚染物質は、ウエハ基板、または製造プロセス中に使用される化学薬品や試薬を介して混入することがあります。不純物、特に金属イオンと粒子は、デバイスの性能と製品の歩留まりに悪影響を与えるため、FAB では最高純度の試薬を使用し、厳格なプロトコルに従って製造プロセス中の汚染物質を管理します。超純水（UPW）は、ウエハ表面から化学汚染物質や粒子状不純物を除去するために、RCA 標準洗浄（SC-1/SC-2）手順をはじめとするウエハ製造プロセス全体で使用されます。製造の多くの段階で水がウエハ表面と直接接触するため、UPW は汚染管理において最も重要なプロセス薬品の 1 つです。UPW に存在する不純物は、例えば絶縁破壊電圧の低下など、最終製品の電気的特性に直接影響を与える恐れがあります。

ASTM International と Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI) は、UPW をはじめとする半導体プロセスの化学薬品および試薬の仕様に関する規格を公開しています。ASTM D5127-13 (2018) と SEMI F63-0521 (2021) は、線幅が 0.045 ミクロン未満のデバイスを製造するために必要な UPW の品質に関するガイダンスを提示しています (2, 3)。どちらの規格でも、0.5 ppt 未満の検出限界 (DL) (ホウ素の上限は 15 ppt) と 1 ppt 未満のバックグラウンド相当濃度 (BEC) (ホウ素の場合は 50 ppt) が求められます。半導体業界における微量元素汚染物質のモニタリングの標準的な手法は ICP-MS であり、その優れた検出限界のために、ラボではトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ または ICP-MS/MS) への切り替えが進んでいます。Agilent 8900 ICP-QQQ は MS/MS 機能を搭載したタンデム質量分析計で、MS/MS 操作を使用することで、シングル四重極 ICP-MS 機器よりも技術性能をさらに向上させることができます。

8900 ICP-QQQ は、その高感度、低バックグラウンド、干渉除去機能により、電子機器業界や半導体業界における微量および超微量元素分析のニーズに応えます。8900 ICP-QQQ は数種類のモードで動作する柔軟性を備えており、さまざまなアプリケーションで最適な性能を実現します。例えば、半導体の研究所では、干渉元素やイオン化しやすい元素 (EIE) の BEC や DL を最小にするために、クールプラズマ条件がよく用いられます。クールプラズマは、EIE バックグラウンドを低減し、 Ar^+ 、 ArH^+ 、 ArO^+ などの高強度アルゴンベースの干渉物の形成を抑制するため、 ^{40}Ca 、 ^{39}K 、 ^{56}Fe それぞれの微量分析を実施できます。

クールプラズマにより、UPW、 H_2O_2 、 HNO_3 、 HCl などの低マトリックスサンプルにおいて優れた結果が得られます (4)。ただし、シリコンや金属溶解物などの高マトリックスサンプルは、マトリックス抑制のレベルが高いため、クールプラズマを使用して分析することは困難です。このような種類のサンプルには、より堅牢なホットプラズマ (CeO/Ce 比が低い) 条件が適しています。ホットプラズマのみを使用したいラボは、8900 ICP-QQQ にオプションのスキマコーンと m-レンズを取り付けることで、ホットプラズマ条件で最適な性能を得られます。最近の研究では、オプションの m-レンズを装着した 8900 を使用して、10 ppm および 100 ppm Si で調製した 2 種類の溶解シリコンサンプル中の 38 元素を測定しました (5)。m-レンズとその対となるスキマコーンは、通常のホットプラズマ条件を使用するときに EIE バックグラウンドを最小限に抑える形状に最適化されています。8900 は m-レンズを使用することで、クールプラズマを使用せずに、Si マトリックス内の必要なすべての元素を ppt レベルで測定することに成功しました。

m-レンズを装着した 8900 は、通常のホットプラズマ条件のみを使用し、UPW などの低マトリックス半導体サンプル中の超微量元素の分析にも使用できます。本研究では、ノーガスモードと 2 つのセルガスモードをホットプラズマと組み合わせてスペクトル干渉を除去し、すべての分析対象物でシングルまたはサブ ppt の BEC および DL を達成しました。

実験方法

試薬とサンプル前処理

UPW (オルガノ株式会社、東京、日本) を、高純度 68 % HNO_3 (TAMAPURE AA-100、日本) で 0.1 % に酸性化しました。酸性化によって、元素が溶液中に可溶性イオンとして保持されますが、加えた酸が汚染レベルに影響を与える可能性があります。

標準液

高純度半導体サンプルの分析でよく使用される標準添加法 (MSA) を使用して、8900 ICP-QQQ をキャリブレーションしました。混合多元素標準液 (SPEX CertiPrep、ニュージャージー州、米国) を UPW にスパイクし、5、10、20、および 40 ppt の標準添加物を調製しました。

装置構成

Agilent 8900 の半導体仕様 ICP-QQQ に、PFA-100 マイクロフローネブライザ、石英製スプレーチャンバ、2.5 mm インジェクタ付き石英製トーチ、白金製サンプリングコーンなどの標準コンポーネントを装着しました。標準の s-レンズは、オプションの m-レンズ (部品番号 G3666-67500) とオプションの m-レンズ用の白金製チップ付きニッケルベーススキマコーン (部品番号 G3666-67501) に取り替えました。8900 には、ORS^d コリジョン/リアクションセル (CRC) と 2 つの四重極 (Q1 と Q2) が装着されており (CRC の両側に 1 つずつ)、2 段階質量選別 (MS/MS) が可能です。Q1 が、セルに入る前にすべてのノンターゲットイオンを遮断し、これにより分析対象イオンとオンマス干渉イオンのみがセルに到達します。その後、分析対象イオンと干渉イオンは、予測可能で一貫性と再現性に優れた化学反応によって分離されます (6, 7)。次に、Q2 によって、分析対象イオン (オンマスモード) または分析対象プロダクトイオン (マスシフトモード) のみが干渉なしで検出器に到達します。

8900 用の Agilent ICP-MS MassHunter 機器制御ソフトウェアにより、シンプルなメソッド設定で、単一のマルチチューン取り込みを使用して複数のセルガスモードで分析対象物を測定できます。今回の分析では、ノーガスモード、アンモニア反応モード（アンモニアと水素セルガスの混合物を使用）、および酸素反応モードを使用して、オンマス測定とマスシフト測定を組み合わせて使用して干渉を除去しました。データ取り込み中に、セルガスと測定モードを自動的に切り替え、各分析対象物に最適なモードを使用し、分析の高速化と自動化を実現しました。機器の取り込みおよび操作パラメータを表 1 に示します。

表 1. Agilent 8900 ICP-QQQ の操作条件

	ノーガス	NH ₃ + H ₂	O ₂
取り込みパラメータ			
スキャンモード		MS/MS	
繰り返し分析 (標準)		3	
繰り返し分析 (ブランク)		10	
質量ごとの積分時間 (秒)		1.0	
プラズマ			
RF 出力 (W)		1600	
サンプリング深さ (mm)		8.0	
ネブライザガス (L/分)		0.70	
CeO ⁺ /Ce ⁺ (%)		2	
セル			
He 流量 (mL/分)	-	1	-
H ₂ 流量 (mL/分)	-	2	-
*NH ₃ 流量 (mL/分)	-	2.0 (20%)	-
O ₂ 流量	-	-	0.45 (30%)
KED (V)	3	-10	-7

*90% He と 10% NH₃ の混合物

結果と考察

検量線

UPW における K、Ca、Fe、および Ni の 4 つの代表的な MSA 検量線を図 1 に示します。バックグラウンド除去およびブランク補正は実行していません。4 つの分析対象物は、EIE (K)、強いバックグラウンド干渉を伴う元素 (Ca)、半導体産業にとって特に重要な元素 (Fe)、および ICP-MS インターフェイスからの汚染を示す可能性のある元素 (Ni) の代表的なものです。すべての SEMI 元素キャリブレーションは、優れた直線性 ($r > 0.999$) と低い BEC を示しました。この結果は、8900 の高感度を裏付けるものであり、リアクションセルメソッドと m-レンズが元素バックグラウンドの制御と干渉の除去に有効であることを示しています。

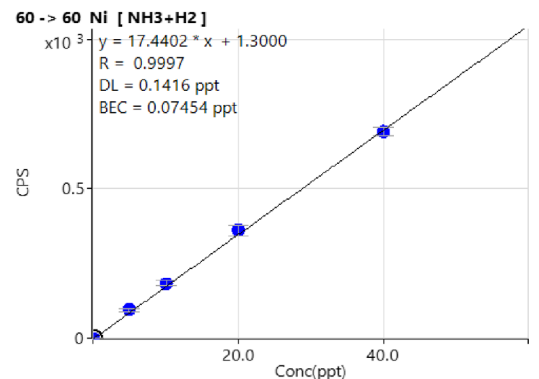
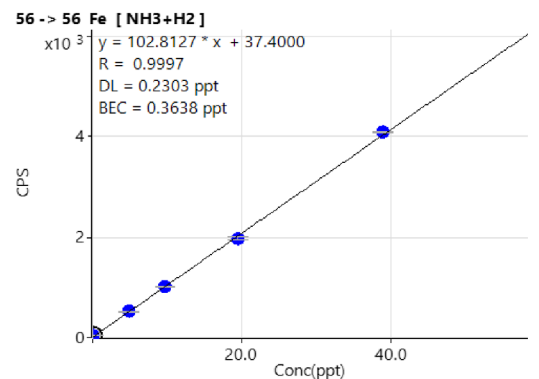
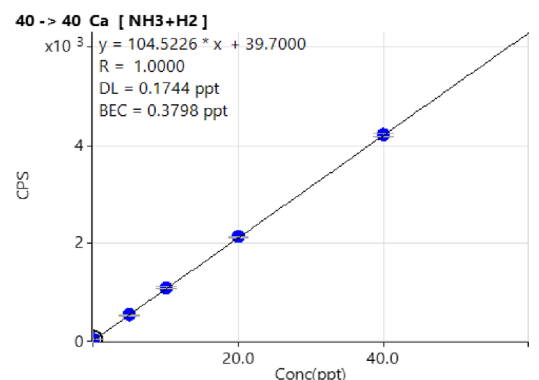
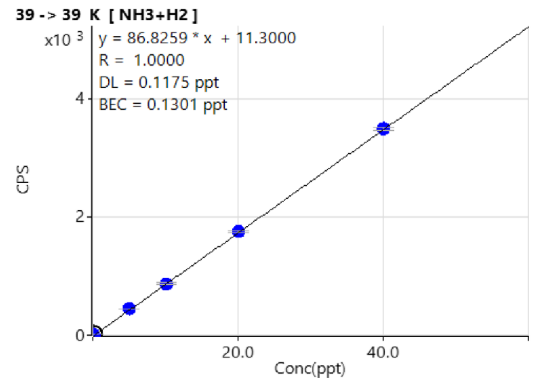


図 1. UPW 中の K、Ca、Fe、および Ni の代表的な MSA 検量線

BEC と DL

26 元素の BEC と DL は、ICP-MS MassHunter ソフトウェアによって自動的に計算しました (表 2)。0.5 ppt 未満の BEC と 0.3 ppt 未満の DL が 25 の SEMI 元素で得られ、ASTM と SEMI によって指定された UPW の限界値を優に満たしました。ホウ素に対するより高い指定限界値 (50 ppt BEC および 15 ppt DL) も容易に達成されました (BEC の測定値 1.11 ppt、および DL の測定値 1.18 ppt)。ホウ素のバックグラウンドは水質に大きく依存しますが、本研究で達成された BEC は SEMI ガイドラインの 50 分の 1 で、最新の業界要件を容易に満たすことができました。Al、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo などの重要な (導電性) 金属汚染物質については、0.5 ppt を大幅に下回る BEC および DL が測定され、業界の要件を容易に満たすことができました。

図 2 にも示した結果から、ホットプラズマを使用した 8900 ICP-QQQ が、高純度半導体プロセス薬品中の超微量汚染物質の分析に適していることが実証されました。

結論

本研究では、UPW などの低マトリックス半導体試薬中の超微量汚染物質の測定に、Agilent 8900 ICP-QQQ とオプションの m-レンズが適していることを実証しました。m-レンズを用いることにより、EIE (K、Na、Ba、および Li) のバックグラウンド信号が最小限に抑えられ、ホットプラズマ条件 (CeO/Ce 比 < 2 %) を使用して 26 個の SEMI の重要元素すべてを ppt レベルで確実に測定できました。可能性のあるスペクトル干渉はすべて、ノーガスモードと 2 つの反応ガスモードの単一マルチチューンメソッドを使用した MS/MS モードで 8900 を操作することによって除去できました。

0 ppt から 40 ppt の濃度範囲の標準添加検量線から、すべての元素に対して優れた直線性と感度が得られることがわかります。BEC が低いという結果は、ホットプラズマ条件下で通常形成されるアルゴンベースの干渉を含む、すべてのスペクトル干渉がこのメソッドで正常に除去されたことを示しています。8900 メソッドは、Ar⁺、ArH⁺、ArO⁺ などの高強度干渉を除去し、⁴⁰Ca、³⁹K、⁵⁶Fe それぞれのサブ ppt 分析を可能にしました。

すべての元素の BEC と DL は、半導体産業における 0.045 ミクロン 未満の線幅での製造に関連する UPW の品質について ASTM と SEMI が設定した推奨値をはるかに下回りました。

表 2. UPW の 26 元素に関する Agilent 8900 ICP-QQQ の DL と BEC および ASTM/SEMI 要件

分析対象物	チューンモード	8900 による UPW での測定		DL (ppt)	BEC (ppt)	ASTM D5127-13 (2018) 要件	SEMI F63-0521 (2021) 要件	
		Q1	Q2			BEC (ppt)	BEC (ppt)	MDL (ppt)
Li	ノーガス	7		0	0	<1	<1	0.5
B	ノーガス	11		1.18	1.11	<50	<50	15
Na	ノーガス	23		0.26	0.23	<1	<1	0.5
Mg	NH ₃ + H ₂	24		0.05	0.02	<1	<1	0.5
Al	NH ₃ + H ₂	27		0.11	0.06	<1	<1	0.5
K	NH ₃ + H ₂	39		0.12	0.13	<1	<1	0.5
Ca	NH ₃ + H ₂	40		0.17	0.38	<1	<1	0.5
Ti	O ₂	48	64	0	0	<10	<1	0.5
V	NH ₃ + H ₂	51		0.04	0.01	<10	<1	0.5
Cr	NH ₃ + H ₂	52		0.24	0.38	<1	<1	0.5
Mn	NH ₃ + H ₂	55		0.08	0.09	<10	<1	0.5
Fe	NH ₃ + H ₂	56		0.23	0.36	<1	<1	0.5
Co	NH ₃ + H ₂	59		0.05	0.01	<1	<1	0.5
Ni	NH ₃ + H ₂	60		0.14	0.07	<1	<3	1.6
Cu	NH ₃ + H ₂	63		0.22	0.24	<1	<1	0.5
Zn	NH ₃ + H ₂	64		0.15	0.06	<1	<1	0.5
As	O ₂	75	91	0.23	0.02	<1	<1	0.5
Sr	NH ₃ + H ₂	88		0.01	0.002	<1	<1	0.5
Mo	NH ₃ + H ₂	98		0.04	0.01	<1	<1	0.5
Cd	NH ₃ + H ₂	114		0.04	0.004	<10	<1	0.5
Sn	NH ₃ + H ₂	118		0.12	0.03	<10	<1	0.5
Sb	NH ₃ + H ₂	121		0.05	0.01	<1	<1	0.5
Ba	NH ₃ + H ₂	138		0.03	0.003	<1	<1	0.5
W	O ₂	184	216	0.20	0.30	<1	<1	0.5
Pt	O ₂	195		0.20	0.40	<1	<1	0.5
Pb	NH ₃ + H ₂	208		0.05	0.005	<1	<1	0.5

Li と Ti の BEC と DL の値は「0」と報告されています。これは、ブランク UPW の 10 回の繰り返し分析すべてで、これらの元素の 1 秒あたりのカウントがゼロであったためです。

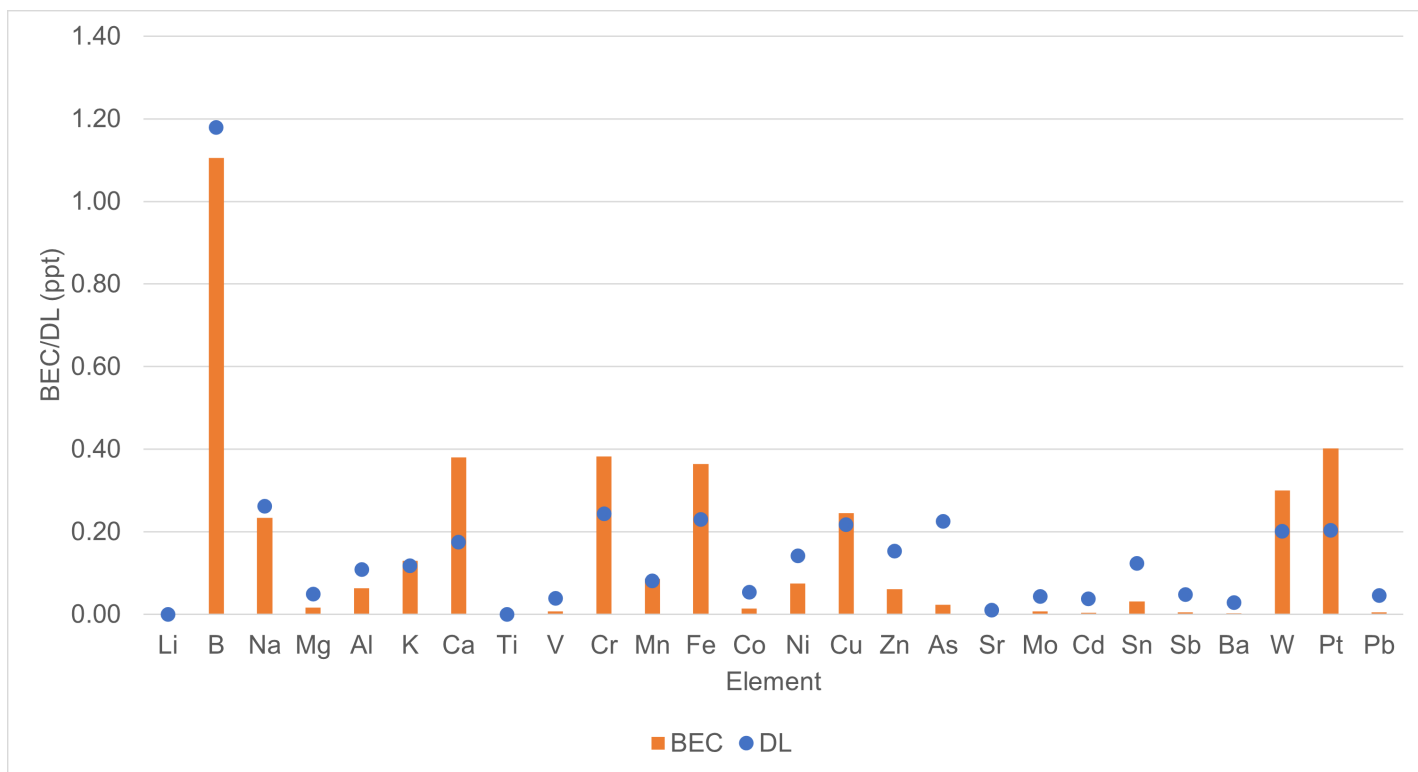


図 2. 8900 ICP-QQQ を用いてホットプラズマ条件で測定した UPW 中の SEMI 指定元素の BEC および DL

参考文献

1. Applications of ICP-MS: Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication [5991-9495EN](#)
2. ASTM D5127-13, Standard Guide for Ultra-Pure Water Used in the Electronics and Semiconductor Industries, <https://www.astm.org/Standards/D5127.htm>
3. SEMI F63 - Guide for Ultrapure Water Used in Semiconductor Processing, <https://store-us.semi.org/products/f06300-semi-f63-guide-for-ultrapure-water-used-in-semiconductor-processing>
4. Kazuo Yamanaka, Determination of Ultratrace Elements in High Purity Hydrogen Peroxide with Agilent 8900 ICP-QQQ, Agilent publication [5991-7701EN](#)
5. Yu Ying, ICP-QQQ による高ケイ素マトリックスサンプル中の超微量不純物の分析, Agilent publication [5994-2890JAJP](#)
6. Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS 技術概要, Agilent publication [5991-6942JAJP](#)
7. Naoki Sugiyama and Kazumi Nakano, Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS による O₂, NH₃H, <19₂ ガスを用いた 70 元素の反応データ, Agilent publication [5991-4585JAJP](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、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. 2021
Printed in Japan, August 16, 2021
5994-4025JAJP
DE44419.0394212963

