

# ICP-MS Application News No. 15

## 電子工業関連試料の分析 — 過酸化水素水 —

### はじめに

過酸化水素水は、半導体プロセス中でシリコンウェハ表面上のパーティクル、金属、有機物などのあらゆるコンタミネーションを洗浄するために用いられています。このため、洗浄溶液から逆にウェハがコンタミネーションを受けないように、過酸化水素水中の不純物を最小限に抑える必要があります。

ICP-MSは近年、高感度で処理能力が高い多元素同時分析法として普及し、SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) 標準で規定されている試薬中の微量元素の分析方法として推奨されています。SEMI標準の中の、Tier C レベル(最小パターン寸法0.09~0.2 $\mu$ m 対応)の過酸化水素水(30%)のガイドラインでは、不純物元素の濃度は各々100 ng/L (ppt) 以下であることと規定されています。

本資料では、SEMI標準に基づいて、30%過酸化水素水中の18元素について測定を行った結果を報告します。

### 試料調製

超微量分析用の30%過酸化水素水をサンプルとして用いました。過酸化水素水中に存在する元素の安定性をよくするために、1%となるように硝酸を加える

Table 1 分析条件

	ノーマルプラズマコンディショニング	クールプラズマコンディショニング
RFパワー	: 1.3 kW	0.8 kW
サンプリング位置	: 7 mm	13 mm
プラズマガス	: 16 L/min	16 L/min
補助ガス	: 1.0 L/min	1.0 L/min
キャリアガス	: 1.2 L/min	1.2 L/min
ブレンドガス	: 0 L/min	0.5 L/min
サンプル導入量	: 0.4 mL/min	0.4 mL/min
ネブライザ	: コンセントリックタイプ(石英製)	
シールドトーチ	: 使用	
積分時間	: 3 sec/mass	
測定ポイント	: 3 points/mass	

以外は、特に前処理は行いませんでした。さらに、標準添加法を用いて定量するため、過酸化水素水に0, 50, 100, 200 ng/L (ppt) となるように混合標準溶液を添加しました。添加回収を調べるには、50 ng/L (ppt) 添加した溶液を用いました。

### 分析条件

HP 4500の分析条件をTable 1に示します。

HP 4500の導入系には、石英製コンセントリックネブライザおよび石英製スプ

レーチェンバを用いました。この導入系は過酸化水素水への耐腐食性が強く、高濃度でも希釈なしで導入することができます。

本測定では、シールドトーチシステムを用いてデータを採取しました。プラズマ条件の切り替え(クールプラズマ/ノーマルプラズマ)は、HP 4500のケミステーション上で、各条件用のチューニングファイルを読み込むだけで簡単に実行できます。

## 分析結果

30%過酸化水素水の定量結果と検出限界(D.L.)をTable 2に示します。検出限界は無添加の過酸化水素水を7回繰り返し測定し、得られた標準偏差の3倍に相当する濃度として計算しました。この時に用いる感度としては、標準添加法で得られた感度を用いました。測定する過酸化水素水中に不純物が含まれていると、その元素の信号が大きくなるため標準偏差も大きくなり、結果的に検出限界が悪くなる場合があります。しかし、本測定ではFe, K, Caを含めて、検出限界は30%過酸化水素水中で0.02~4 ng/L (ppt)と良好な結果が得られました。

Table 2には50 ng/L (ppt)の添加回収率も示します。SEMI標準のガイドラインによれば、各グレードで規定されている上限濃度の50%の濃度の添加回収率として75~125%が得られるメソッドを用いるように、と規定されています。本測定では、全元素の回収率が75~125%の範囲に入っており、HP 4500はSEMI標準に記述されている中で最高グレードのTier Cレベルの過酸化水素水を測定できることがわかります。

## まとめ

シールドトーチシステムを用いることにより、30%過酸化水素水中のSEMI標準のガイドラインで規定されている元素の測定を行うことができます。HP 4500は30%過酸化水素水のように高濃度の酸も導入可能なため、希釈によるコンタミネーションや感度不足を防ぐことができます。

Table 2 30%過酸化水素水分析結果

元素	m/z	測定 コンディション*	定量値 ng/L (ppt)	D.L. ng/L (ppt)	回収率 %
B	11	N	188	4	96
Na	23	C	5	0.5	102
Mg	24	C	8	2	97
Al	27	C	9	3	102
K	39	C	N.D.	0.02	101
Ca	40	C	34	4	109
Ti	48	N	14	2	98
Cr	52	C	2	1	101
Mn	55	C	1	0.1	102
Fe	56	C	9	1	106
Ni	60	C	7	0.6	98
Cu	63	C	3	0.4	102
Zn	66	N	8	1	101
As	75	N	12	0.7	115
Sn	120	N	4	0.5	102
Sb	121	N	3	0.5	104
Au	197	N	7	2	100
Pb	208	N	3	0.3	98

N.D. : 検出されず

\* : C クールプラズマコンディション  
N ノーマルプラズマコンディション