

Agilent 7700s ICP-MS による トリクロロシラン中の微量元素分析

アプリケーションノート

半導体分析

著者

高橋 純一

アジレント・テクノロジー株式会社



概要

太陽電池の製造に必要な高純度シリコン (PV シリコン) を製造するためには、PV シリコンの製造に用いられる中間物質であるトリクロロシラン (TCS) 中の金属不純物を厳密にコントロールする必要があります。新たに開発したサンプル前処理手順と Agilent 7700s ICP-MS を用いて、TCS 中の不純物を測定するための効果的な分析メソッドを開発しました。添加回収試験では、ホウ素やリンを含む 33 の元素について、このメソッドの有効性が証明されました。また、2 種類の TCS サンプルも分析しました。TCS を分析できれば、PV シリコンメーカーは、PV シリコンの製造に先立ち、TCS に金属不純物が含まれていないかを確認できます。



Agilent Technologies

はじめに

近年、天然の化石燃料資源の枯渇や化石燃料の地球温暖化への影響など、地質学的、環境的、政治的な懸念から代替エネルギーを求める声が高まっています。多くの代替発電手法のなかでも、太陽光発電 (PV) は、2004 年以降、最高の年間成長率を誇っています。太陽光発電では、通常シリコンウエハーを用いた太陽光パネルにより太陽光を電力に変換します。しかし、この発電効率はあまり高くないため、変換効率の向上が重要な目標となっています。

PV パネルに組み込むウエハーの製造に用いられる多結晶シリコン (ポリシリコン) については、変換効率を低下させる金属不純物濃度を厳密にコントロールする必要があります。アジレントでは PV グレードシリコンを分析するための効果的な ICP-MS メソッドをすでに開発しています [1]。PV シリコンメーカーは、デバイスの効率をさらに高めるために、ポリシリコン製造に用いられる化学物質中の不純物を測定する手法を求めています。このアプリケーションノートでは、Agilent 7700s オクタポールリアクションシステム (ORS) ICP-MS を用いて、超高純度ポリシリコンの製造に一般的に用いられるトリクロロシランを分析するメソッドを紹介します。

実験手法

使用装置

本分析では Agilent 7700s ICP-MS システムを使用しました。PFA コンセントリックネブライザ、PFA ダブルパスプレーチャンバ、内径 2.5 mm の白金製インジェクタを備えたトーチを含む Agilent 不活性サンプル導入キットを追加しました。

7700s は、ICP-MS 機器でもっとも幅広い干渉除去技術を導入しています。従来のノーガスモードに加えて、クールプラズマモードや ORS モードも使用可能です。ORS モードでは、不活性セルガス (He) を用いたコリジョンモードでも、活性の高いセルガス (H₂ など) を用いたリアクションモードでも、効果的に干渉を除去することができます。7700 シリーズ ICP-MS は、第 3 世代の ORS セル (ORS³) を搭載しています。このセルは、長くて内径の小さいオクタポールを備え、従来の ORS よりも高い周波数で動作します。ORS³ は、高いバイアス電圧と高いセルガス流量で動作させることも可能です。これにより、衝突エネルギーが増加します。こうした機能の

組み合わせにより、コリジョンモードでもリアクションモードでも、干渉除去効率が向上しています。

干渉除去条件は、分析要件をもとに選択します。このアプリケーションでは、すべての分析元素で最高の感度が求められるため、すべての分析元素/干渉について最も効率の良い干渉除去モードを選択することが必要です。今回は 4 ステップによるデータ採取プロトコルを採用しました。測定条件を表 1 にまとめています。メソッド開発の際、一部の分析対象元素については複数のモードで分析を行い、各分析対象元素について、本サンプルマトリックスにおいて最良の検出下限を得られたモードを選択しました。

表1. ICP-MS 測定パラメータ

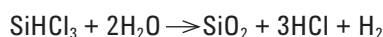
	メソッドステップ			
	ステップ 1	ステップ 2	ステップ 3	ステップ 4
プラズマ	クール	ノーマル		
RF 出力 (W)	600	1600		
サンプル吸引速度 (μL/min)	~160 (負圧吸引)			
サンプリング深さ (mm)	16	8		
キャリアガス流量 (L/min)	0.7			
メイクアップガス流量 (L/min)	0.8	0.5		
He セルガス流量 (mL/min)	0	5	2	
KED (V)	13	3	135	
分析対象元素	ステップ 1	⁷ Li, ²³ Na, ²⁴ Mg, ²⁷ Al, ³⁹ K, ⁴⁰ Ca, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁶³ Cu, ⁷¹ Ga		
	ステップ 2	¹⁰ B, ¹³⁸ Ba, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W		
	ステップ 3	⁴⁶ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁴ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁸ Sr, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁸ Mo, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U		
	ステップ 4	³¹ P		

表 1 では最終決定したメソッドの各ステップで分析した元素も示しています。ステップ 1 では、クールプラズマモードを採用し、それ以外のステップでは、ノーマルまたはホットプラズマを使用しました。ステップ 2 では従来のノーガスモードを、ステップ 3 では He コリジョンモードを使用しました。ステップ 4 は、He コリジョンモードを修正し、リン測定に最適化させました。これまで、P については、クールプラズマまたはセルガスに O₂ を用いて、m/z 47 で ³¹P¹⁶O として間接的に測定されて

いました。ORS³の性能が向上したことで、質量31でPにオーバーラップする¹⁵N¹⁶Oや¹⁴N¹⁶O¹Hといった干渉が大幅に低減され、He コリジョンモードにおけるPの検出下限が50倍も向上しています。これにより、このアプリケーションで求められる濃度のPが直接測定可能となりました。モードの切り替えは完全に自動化されており、すべての分析対象元素は、1回のサンプル導入で測定しました。これにより、サンプル汚染を最小限に抑えられます。また、ORSセルのサイズが小さいため、きわめて迅速なモードの切り替えが可能であり、そのためマルチモードの分析に必要な追加時間も最小限ですみます。総分析時間は、1サンプルあたり8分でした。

サンプル前処理

トリクロロシラン (TCS) は、高純度ポリシリコンの製造に用いられる中間体化合物です。TCSは揮発性の液体で、蒸留により容易に精製できるため、低グレードの冶金グレードシリコンから製造および精製し、高純度ポリシリコンに変換することができます。TCSは室温において液体で、高い揮発性 (BP 31.8 °C) を有します。空気中では、以下の化学式のように、加水分解により容易にSiO₂に分解されます。



製造ラインにおけるTCSの直接サンプリングやオンラインICP-MS分析は、トランスファーチューブやICP-MSサンプル導入系、インターフェースにSiO₂が堆積するため、現実的ではありません。また、HClガスの生成を避けるために、TCSを冷却し不活性な環境で処理する必要があります。各サンプリングポイントにおいて、クリーンなミニ環境内にICP-MSを設置する必要があります。したがって、唯一の現実的なアプローチは、液体のTCSをラボに運んで分析することです。本研究では、液体のTCSをラボへ運び、適切な安全対策をとり、注意深くサンプル前処理をおこなったのちに分析しました。サンプル前処理手順は、次のとおりです。不活性ガス雰囲気下で、液体のTCSを緩やかな加水分解によりSiO₂に変換し、HF溶液に溶解し、加熱により乾燥させてSi (SiF₄ガスとして) を除去しました。乾燥した残留物を0.4% HCl溶液に再溶解したのちに、ICP-MSで分析しました。注意!このサンプル前処理手順は、あらゆる適切な安全策をとったうえで、細心の注意を払っておこなう必要があります*。

キャリブレーション用標準

0.4% HClマトリックスをベースとした外部検量線法を用いて、微量元素の定量をおこないました。サンプル前処理の際Siマトリックスを除去し0.4% HClに再溶解したサンプルの残留物は、必然的にマトリックスをいっさい含まないものになります。0.4% HClベースで、濃度0、1、2、5 ppbの4種類の混合元素標準液を作成しました。汚染の可能性を回避するために、内部標準は用いませんでした。

結果と考察

検出下限

検量線ブランクの3σから検出下限(DL)を算出しました。結果を表2にまとめています。VとAsで低pptレベルのDLが得られていることは、HClマトリックス起因の多原子イオン干渉であるClO (⁵¹Vに対するもの) およびArCl (⁷⁵Asに対するもの) が効果的に除去されたことを示しています。また、Pについて0.1 ppbというDLが得られたことは、Pに対するNO/NOH干渉の除去において、ステップ4で用いた最適化Heコリジョンモードが有効であることを示しています。希釈係数7.5*を積算し、オリジナルサンプルのDLも算出しました。オリジナルTCSサンプルでは、すべてのDLが1 ppb未満でした。

定量分析

表2は、試薬ブランク減算後の2つのTCSサンプルの定量分析結果を示しています。サンプルAは、半導体会社から入手した高純度TCSサンプルで、ガラスバイアルで保存しました。サンプルBも半導体会社から入手しましたが、ステンレススチールの圧力容器で運びました。表2で明らかに示されているように、サンプルBには、サンプルAよりも大幅に高い濃度のFe、Ni、Crが含まれていました。このことは、スチール製容器による金属汚染が生じていたことを示しています。サンプルAは高純度であることが確認され、オリジナルサンプルで1 ppbを上回った元素は4種類にとどまりました。

* TCS サンプリングおよび分析に関する詳細は、担当の Agilent ICP-MS アプリケーションチームにお問い合わせください。

表 2. 検出下限と定量結果

m/z	元素	DL (測定溶液) (ppb)	DL (オリジナル サンプル) (ppb)	定量値— サンプル A (ppb)	定量値— サンプル B (ppb)
7	Li	0.0003	0.002	0.007	0.007
10	B	0.08	0.60	1.4	5.5
23	Na	0.002	0.01	0.53	15
24	Mg	0.001	0.010	2.5	1.4
27	Al	0.006	0.04	0.75	8.5
31	P	0.1	0.7	2.7	4.2
39	K	0.02	0.15	0.23	3.6
40	Ca	0.006	0.05	0.83	26
48	Ti	0.001	0.008	0.08	2.3
51	V	0.008	0.06	0.08	0.6
52	Cr	0.02	0.12	0.12	22
55	Mn	0.001	0.008	0.01	1.6
56	Fe	0.01	0.08	1.9	180
59	Co	0.0001	0.001	0.02	0.3
60	Ni	0.001	0.008	0.08	14
63	Cu	0.002	0.01	0.08	0.8
64	Zn	0.001	0.01	0.38	3.5
71	Ga	0.001	0.006	0.01	0.03
75	As	0.02	0.14	0.14	0.02
88	Sr	0.0001	0.0004	0.01	0.1
90	Zr	0.0002	0.001	0.08	1.0
93	Nb	0.0002	0.001	0.007	0.02
98	Mo	0.0003	0.002	0.08	1.3
107	Ag	0.004	0.03	0.03	0.02
111	Cd	0.0001	0.001	0.007	0.04
118	Sn	0.003	0.02	0.38	1.7
121	Sb	0.001	0.01	0.08	0.5
138	Ba	0.0002	0.002	0.007	1.4
181	Ta	0.0001	0.0004	0.007	0.2
182	W	0.0003	0.002	0.007	0.3
208	Pb	0.0002	0.002	0.007	0.8
232	Th	0.0001	0.001	0.007	0.007
238	U	0.0001	0.0002	0.007	0.007

回収試験

メソッドの回収効率を調べ、サンプル前処理手順における揮発性元素の喪失の有無を確認するために、高純度 TCS サンプルを購入しました (東京化成工業、東京、日本)。TCS サンプルを、各 1.5 g の TCS を含む 4 つのアリコートにわけ、前述と同じ手順でサンプル前処理をおこないました。加水分解と HF 添加後、加熱ステップにより Si を除去するまえに、アリコートの 1 つに濃度 5 ppb になるよう混合元素標準液を添加しました (Spex、メタチェン、ニュージャージー州、米国)。その後、サンプルを蒸発により乾燥させ、乾燥した残留物を 0.4 % HCl に溶解し、分析しました。図 1 に、5 ppb 添加サンプルの回収率を示しています。揮発性が高く、分析困難な元素であるホウ素を含め、すべての元素で良好な回収率が得られています。このことは、サンプル前処理メソッドと分析メソッドの有効性を示しています。



図 1. TCS における 5 ppb 添加回収試験。サンプル蒸発中に揮発性元素が失われていないことが確認され、すべての分析対象元素で良好な回収率 (80~120 %) が得られています。

結論

アジレントの開発したサンプル前処理アプローチと Agilent 7700s ICP-MS により、トリクロロシランを良好に分析することができました。ORS³ により、He コリジョンセルの性能が大幅に向上し、m/z 31 におけるリンの直接分析でも、0.1 ppb の DL が得られます。添加回収試験では、ホウ素を含むすべての元素について、サンプル前処理メソッドと分析メソッドの有効性が確認されました。TCS が分析できれば、PV シリコンメーカーは、PV シリコンの製造に先立ち、中間体である TCS に金属不純物が含まれていないかを確認することが可能となります。

参考文献

1. Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS. Agilent Application Note, 5989-9859EN, Oct 2008.

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2011

Published June 24, 2011

5990-8175JAJP



Agilent Technologies