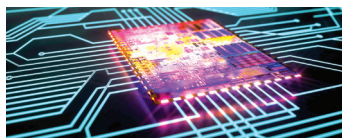


2018 年 4 月 - 第 72 号



1 ページ

半導体業界の要件に応じて進化する
アジレントの ICP-MS 技術

2-3 ページ

半導体業界における ICP-MS と
ICP-QQQ

4-5 ページ

半導体製造で使用する高純度酸の
分析

6 ページ

電子タバコに含まれる微量金属の
測定

7 ページ

US Winter Plasma Conference の
成果

8 ページ

半導体業界向けの取り組み:
アジレントの技術革新、Agilent
ICP-MS 関連資料

半導体業界の要件に応じて進化する アジレントの ICP-MS 技術

Ed McCurdy, ICP-MS Product Marketing, Agilent UK

本号の ICP-MS ジャーナルでは、半導体業界における ICP-MS と ICP-QQQ の役割について詳しく説明します。アジレントは 1990 年以来、大手半導体メーカーや化学製品供給業者と緊密に連携して ICP-MS システムおよびアプリケーションを開発し、変化の激しい同業界の課題に対応してきました。アジレントは、オフアクシスイオンとクールプラズマ、独自の高感度 8900 ICP-QQQ と MS/MS モードなど、この業界に欠かせない重要な ICP-MS 技術の革新を主導してきました。



図 1. Agilent 8900 半導体仕様のトリプル四重極 ICP-MS および I-AS カバー付きオートサンブラ

半導体業界における ICP-MS と ICP-QQQ

Katsuo Mizobuchi, Abe Gutierrez, Bert Woods, and Ed McCurdy, Agilent Technologies

半導体の概要

半導体機器の製造では、汚染源を厳密に管理する必要があります。業界の見積りによれば、歩留まり損失の原因の約 50 % は汚染です。

汚染管理でまず重要なのは、高純度のウエハ基板です。基板は通常はシリコン製ですが、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ガリウムヒ素などのその他の材料も使用されます。高純度の電子グレードのシリコンの純度は、9N ~ 11N (99.9999999 % ~ 99.999999999 %) である必要があります。汚染について 9N の純度とは、固体 Si に含まれる不純物元素の合計が 1 ppb 以下ということです。

汚染物質が増えないようにするには、ウエハ基板の高純度を維持するだけでなく、ウエハ製造プロセスで使用する化学薬品の純度も慎重に管理する必要があります。金属汚染が問題なのは、絶縁破壊電圧の低下などによって、最終製品の電气的特性に影響を与える可能性があるためです。

図 1 にウエハ製造プロセスの概要を示します。導電層や絶縁層をそれぞれ沈着、マスキング、エッチングします。複雑な機構パターンの線幅は 10 ナノメートル (nm) という小ささです。10 nm は約 40 個の Si 原子と同等です。ドーピング領域を追加します。ここには、シリコンの伝導性を変える特殊な原子が沈着または埋め込まれます。

Si ベースの集積回路 (IC) には、数百万個の独立したトランジスタが搭載されています。トランジスタは酸化物、ポリシリコン、窒化ケイ素の誘電体のパターン層で構成され、金属相互接続の役目を果たします。層は「バイアス」で接続された 3D 構造です。

現在の「10 nm」形状には、1970 年代当時の回路の機能が約 1000 分の 1 に縮小されて搭載されています。このような小型化、高密度化に伴い、汚染物質の管理の改善も必要となります。このため高純度化学薬品へのニーズが高まり、ICP-MS の性能に対する要求も非常に高くなっています。

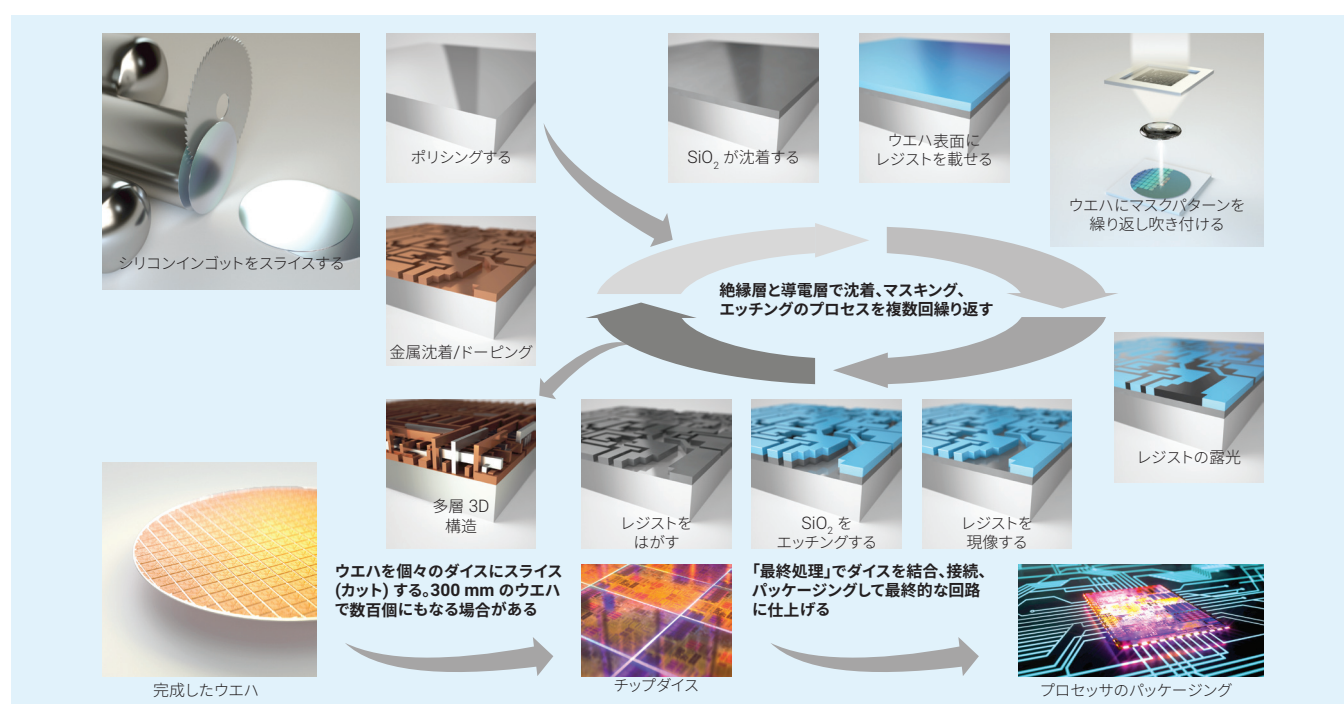


図 1. 一般的なシリコンウエハ製造ステップの概要

半導体製造における ICP-MS

ICP-MS 技術の開発: 1980 年代に ICP-MS が登場すると、半導体メーカーや化学製品供給業者がその高感度、低い検出限界、多元素同時分析機能に大きな関心を寄せました。ICP-MS の使用は、1990 年代の HP 4500 の「クールプラズマ」の開発に伴って急速に増加しました。ICP-MS のクールプラズマによって微量濃度の Na、K、Ca、および Fe を測定できるため、半導体メーカーや化学製品供給業者はグラファイトファーンズ AAS を用いてこれらの元素を測定する必要がなくなりました。

ICP-MS の機器メーカーは技術革新を続け、近年ではトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) をリリースしました。2012 年にリリースされたアジレントの 8800 ICP-QQQ は、シングル四重極 ICP-MS と比べて高感度、低バックグラウンド、干渉抑制などの点が優れています。このため、Si、P、S、Cl などの各種元素を含むさまざまな汚染元素を、低濃度でもモニタリングできます。アジレントは 8900 ICP-QQQ のリリースにより、機器構造の小型化、歩留まりおよび機器性能の向上を目指して、半導体業界を継続的にサポートします。

材料: シリコンウエハ基板と、関連する層およびコーティングの金属汚染は、表面金属抽出 (SME) や気相分解 (VPD) によってモニタリングできます。VPD では、表面層 (未加工の Si、または自然または熱的に酸化した SiO_2) を HF 蒸気で溶解します。溶解した金属を集めて、 H_2SiF_6 の液滴で ICP-MS 分析を実行します。チップ製造で使用されるその他の材料、例えばトリメチルガリウム (TMG)、トリメチルアルミ (TMA)、ジメチル亜鉛 (DMZ)、テトラエトキシシラン (TEOS)、トリクロロシラン (TCS) などの金属有機化合物は、ICP-MS による分析に適しています。このような化合物は、有機金属化学気相成長法 (MOCVD) や原子層成長法において薄金属膜やエピタキシャル結晶層を増やすために使用されるプリカーサです。Al、Cu、Ti、Co、Ni、Ta、W、Hf などの純金属は、物理気相成長法 (PVD) でウエハ表面に薄金属膜を作るためのスパッタリングターゲットとして使用されます。High-k 誘電体には、Zr、Hf、Sr、Ta、およびレアアース元素 (REE) の塩化物とアルコキシドが含まれます。これらの材料にはそれぞれ汚染物質の許容限度があるため、ICP-MS による分析が必要です。

プロセス化学薬品: 図 1 のとおり、IC 製造には多くのウエハ処理ステップがあります。使用する化学薬品はウエハ表面に接触するため、汚染管理が不可欠です。表 1 に、一般的に使用される化学薬品の例を示します。

表 1. 半導体プロセスの化学薬品

処理	一般的に使用される化学薬品
クリーニング	純水、SC-1 (NH_4OH と H_2O_2)、SC-2 (HCl と H_2O_2)、SPM (過酸化硫酸混合物、 H_2SO_4 と H_2O_2 の混合物)、DHF (希釈 HF)、IPA (イソプロピルアルコール)、メタノール
現像	フォトレジスト、PGME (プロピレングリコールモノメチルエーテル)、乳酸エチル、NMP (N-メチルピロリドン)、TMAH (テトラメチル水酸化アンモニウム)
エッチング	HF、 NH_4F 、 H_3PO_4 、KOH、DMSO (ジメチルスルホキシド)、MEA (モノエタノールアミン)
ポリシング	CMP (化学機械研磨) スラリー、シュウ酸、 NH_4OH

汚染管理において最も重要なプロセス化学薬品として、超純水 (UPW) と RCA 標準クリーニング (SC) 溶液である SC-1 および SC-2 があります。RCA クリーニング手順によって、チップを傷めずに、ウエハ表面から化学汚染物質や微粒子不純物を除去できます。SC-1 (脱イオン水 (DIW) に含まれる NH_4OH と H_2O_2) によって、ウエハ表面から有機残留物、膜、粒子が除去されます。次に、SC-2 (DIW に含まれる HCl と H_2O_2) によってイオン汚染物質が除去されます。

SEMI 仕様: 半導体製造装置材料協会 (SEMI) は、特にプロセス化学薬品とガスの規格および仕様を策定する世界的な半導体業界団体です。多くの半導体メーカーは現在、Grade 3 または 4 の化学薬品 (800 ~ 90 nm の形状に適した Tier-B または Tier-C 仕様) を使用しています。ただし構造の小型化に伴い、Tier-D や Tier-E の化学製品仕様への対応が必要となります。Tier-E では 0.1 ppt 未満の DL と、0.5 ppt でのターゲット元素の正確な添加回収率が求められます。このため、ICP-QQQ の性能向上が必要です。

関連情報

5 ページと 8 ページに記載のアプリケーションノートを参照してください。

半導体製造で使用される高純度酸の分析

Kazuo Yamanaka and Kazuhiro Sakai, Agilent Technologies Japan

概要

高純度酸は半導体機器の製造において重要な役割を果たすため、超高純度が求められます。HNO₃ は、単一結晶シリコン、多結晶シリコン、アルミのウエットエッチングなどのウエハプロセスで広く使用されます。HCl と H₂O₂ の結合体と脱イオン水は、標準的なウエハクリーニングプロセスの一部で使用されます。

この記事では、HNO₃ と HCl に含まれるサブ ppt レベルの微量元素の分析について説明します。

硝酸: Agilent 8900 ICP-QQQ を使用して、希釈していない市販グレード (61 ~ 68 %) の HNO₃ を直接分析しました。直接分析によってサンプル前処理が簡素化され、希釈中の汚染物質の混入を防ぐことができます。

DL と BEC: 8900 ICP-QQQ を使用して合計 49 種類の元素を測定しました。8900 ICP-QQQ は複数の調整モードで動作し、1 回の分析で各サンプルバイアルに自動的に切り替えられます。すべての SEMI ターゲット元素について、優れた直線性とサブ ppt の検出限界 (DL) が得られました。Na、K、Ca、Fe では、典型的な標準添加法の検量線を示しました (図 1)。49 種類の元素すべてが、SEMI 規格 C35-0708 Tier-B [1] で 69 ~ 70 % の HNO₃ について規定されている 1 µg/L (ppb) 未満という最大限度より大幅に低い濃度で測定されました。

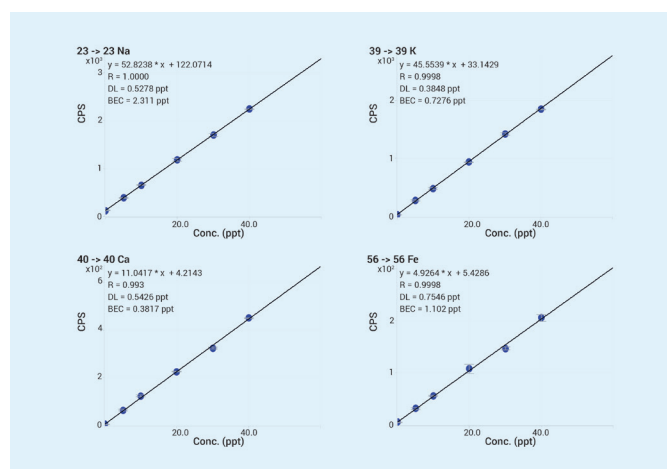


図 1. 68 % の高純度 HNO₃ に含まれる複数の SEMI 仕様元素の検量線

塩酸: (この実験で使用しているような) 市販グレードの HCl は 20 % または 36 % であるのに対し、半導体グレードの HCl は 37 ~ 38 % です。すべてのグレードにおいて、塩化マトリックスが非常に高いと複数の多原子イオンが形成され、一部の主要元素への重大なスペクトル干渉の原因となります。例えば H₂³⁷Cl⁺ は ³⁹K⁺、³⁵Cl¹⁶O⁺ は ⁵¹V⁺、³⁵Cl¹⁶OH⁺ は ⁵²Cr⁺ に、³⁷Cl¹⁶O⁺ は ⁵³Cr⁺、³⁵Cl³⁷Cl⁺ は ⁷²Ge⁺、³⁷Cl₂⁺ は ⁷⁴Ge⁺、⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ は ⁷⁵As⁺ に干渉します。合計 50 種類の元素 (SEMI 規格 C27-0708 Tier-C 仕様の全成分を含む) を、複数の調整モードで動作する 8900 ICP-QQQ で測定しました。各モードのデータは、サンプルごとに自動的に 1 つのレポートにまとめられました。

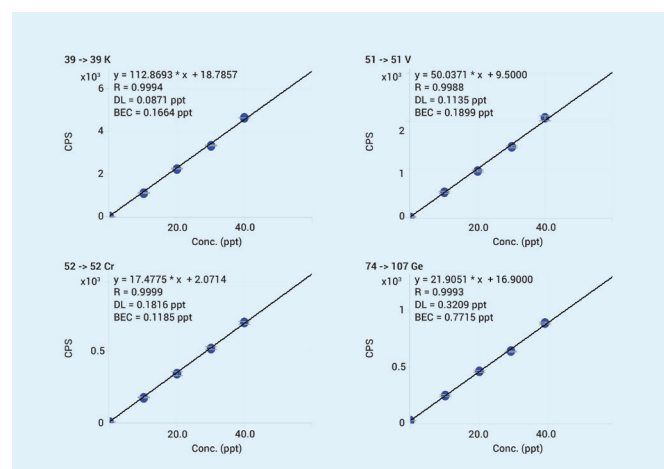


図 2. 20 % の高純度 HCl に含まれる ³⁹K、⁵¹V、⁵²Cr、および ⁷⁴Ge の標準添加法の検量線。低い BEC と優れた直線性を示しています。

DL および MDL: 20 % の HCl に含まれる 50 種類の元素すべてで、1 桁の ppt またはサブ ppt の DL および BEC を達成しました。

定量結果: 表 1 に、20 % の高純度 HCl と 36 % の低純度 HCl で、標準添加法 (MSA) で測定したすべての SEMI 仕様元素の定量データを示します。

表 1. 高純度 HCl の SEMI 仕様元素の定量結果

元素	サンプル 1 20% HCl	サンプル 2 36% HCl	DL
ng/L			
Li	<DL	<DL	0.032
B	4.1	15	0.55
Na	0.15	6.4	0.064
Mg	<DL	6.5	0.077
Al	<DL	23	0.20
K	0.17	1.5	0.087
Ca	0.68	13	0.44
Ti	0.074	1.4	0.051
V	0.19	4.6	0.11
Cr	<DL	0.55	0.18
Mn	<DL	0.071	0.016

元素	サンプル 1 20% HCl	サンプル 2 36% HCl	DL
ng/L			
Fe	0.27	7.6	0.24
Ni	<DL	<DL	0.66
Cu	0.12	0.57	0.10
Zn	<DL	1.1	0.14
As*	48	39	0.73
Cd	0.10	0.34	0.090
Sn	3.3	2.3	0.57
Sb	1.5	0.95	0.66
Ba	0.005	<DL	0.005
Pb	0.023	0.13	0.028

*As の DL は高純度グレードの HCl (34 % の高純度グレードを DIW で 20 % まで希釈) で測定しました。これはサンプル 1 でこの元素の汚染が疑われたためです。As の汚染は、m/z 91 および 93 で測定したプロダクトイオンスペクトルで確認しました。詳細については、アジレント文献 5991-8675EN を参照してください。

この結果から、SEMI Tier-C 仕様 [2] で定められた最大限度の 100 ppt よりはるかに低濃度の汚染物質が HCl に含まれていても、8900 ICP-QQQ で測定できることがわかります。SEMI 仕様は半導体グレード (37 ~ 38 %) の HCl 用ですが、ここに示すデータは 20 % および 36 % の HCl のものです。このような違いを考慮しても、半導体グレードの高純度 HCl の現在の業界要件より大幅に低い濃度の汚染物質を 8900 ICP-QQQ で測定できることは明白です。

結論

MS/MS モードで動作する Agilent 8900 ICP-QQQ は、高純度の HNO₃ や HCl に含まれる超微量元素の分析に必要な高感度、低バックグラウンド、優れた干渉抑制という特長を備えています。

参考文献

1. SEMI C35-0708, Specifications and guidelines for nitric acid (2008)
2. SEMI C27-0708, Specifications and guidelines for hydrochloric acid (2008)

半導体関連のアプリケーションノート:

- Analysis of Trace Metal Impurities in High Purity Hydrochloric Acid Using ICP-QQQ、[5991-8675EN](#)
- Direct Analysis of Trace Metal Impurities in High Purity Nitric Acid Using ICP-QQQ、[5991-8798EN](#)
- Determination of Ultratrace Elements in High Purity H₂O₂ with Agilent 8900 ICP-QQQ、[5991-7701EN](#)
- 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、[5991-7008JAJP](#)
- Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた極微量濃度レベルのリン、硫黄、ケイ素、塩素の分析、[5991-6852JAJP](#)
- Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、超純水中のカルシウムの超微量分析、[5991-1693JAJP](#)
- Direct Analysis of Trace Metallic Impurities in High Purity HCl by ICP-MS、[5990-7354EN](#)
- Direct Measurement of Metallic Impurities in 20% Ammonium Hydroxide by ICP-MS、[5990-7914EN](#)
- Agilent 7700s ICP-MS によるトリクロロシラン中の微量元素分析、[5990-8175JAJP](#)

電子タバコに含まれる微量金属の測定

Pablo Olmedo¹, Ana M. Rule¹, Ana Navas-Acien², and Walter Goessler³

¹Johns Hopkins Bloomberg School of Public Health, Baltimore, Maryland, USA; ²Columbia Mailman School of Public Health, New York, New York, USA; ³Institute of Chemistry, University of Graz, Graz, Austria

概要

電子タバコの利用は増え続けていますが、その毒性や健康への影響は明らかになっていません。電子ニコチン送達システム (ENDS) では通常、バッテリー電源の金属加熱コイルを使用して液体を加熱します。この液体には通常、ベジタブルグリセリン、プロピレングリコール、香料、ニコチンが含まれています。加熱された液体はエアロゾルや蒸気を発し、この蒸気を吸引することでタバコ成分が含まれなくてもニコチンを摂取したかのような「刺激」を得られます。電子タバコの蒸気には、タバコの煙のような有害な燃焼生成物は含まれていないため、喫煙に比べて害は少ないかもしれませんが、完全に無害というわけではありません。この実験ではトリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を用いて、電子タバコの加熱コイルからタンク内の液体、および生成されるエアロゾル蒸気への金属の移動を調査します。

実験方法

使用機器: すべての測定において、Agilent 8800 ICP-QQQ を使用しました。機器はシングル四重極モードの、ノーガスのヘリウム (He) モード (4.0 mL/min のセルガス流量、He) で操作しました。

サンプル: サンプルはリフィルディスペンサ、エアロゾルから採取しました。また E リキッドは電子タバコユーザーの 56 個の機器から採取しました。

結果と考察

定量結果: 金属濃度 ($\mu\text{g/kg}$) の測定結果は、機器によってかなりばらつきがありました (図 1)。タンクから採取したエアロゾルサンプルと液体では、Fe を除くすべての元素の中央値が、リフィル液中の濃度より大幅に高くなりました。この結果は、金属が加熱コイルから移動することを示しています。エアロゾル中の Pb 濃度の中央値は、リフィルディスペンサの中央値レベルの 25 倍以上でした。約 50 % のエアロゾルサンプルの Pb 濃度が、米国 EPA で定められた健康上許容される上限値を超えていました。Ni、Cr、Mn のエアロゾル濃度の中央値も、安全とされる上限値に近い、それを超えていました。

結論

実験結果から、電子タバコによって複数の毒性金属への曝露の危険性があることがわかりました。リフィル液と比べてエアロゾルとタンクの濃度が高いのは、汚染が加熱コイルから発せられていることを示しています。

関連情報

Metal Concentrations in e-Cigarette Liquid and Aerosol Samples: The Contribution of Metallic Coils,
<https://ehp.niehs.nih.gov/ehp2175/>

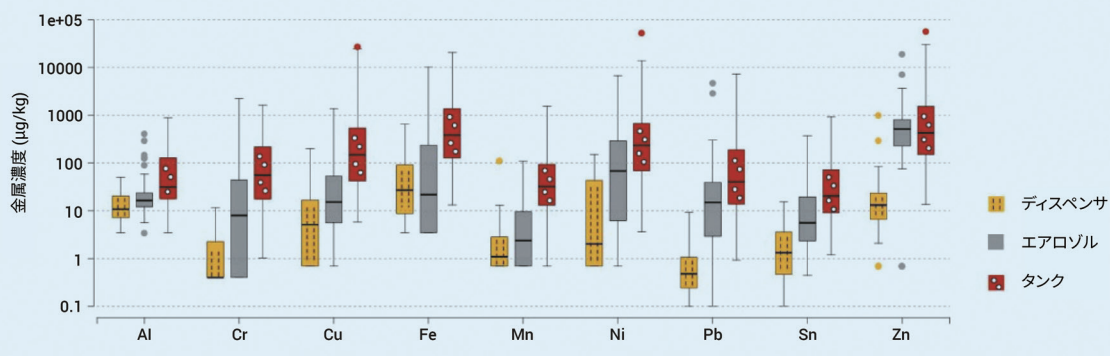


図 1. 電子タバコ液のリフィルディスペンサ、エアロゾル、およびタンクサンプルに含まれる金属濃度のボックスプロット

US Winter Plasma Conference の成果

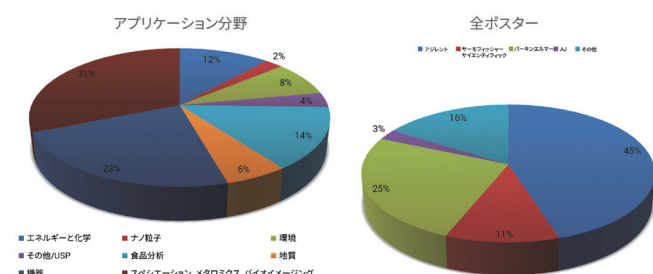
Chuck Schneider, North American Spectroscopy Marketing Manager, Agilent Technologies

20 回目を迎える隔年開催の会議

フロリダのアメリア島にある Omni Amelia Island Plantation Resort で、2018 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (WPC) が開催されました。世界中から集まった約 600 名の参加者が、プラズマ分光化学に関する主要なトピックについて議論を交わしました。最近開催された Asia Pacific WPC と同様に、単一ナノ粒子およびシングルセル分析、レーザーアブレーション、同位体比と同位体希釈、およびスペシエーションが 6 日間の会議の主要なテーマとなりました。トリプル四重極 ICP-MS は引き続き、プラズマ機器で関心の高いトピックです。

ポスタープレゼンテーションの詳細

ポスタープレゼンテーションのレビューは、エネルギーと化学、食品、環境、単一ナノ粒子、医薬品など幅広いアプリケーション分野にわたりました。最大の関心事は、スペシエーション分析および機器でした。また、ほぼ半数のポスターで Agilent ICP-MS および ICP-QQQ システムが使用されていました。



アジレントの貢献 - グローバルチームとしての取り組み

この会議は国際的に重要性が高いため、アジレントからは技術エキスパートのグローバルチームが代表として参加しました。アジレントの ICP-MS、ICP-OES、MP-AES のマーケティングおよび R&D チームの代表と、北米アプリケーションチームが合同で参加しました。これらのチームのメンバーが 40 近くのポスターや講演でプレゼンテーションを実施しました。またアジレントは 5 つのお客様向けイベントを主催しました。

初開催の Agilent Software Boot Camp では、ICP Expert および ICP-MS MassHunter ソフトウェアの実際の操作をお客様に体験していただきました。メソッド開発、メソッドの最適化、レポート作成のスキル向上のためのワークショップは、参加者全員に大好評でした。

またアジレントの ICP-MS Applications Engineer である Mark Kelinske が、MS/MS (ユニット質量分解能) による干渉抑制という注目トピックをテーマとしたランチセミナーを開催しました。アジレントのもう 1 つのランチセミナーでは、Paul Krampitz が ICP Expert ソフトウェアの新機能による ICP-OES データの品質向上について講演しました。

アジレントは、8800/8900 のユーザーグループミーティングも主催しました。基調講演は、Brooks Applied Labs (BAL) の Technical Director である Hakan Gurleyuk 博士が行いました。Gurleyuk 博士は、自身のラボにおける ICP-QQQ システムの重要な役割について講演しました。

Agilent Customer Appreciation Event の参加者は、路面電車で Amelia Island Museum of History まで移動しました。ゲストはアメリア島の海賊の歴史を学び、海賊の道化師と一緒に芝居の役どころにも挑戦しました。博物館訪問の後は近くのレストランで夕食を取り、同時開催の DJ セッションやイベントの写真展を楽しみました。



アジレントの Lindsey Whitecotton, Patrick Simmons, Jenny Nelson

今後の予定: European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry がフランスのポーで開催されます。

日程は 2019 年 2 月 3 日～8 日です。

半導体業界向けの取り組み: アジレントの技術革新

1980 年代に初めて登場した ICP-MS は、高感度という特長により、半導体メーカーおよび供給業者にすぐに採用されました。以来、アジレントは業界の進化するニーズに合わせた ICP-MS 開発を主導してきました。半導体業界の厳しい要件に対応した技術革新は、他の ICP-MS ユーザーにも次のようなメリットをもたらしています。

- すべての Agilent システムのオフアクシスイオンレンズシステムによって、超高感度が実現します。
- HP 4500 のクールプラズマによって、半導体アプリケーションで GFAAS が不要になりました。
- HP 4500 の小型のベンチトップ型設計は、当時のクリーンルームへの据付に最適なシステムでした。
- 低流量の不活性サンプル導入システムによって汚染を管理し、(500 µL 未満の VPD の液滴など) 非常に少量のサンプルでも処理できます。
- 7700 ICP-MS のステンレス製の筐体は、クリーンルームに最適です。
- 8800 および 8900 ICP-QQQ では MS/MS によって反応の化学的性質を制御できるため、干渉の分解能が非常に優れています。
- 8900 ICP-QQQ はガス流路の汚染が少ないため、低い DL を達成できます。
- アジレントは、高純度および高性能材料の分析に関するアプリケーションの豊富な専門知識を提供します。

その他の関連するアプリケーションノート

- Gas Chromatographic Separation of Metal Carbonyls in Carbon Monoxide with Detection using the Agilent 8800 ICP-QQQ、[5991-6432EN](#)
- Sub-ppb Detection Limits for Hydride Gas Contaminants using GC-ICP-QQQ、[5991-5849EN](#)
- Quantitative Analysis of High Purity Metals using Laser Ablation Coupled to an Agilent 7900 ICP-MS、[5991-6156EN](#)

Agilent ICP-MS 関連資料

ICP-MS に関する最新の文献は、www.agilent.com/chem/icpms で参照およびダウンロードいただけます。

- **アプリケーションノート:** Determination of Diclofenac and Its Related Compounds using Gradient Elution Reversed Phase HPLC-ICP-QQQ、[5991-9077EN](#)
- **アプリケーション概要:** Analysis of 10 nm Gold Nanoparticles using the Agilent 7800 ICP-MS、[5991-8827EN](#)
- **アプリケーションノート:** Speciated Arsenic Analysis in Wine Using HPLC-ICP-QQQ: Validation of an extended FDA Elemental Analysis Manual method、[5991-8833EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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おりません。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. 2018

Printed in Japan, March 29, 2018

5991-9184JAJP