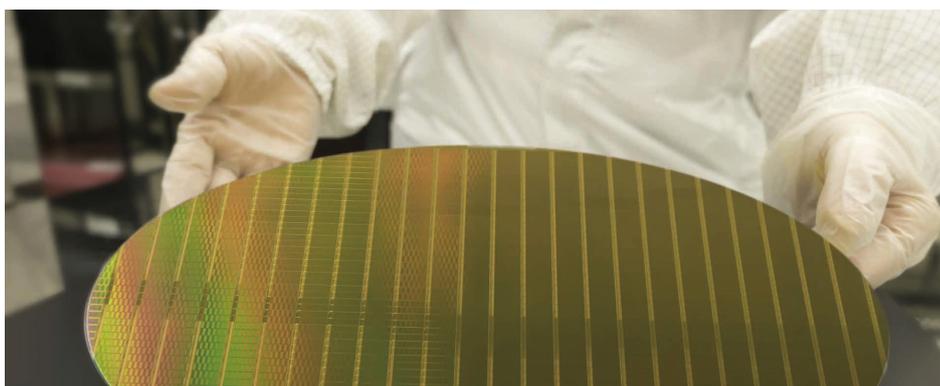


## ICP-QQQ による高ケイ素マトリックス サンプル中の超微量不純物の分析

Agilent 8900 ICP-QQQ とオプションの m-レンズを用いた  
高マトリックスサンプル中の 38 元素の測定



### 著者

Yu Ying  
Agilent Technologies  
(China) Co., Ltd.

### はじめに

人工知能 (AI) やモノのインターネット (IoT) という新しい分野における開発が急速に進んだことにより、半導体業界の集積回路 (IC) 分野での革新が推進されています。IC 製造工場 (FAB、または IC ファウンドリと呼ばれています) では、この拡大する市場の要件を満たす IC の製造を増やすと同時に、他のハイテク業界からの継続的な需要にも応えています。ケイ素 (Si) は、Si 半導体が最新のエレクトロニクスのベースとなっているため、IC 業界にとって非常に重要です。これらの製品は、数百万個の独立したトランジスタ (つまり、スイッチ) を 1 つの Si ウエハチップに集積して製造されています。トランジスタが小型化されると、コア密度が高まり、処理速度が高速化し、消費電力が抑えられ、発熱量が低くなるため、モバイルデバイスにとっては重要な因子です。現在、FAB は、10、7、さらには 5 ナノメートル (nm) 長のトランジスタ「ゲート」を備えたチップを製造しており、ゲート長をさらに短くするための研究プロジェクトも継続して進行しています。このような小型かつ高密度の IC を製造するには、Si 基板とプロセス薬品の品質を適切にコントロールする必要があります。ここで重要になるのは、原材料中の金属不純物を検出するのに使用する分析機器の性能が、半導体業界のニーズに合わせて進化しているということです。

シングル四重極 ICP-MS は、高感度であり多元素分析機能も備えているため、多数の半導体アプリケーションの微量元素測定において最も広く使用されている原子分光分析法です (1)。ただし、より高度な半導体プロセスでは、Si ウエハ上の元素不純物を  $1.0 \times 10^7$  atoms/cm<sup>2</sup> レベル未満にする必要があります。シングル四重極 ICP-MS ではこれらの仕様を満たすことが困難であるため、トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) に MS/MS 操作を追加することにより、分析手法の感度、バックグラウンド、および干渉除去能力をさらに改善しました。多数の元素の検出限界 (DL) はサブ ppt レベルであるため、ICP-QQQ は半導体業界で最高純度の半導体材料を正確に分析するための使用が増加しています (1)。

ICP-MS で高 Si マトリックス中の微量元素不純物を測定する際の別の課題は、マトリックス起因の物理的影響に関するものです。サンプル中に高レベルの Si が存在する場合、サンプリングコーン上に Si が堆積して信号が抑制されたり、あるいは信号が不安定になりドリフトを引き起こしてしまいます。シングル四重極 ICP-MS を「クールな」つまり低エネルギーのプラズマにより操作するという手法は、半導体業界の高純度薬品および材料の分析において長年にわたって広く使用されてきました。クールプラズマは、Ar<sup>+</sup> や ArO<sup>+</sup> のような高強度アルゴンベースの干渉物の形成を抑制するため、<sup>40</sup>Ca および <sup>56</sup>Fe それぞれの微量分析を実施できます。プラズマの温度を下げると、コーンおよびイオンレンズの微量のイオン化されやすい元素 (EIE) の再イオン化も抑制されるため、これらの元素のバックグラウンド信号は、標準のプラズマ条件と比較して低くなります。ただし、クールプラズマ条件を使用してパワーを下げると、高 Si マトリックスサンプルなど一部のサンプルマトリックスを分解するためのエネルギーが不十分になります。

オプションの「m-レンズ」というイオンレンズを取り付けた Agilent 8900 ICP-QQQ では、標準のプラズマ条件を使用してケイ素リッチサンプルを分析します。m-レンズの形状は、ICP-MS インタフェース部に堆積した EIE によるバックグラウンド信号を最小限に抑えるように最適化されています。8900 を m-レンズとともに使用することにより、イオン化されやすいアルカリ金属など半導体業界で目的とする元素の ppt レベルのバックグラウンド相当濃度 (BEC) を実現します。BEC を低くして、強力で堅牢なマトリックス耐性プラズマ条件を使用することにより、高 Si マトリックス中の ppt レベルの超微量不純物をモニタリングできるようになります。

この研究では、8900 ICP-QQQ を使用して、半導体業界で通常分析されているマトリックスレベルで前処理した 2 種類の Si サンプルを分析しました。1 時間にわたる分析で、Si マトリックスサンプル中に 50 ppt 添加した溶液の測定において優れた精度が達成され、今回のメソッドで高い効率、堅牢性、および感度が実現されていることがわかりました。

## 実験方法

### 試薬

すべてのサンプルと標準を、多摩化学工業株式会社 (神奈川、日本) から購入した半導体グレードの TAMAPURE AA-100 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) およびフッ酸 (HF) で調製しました。超純水 (UPW) は、オルガノ株式会社 (東京、日本) から入手しました。

### サンプル前処理

電子グレード (9N 純度) のポリシリコンを約 0.05 g 計量し、サンプル表面を HNO<sub>3</sub> で洗浄して UPW ですすぎました。1000 ppm Si マトリックス溶液を調製するために、Si を 38 % HF と 55 % HNO<sub>3</sub> の 1:1 (w/w) 酸混合溶液で分解しました。次に、Si マトリックス溶液を希釈し、2 種類の代表的な Si マトリックスサンプルを作成しました。10 ppm Si 溶液を使用して、気相分解 (VPD) 機器でウエハをスキャンすることにより、前処理したサンプルの Si マトリックスレベルを作成しました。100 ppm Si マトリックス溶液を使用して、分解したポリシリコンサンプル中に存在するマトリックスレベルを調製しました。

### 標準液

単純な水性 (Si マトリックスなし) 標準液を、アジレントの標準原液を使用して 10 および 100 ppm Si サンプルと同じ酸濃度で調製しました。多元素標準液として、「2A」(p/n 8500-6940) と「4」(p/n 8500-6942) を使用しました。アンチモン (p/n 5190-8562) およびスズ (p/n 5190-8583) に対しては、1000 µg/mL の単元素標準液を使用しました。

すべての元素が含まれている多元素添加溶液も原液から調製しました。添加溶液を 10 および 100 ppm Si マトリックスサンプルに 50 ng/L (ppt) で加えました。

### 装置構成

分析には、Agilent 8900 ICP-QQQ を使用しました。8900 には、200 µL/min マイクロフロー PFA ネプライザ、PFA スプレーチャンバ、エンドキャップ、コネクタチューブ、内径 (i.d.) 2.5 mm のサファイア製インジェクタ付きのデマンタブルトーチで構成される不活性 (耐フッ酸) サンプル導入システムを搭載しました。Pt 製のサンプリングコーンを、オプションの m-レンズ (G3666-67500) および m-レンズ用の Pt 製 Ni ベースのスキマコーン (G3666-67501) とともに使用しました。PFA ネプライザと Pt 製のサンプリングコーンは、8900 #200 (半導体アプリケーション用モデル) では標準です。他のサンプル導入部品 (PFA スプレーチャンバ、エンドキャップ、コネクタチューブ、デマンタブルトーチ) は、不活性サンプル導入キット (G4912A #001) に含まれています。これらのサンプル導入部品およびインタフェース部品は、8900 #100 (アドバンスドアプリケーションモデル) にも対応しています。

高 Si マトリックスにより複数の多原子イオンが形成されますが、これにより Ti、Fe、Ni、Cu、Ge のようないくつかの重要な元素で大幅なスペクトル干渉が発生します (表 1)。ケイ素リッチサンプル中の各成分の BEC を最小にするために、それぞれの元素に対して ICP-QQQ の条件を最適化しました。ICP-MS MassHunter 機器コントロールソフトウェアで単一のマルチチューンメソッドを使用することにより、複数のセルガスモードでの複数の成分の測定が簡単になります。データ取り込み時には、ORS<sup>4</sup> セルガスおよび測定モードを自動的に切り替えて成分ごとに最適なモードを使用することにより、分析を高速化して自動化しています。

今回の研究では、複数のリアクションセルガス (He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、および NH<sub>3</sub>) を測定対象元素に合わせて適切に使用しました。ICP-QQQ および MS/MS の構成と原理の詳細については、別の研究で説明されています (2、3)。8900 ICP-QQQ の操作パラメータを表 2 に示します。

## 結果と考察

### バックグラウンド相当濃度

ブランク、10 ppm、および 100 ppm Si サンプルを外部検量線法で測定し、各サンプルの BEC を ICP-MS MassHunter で計算しました。38 元素すべての BEC は 10 および 100 ppm Si マトリックスブランクサンプルの両方で 50 ng/L 未満であり、大部分は 5 ng/L 未満でした (表 3)。BEC が低いということは、Ti、Fe、Ni、Cu、Ge に関する Si ベースの干渉物を含む、すべての成分に関する干渉物を取り除くという点において、ICP-QQQ メソッドが有効であることを示しています (表 1)。一部の成分では BEC が比較的高くなっていますが、これはサンプル調製時の濃度が原因です。

### 添加回収率と安定性試験

機器とメソッドの安定性、堅牢性、マトリックス耐性を、1 時間にわたる連続測定により試験しました。60 分間の分析において、添加なし (ブランク) Si サンプルを 3 回測定し、添加した各サンプルを 11 回測定しました。50 ng/L 添加の平均回収率は、すべての元素で 90 ~ 110 % の範囲でした。ただし、10 ppm Si サンプル中の Fe の 112 % を除きます (表 3)。Fe の回収率が少し高かったのは、ラボ環境でのサンプル濃度が原因と考えられます。また、8900 ICP-QQQ では、両方の Si マトリックスの添加回収率が示すように、EIE を含むすべての元素について優れた感度と精度を達成しました。

全測定 (n = 11) の相対標準偏差 (RSD) は、両方の Si マトリックス中の 38 元素すべてで < 6 % でした。これは 8900 と m-レンズを使用した分析時の信号ドリフトが最小限に抑えられていることを示しています。図 1 は、100 ppm Si マトリックスサンプル中の Fe など、IC ファウンダリにとって重要となるいくつかの代表的な元素の安定性試験結果を示しています。

表 1. HF による Si マトリックス分解物中に存在する可能性のあるスペクトル干渉

分析対象イオン	干渉物	分析対象イオン	干渉物
<sup>46</sup> Ti <sup>+</sup>	<sup>30</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>56</sup> Fe <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si <sup>+</sup>
<sup>47</sup> Ti <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>19</sup> F <sup>+</sup> <sup>30</sup> Si <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>	<sup>63</sup> Cu <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>48</sup> Ti <sup>+</sup>	<sup>29</sup> Si <sup>19</sup> F <sup>+</sup> <sup>30</sup> Si <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>65</sup> Cu <sup>+</sup>	<sup>30</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>19</sup> F <sup>+</sup> <sup>28</sup> Si <sup>18</sup> O <sup>19</sup> F <sup>+</sup>
<sup>49</sup> Ti <sup>+</sup>	<sup>30</sup> Si <sup>19</sup> F <sup>+</sup>	<sup>72</sup> Ge <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O
<sup>58</sup> Ni <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>30</sup> Si <sup>+</sup> <sup>29</sup> Si <sup>29</sup> Si <sup>+</sup>	<sup>74</sup> Ge <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si <sup>18</sup> O <sup>30</sup> Si <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O
<sup>60</sup> Ni <sup>+</sup>	<sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>30</sup> Si <sup>30</sup> Si <sup>+</sup>		

表 2. ICP-QQQ の装置条件

	ノーガス	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	He
<b>パラメータ</b>				
スキャンモード	MS/MS			
安定化時間 (秒)	15	25	25	20
繰り返し回数	3			
スイープ回数/繰り返し	100			
積分時間 (秒)	0.6			
<b>プラズマ</b>				
RF 出力 (W)	1550			
サンプリング深さ (mm)	8.0			
キャリアガス (L/min)	0.8			
メークアップガス (L/min)	0.4			
<b>レンズ</b>				
引き出し 1 (V)	1.5			
引き出し 2 (V)	-70			
オメガバイアス	-20			
オメガレンズ	6			
<b>セル</b>				
He 流量 (mL/min)				4.0
H <sub>2</sub> 流量 (mL/min)		10.0		
*NH <sub>3</sub> 流量 (mL/min)			2.0	
オクタポールバイアス (V)	-8	-18	-6	-20
軸方向の加速 (V)	0	1	1.5	0
KED (V)	3	-8	-10	5

\*90 % He と 10 % NH<sub>3</sub> の混合ガス

表 3. 10 および 100 ppm Si マトリックスサンプルおよび添加サンプルの分析結果、n = 11

元素	Q1/Q2	セルガス	10 ppm Si マトリックスサンプル			100 ppm Si マトリックスサンプル		
			BEC (ng/L)	50 ppt 添加 サンプルの%RSD	50 ppt 添加 回収率の平均 (%)	BEC (ng/L)	50 ppt 添加 サンプルの%RSD	50 ppt 添加 回収率の平均 (%)
Li	7/7	ノーガス	0.38	3.7	101.4	0.60	3.4	107.3
Be	9/9	ノーガス	0.00	3.6	99.4	0.87	4.7	105.7
B	11/11	ノーガス	16.1	4.0	105.9	30.2	3.2	109.7
Na	23/23	H <sub>2</sub>	5.13	5.6	101.8	13.3	2.9	96.7
Mg	24/24	H <sub>2</sub>	1.45	3.0	93.9	5.82	4.4	108.2
Al	27/27	H <sub>2</sub>	8.52	3.8	103.1	46.6	2.6	97.7
K	39/39	H <sub>2</sub>	10.8	2.3	93.6	10.3	2.6	105.1
Ca	40/40	H <sub>2</sub>	7.99	2.1	95.8	7.79	3.3	108.9
Ti	48/114	NH <sub>3</sub>	5.35	5.4	101.3	4.55	5.4	101.7
V	51/67	NH <sub>3</sub>	0.00	2.5	90.8	0.30	4.6	102.3
Cr	52/52	NH <sub>3</sub>	4.30	2.5	95.9	9.71	2.8	101.4
Mn	55/55	NH <sub>3</sub>	35.7	3.8	103.8	43.3	1.5	96.2
Fe	56/56	H <sub>2</sub>	21.6	6.0	112.0	23.6	3.9	106.9
Ni	58/58	NH <sub>3</sub>	6.75	2.4	90.0	4.69	3.2	99.1
Co	59/59	NH <sub>3</sub>	2.37	4.0	92.2	5.56	2.3	96.7
Zn	64/64	NH <sub>3</sub>	1.92	5.6	99.4	34.8	5.9	94.5
Cu	65/65	NH <sub>3</sub>	4.19	5.1	101.1	33.6	5.7	95.7
Ga	69/69	H <sub>2</sub>	0.34	2.4	94.8	6.13	2.8	109.8
Ge	74/74	H <sub>2</sub>	4.26	2.0	90.7	4.30	1.7	98.1
As	75/75	H <sub>2</sub>	0.86	4.7	90.3	0.29	5.9	100.4
Se	78/78	H <sub>2</sub>	1.24	5.0	90.4	1.60	4.5	97.2
Rb	85/85	H <sub>2</sub>	0.62	2.0	96.5	18.4	4.5	100.6
Sr	88/88	H <sub>2</sub>	0.02	2.0	95.3	0.03	2.5	101.2
Zr	90/90	H <sub>2</sub>	0.08	1.9	94.9	0.03	2.3	102.2
Nb	93/93	He	0.43	2.6	91.5	0.12	2.7	98.2
Mo	95/95	He	0.12	2.9	93.8	0.53	4.3	98.0
Ag	107/107	ノーガス	0.12	1.9	98.2	0.18	1.6	100.8
Cd	114/114	NH <sub>3</sub>	0.02	1.7	95.9	0.00	2.5	98.1
Sn	118/118	NH <sub>3</sub>	0.51	2.5	96.7	1.12	2.1	97.6
Sb	121/121	NH <sub>3</sub>	0.14	2.3	93.9	0.24	2.6	95.3
Cs	133/133	He	0.03	2.7	94.6	0.03	1.8	97.0
Ba	138/138	H <sub>2</sub>	0.42	2.3	97.6	0.43	1.9	98.4
Ta	181/181	He	0.17	2.2	98.8	0.09	1.6	96.4
W	182/182	He	3.48	4.2	99.2	0.12	2.2	96.1
Re	185/185	He	0.00	2.9	95.8	0.01	1.9	95.9
Tl	205/205	ノーガス	0.15	3.0	104.2	0.12	1.3	103.2
Pb	208/208	NH <sub>3</sub>	0.31	2.2	98.0	0.19	1.9	96.1
U	238/238	ノーガス	0.00	3.3	103.2	0.00	1.0	101.2

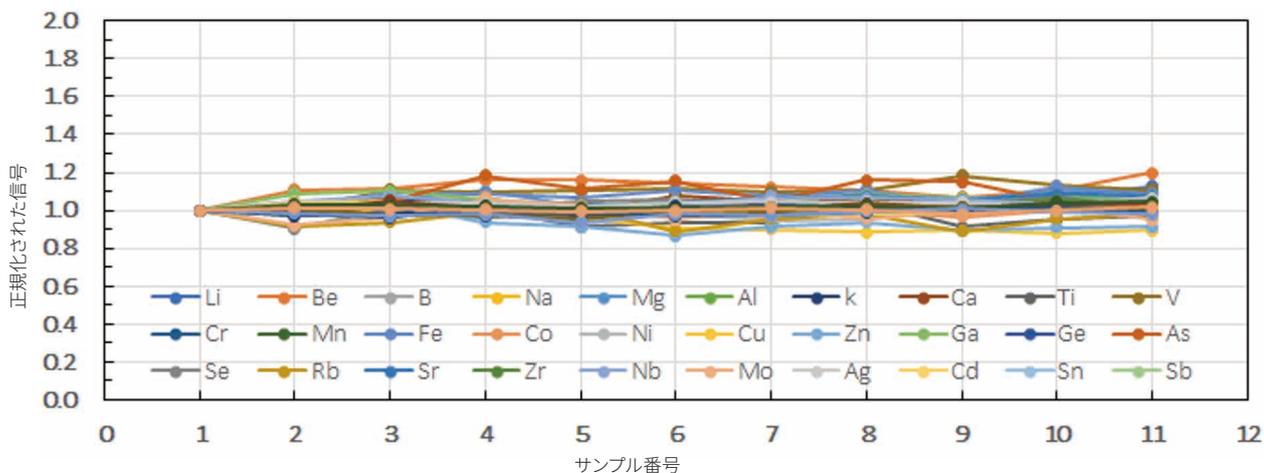


図 1. 100 ppm Si マトリックスサンプル中に 50 ppt 添加した複数元素に対する安定性の結果

## 結論

Agilent 8900 ICP-QQQ と m-レンズの堅牢性を、10 および 100 ppm Si を含む 2 種類の分解ケイ素サンプル中の 38 元素の測定において示しました。オプションの m-レンズにより、EIE のバックグラウンド信号が確実に最小限に抑えられており、マトリックス耐性のある強力なプラズマ条件下での ppt レベルにおけるすべての元素の測定が可能になりました。

8900 ICP-QQQ を MS/MS モードで操作して、単一のマルチチューンメソッドと複数のセルガスを使用することにより、すべての元素の BEC が最高レベルに達しました。BEC が低いということは、Ti、Fe、Ni、Cu、Ge に関する Si ベースの干渉物を含む、すべてのスペクトル干渉物がこのメソッドで適切に取り除かれていることを示しています。

1 時間にわたるシーケンスでの 2 種類の高ケイ素サンプル中の 50 ppt 添加の再現性（安定性）の結果は、すべての元素について RSD が 1 ~ 6 % でした。これらの結果により、堅牢なプラズマ条件下での干渉に関して Si の堆積によって引き起こされる信号の抑制およびドリフトが最小限に抑えられていることがわかりました。

今回の研究は、ケイ素マトリックスサンプル中の微量金属元素の特性解析に 8900 ICP-QQQ が最適であることを示しています。このメソッドは、IC 性能の向上という要求を満たすために必要な最も高度な製造プロセスに対する新しいニーズと将来の仕様に対応できる可能性があります。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto: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. 2021  
Printed in Japan, January 26, 2021  
5994-2890JAJP  
DE44166.9420717593

## 参考文献

1. Applications of ICP-MS: Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication, [5991-9495EN](#)
2. Eduardo Bolea-Fernandez, Lieve Balcaen, Martin Resano, Frank Vanhaecke. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review, *J. Anal.At.Spectrom.*, **2017**, 32, 1660–1679
3. Ed McCurdy, Glenn Woods, Naoki Sugiyama. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, *Spectroscopy*, **2019** (9):20–27, <http://www.spectroscopyonline.com/method-development-icp-msms-tools-and-techniques-ensure-accurate-results-reaction-mode>