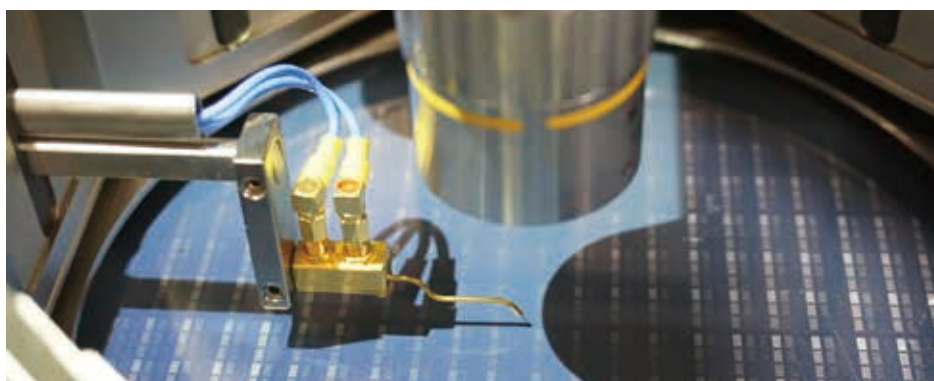


Agilent 8900 ICP-QQQ によるイソプロピルアルコールの超微量元素の自動分析

イアスの自動標準液添加装置 (ASAS) による
オンラインキャリブレーション



著者

Kazuhiro Sakai and Katsuo
Mizobuchi
Agilent Technologies, Japan

Riro Kobayashi
IAS Inc, Japan

はじめに

半導体業界において、汚染管理は非常に重要です。無機不純物は特に大きな懸念事項です。半導体機器を形成する絶縁層と導電層の電気的特性に影響するためです。このため、ウエハ製造中の微量の元素汚染によって、半導体機器の歩留まりが下がり、機器の動作の信頼性が損なわれる可能性があります。汚染を最小限にするには、プロセス化学薬品の元素不純物を超微量 (ng/L、ppt) レベルでモニタリングする必要があります。

イソプロピルアルコール (IPA) は半導体製造における重要な有機溶媒で、シリコンウエハの表面から有機および金属の残留物や不純物を除去するのに使用されます。IPA はウエハ表面に直接触れるため、溶媒中の微量金属は非常に低濃度であることが必要です。高純度のグレード 4 IPA の場合、SEMI 規格 C41-0705 では各元素の汚染レベルの上限を 100 ppt と定めています (1)。このような低濃度での分析を正確に実施するには、高感度の分析機器とそれに適したクリーンなラボ環境、そして高度なサンプルハンドリングスキルが必要です。最新の ICP-MS システムには、あらかじめ定義された設定と自動最適化ルーチンが含まれているため、簡単に操作できます。ただし、サンプル前処理、サンプル処理、キャリブレーションのステップには、依然として分析者の高いスキルが必要です。これらのステップを自動化すれば、メソッドが簡素化され、スキルレベルの低い分析者でも信頼性の高い分析を実行できるようになります。

Agilent ICP-MS システムは、ラボの要件に応じて、さまざまな自動サンプル導入システムと統合できます。希釈、酸性化、スパイク添加、キャリアブレーションなど、さまざまなサンプルハンドリングステップを自動化するシステムを利用できます。半導体サンプルハンドリングを自動化するのに、最もシンプルで使いやすく、コスト効率の高いシステムの 1 つは、(株) イアスの自動標準液添加装置 (ASAS) です。ASAS では、オンラインスパイクを自動的に添加して、標準添加メソッド (MSA) や外部検量線を生成できます。自動サンプル導入システムによって、分析を簡素化できるだけでなく、手作業によるサンプルハンドリング、エラー、サンプル汚染の危険性を低減することができます。

今回の実験では、イアス (日本、東京) の ASAS と Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を用いて、IPA 中の微量元素不純物をオンライン MSA で定量しました。このメソッドでは、高度なスキルを持たない分析者でも、IPA 中の超微量レベルの不純物を正確かつ確実に定量できます。

実験方法

試薬とサンプル

ラボ内で電子グレードの IPA を蒸留して、分析用の高純度 IPA を調製しました。ICP-QQQ には希釈していない IPA サンプルを導入して、汚染のリスクを最小限に減らし、できるだけ低い検出下限 (DL) を達成できるようにしました。

1 µg/L (ppb) の混合多元素標準溶液を使用して、MSA キャリブレーションスパイクを作成しました。10 ppm の混合多元素標準液 (SPEX CertiPrep 社、米国ニュージャージー州メアチエン) を蒸留した IPA で希釈して、作業用標準溶液を調製しました。スパイクした元素を安定化させるため、硝酸 (68 % の超高純度 HNO₃) を、最終酸濃度 1 % で IPA サンプルに添加しました。

1 ppb の作業用標準溶液をクリーンなサンプルバイアルに配置して、ASAS の標準ラインに接続しました。分析に必要な MSA キャリブレーション (スパイク) 溶液はすべて、ASAS によって自動的に前処理され、オンラインで添加されました。0、5、10、20、50 ppt のスパイク濃度で、IPA サンプルに添加しました。サンプル前処理および分析のステップは、クラス 10,000 のクリーンルームで実施しました。

装置構成

半導体構成の Agilent 8900 ICP-QQQ 機器を使用しました。機器はガラス製同軸ネブライザ (G1820-65138) 付きで、PFA サンプルチューブ (G1820-65478、内径 0.3 mm、外径 1.6 mm) による自吸式です。ペルチェ式冷却石英製スプレーチャンバ、石英製トーチ、白金製のサンプリングコーンとスキマコーン、および s-レンズを使用しました。

有機溶媒を分析すると、サンプルエアロゾル中の炭素がサンプリングコーンに堆積して、不安定さや信号ドリフトの原因となる場合があります。IPA などの溶媒の分析中に炭素が堆積しないようにするには、キャリアガスに酸素を添加して、プラズマ中の炭素を酸化させます。また、揮発性有機溶媒によってスプレーチャンバ内の溶媒蒸気圧が非常に高くなり、プラズマが不安定になる場合もあります。溶媒蒸気圧を下げてプラズマの点火と動作を安定化させるには、スプレーチャンバの温度を 0 °C 以下に下げます。今回の実験では、すべての Agilent ICP-MS システムで標準のペルチェ装置を使用して、スプレーチャンバを -5 °C まで冷却しました。プラズマの安定化のため、標準の 2.5 mm インジェクタトーチの代わりに狭い (1.5 mm) インジェクタ付きのトーチを使用しました。

クールプラズマとコリジョンリアクションセル (CRC) の作用を組み合わせると、ICP-MS での干渉除去に最適であることがわかりました (2)。これらの条件は有機溶媒サンプルの分析にも使用できます。ただし、このようなサンプルの場合、有機マトリックスを分解するために、より多くのプラズマエネルギーが必要です。干渉物質種のイオン化を制御できるようにプラズマ温度を下げつつ、マトリックスの分解に十分なエネルギーを維持できるように、バランスを取る必要があります。Agilent ICP-MS システムでは、シールドトーチシステムによってプラズマ電位を効率的に下げることができます。このため、推進力が上がっても多原子イオンのイオン化を最小限に抑制できます。Agilent ICP-MS システムでは、「クールプラズマ」条件によって、プラズマ電位を効率的に制御できない他のシステムよりも、堅牢性とマトリックス耐性が高くなります。

また、すべての Agilent ICP-MS システムには 2 つの個別のガス制御機能が備わっており、総「キャリア」ガス流量を中央のインジェクタチューブ経由で流すことができます。ネブライザガス流量 (ネブライザを通過してサンプルを吸引するガス流) を調整することで、サンプル吸引を最適化できます。次にメイクアップガス流量を最適化して、プラズマの軸方向を經由してサンプルエアロゾルを伝送する総キャリアガス流量を制御します。この総キャリアガス流量と、プラズマパワーおよびサンプリング深さの組み合わせによって、プラズマ条件の「冷却度」が決まります。

高度な半導体アプリケーションで重要な要件は、各成分の絶対検出下限をできるだけ下げることです。超微量濃度の汚染金属を測定するラボでは、各溶液を測定しながら複数のチューニングステップを連続的に適用するマルチチューンメソッドを用いることがあります。このアプローチにより、各成分に対する感度を維持しながら、多様な干渉物が除去されるようにチューニング条件を最適化できます。今回の実験では、複数のリアクションセルガス (He、H₂、O₂、および NH₃) を測定対象成分に使用しました。

機器のチューニング条件を表 1 に、その他の取り込みパラメータを表 2 に示します。

表 1. Agilent 8900 ICP-QQQ の使用条件

	H ₂ (クール プラズマ*)	NH ₃ (クール プラズマ*)	O ₂ He	H ₂	He	ノーガス
スキャンタイプ	MS/MS					
RF 出力 (W)	1500					
サンプリング深さ (mm)	18.0					
ネブライザガス流量 (L/min)	0.70					
20% の O ₂ Ar バランス ガス流量 (L/min)	0.30 (30%)**					
スプレーチャンバ 温度 (°C)	-5.0					
メークアップガス 流量 (L/min)	0.80	0.70	0.50			
引き出し 1 (V)	-100					
引き出し 2 (V)	-10.0					
オメガバイアス (V)	-70.0					
オメガレンズ (V)	4.0					
Q1 エントランス (V)	-50.0					
He セルガス 流量 (mL/min)	-	1.0	12.0	-	5.0	-
H ₂ セルガス 流量 (mL/min)	5.0	-	-	10.0	-	-
NH ₃ セルガス 流量 (mL/min)***	-	2 (20%)**	-	-	-	-
O ₂ セルガス 流量 (mL/min)	-	-	0.075 (5%)**	-	-	-
オクタポールバイアス (V)	-18	-5	-3	-30	-20	-10
軸方向の加速 (V)	1.0			0		
エネルギー 弁別 (V)	0	-10			3	

表 2. 取り込みパラメータ

パラメータ	設定
Q2 ピークパターン	1 ポイント
繰り返し回数	3 (スパイクしたサンプル)
	10 (スパイクしていないサンプル)
Sweep 回数/繰り返し	10
積分時間 (s)	1 (リンを除くすべての元素) 10 (リン)

* メークアップガス流量を調整し、高い推進力設定を維持することで、最適なクールプラズマ条件を達成しました。

** 括弧内の値は、ICP-MS MassHunter のチューニング画面に表示されるガスコントローラの最大流量の % 値です。

*** 10% NH₃ と 90% He の平衡ガス

自動標準液添加装置 (ASAS)

イアスの ASAS は、自動オンラインサンプル処理装置です。この装置では、精密なマイクロフローシリンジポンプによって、サンプルが ICP-MS ネブライザを通過するときに特定の量のスパイク溶液を添加します。ASAS は設置面積が小さいため、図 1 のようにオートサンプラと ICP-MS の間に簡単に配置できます。この配置は、半導体クリーンルームのように作業スペースが狭い場所に最適です。ASAS をラインに接続すれば、外部標準や MSA を使用して検量線を自動的に生成できます。

MSA キャリブレーションの利点は、マトリクスマッチングが正確であることです。これは、実際のサンプルマトリクスでキャリブレーションが作成されるためです。ただし、従来の手作業による MSA スパイクは、複雑で時間がかかると見なされることもあります。ASAS による自動スパイク添加によって、このような複雑さが解消されます。また Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアによって、1 つのサンプルでの MSA キャリブレーションを自動的に外部キャリブレーションに変換できます。この機能によって、同じタイプの別のサンプルを MSA キャリブレーションに対して分析できます。後のサンプルを個別にスパイクする必要はありません。MSA では、これら 2 つの点が改良されているため、従来の外部キャリブレーションと同様に高速かつ簡単に分析できます。

添加回収は通常、半導体の化学分析中に、ルーチンの性能チェックとして実行されます。この作業を自動化して、分析を簡素化および高速化できます。ASAS のマイクロボリュームシリンジポンプでは、継続的に流れるサンプルストリームにスパイクを添加するため、サンプル汚染やエラーのリスクを最小限に軽減できます。

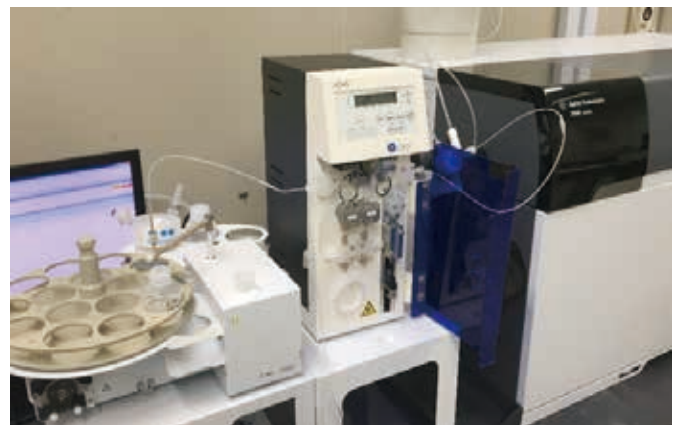
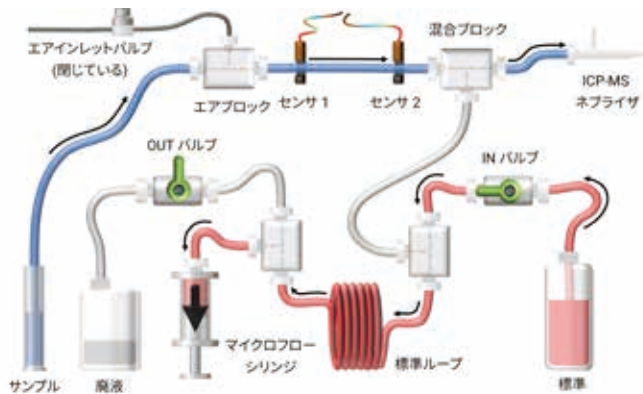


図 1. Agilent ICP-MS とイアスの ASAS 自動標準液添加装置および Agilent I-AS インテグレートオートサンプラの組み合わせ

ASAS の動作は、次の 4 つのステップで構成されます。

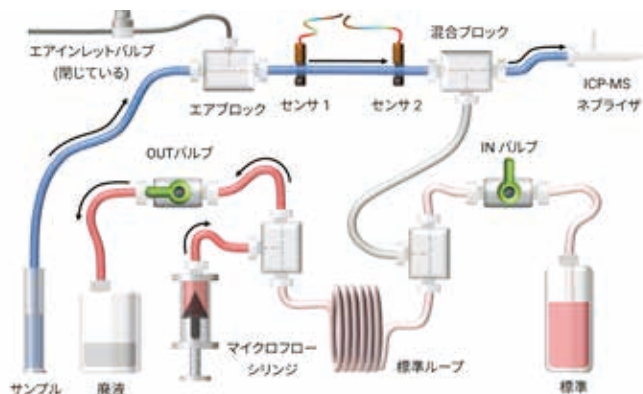
ステップ 1: ループに標準溶液が充填されます。

標準ラインの「IN バルブ」が開き、シリンジポンプが作動します。標準溶液が、専用の取り込みラインを経由して標準ボトルからループへロードされます。



ステップ 2: 標準溶液を、廃液として排出します。

標準ラインの「OUT バルブ」が開き、「IN バルブ」が閉じて、シリンジポンプが空になります。シリンジ内の標準溶液はループを通らずに廃液ボトルに排出されます。

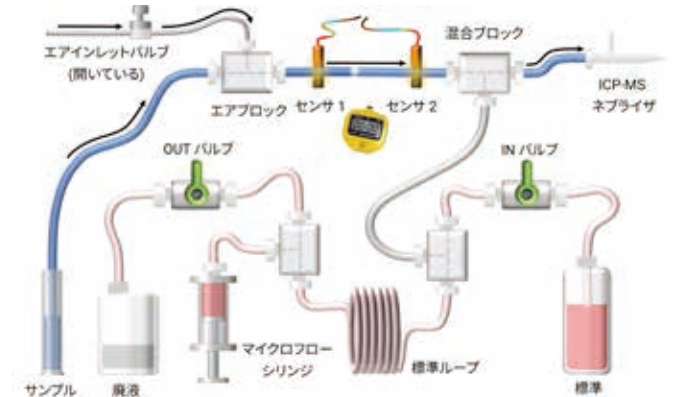


ステップ 3: サンプル流量の測定によって、MSA のスパイク量を計算できます。

ペリスタルティックポンプチューブからの汚染の可能性を最小限に抑えるため、高純度サンプルは通常、自吸によって導入されます。つまり、サンプルの粘度とチューブの長さによって流量が変わります。MSA スパイク添加を正確に計算できるようにするため、ASAS システムではまずサンプル流量を次のように測定します。

- オートサンプリングプロブがサンプルバイアルに移動すると、サンプル流量の測定がトリガされます。
- 「エアインレットバルブ」を通して気泡が導入されます。

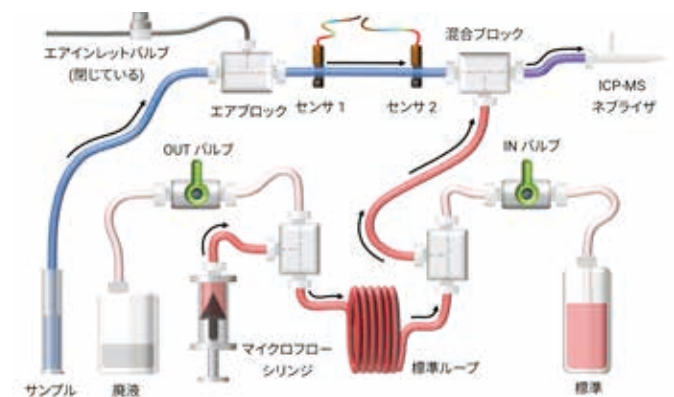
- 光学ファイバセンサによって、気泡がセンサ 1 とセンサ 2 の間を通過する経過時間が測定されます。経過時間はサンプル流量に反比例するため、溶媒の実際の流量を計算できます。



ステップ 4: MSA スパイクが自動的に添加されます。

シリンジポンプによって、標準溶液が「混合ブロック」経由でループからサンプルラインに送られます。必要な各 MSA スパイクレベルを達成するための標準溶液流量は自動的に計算されます。これについては、実例に基づいて後述します。

MSA スパイク溶液がオンラインでサンプルと混合され、スパイクされたサンプルが ICP-MS ネブライザに送られます。



実例: 50 ppt の MSA スパイクを、200 $\mu\text{L}/\text{min}$ で流れるサンプルに添加する。

- 1 ppb のスパイク標準を調製し、ASAS の標準ラインに接続します。
- マイクロフローシリンジによって、スパイク標準が専用の取り込みラインを経由して ASAS ループにロードされます。

- オートサンブラが次のサンプルバイアルに移動します。
- (手順 3 のように) ASAS によってサンプル取り込みラインの流量が測定されます。この例では、公称流量である 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ と測定されたとします。
- ASAS ソフトウェアでは、測定したサンプル流量に基づき、50 ppt のスパイク濃度にするために必要な 1 ppb の標準原液の流量を計算します。この場合、200 $\mu\text{L}/\text{min}$ のサンプル流量で 50 ppt のスパイクレベルを達成するには、10.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量で標準を導入する必要があります (1 ppb の標準を 20 倍に希釈)。
- ループ内の標準が、「混合ブロック」経由で、計算した流量でサンプルに添加されます。安定時間が経過した後 ICP-MS にトリガ信号が送られ分析が実行されます。

ASAS では、0.10 ~ 99.99 $\mu\text{L}/\text{min}$ の任意の流量で標準溶液を正確に添加できます。ただしサンプルを希釈し過ぎないようにするために、標準流量の推奨値は 1.00 ~ 10.00 $\mu\text{L}/\text{min}$ です。これは、一般的なネプライザの自吸流量が 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ であることを前提としています。

ASAS マイクロフローシリンジの容積は約 800 μL で、ループ量は 700 μL です。シリンジ内の標準溶液の量が設定値未満になると、シリンジが自動的に再充填されます。これは、現在の標準添加が完了した後に行われます。

スパイク添加に必要な標準溶液の総量がループ量を超えると、シリンジによってループが自動的に再充填されるため、動作を続行できます。

ASAS と Agilent 8900 ICP-QQQ を統合すると、半導体サンプルの超微量元素分析において、次の利点があります。

- Agilent I-AS オートサンブラおよび自吸ネプライザに対応
- コンパクトで使いやすいオンラインシステム
- MSA または外部のキャリブレーションの自動作成
- 添加回収率の実験に適した自動的なスパイク添加
- イアスのオンラインモニタリングシステム (CSI) システムの一部として、ASAS を設置することも可能。このシステムによって、1 台の ICP-MS で複数の半導体プロセス薬品をオンラインでモニタリングできます。

結果と考察

DL と BEC

合計 47 種類の元素 (SEMI 規格 C41-0705 で指定されている 22 元素すべてを含む) を、8900 ICP-QQQ で測定しました。8900 ICP-QQQ は複数のチューンモードで動作し、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。希釈していない IPA の検出下限 (DL) とバックグラウンド相当濃度 (Background Equivalent Concentration: BEC) は、表 3 のとおりです。DL は、(スパイクされていない) IPA ブランクサンプルを 10 回繰り返して測定し、その標準偏差 (SD) を 3 倍した値から計算しました。SEMI の対象となる全元素 (太字) のすべての DL と BEC が、グレード 4 の要件である 100 ppt 未満であり、多くが 0.1 ppt 未満でした。これらの結果は、半導体製造で将来的に求められる高い化学純度に、8900 ICP-QQQ が十分に対応できることを示しています。Hf と Re の DL と BEC は算出できませんでした。これは、ブランク IPA のすべての繰り返し分析で、1 秒あたりのバックグラウンド信号数の測定結果がゼロであったためです。通常の最適な同位体 (Cu-63) を使用して測定した Cu の BEC は、6.4 ppt という予想外に高い数値となりました。この結果を、二次同位体である ⁶⁵Cu で測定した BEC と比較したところ、2 つの濃度測定結果が一致しました。これは、⁶³Cu で BEC 値が高かった原因が、⁶³Cu への干渉ではなく、IPA サンプル内の微量な Cu 汚染にあったことを示しています。

自動添加回収率の試験には、ASAS を使用しました。10 種類の個別の IPA 溶液を 20 ppt でスパイクし、MSA キャリブレーションの変換によって自動作成された外部キャリブレーションに対して測定しました。表 3 には、添加回収率の精度と再現性 (%RSD) の結果も含まれています。20 ppt レベルでは、すべての元素で 91 ~ 108 % という高い添加回収率となり、RSD (n=10) は 1.6 ~ 8.9 % でした。この結果は、ASAS のスパイク添加の優れた再現性と、8900 ICP-QQQ による有機溶媒の吸引時の高い安定性を示しています。つまり ASAS-ICP-QQQ メソッドは、IPA 中の ppt レベルの汚染元素のルーチン分析に適しています。

表 3. IPA での DL、BEC、および添加回収率。太字の成分は SEMI グレードの 4 元素です。

成分	Q1	Q2	チューンモード	DL (ng/L)	BEC (ng/L)	20 ng/L 回収率 (%)	20 ng/L n=10 RSD (%)	SEMI 規格 C41-0705 グレード 4 (ng/L)
Li	7	7	*H ₂	0.010	0.040	99	2.4	<100
Be	9	9	ノーガス	0.023	0.005	99	2.4	
B	11	11	ノーガス	1.2	12	96	8.0	<100
Na	23	23	*NH ₃	0.060	0.97	109	5.7	<100
Mg	24	24	*NH ₃	0.020	0.082	102	2.7	<100
Al	27	27	*NH ₃	0.042	0.16	100	2.8	<100
P	31	47	O ₂ He	2.6	43	99	7.9	<16,000**
K	39	39	*NH ₃	0.64	1.1	107	4.9	<100
Ca	40	40	*NH ₃	0.19	0.62	108	4.7	<100
Ti	48	64	O ₂ He	0.23	1.3	99	2.4	<100
V	51	67	O ₂ He	0.020	0.030	99	2.3	<100
Cr	52	52	*NH ₃	0.16	0.48	92	1.7	<100
Mn	55	55	*NH ₃	0.030	0.030	102	2.4	<100
Fe	56	56	*NH ₃	0.16	0.72	101	2.5	<100
Co	59	59	He	0.020	0.020	99	2.1	
Ni	60	60	He	0.43	0.80	101	2.0	<100
Cu	63	63	O ₂ He	0.38	6.4	97	2.3	<100
Zn	64	64	He	0.71	0.72	98	6.9	<100
Ga	71	71	O ₂ He	0.013	0.005	100	2.8	
Ge	74	74	He	0.30	0.070	96	8.1	
As	75	91	O ₂ He	0.41	0.26	108	2.7	<100
Rb	85	85	H ₁	0.17	0.59	101	2.4	
Sr	88	88	O ₂ He	0.005	0.002	98	2.4	
Zr	90	106	O ₂ He	0.030	0.020	99	2.7	
Nb	93	93	H ₁	0.14	0.41	102	4.0	
Mo	98	130	O ₂ He	0.17	0.11	103	4.1	
Ru	101	101	He	0.080	0.03	99	2.9	
Rh	103	103	O ₂ He	0.070	0.18	99	2.1	
Pd	105	105	O ₂ He	0.070	0.040	100	2.5	
Ag	107	107	O ₂ He	0.014	0.006	97	2.6	
Cd	111	111	O ₂ He	0.035	0.004	98	4.0	<100
In	115	115	O ₂ He	0.012	0.008	99	1.8	
Sn	118	118	O ₂ He	0.058	0.034	100	4.9	<100
Sb	121	121	O ₂ He	0.056	0.009	103	2.3	<100
Te	125	125	O ₂ He	0.78	0.29	97	8.9	
Cs	133	133	*H ₂	0.060	0.022	96	4.2	
Ba	138	138	O ₂ He	0.009	0.004	99	2.4	<100
Hf	178	178	He	0.000	0.000	105	5.1	
W	182	214	O ₂ He	0.21	0.049	97	5.7	
Re	185	185	O ₂ He	0.000	0.000	96	3.0	

右の表に続く。

* 強力なクールプラズマ条件: メークアップガス流量の変更により、プラズマ温度を調整しました。

** 16,000 ppt 未満という数値は元素 P の濃度上限で、PO₄ について SEMI が指定している 50 ppb (50,000 ppt) と同等です。

表の続き。

成分	Q1	Q2	チューンモード	DL (ng/L)	BEC (ng/L)	20 ng/L 回収率 (%)	20 ng/L n=10 RSD (%)	SEMI 規格 C41-0705 グレード 4 (ng/L)
Ir	193	193	ノーガス	0.060	0.006	101	6.7	
Pt	195	195	O ₂ He	0.51	0.45	100	3.0	
Tl	205	205	O ₂ He	0.018	0.008	99	2.1	
Pb	208	208	O ₂ He	0.047	0.042	100	2.7	<100
Bi	209	209	O ₂ He	0.021	0.004	98	1.6	
Th	232	248	O ₂ He	0.11	0.022	97	4.6	
U	238	254	O ₂ He	0.18	0.048	91	6.6	

Mg、Al、Cr に対する多原子干渉の解決

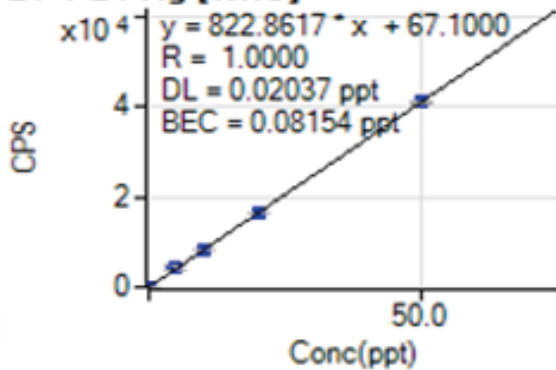
この実験では、強力なクールプラズマ条件とリアクションセルガスを組み合わせ、強いバックグラウンドおよびマトリックスベースの干渉を効率的に制御できるようにしました。クールプラズマ条件は、メークアップガスの流量を調整し、プラズマエネルギーを通常の「ホットプラズマ」の RF 出力である 1500 W で維持することで達成できます。これらのプラズマ条件によって、有機マトリックスを長期間分析するのに十分なプラズマの堅牢性を維持できます。また Mg、Al、Cr などの成分に対する炭素ベースの干渉を効率的に制御できます (表 4)。

表 4. 有機溶媒マトリックスから発生する主な干渉

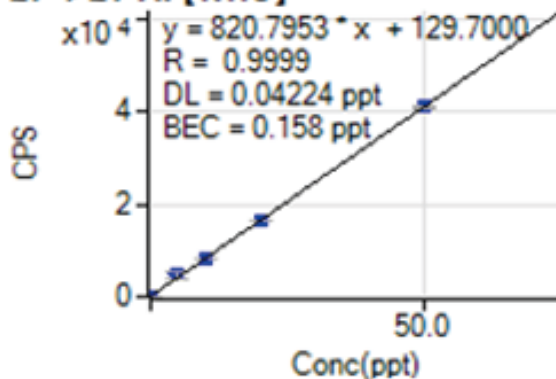
成分	干渉	DL (ng/L)	BEC (ng/L)
²⁴ Mg	¹² C ₂ ⁺	0.020	0.082
²⁷ Al	¹² C ¹⁵ N ⁺ , ¹³ C ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ¹⁴ N ¹ H ⁺	0.042	0.16
³¹ P	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁷ O ⁺ , ¹³ C ¹⁸ O ⁺	2.6	43
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	0.16	0.48

マグネシウムの主同位体である ²⁴Mg⁺ は、有機サンプル内で ¹²C₂⁺ からの強い多原子干渉を受けます。クールプラズマ条件によって C₂ のイオン化を抑制できます。また CRC モードを活用することで、干渉も解決できます。この実験では、強力なクールプラズマ条件と MS/MS モードでのオンマスモード測定を NH₃ セルガスと組み合わせることで、Mg で非常に低い DL を達成できました。²⁴Mg の検量線は、¹²C₂⁺ の干渉が除去され、0.1 ng/L (ppt) 未満の BEC と 0.020 ppt の検出限界を達成できたことを示しています (図 2)。

24->24 Mg [NH3]



27->27 Al [NH3]



52->52 Cr [NH3]

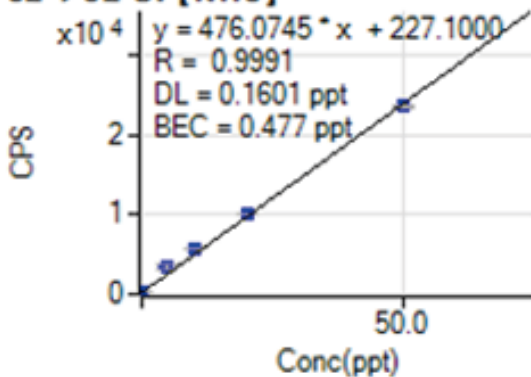


図 2. ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、および ^{52}Cr の MSA 検量線

この方法は、有機溶媒中の炭素ベースの多原子干渉を受けるその他の元素 (^{27}Al や ^{52}Cr など) の測定にも有効でした。図 2 の検量線は、 $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$ 、 $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$ から $^{27}\text{Al}^+$ に対する干渉と、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ から $^{52}\text{Cr}^+$ に対する干渉が、クールプラズマ条件と NH_3 セルガスの使用によって最小限に軽減されたことを示しています。これらの条件では、Al では BEC が 0.16 ppt で DL が 0.042 ppt、Cr では BEC が 0.48 ppt で DL が 0.16 ppt という結果となりました (表 4)。

P の測定

SEMI 規格 C41-0705 では、高純度 IPA で許容されるリン酸の最大濃度の上限を、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (ppb) または 50,000 ppt と定めています。この上限は、リン (P) の場合の元素濃度 (約 16,000 ppt) に相当します。

IPA 中の P の分析には、オクタポールリアクションシステム (ORS) セルモードが必要です。このモードでは、N と O から形成される通常のプラズマバックグラウンド多原子イオン ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$) から P を分離できます。また、 m/z 31 で P^+ とオーバーラップする可能性がある炭素ベースの干渉も解決する必要があります。酸素リアクションセルガスによる MS/MS マスシフト操作は、P の分析に適しています。このメソッドを使用すると、 P^+ イオンが O_2 セルガスと反応し、リアクションプロダクトイオン PO^+ が m/z 47 で形成され、元のオンマス干渉からマスシフトします。

前の実験 (3) から、比較的高いオクタポールバイアス (-3 V) と、0.075 mL/min の酸素と 12 mL/min のヘリウムで構成される混合セルガスを組み合わせると、低濃度の P の分析に適していることがわかります。相対的なセルガス流量は、セル内のヘリウム原子の密度が、酸素原子密度の 160 (12/0.075) 倍であることを示しています。このため、セルに入るほとんどのイオンは、酸素原子と衝突 (および反応) する前に、ヘリウム原子と複数回衝突します。ヘリウムは、イオンが O_2 セルガスと反応する前にイオンの運動エネルギーを低下させるバッファガスとして機能します。このように衝突エネルギーが低下することで、特定の不要なリアクションプロダクトイオンがセル内で形成されにくくなります。例えば、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^+ + \text{O}$ などです。このような反応を抑制することで、成分のプロダクトイオン $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ と m/z 47 でオーバーラップする可能性がある干渉プロダクトイオンの形成を減らすことができます。これらの混合セルガス条件を使用することで、IPA 中の P の最小 BEC は 27 ppt になりました (3)。

31->47 P [O2He]

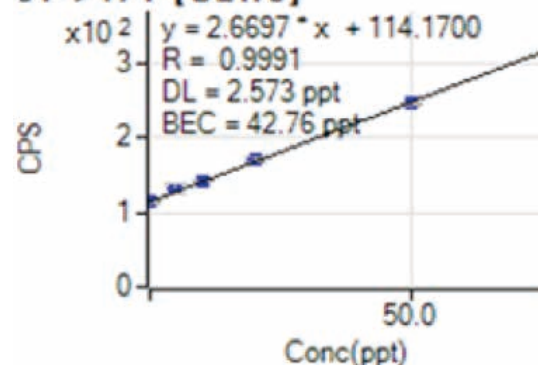


図 3. ^{31}P の MSA 検量線

リファレンス 3 で説明した P の測定条件を、この実験でも使用しました。図 3 の検量線は、5 ~ 50 ppt の P で優れた直線性を示しています。BEC は 43 ng/L (ppt) で DL は 2.6 ppt でした (表 3)。通常、P の汚染濃度は他の微量元素より大幅に高いため、他の元素より高い濃度で P をキャリブレーションすることは理にかなっていません。高濃度の P が作業用の標準原液に添加された場合は、ここで説明した ASAS 手法にこの変更を容易に適用できました。その後、ASAS でスパイクレベルが高い P を含む混合標準溶液から、オンライン MSA スパイクを調製して注しました。SEMI グレード 4 の純度化学で定義されている P の上限も、その他の微量元素より大幅に高い値です。43 ppt という BEC 値は比較的高いものの、P の指定濃度上限である 16,000 ppt よりは、数桁低い値です。

結論

イアスの ASAS 自動 MSA システムでは、サンプル前処理と標準スパイクのプロセスを自動化することで、Agilent 8900 ICP-QQQ による半導体プロセス化学薬品の元素分析を簡素化できます。多元素標準液を調製して ASAS に接続すると、サンプルが I-AS オートサンブラにロードされます。その後 ASAS システムで、オンライン MSA スパイク添加や ICP-QQQ へのサンプル導入などの、必要なすべてのステップが自動的に実行されます。

超微量分析時の手作業によるサンプルハンドリングステップをなくすことで、汚染のリスクを軽減できます。また、試薬やサンプルのハンドリングを制限することで、実験手順中にエラーが発生する可能性を低減することもできます。キャリブレーションとスパイク添加の自動化により、結果の一貫性と、結果の品質の信頼性が上がります。

Agilent 8900 ICP-QQQ では、最適なプラズマ条件と MS/MS モードで IPA 中の 47 種類の元素を測定しました。SEMI C41-0705 で指定されているすべての元素を含むすべての成分で、サブ ppt ~ ppt レベルの BEC を得ることができました。この結果は、(IPA 中の P を含む) すべての元素について、最新の SEMI グレード 4 の仕様を十分に満たすものです。

すべての元素が 20 ppt レベルで優れた添加回収率と再現性を示していることから、自動 ASAS メソッドが半導体プロセス化学薬品のルーチン分析に適していることがわかります。強力なクールプラズマ条件を使用することで、このメソッドの長期間の堅牢性が強化されます。これらの条件によって、有機溶媒マトリックスが存在しても、優れたマトリックス分解および成分イオン化機能を発揮できます。

参考文献

1. SEMI C41-0705, Specifications and Guidelines for 2-Propanol, 2005.
2. J. Takahashi and K. Mizobuchi, Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy 2008.
3. K. Mizobuchi, N. Yamada and M. Yukinari, The Japan Society for Analytical Chemistry, 66th Nenkai, 2017.

ホームページ

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

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, October 10, 2018
5994-0273JAJP