四重極質量分析計を用いた無機ガス用 GC/MS の特性

森迫 勇**・加藤 隆男**・伊野 洋一**

(昭和57年1月4日 受理)

Characteristics of GC/QMS for Inorganic Gases

Isamu MORISAKO, Takao KATO and Yoichi INO

(ANELVA Corp., Yotsuya, Fuchu, Tokyo)

(Received January 4, 1982)

1. はじめに

半導体製造及び薄膜作成時に使用される高純度ガス (H_2 , SiH_4 , フロン, N_2O 等) に含まれる不純物ガスが、膜質及び膜の特性に与える影響について、最近、関心が高まりつつある。しかし、これらの高純度ガス中の不純物ガスの測定においては、多成分を同時に、しかも ppm レベル以下の濃度を検出することが困難であった。そのため、不純物ガス濃度と膜質および膜の特性との因果関係(酸化物および窒化物等の影響)を解明することは難しいとされてきた。

そこで我々はこの度、半導体製造および薄膜作成用高純度ガス中の 10~100 ppb の不純物ガス成分の定量分析を可能にした無機ガス用ガスクロマトグラフ四重極質量分析装置 (GC/QMS) を開発したのでその応用例について報告する。

2. 装置の概要

本装置は高純度ガスに含まれる不純物ガスを測定する上で重要であると考えられる次の事項に重点を置き開発したものである。

(1) 高感度であること

四重極質量分析計は高精度の四重極電極を採用し高感度化を図り、また GC と QMS の結合は低質量数のガスに対しても高感度となるようにセパレータを用いす直結される構造が望まれる。

(2) メンテナヒリティの改善

連続測定時にはイオン源の汚染による感度低下が避けられない。そこで分析管をイオン源、四重極電極、

二次電子増倍管の3部分に分離独立させることによりクリーニング等のメンテナンスが容易であること。

(3) 多成分同時分析が可能なこと

各ガス成分を分離するためのカラムが二種類常時接続され、より多くの不純物ガスを同時に分析できることが望まれる。

(4) 連続測定が可能

サンプルガスおよび標準ガスが常に接続され、接続部の付け替え無しに測定と感度校正とを繰り返すことにより連続測定における信頼性が得られることが望まれる。この方式は、大気を構成する成分 (N_2 , O_2 , Ar 等) の混入を避ける上で重要である。

以上の事柄を満たすように設計開発した本装置の概略図を Fig. 1 に示す。

装置はサンプリング装置、ガスクロマトグラフおよび四重極質量分析装置より構成されている。サンプリング装置には標準ガス、サンプルガスが計4ライン接続されている。ガスクロマトグラフは、モレキュラーシーブ 5A とポラパック Q の2本のカラムが組み込まれ、 H_2 , CH_4 , N_2 , CO, O_2 , CO_2 等の大気構成成分を完全に分離することかできる。また四重極質量分析装置は Fig. 2 に示すように分離型分析管を採用し、また GC と QMS が直結できるように 3,000 l/s (for He) の排気速度の曲拡散ポンプを用いた。

3. 分析例と考察

本装置を用いてボンベに充填された種々の高純度ガス中の不純物ガスを測定した。

Fig. 3 は高純度シランを 1 ml サンプリングし多重イオン検出器により得られた不純物ガスのマスフラグメントグラムである。シランは自己分解性があるためカラム

*昭和56年11月7日 第22回真空に関する連合講演会で講演 (7Ap-11)

**日電アネルハ株式会社 (東京都府中市四谷)

Fig. 1 Schematic diagram of GC/QMS.

Fig. 2 Analyzing chamber with analyzer head of Quadrupole Mass Spectrometer.

Fig. 3 Mass fragmentogram of impurities, CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 contained in SiH_4 .

の種類、温度等の条件を慎重に選定する必要がある。各不純物ガスがシランと完全に分離され高感度 (CO_2 の場合 0.21 ppm が $\text{S/N} > 30$) に検出されていることがわかる。

Fig. 4 はフロン-14 に含まれるフロン-13, 23 を検出した例である。このようにフロン中のフロンの不純物ガスを測定する場合においても、特有のフラグメントイオンによるマスフラグメントグラフィーにより選択的かつ高感度 (0.3 ppm の CClF_3 を $\text{S/N} > 10$) に検出すること

ができる。

Fig. 5 は高純度水素中に含まれる不純物ガスを測定した例である。この測定では 0.39 ppm の H_2 、1.1 ppm の O_2 、26.2 ppm の N_2 、0.12 ppm の CO が各々高感度に測定されている。

これまでのデータからわかるように本装置を用いることにより今まで単一の分析機器では不可能であった多成分同時分析が可能となった。これらの測定は既知濃度の標準ガスを用いて感度校正されている。また SiH_4 , CF_4 ,

Fig. 4 Mass fragmentogram of impurities, CHF₃, SCIF₃ contained in CF₄

H₂ 以外のいくつかの高純度ガスについて同様の測定を行った。測定結果として高純度ガス中の不純物ガスの最小検出感度 (S/N=3 における濃度) を **Table 1** に示してある。CHF₃, CCLF₃ は CF₄ の不純物ガスとしてのみ記載されている。また空欄は未確認である。

以上述べた測定における安定性の評価として、He をバランスガスとした標準ガス (N₂ 47.6 ppm, CO 49.7 ppm, O₂ 48.5 ppm, Ar 51.3 ppm) の連続測定データを **Fig. 6** に示す。N₂, CO, O₂, Ar のマスフラグメントグラフィーを 9 時間繰返した安定性は、ピーク高さにおいて ± 2 % 以内であった。

4. あとがき

半導体用ガス中の不純物ガスを高感度にかつ連続して測定できることが判明した。このことは前述したサンプリング装置および GC の改善、四重極質量分析計の高感度化等が達成されたことに因ると考えられる。

今後は増々多様化してゆく種々の半導体用ガス、特に吸着性を有するガスに含まれる不純物ガスの測定に対する本装置の評価を行う予定である。

Fig. 5 Mass fragmentogram of impurities, CO, N₂, O₂, CH₄ contained in H₂.

Fig. 6 Stability of peak height of mass fragmentgram by repetitive sampling for 9 hours.

		[ppb]							
PURE GAS IMPURITY	H ₂	CH ₄	N ₂	CO	Ar	CO ₂	SiH ₄	N ₂ O	CF ₄
H ₂	—	30	30	30	30	30	100	30	
CH ₄	3	—	3	3	3	3	3	3	
N ₂	20	20	—	20	50	20	30	20	
CO	20	30	50	—	50	20	30	20	
Ar	20	20	20	20	—	20	30	20	
CO ₂	3	3	3	3	3	—	10		
O ₂	20	20	20	20	100 ¹⁾	20	30	20	
CHF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	100
CCLF ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	100

note 1) by direct introduction

Table 1 Minimum detectable concentration of impurities.