ICP 質量分析法の進歩と半導体関連材料中超微量 不純物元素分析への適用

Development of ICP-MS and Its Applications to Ultra-Trace Elemental Analysis of Semiconductor Materials

須 志 田 一 義*

Kazuyoshi SUSHIDA

(Received May 17, 1996)

Over the past decade, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been regarded to be one of the most powerful techniques for ultra-trace elemental analysis. This technique offers excellent analytical characteristics, (1) simplicity of spectra compared with ICP-AES, (2) extremely low detection limits (pg/ml) for most elements, (3) a broad linear dynamic range, (4) rapid multi-element determination, (5) isotope ratio and isotope dilution method capability, and (6) rapid qualitative analysis for ultra-trace metal impurities. However, even the most modern ICP-MS instruments still suffer from a number of spectral and non-spectral interferences. In order to avoid isobaric overlaps, manufacturers adopted two different concepts. One is a combination of shield-torch and chamber-gas flow for a quadrupole type MS and the other is the usage of a double-focusing high resolution (HR) mass spectrometer. Nowadays, there are ten manufacturers of ICP-MS all over the world.

In this paper, the history of development of ICP-MS is briefly reviewed at first. Applications of ICP-MS to ultra-trace elemental analysis of semiconductor materials (from water to Si wafer) are then documented, focusing the present conditions and meaning of ICP-MS analysis in this industrial field. The increase of memory capacity in the integrated circuit demands the cleanliness as high as possible for each production process. The analytical techniques of (HR-)ICP-MS including ETV is becoming an essential technology to improve their productivity.

1. 緒 言

ICP 質量分析法 (ICP-MS) が最も有力な微量元素分析手法の一つであることは、現在、無機元素分析に携わるほとんどの研究者が認めるようになった。ICP-MS の分析化学的特長は、1) 得られる質量スペクトルが発光スペクトルなどよりはるかに単純であること、2) 適用元素が多く、高感度 (溶液中 ppt レベルないしはそれ以下) であること、3) ダイナミックレンジが最低 6 桁と広いこと、4) 多元素同時分析ができ、迅速な定量が可能であること、5) 同位体比分析ができ、同位体希釈法が可能であること、6) 微量不純物について定性分析が可能であること、などである。現在、市販の ICP-MS には質量分析器として四重極型と、二重収束型 (高分解能型) を用いたものがある。

問題点としては、四重極型の場合、主として質量数 80 未満の低い質量領域に水、酸ならびにアルゴンに起因する分子イオンピークが出現し、目的イオンに干渉することがある。しかし、最近の装置では

* (株)東レリサーチセンター無機分析化学研究部 (〒520 大津市園山 1-1-1)

Inorganic Analysis Laboratory, Toray Research Center, Inc. (1-1 Sonoyama 1-chome, Otsu, Shiga 520, Japan)

トーチとサンプリングコーンを接地してプラズマの電位を下げ、かつスプレイチャンバーにアルゴンガスを流すことによって、これらの分子イオンの生成量を著しく低減する工夫がなされている。二重収束型高分解能 ICP-MS は、文字どおり質量分解能を高くすることによって、目的イオンと分子イオンのわずかな質量差を分解して測定できる。この場合の問題点としては、高分解能時の感度が低分解能時と比較して大きく低下することや、質量走査速度が遅いといったことがある。ところが、これらの不満も最新の装置では解消されてきている。ともかく装置の性能は得られる数値の精度や安定性も含めて年々向上し、ICP-MS の分析手法としての立場はますます確固たるものになってきた^{11,12)}。

ここでは ICP-MS の開発状況を概観し、微量元素分析という観点から最もニーズが高いと思われる半導体材料中不純物分析への応用の現状を述べ、ICP-MS 分析の意義を考察する。

2. ICP 質量分析装置の進歩

2.1 開発初期

ICP 質量分析装置 (ICP-MS) を最初に世に示した論文は、よく知られているように、R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray と C. E. Taylor によって 1980 年に発表された³⁾。この著者らはそれ以前に、それぞれが独自の立場から ICP (誘導結合プラズマ) を研究しており、これが 1 価イオンのイオン源として優れており、それを検出することで得られるであろう分析化学的メリット、つまり優れた検出下限を予測していた。しかし、プラズマとイオンを取り込むオリフィス間で生じる放電やインターフェースで生じる 2 次放電など、現在でも問題となっている分子イオンの生成に関する疑問はまだほとんど未解決であり、まさに議論の真っ最中であった。ともあれ、彼らの開発した装置は各要素という観点からみれば現在市販されているものとほぼ同様であり、その後の開発状況を考えてもその完成度はかなり高かったといえる。

2.2 開発中期

最初の論文発表以降でエポックメイキングな発表は、Perkin Elmer Sciex 社から 1983 年に最初の市販装置が発売されたことである。VG 社はほぼ同時期に平行して同種の装置を開発していた。ICP-MS においては、大気圧下で生じた 1 価イオンをオリフィス (サンプリングコーンおよびスキマコーン) を通して如何に効率よく取り込み、干渉のもととなる分子イオン生成やバックグラウンドを如何に抑制し、如何にロス無くイオンを収束して高真空下にある質量分析器 (四重極型分析器) に導入するかが性能を決定する。研究者ならびにメーカーはこれらの「如何に」に対して答えを得るべく、激しい開発競争を展開した。G. M. Hieftje の総説⁴⁾によれば、1980～1984 年における ICP-MS に関する発表文献は年に数報であり、1985 年から劇的に増大している。ちなみに、1992 年以前の文献はこの総説に網羅されている。

1986 年、Sciex 社の Douglas と French はプラズマロックと称する機構を報告した⁵⁾ (特許も取得した) が、これは現在日本のメーカーが採用しているシールドトーチに発展する機構であったと思われる。つまり、ICP ロードコイルの中間点を接地することによって、コーンで生じる 2 次放電を抑制することに成功したのである。彼らの主張は、しかし、2 次放電を抑制したことに留まらず、イオンの質量に対するレスポンス関数が試料の導入形態 (溶液導入法とレーザーサンプリング法など) によって変化しないことにも及んでいた。

一方、この時期になると日本からセイコー電子工業(株)および横河電機(株)などがメーカーとして参入し、市販装置に幅がでてきた。これらのメーカーは必死に VG 社と Sciex 社の後を追いかけたのであるが、1986 年時点では VG 社が唯一 Sciex 社と比肩しうるものを生産している状況であった。VG の装置は前述の特許のためにプラズマロックを搭載しておらず、溶液導入とレーザーサンプリングでは

レスポンス関数が異なっていたが、溶液測定の高感度としてすでに ppt をほぼ確保していた点は驚くべき開発スピードであるといえる。日本のメーカーは感度および安定性などでかなり遅れを取っていたが、1988 年応用スペクトロメトリー東京討論会においてセイコー電子工業(株)はついに前 2 社と並ぶ性能を報告した⁶⁾。彼らの開発課題はインターフェースとイオンレンズの改良であったが、その裏には産学共同的な研究が寄与していたと推測される。この頃、横河電機(株)も徐々に性能向上を果たし、(株)島津製作所も市販装置を発表した。

2.3 開発後期

これまで述べてきた ICP-MS は四重極型質量分析器を用いたものである。しかし、これらの開発とは別に二重収束型の高分解能質量分析器を搭載した ICP-MS (HR-ICP-MS) が VG 社から 1990 年に発表され、1 号機は農林水産省農業環境技術研究所に納品された。これは、電場と磁場型質量分析器を結合したものであり、高分解能によって目的イオンと干渉分子イオンのわずかな質量差を分離・測定しようとするものである。有機マス用質量分析器であり、質量走査がそれほど早くなく、またスリットを用いて分解能を確保しているため、高分解能では感度が制限されていた。しかし、四重極型では原理上直線的配置のために光によるバックグラウンドが問題であったが、二重収束型によってそれを避けたこと、およびインターフェースに高電圧を印加してイオンを積極的に取り込むようにしたことなどによって、低分解能での感度は四重極型と比較して著しく向上し、ppq レベルに到達した⁷⁾。現在では Ver. 2 が発表され、質量分析器を改良してより早い質量走査と高分解能時の高感度化を実現した。また、しばらく VG 社の独占であったこの分野にも、1992 年に日本電子が参入して電場・磁場型(逆配置)の装置を発表し、現在では VG 社と同等かあるいは凌ぐ性能を誇っている。さらに、Finnigan-MAT 社は二重収束型 ICP-MS と GDMS をイオンソースの交換という考え方で両方可能にした装置を開発し、溶液試料の高感度・高分解測定と固体試料の直接測定を容易にした装置を市販している。

四重極型においても、シールドトーチの採用やチャンバーガスの効果によって ppt を下回る感度を達成している。ここでシールドトーチとは、トーチとサンプリングコーンを接地してプラズマの電位を下げる工夫であり、チャンバーガスとは、スプレイチャンバー内にネブライザーのキャリヤガスとは別にアルゴンガスを導入するものである。開発当初から分子イオンによる干渉のよく知られた例として、ArO と Fe が引き合いに出される。同じ質量数 56 をもつこれらのイオンは質量分解能 ($M/\Delta M$) を 2600 程度にすればそれぞれのイオンピークを分離して測定できる。しかし、質量分解能を上げれば感度が低下し、検出下限は悪くなる。これに対して、シールドトーチの採用やチャンバーガスの効果は分子イオンの生成を抑制し、例えば上述の ArO によるバックグラウンドそのものを減少させるものであ

Table 1. ICP-MS Makers and Their Up-to-Date Models

Maker	Model	Type
Perkin Elmer Sciex	ELAN6000	Quadrupole
VG Elemental	PlasmaQuad 3	Quadrupole
	PlasmaTrace 2	Double-focusing
Seiko Instruments	SPQ9000	Quadrupole
Yokogawa A.S.	PMS4000	Quadrupole
JEOL	JMS-PLASMAX 2	Double-focusing
Finnigan MAT	ELEMENT	Double-focusing
Thermo Jarrell-Ash	POEMS	Quadrupole
Varian	UltraMass 700	Quadrupole
SPECTRO	SPECTROMASS 2000	Quadrupole
Shimadzu	PIMS3000	Quadrupole

る。つまり、四重極型と二重収束型の ICP-MS はそれぞれ異なった考えにより、干渉に対する問題解決と検出下限の向上を目指している。どちらの考えがより効果的かという判断をユーザー側から今、下すのはむずかしい。なぜなら他の分子イオンによる干渉まで包括的に考慮した場合、どちらかの優れた部分を使い分ける必要があるからである。ICP-MS を提供するメーカーの数は今や世界で 10 社を数え、Thermo-Jarrel-Ash 社のように ICP 発光と ICP-MS を組み合わせた装置も市販されるようになった。Table 1 に現在の ICP-MS メーカーとその最新機種をまとめて示す。

3. ICP-MS 装置の構成と性能

Fig. 1 と 2 にそれぞれ四重極型と二重収束型 ICP-MS の構成図例を示す。ICP-MS は ICP 部、インターフェース部、イオンレンズ部、質量分析計・検出器部、真空排気部とコンピューターコントロール部から構成されている。

ICP を発生させる高周波には工業用周波数帯として許されている 27.12 と 40.68 MHz がある。このうち 27 MHz は一般的であり、ほとんどの機種はこれを利用している。40 MHz の利点はドーナツ穴が大きく、酸化物生成を最小にする条件下で 27 MHz より感度が高いといわれている。しかし、固定の条件下で得られる感度は大差なく、酸化物生成も各イオンごとに装置定数を調整すれば別であるが 27 MHz とは様子が異なるという認識に留まっているのが現状であろう。ICP に導入される試料は通常溶液である。ネブライザーによって発生させた霧を二重管で構成されたチャンバーに導入し、2~3 μm 径以下の微粒子が選別されて、3 重管で構成されたトーチの最も内側の管を通して ICP に導入される。このシステムについては、消費 Ar ガスの低減や導入効率向上を狙ってミニトーチなど各種の改良が報告された⁸⁾が、多くのメーカーは Scott-Fassel が最初に示した構成を基本的にそのまま引き継いでいる。

Fig. 1. Schematic diagram of quadrupole type ICP-MS. SPQ6500 (Seiko Instruments).

Fig. 2. Schematic diagram of double-focusing type ICP-MS. PlasmaTrace (VG Elemental).

Fig. 3. (1) Sampling cones, (2) Skimmer cones, (3) Torches, (4) Spray chamber with water cooling jacket.

インターフェース部はサンプリングコーンとスキマーコーンの組合せであって、各社各様の構造と形状が用意されている。特にスキマーコーンについてはオリフィスの口径と穴の深さが重要であり、後述するレーザー気化導入法や加熱気化導入法（ドライプラズマ）と溶液導入法（ウェットプラズマ）では、その形状の異なるものを用意しているメーカーもある。これは酸化物生成の低減と感度の向上およびレスポンス関数の変化を抑制する目的があると考えられる。いずれにせよ試料導入法や導入する試料の成分によってこれらの状況は変化するので、コーンの形状を試料によらず最適化することは困難を伴うと考えられる。Fig. 3 に筆者が使用しているコーン類、トーチ、スプレイチャンバーの一例を示す。

イオンレンズ部には、四重極型の場合、プラズマと検出器の直線の配置によって光が検出系に入り込みバックグラウンドを高くするのを防止するため、ホトンストッパーと称する板を配置したり、イオンの導入経路を曲げたりすることが行われている。セイコー電子工業(株)製の SPQ9000 では 90° 偏光ディフレックターをイオンレンズの後に設置し、文字どおりイオンを 90 度曲げて導入している。イオン

レンズの設計は1価イオンを如何に効率よく収束し、四重極マスフィルターに導入するかにある。各レンズでの収束過程を理論的に計算することは可能であるが、実際に得られる信号はその他の多くのファクターを考慮しなければ向上しない。

質量分析計は前述のように四重極型と二重収束型の2通りがある。従来は後者の質量走査速度の遅い点が指摘されていたが、最近の装置では5~240 amu 幅の走査が数100 ms で可能である。問題はむしろ四重極型で分子イオンの低減を狙うか、あくまでも高分解能でピーク分離を行うかということと、価格的にどちらを選ぶかにある。四重極型 ICP-MS の価格は8年前で約1億円していたものが、1996年現在で2~3000万円まで低下した。一方、高分解能 ICP-MS の価格は現在でも7~8000万円である。ユーザーにとっては使用目的とメリットを明確に認識しておかないと購入判断を下せない。

真空排気部には従来、油拡散ポンプが用いられていた。しかし、油の蒸気圧は決して低いものではなく、よりクリーンな真空を求めるために、最近の装置ではターボ分子ポンプがごく一般的に用いられている。この種のポンプにはローターの浮上を助けるためにバッテリーを必要とするものと、永久磁石を使用しているものがある。前者は停電時にバッテリーの容量低下が起きていると、ローターの破壊が起こるため、定期的にチェックしておく必要がある。その点、後者はほとんどメンテナンスフリーである。排気速度は容量にもよるが、各装置には必要充分な容量のものが確保されているので、早い。完全停止状態からは30分もあれば、装置を稼働できる状態に到達する。しかし、ターボ分子ポンプを補助するロータリーポンプのオイルは、装置の使用頻度に応じてかなり頻繁に交換する必要がある。イオンの検出はほとんどのメーカーがチャンネルトロン電子増倍管を用いて行っている。8~9桁に及ぶダイナミックレンジを確保するために、高濃度測定に関してファラデーカップなどのアナログ検出器を併用する場合もある。

コンピューターコントロール部にはコンピューターの進歩とともにさまざまなOSが用いられていた。この状況は現在でも変わらず、UnixからWindowsまでメーカーによってバラバラであるため、複数機器を使いこなすのは少々やっかいである。ともあれ、開発当初から各メーカーは自動点灯や自動コントロールに力を注いでいる。現在の各装置はプラズマの条件設定、イオンレンズ調整や質量校正にほとんどユーザーの手を煩わせない工夫を盛り込んでいる。しかし、多元素同時検出モードであってもやはり各イオン別に調整を必要とを感じるのが実状であり、全く何もしなくてよいレベルではない。

ICP-MSの性能を異なるメーカーで比較する場合、対象試料や試料導入法の広がりのため、ある断面のみを見ては判断を誤る。しかし、同一メーカーの進歩の一例としてTable 2にセイコー電子工業(株)製SPQ9000(四重極型、1996年製)とSPQ6500(四重極型、1989年製)で得られる超純水中の検出下限を示しておく。ICP-MSへの試料導入は基本的に溶液導入法であると述べたが、他には加熱気化導入法、レーザー気化導入法、水素化物導入法、フローインジェクション法、イオンクロマトグ

Table 2. Comparison of Detection Limits (pg/ml) Obtained by Two Types of ICP-MS for Ultra Pure Water

Element	SPQ9000	SPQ6500
Li	0.1	27
Mg	0.1	18
Co	0.2	5
La	0.06	2
Bi	0.1	4
Ba	0.2	6
Pb	0.4	10

ラフ法、マイクロサンプリング法など、多種多様なものがある。これらのうち、いくつかについては実例とともに後述する。

4. 半導体材料分野における ICP-MS 分析

半導体産業自体が極めて幅広いため、材料を列記すれば超純水から各種ポリマー、セラミックス、金属まで非常に多くの種類がある。いずれにせよ、各種材料メーカーはたゆまぬ努力によって高純度化を推進し、現在入手できるデバイスの高集積度化に対応していることは言うまでもない。ICP-MS は極めて高感度な装置であり、今やこの装置なくしては材料評価はもちろん、製品評価も不可能なほどである。ただし、ICP-MS といえども不得意な元素がいくつかある。例えば Na, K, Ca といったアルカリやアルカリ土類元素などである。これらの元素は測定できないわけではないが、Na は装置内汚染の問題がつきまとい、Ca, K はプラズマの源である Ar によって干渉され、やはり環境からの汚染を受けやすい。考え方の違いもあると思われるが、筆者らはこれらを ICP-MS で測定することはほとんどない。何故ならば黒鉛炉加熱-原子吸光分析法によって容易に ppt レベルの測定を行いうからである。時間をかけて装置内を洗浄し、恐る恐る測定するよりは効率を考え、たとえ 1 元素ずつの測定であっても原子吸光分析法によって確実に測定した方がよいと考えている。また、Cu と Ni はそれぞれコーンの素材として用いられており、どちらを使用するかでそれぞれのバックグラウンドが高くなる。ともあれ、その他の元素については ICP-MS の威力は絶大であり、後述するさまざまな試料導入オプションとスマートな試料前処理法を活用すれば、多くの問題解決を達成できると思われる。

ここでは、多種多様な半導体関連材料の分析例を逐一述べることは不可能であるので、IC を最終製品として、そのもととなる単結晶シリコンを製造する一連の工程を取り上げ、幾つかの応用例を示す。IC はさまざまな工程を経て薄膜加工された単結晶シリコンをリードフレームとボンディングワイヤーで結線し、IC 封止材に埋め込まれて製品となる。単結晶シリコンはマザーメタルを添加した多結晶シリコンからチョクラルスキー (CZ) 法あるいはフローティングゾーン (FZ) 法によって製造される。多結晶シリコンは四塩化けい素か三塩化けい素を水素によって還元して得られる。四塩化けい素および三塩化けい素は原料シリコンを高純度塩酸で溶解したのち蒸留塔で精製して得られる。つまり、これらの工程に登場する中間原料および各種試薬としては、塩酸や超純水などの各種薬液、塩化けい素、各種金属、多結晶・単結晶シリコン、および IC 封止材などがある。これらの製品がすべてクリーンルームで取り扱われるのは言うまでもないが、そのエアの評価についても ICP-MS 分析は有力な手法である。

4.1 超純水を含む各種薬液に関する ICP-MS 分析

上述の IC 製造工程では現在ドライエッチングと称される薬液を使用しない工程も開発されているが、超純水を含む各種薬液が多量に使用されるウェットエッチングが主流である。したがって、各種薬液の管理は塩化けい素の製造から IC 製造工程に至るまで超高純度という括りで厳しく行われている。この管理にはオフライン検査機器として ICP-MS が活躍している。薬液の使用ポイントはあまりにも多く、インラインやオンライン機器として使用するには自ずから制限があるためである。ちなみに 64 MDRAM 対応の薬液は 1 ppt レベルの純度を要求されている。Table 3 に各種試薬類における金属元素の定量下限値を示す。この表では各種測定方法を取り入れ、ルーチン的に可能な定量下限値（ここでは 10σ 採用）を示しているが、すべての元素に対して 1 ppt を可能にするためには検出下限 (3σ) であっても、測定前に加熱濃縮などの前処理操作を必要とすることが分かる。ここで σ とは着目元素のバックグラウンドの標準偏差に相当する濃度である。

オフラインであるがゆえに重要なこととしては、サンプリングがある。もともと清浄であるのに、サンプリング時に汚染が生じて正しい結果が得られないことは往々にしてある。Na, K, Ca といったアル

Table 3. Quantitation Limit Data (10 σ) for Some Elements in Reagents

(Unit: ng/g)

Method	Element	H ₂ SO ₄	HF·HNO ₃ HCl	NH ₄ OH	H ₂ O ₂
1* ¹	Ag	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Au	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Ba	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Cd	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Co	0.1	0.01	0.002	0.001
2* ²	Cu	0.1	0.05	0.05	0.005
2	Fe	0.2	0.05	0.02	0.02
1	Ga	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Ge	0.1	0.02	0.008	0.005
1	Mn	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Mo	0.1	0.01	0.002	0.001
2	Na	0.1	0.01	0.01	0.01
1	Pb	0.1	0.01	0.002	0.001
2	Si	10	1	1	1
1	Sr	0.1	0.01	0.002	0.001
1	Ta	0.1	0.01	0.002	0.001
3* ³	Ti	0.4	0.05	0.05	0.05
2	Zn	0.1	0.01	0.01	0.01

*¹: High resolution ICP-MS.*²: ETAA.*³: ETV-ICP-MS.

Table 4. Effect of Washing Cycle on Eluted Amounts of Fe and Na from a PFA Beaker

Washing cycle*	Fe (ng)	Na (ng)
1	2.6	8.5
2	0.23	0.18
3	0.15	0.20
4	<0.1	0.06
5	0.12	0.02
6	<0.1	<0.01
7	<0.1	<0.01

*: The inside of 50 ml of a PFA beaker was repeatedly washed with 20 ml of aqua regia at 150°C. The washing solution was heated to just before dryness, then the solution was diluted to 2 ml with pure water. Fe and Na were determined by ETAA.

カリ・アルカリ土類元素は半導体製造業の歴史においても除去に苦労が付きものの代表的元素であるが、これらはあらかじめ徹底的に清浄化した容器で採取しなければ、ppt レベルの分析は到底不可能である。Table 4 に新品のテフロン容器について汚染元素が洗浄回数とともにどのように低下していくかを示した。表から明らかなように最低 6 回程度は酸洗浄を繰り返すべきであることが分かる。ただし、Na, K, Ca などは ICP-MS でなく、前述のように黒鉛炉加熱-原子吸光分析法によってよい下限で定量できる。

元素分析はある着目元素について、その含有量を決定することが目的であるが、そこから得られた情報をもとにしてその含有量が何故多いのかを推測できる。例えば、Fe とともに Cr や Ni が検出され

Fig. 4. Relative sensitivity for each element in ICP-MS.

ばステンレス系の汚染であり、Na 以外に B, P や Ca が検出されればクリーンルームエアや作業者の衣類・操作などに異常があるといった判断である。しかし、これらの判断をもとに工程改善を行うのは、工程数が極めて多いために、容易ではない。また、着目元素が決まっていない場合、まずはその試料にどの元素がどのくらい含まれているのかを定性分析によって知る必要がある。ICP-MS は冒頭で述べたように、その特長の一つとして微量元素の定性分析が可能である。Fig. 4 にセイコー電子工業(株)製の SPQ6500 において、Co を 1 とした場合に他の元素がどのような感度となるかを示す。この図では同位体比を考慮し、着目イオンの最も存在比の高い同位体のイオン強度を同位体存在比 100% として換算してある。この図のようにある装置においてイオンの透過率が分かっているならば、ある特定の元素のイオン強度を基準にして他の元素のイオン強度を推測できる。この方法で定性分析を行った場合、定量値を得るのは無理であるが、測定液中で 0.1 ppb 以上のオーダー推定は十分に可能である。

ヒ素(As)はその毒性のゆえに、生物学的観点から興味が持たれている。半導体材料においては n 型ドーパントとして利用されているため、不純物としては管理対象元素である。これを ICP-MS で測定する場合、塩酸が共存していると ArCl によって干渉され、低濃度測定が困難となる。これを解決するためには、高分解能 ICP-MS によって質量分解能を 10,000 程度にして測定するか、水素化物導入-ICP-MS によって測定する方法がある。後者は水素化ホウ素ナトリウムと塩酸によって生じた原子状水素を As と反応させ、ガス状の水素化物を生成させて ICP に導入する。マトリックス除去が可能であり、応用範囲は広いが、薬液中であれば 50 ppt 程度の検出下限が得られる。また、As に限ったことではないが、イオンクロマトグラフや高速液体クロマトグラフィーと ICP-MS を組み合わせて、分子種分析(スペシエーション)を行う研究⁹⁾も近年注目されている。

4.2 塩化けい素中の不純物元素分析

四塩化けい素であれ、三塩化けい素であれ、その取り扱いには注意を要する。何故ならばこれらの物質

は空気中では爆発に近い反応（加水分解）をするからである。特に精製が不十分で二塩化けい素やモノクロルシランなどが混入しているものは大変危険である。微量分析を行うためには500～1000 mlの試料を必要とするので、反応に失敗すれば実験室は多量の塩酸と酸化けい素で覆われてしまう。そこで、密閉性のよいグローブボックス内を不活性ガス（窒素やアルゴン）で置換し、このガスを流しつつ試料を合成石英ビーカーに移し取って加熱濃縮する。塩化物となって揮発してしまう成分もあるため、捕集剤を添加する場合もある。試料を乾固したら、硝酸などで残さを溶解して一定の溶液とする。この溶液にはかなり多量のけい素が溶解しているので、ICP-MSによる測定時には干渉に注意せねばならない。この干渉には物理干渉とスペクトル干渉がある。前者は多量にあるけい素のために溶液の粘度が高くなっていることによる。つまり、ネブライザー（霧吹き）における吸い上げ速度と霧の粒径が変化する¹⁰⁾ことによる感度変化である。後者は質量数28に出現する大きなピークによって、質量数27のAlが持ち上げられたり、けい素と酸素や窒素あるいはアルゴンとが分子イオンを形成して着目イオンのピークと重なることによっている。これを避けるためには、得られた溶液にフッ化水素酸を加えて再度加熱蒸発させてけい素を除去したのちに溶液化することが必要となる。しかし、このように処理操作を増やすことは直ちに汚染の機会を増やすことに直結するので、よくよく吟味して行うか、あるいは止めた方がよい。試料量500 mlを5 mlにすれば、濃縮率は100倍となり、0.1 ppbの測定で1 pptの値が得られるからである。ネブライザーによる吸い上げ速度を0.8 ml/minとすれば5 mlの溶液で6分間余りの測定ができる。これは測定条件にもよるが10元素程度の測定には十分である。

4.3 金属およびシリコン中不純物元素分析

半導体材料として用いられる金属の種類は極めて多い。スパッタ用インゴットとしてはAl, Ni, Ti, Ag, W, Mo, Auなど、多くの金属が用いられている。これらの材料をネブライザー法によるICP-MSでバルク分析する場合には、まず溶液化しなければならない。遷移金属であれば硝酸や塩酸で溶解できるが、W, MoやTiなどはフッ化水素酸を単独あるいは上記の酸と併用しなければなかなか溶解しない。測定に対して問題となるのは、これらの金属が溶解したあとも液中にそのまま残ってしまうことである。当たり前なことであるが、これは測定上大きな制約を与える。ICP-MS測定では導入する溶液中の主成分濃度は常識的に1000 ppm程度が上限である。何故ならば、あまりに濃度が高い溶液をICPに導入すると、インターフェース部（サンプリングコーンとスキマーコーンのオリフィス）で詰まりが起こるからである。つまり、主成分濃度が1000 ppmの溶液を導入して、ある元素について1 pptの定量値を得たとすれば、これは試料中含有量として1 ppbを得たことになってしまうわけである。したがって試料中でpptの定量値を得るためには、主成分を除去するか、目的成分の濃縮分離が必要になる。

ところで半導体産業の米ともいわれるシリコンは、硝酸とフッ化水素酸で処理することによって主成分を SiF_4 として容易に除去できる。したがって、超高純度な酸が入手できれば、目的成分である不純物元素をかなり濃縮することが可能となる。ただし、1 gの塊状シリコンを処理するには約10倍量の硝酸とフッ化水素酸が必要である。また、試料となる多結晶あるいは単結晶シリコンの表面は通常確実に汚染されている。したがって、あらかじめRCA洗浄などを基本として表面エッチング・洗浄¹¹⁾をある深さまで行っておく必要がある。このエッチング深さは試料の置かれた状況や研究者の行った処理内容が把握できなければ、数100 μm 程度は行うべきである。今、最終溶液量を1 mlとして、ある元素を1 pptの検出下限で測定したいとすれば、使用する酸の純度はその数10分の1、つまり数10 ppqでなければならない。最近、市販の超高純度酸の純度はかなり向上している。ただし、高価である。Table 5に市販の超高純度硝酸およびフッ化水素酸についてメーカーが添付している分析表を示す。実験室系の酸の精製装置として、サブボイリング法¹²⁾が有効であることはよく知られている。しかし、

Table 5. Certified Values (ng/ml) Attached to Commercial Ultra-Pure Reagents

Element	HF TAMAPURE-AA-SUPER 38%	HNO ₃ TAMAPURE-AA-SUPER 68%
Al	<0.03	<0.03
Au	<0.005	0.006
Bi	<0.02	<0.004
Ca	<0.01	0.025
Cr	<0.005	0.007
Cu	<0.01	0.0074
Fe	0.04	0.017
K	<0.01	0.0089
Li	<0.002	<0.01
Mg	<0.005	0.002
Mn	<0.005	<0.01
Na	0.03	0.0008
Ni	<0.03	0.01
Pb	<0.01	0.002
Sr	<0.05	0.008
Th	<0.001	<0.0001
U	<0.001	<0.0001
Zn	<0.005	0.0014

Table 6. A Comparison of Quantitation Limits (ng/g) Obtained by Four Methods for Silicon Crystal Samples

Element	NAA	HR-ICP-MS	ETAA	ETV-ICP-MS
Al	—	0.08	0.5	0.2
Cr	0.1	0.05	0.1	0.05
Cu	0.5	0.05	0.08	0.1
Fe	1	0.2	0.1	0.08
Mn	—	0.01	0.01	0.01
Na	0.1	—	0.06	—
Ni	2	0.3	0.2	0.1
Zn	0.1	0.2	0.01	0.1

ppt から ppq のレベルになるとさまざまな汚染要因が予想され、努力とコストの割に引き合わない結果しか得られないことが多い。この点に関しては試薬メーカーの純度および価格に対するいっそうの努力を期待したい。近年、三菱マテリアル(株)の研究者は試料をテフロン製容器に入れ、酸を蒸留しつつ試料と接触させる方法を採用してシリコン中で ppt レベルの分析を可能にした¹³⁾。特に分解後の溶液乾固を単結晶シリコン製の坩堝で行い、良好な結果を得ている。参考までに筆者らの研究室でいくつかの手法についてルーチ的に得ているシリコン中不純物元素の定量下限値を Table 6 に示す。NAA (中性子放射化分析) 以外の値はすべて PFA 製ビーカーで処理して得られているものである。

4.4 シリコンウェハー上自然酸化膜中不純物元素の定量

IC デバイスのスタートはベアシリコンウェハである。通常、半導体メーカーに納入されるウェハー上には数 10 Å の自然酸化膜があり、ここには $10^9 \sim 10^{10}$ atoms/cm² の不純物元素が存在している。デバイスの集積度が増すにつれて、この不純物量も厳しく管理されていくに違いない。Table 7 にはデバイスに悪影響を及ぼす元素と、結果として生ずる問題を示した。シリコンウェハー上自然酸化膜について、これらの不純物を分析する手法としては ETV-ICP-MS が適している。表中の ETV とは Electro-Thermal-Vaporization (加熱気化法) の略であり、ICP-MS における試料導入法の一つである。この

Table 7. Critical Metal Impurities in Microelectronic Devices and Resulting Problems

Impurity	Problem
Alkali metals	Corrosion, dielectric breakdown
Alkaline earth metals	Degradation
Heavy metals	Leak at p-n junction
U, Th	Soft error

Table 8. Analytical Results for Some Elements in Native Oxide Layers on Silicon Wafers

Element	Number of runs*	Concentration (atoms/cm ²)
Al	5	$2 (\pm 0.4) \times 10^{10}$
Fe	5	$7 (\pm 1) \times 10^9$
Mn	5	$8 (\pm 0.5) \times 10^9$
Na	5	$3 (\pm 1) \times 10^{10}$
Ni	5	$2 (\pm 0.6) \times 10^9$
Cr	5	$5 (\pm 1) \times 10^9$
Cu	5	$8 (\pm 0.2) \times 10^9$
Zn	5	$6 (\pm 0.3) \times 10^9$

*: n=5 (single analysis of five 6-inch wafers).

Fig. 5. Typical two methods for decomposition of native oxide layer, (1) liquid phase decomposition, (2) vapor phase decomposition.

手法は加熱気化炉として炭素製あるいはメタル製のものを使うことができる。いずれもある加熱気化プログラムに従って、ジュール熱加熱で微量試料溶液（数 $10 \mu\text{l}$ ）の加熱気化を行い、生じた試料微粒子をアルゴンのキャリアガスで ICP に導入する。加熱プログラムの初期に比較的低温で溶媒である水や酸を蒸発・除去させてしまうため、これらに起因する分子イオンの生成を大幅に低減できる点が微量試料量とともに大きなメリットである。

自然酸化膜は SiO_2 膜であり、希フッ化水素酸で容易に溶解できる。この溶解方法には二つの手法がある。溶液分解法と気相分解法¹⁴⁾である。それぞれの操作を Fig. 5 に模式的に示した。気相分解法はフッ化水素酸を蒸留しつつウェハーに接触させるため、分解する酸の純度は高い。その点、溶液分解法は液の純度が直接測定溶液のバックグラウンドを決定する。しかし、Cu のようにイオン化傾向の小さい元素はフッ化水素酸だけでは溶液中に移行せず、過酸化水素水を共存させる必要のあることが示されている¹⁵⁾。この点について、気相分解法にデメリットがあるかどうかは今のところ明確でない。いずれにせよ、超高純度なフッ化水素酸と過酸化水素水を用いて、測定液量をなるべく少なくすることは単位

面積当たりの下限をよくするためにも重要である。6 インチウェハー上の自然酸化膜について測定溶液量を 0.5~1 ml 程度にすることは容易である。この少ない測定液について高感度な測定を行う手法が ETV-ICP-MS である。この場合、加熱気化炉としては炭素炉が選択される。メタル炉は融点の高いタングステン製かモリブデン製が通常用いられているが、これらは試料溶液に含まれるたかだか数 10 ppm のシリコンと反応してシリサイドを形成して不純物も取り込んでしまうと考えられ、シグナルが観測されない¹⁶⁾。したがって、シリコンを含む溶液の分析にメタル炉は用いることができない。

Table 8 に新品の 6 インチウェハ上自然酸化膜中不純物元素の ETV-ICP-MS 法による分析例を示す。5 枚のウェハーをほぼ同時に処理して分析した結果、最もばらつきの大きかった元素は Na (33%) であった。高分解能 ICP-MS は低分解能モードでは極めて高感度であるが、半導体デバイスに悪影響を及ぼす Table 7 に示した元素はほとんどが高分解能モードで測定しなければならず、この場合にはそれほど感度を期待できない。また、ネブライザー（耐フッ化水素酸システム）法で測定するため試料溶液量も多くしなければならない制約が下限に大きく影響する。当然、高分解能 ICP-MS に ETV を装着することも考えられるが、質量走査の早い装置でないかぎり 1 元素ずつの測定しかできない。これも四重極型と高分解能型との選択に苦慮する場面である。しかし、W や Mo などといった比較的重い元素を定量する場合には、高分解能 ICP-MS の性能を享受できる。W について、この装置で得られる検出下限は 0.1 ppt である。したがって、6 インチウェハ上の自然酸化膜を希フッ化水素酸によって 1 ml に定容したとすれば、

$$0.1 \times 10^{-12} / 183.85 \times 10^{23} / 0.1 \text{ E}^{-12} / 183.85 \times 6 \text{ E}^{23} / 176 = 1.8 \times 10^6 \text{ atoms/cm}^2$$

という驚くべき単位面積当たりの原子数が下限として得られる。

4.5 IC 封止材中の超微量 U, Th 定量分析

Table 7 に示したデバイスに悪影響を及ぼす元素のうち、U, Th はメモリー破壊を引き起こす α 粒子発生源であることが知られている¹⁷⁾。したがって、半導体材料には超微量でもあってはならない元素

Fig. 6. Schematic diagram of the procedure used for the decomposition of epoxy resin.

Fig. 7. Mass spectra for U and Th obtained by HR-ICP-MS ($M/\Delta M \sim 400$).

Tabl 9. Analytical Results for U and Th in Some Materials

Material	U (ng/g)	Th (ng/g)
Epoxy resin (A)	0.45	0.39
Epoxy resin (B)	0.057	0.30
Quartz glass (A)	0.0078	0.013
Quartz glass (B)	0.70	0.053
Sb ₂ O ₃ (A)	0.026	0.097
Sb ₂ O ₃ (B)	0.33	0.28
Polyimide (A)	0.0007	0.0008
Polyimide (B)	0.0012	0.0012

であり、シリコンデバイスよりはむしろ純度の点で劣っている IC 封止材やベースとして利用されるセラミックス中で問題視されている。

IC 封止材はエポキシ樹脂にフィラーとしてガラス繊維や酸化アンチモンを含んでいる場合がある。このような材料においては、Fig. 6 に示す分析フローに従って主成分除去を行う。つまり、ポリマー成分は灰化して除き、ガラス繊維はフッ化水素酸によって揮散させ、アンチモンは臭化水素酸によって揮発させる。これらの処理によって、最後に残った U, Th の超微量分析が可能となる。主成分が除去されているので、高分解能 ICP-MS の低分解能モードでの超高感度分析が適用できる。Fig. 7 に U, Th それぞれの質量スペクトルを、また Table 9 にいくつかの材料に関する分析結果を示す。U, Th は環境や試薬からの汚染を受けにくく、どちらかといえば分析しやすい元素ではあるが、それでも Table 9 のレベルになると原因を特定できないバックグラウンドが検出され、検出下限を制限するようになる。

4.6 クリーンルームエアーの分析

半導体材料及各種デバイスは当然のようにクリーンルームで製造されている。したがって、分析する側にも同様のクラスのクリーンルームが必要となる。例えばクラス 100 では、1 ft³ 当たり 0.5 μm 径の粒子が 100 個以下でなければならない。しかし、実際に測定される粒子数は数個から多くても数 10 個であり、むしろ作業者の人数や作業内容によって変化する。Table 10 に筆者の研究室で使用しているクラス 100 のクリーンブース内に作業者が一人入って 30 分間パーティクルカウンターで測定した

Table 10. The Number of Particles in Clean Booths Measured by a Particle Counter

Class	Measuring position*	Particle size (μm)	Counts
100	Left-back side	>0.5	6
		>0.3	36
	Right-back side	>0.5	1
		>0.3	32
	Center	>0.5	2
		>0.3	41
1000	Center	>0.5	15
		>0.3	75

*: ~1 m height.

Table 11. Phosphorus Concentration in the Air Measured by ETV-ICP-MS

Sampling position	P found (ng/m ³)
Open air	9.2
Lab. 1	2.0
Lab. 2	2.4
Lab. 3	2.5
Clean booth 1	2.2
Clean booth 2	4.0

Fig. 8. Illustration of air sampler.

粒子数を各位置について示す。最近ではクラス 10 や 1 といったスーパークリーンルームも少なくない。

このような素晴らしい性能を誇る設備であっても、製品であるデバイスには異常の発生することがある。このようなとき、工程には問題がなく、意外に信用していたクリーンルームの清浄度に異常のある場合がある。これを評価する場合は当然ながら超微量分析となるため、ICP-MS が有力な分析手法となる。

試料はクリーンルームエア、正確にはエア中の超微粒子、であり、これを汚染させずに如何に大量に溶液中に取り込むかがサンプリングのポイントとなる。Fig. 8 にサンプリング装置を示す。クリーンルームエアはインピンジャー中の希薄な酸溶液を通して、ポンプによって吸引される。超微粒子のトラップを確実にするためにインピンジャーは 2 段にしてある。長時間の吸引を行うと蒸発によって液量が減少するので、それによって吸引量は制限される。吸引量は積算流量計によってモニターされる。排気するエアは床下排気に送り込み、室内には直接戻らぬようにする。このようにして酸溶液にトラップしたエア中の不純物については液量も比較的多いため、ネブライザー導入による ICP-MS および黒鉛炉加熱-原子吸光分析法によって各種元素が分析される。Table 11 に外気やクラス別クリーンブースのエアについて測定した P の定量結果を示す。P は分子状態で存在するといわれており、エアを洗浄したり特殊な素材のヘパフィルターを使用しなければ、クリーンルームといえども意外に多いことが分かる。

5. 結 言

ICP-MS について、その開発の状況を初期から概観し、その問題点を俯瞰しつつ現状の応用を半導体材料を中心にいくつか紹介した。半導体産業は今後もデバイスの高集積度化を推進し、それゆえに必要な各種材料の高純度化を産業全体として目指していくことは疑いようがない。分析を行う立場からは、その純度を検定する手法として ICP-MS の高感度化を望まないわけにはいかない。微量分析手法として現在我々が利用する手法としては、ICP-MS 以外に黒鉛炉加熱-原子吸光分析法、中性子放射化分析法、GDMS などがある。ただし、いわゆる表面分析手法である SIMS などは除いている。これらの手法のうち、汎用性と使いやすさならびに応用範囲の広さを満足できる手法としては ICP-MS がいちばんであろう。むろん原則的にバルク分析手法であるがゆえに、煩雑な化学的前処理によって検出下限にある程度の制限はあるものと覚悟している。しかし、それも手法の広がりとともに徐々にスマートな手法が開発され、解決されていくものと期待している。

元素分析の究極は1原子検出である。今のところ、これを可能にする手法としては共鳴イオン化質量分析法 (RIMS) があるといわれている。将来的には期待できる手法の一つであるが、現在は精度の良い測定はとても不可能である。ICP-MS は ICP という極めてダイナミックなイオン源を利用し、大気圧から高真空下にある質量分析計にイオンを引き込むという、これまたダイナミックな方法で成立している。イオン化率は元素によって異なり、ICP 内においてすらその生成機構は極めて複雑である¹⁸⁾。He-MIP (マイクロ波誘導結合プラズマ)-MS などはイオン化ポテンシャルの高い元素をイオン化するには有効であるが、基本的な考え方は同様である。しかし、ICP-MS のスペクトルは従来の発光分析法と比較すれば単純そのものであり、それゆえに分子イオンの抑制・分離を測定溶液の液性にかかわらず行うことができ、導入効率を著しく高める試料導入系の新たなアイデアがあれば、半導体関連材料をはじめ、さまざまな分野でより一層強力な分析手法となることは間違いない。

文 献

- 1) A. R. Date and A. L. Gray (ed.), "Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," Blackie (1989).
- 2) K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk (ed.), "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," Blackie (1992).
- 3) R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, and C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, **52**(14), 2283 (1980).
- 4) G. M. Hieftje and L. A. Norton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **118/119**, 519 (1992).
- 5) D. J. Douglas and J. B. French, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 197 (1986).
- 6) 伊藤哲雅・安武正敏・江藤 徹, 第23回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨, p. 127 (1988).
- 7) A. Tsumura and S. Yamasaki, "Applications of Plasma Mass Spectrometry," The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991), p. 120; S. Yamasaki and A. Tsumura, *Anal. Sci.*, **7**(Suppl.), 1135 (1991).
- 8) J. S. Gordon, P. S. C. van der Plas, and L. de Galan, *Anal. Chem.*, **60**, 375 (1988).
- 9) A. G. Howard and L. E. Hunt, *Anal. Chem.*, **65**, 2995 (1993).
- 10) 久保田正明, プラズマスペクトロスコーピー, **2**, 2 (1982).
- 11) 関野慎二編集, 「半導体・電子部品の精密洗浄システム技術集成」, リアライズ社 (1986).
- 12) 室住正世, 「環境分析の手法と評価」, 東大出版会, 139 (1982).
- 13) M. B. Shabani, T. Yoshimi, M. Fukuda, and Y. Sayama, 第44回日本分析化学会年会講演要旨, p. 405 (1995).
- 14) 松永秀樹・平手直之, 分析化学, **T217**, 37 (1988).
- 15) 迫 直樹・田中啓之・豊田 稔・中 慈朗・倉本一雄, 日本分析化学会第43年会講演要旨, p. 449 (1994).
- 16) 須志田一義・西勝英雄, 第51回分析化学討論会講演要旨, p. 155 (1990).
- 17) T. C. May and M. H. Woods, 16th Annual Proceedings of 1978 International Reliability Physics Symposium, p. 33 (1978).
- 18) 原口紘丞, 「ICP 発光分析の基礎と応用」, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1986), pp. 34-56.

Keywords

ICP-MS

ETV-ICP-MS

Ultra-trace elemental analysis

Semiconductor materials

Clean room

Ultra-pure water