

# Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、NMP 中の硫黄、リン、ケイ素、塩素の微量分析

## アプリケーションノート

半導体

### 著書

杉山 尚樹

アジレント・テクノロジー株式会社



### はじめに

N-メチルピロリドン (NMP) は分子式  $C_5H_9NO$  で表され、安定な水溶性の有機溶媒で、製薬、石油化学、高分子化学などで用いられ、特に半導体業界において重要な役目を果たしています。電子工業用グレードの NMP は、半導体業界においてウェハー洗浄やフォトレジストの剥離など、ウェハー表面に直接接触する際の溶媒として用いられます。そのため、NMP 中に存在する微量金属は最小限の汚染レベルでなくてはなりません。ICP-MS は半導体プロセスに使用される溶液の微量金属不純物の分析に適していますが、NMP 中の硫黄 (S)、リン (P)、ケイ素 (Si)、塩素 (Cl) などの非金属不純物の分析は容易ではありません。イオン化効率が低いために感度が徐々に低下し、N-、O-、C-起因の多原子イオンが NMP のマトリクスにより形成されるため、バックグラウンド相当濃度 (BEC) が高くなり、分析が更に困難になります。



Agilent Technologies

しかし、高感度かつ優れた干渉除去能力を兼ね備える Agilent 8800 トリプル四重極を用いれば、この問題にも対処することができます。本アプリケーションノートでは、Agilent 8800 トリプル四重極 (ICP-QQQ) の MS/MS モードを用い、NMP 中 S、P、Si、Cl の分析手法をご紹介します。

## アプリケーションの検討

前述の通り、本分析は、分析対象物のイオン化効率が低く、NMP マトリクスによる干渉が深刻なため、困難なアプリケーションです。表 1 にあるように、セルガスなしで測定された際の BEC は、ppm レベルです。S、P、Cl (Cl は 1% 以下) はイオン化効率が乏しく、Si (BEC>100 ppm) は N<sub>2</sub> と CO のピークに干渉します。従来の ICP-MS (ICP-QMS) では、リアクションセルにより、干渉がある程度までは低減できますが、BEC は ppb から低 ppm レベルとまだ高く、半導体業界で要求されるレベルには及びません。

表 1. セルガスなしモードで測定された NMP 中の各元素の BEC 結果

エレメント	m/z	イオン化ポテンシャル (eV)	イオン化率 (%)	セルガスなしでの BEC (ppm)	干渉
Si	28	8.152	87.9	>100	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
P	31	10.487	28.8	0.39	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> , COH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
S	32	10.360	11.5	9.5	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Cl	35	12.967	0.46	0.26	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> OH <sup>+</sup>

## 実験

### 試薬と試料の調製

NMP は関東化学株式会社の半導体グレードを用いました。サブボILING 蒸留法にて 120 °C で精製を行った後、高純度 HNO<sub>3</sub> (多摩化学 Tamapure 100 grade) を加えて NMP を酸性化し、1% w/w としました。その後、酸性化した NMP 中の S、P、Si、Cl を標準添加法 (MSA) にて直接分析しました。S、P、Si は関東化学株式会社の標準溶液、Cl の標準溶液は和光純薬工業株式会社の NaCl より調整しました。

## 装置条件

Agilent 8800 トリプル四重極の半導体用装備 (白金インタフェースコーンと高透過イオンレンズ搭載) を用いました。従来の 2.5mm インジェクターーチを 1.5mmID の有機溶媒用トーチ (G3280-80080) に付け替え、有機溶媒マトリクスのプラズマへの進入を抑えました。C-flow 200 PFA ネブライザ (G3285-80000) を負圧吸引で使用し、キャリアガスを 0.50L/min に設定しました。Ar、O<sub>2</sub> のバランスガス (O<sub>2</sub> が 20%) のオプションガスをキャリアガスに加え、炭素がインタフェースコーンに蓄積するのを防ぎました。

その後、プラズマとセルのパラメータを最適化しました。

## プラズマチューニング条件の最適化

図 1 に NMP と水に Co を 1 ppb スパイクした信号強度を示します。メイクアップガスの流量が X 軸、Co 信号が Y 軸です。いずれの溶液も 1% HNO<sub>3</sub> を加えて酸性化されています。

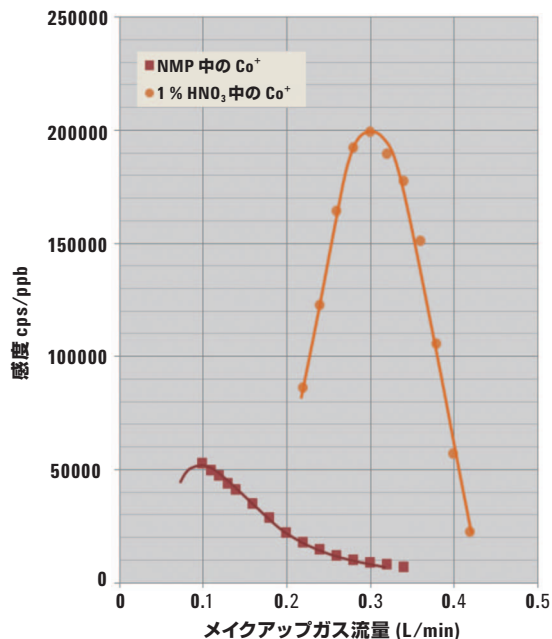


図 1. メイクアップガス流量に対する、1% HNO<sub>3</sub> 中の 1 ppb Co と酸性化された NMP の信号

NMP 測定における最適感度が得られるメイクアップガス流量は、1% HNO<sub>3</sub> 溶液のものより 0.20 L/min 低く、NMP の Co の感度は 1% HNO<sub>3</sub> 溶液のものより 1/4 となりました。重有機物マトリクスはプラズマエネルギーを吸収するため、イオン化効率が低下します。表 2 に NMP 分析におけるプラズマ条件を示します。

表 2. プラズマ条件

パラメータ	単位	チューニング値
RF 出力	W	1550
サンプリング深さ	mm	8.0
キャリアガス流量	5L/min	0.50
メイクアップガス流量	L/min	0.10
オプションガス流量	L/min	0.12 (全体の 12%)
スプレーチャンバ温度	°C	0

### セルチューニング条件の最適化

水素 (H<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) をオクタポールリアクションシステム (ORS<sub>3</sub>) のリアクションガスとして用いました。特別な記述がない限り、分析は MS/MS モードで行い、コリジョン/リアクションシステムの前方に位置する四重極 (Q1) をマスフィルターとして、目的元素のみを通過するようにしました。表 3 にセルチューニングパラメータをまとめます。オンマスメソッドとは、分析対象物を直接分析する測定法です。マスシフトメソッドとは、セル中のリアクションガスと分析対象物が反応して反応物イオンを形成させ、干渉物を避けるため別の質量数にて測定する測定法です。

表 3. セルチューニングパラメータ

パラメータ	単位	O <sub>2</sub> リアクションセル		H <sub>2</sub> リアクションセル	
		オンマス	マスシフト	オンマス	マスシフト
測定モード	-	オンマス	マスシフト	オンマス	マスシフト
セルガス	-	O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	
ガス流量	mL/min	0.30		4.0	
オクタポールバイアス	V	-14		-10	
オクタポール RF	V	180			
KED	V	-5	-5	0	-5

## 結果と考察

### NMP 中の P と S

NMP 中の P と S の測定は、O<sub>2</sub> を導入したマスシフトメソッドが最適でした。P、S と O<sub>2</sub> の反応は発熱反応であり [1]、ΔH は負の値になり、[2] 式のように P<sup>+</sup> と S<sup>+</sup> は効率的に酸化物イオンとなります。P と S は生成物イオンとして測定され、本来 m/z=31 と m/z=32 に干渉するイオンを避けることができます。

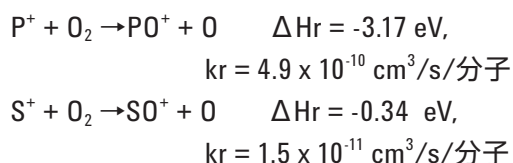


図 2 と 3 に O<sub>2</sub> マスシフトメソッドを用いた際の NMP 中の P と S の検量線を示します。ICP-QQQ の特長である MS/MS モードの有効性を検証するため、シングルクワッドモードと MS/MS モード両方で測定しました。シングルクワッドモードでは、Q1 がイオンガイドとして働き、従来の ICP-QMS と同様のパフォーマンスを発揮します。MS/MS モードでは、Q1 が固定の質量数 (P の m/z=31、S の m/z=32) を指定しました。指定された質量数とそれの干渉物のみが通過します。

図 2 にシングルクワッドモードで分析された P と S の検量線、

図3にMS/MSモードで分析されたPとSの検量線を示します。図から分かるように、MS/MSモード使用時のBECはシングルクワッドモード使用時のよりもより低く算出されました。O<sub>2</sub>マスシフトメソッドを使用したMS/MSモードでは、BECはPとSそれぞれ0.55 ppbと5.5 ppbでした。

MS/MSモード使用時のPのBECはシングルクワッドモード

使用時のよりも1桁改善され、SのBECは2桁改善しました。MS/MSモード使用時には、セル入射前にQ1がArC<sup>+</sup>を遮断するため、SO<sup>+</sup>の干渉が除去されます。これはICP-QQQのMS/MSモードならではの特長で、反応化学の理論を最大限に活かしています。低いBECと直線性の高い検量線がMS/MSモードで得られたということは、マトリクス由来の干渉がO<sub>2</sub>と反応せず、分析対象物が干渉物と別離されていることが言えます。

### NMP中のSi

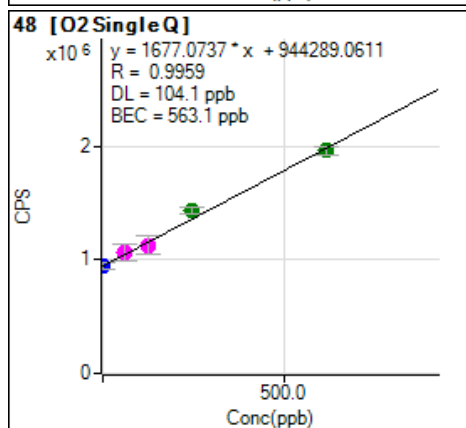
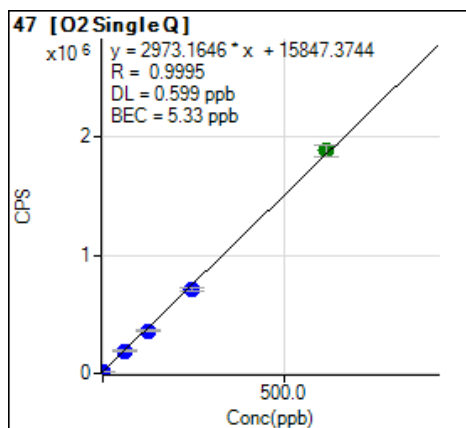


図2. シングルクワッドモードのO<sub>2</sub>マスシフトメソッド使用時を用い、従来のICP-QMSと同様の性能状態で測定されたNMP中のP(上)とS(下)の検量線。

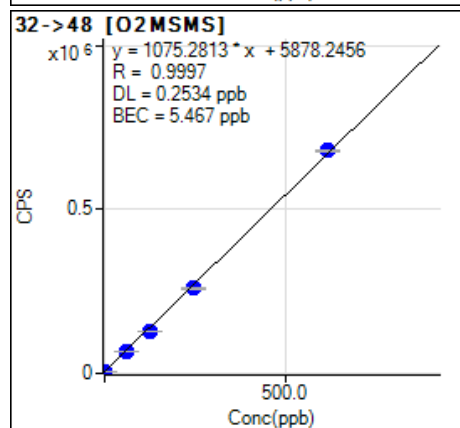
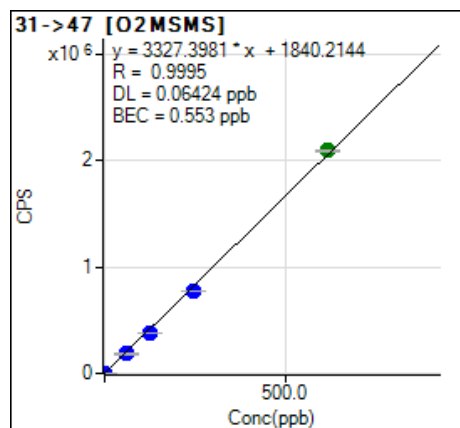
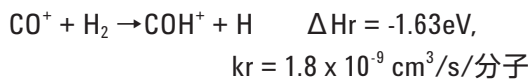
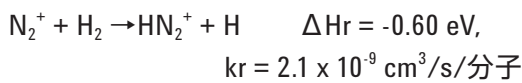
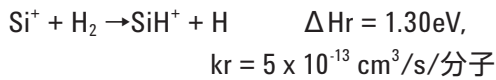


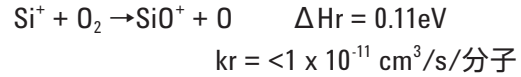
図3. MS/MSモードのO<sub>2</sub>マスシフトメソッドで測定された、NMP中のP(上)とS(下)の検量線。

NMP中のSiの測定では、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>両セルガスを導入しました。Siと主な干渉物とH<sub>2</sub>セルガスの反応機構は下記の通りです。反応速度のデータより、ΔHが正の値であることから吸熱反応であり、SiはH<sub>2</sub>セルガスとは反応せず、オンマスメソッドでNMPの直接分析が可能であることが分かります。SiとH<sub>2</sub>の反応は吸熱反応であり、Siの質量数28にかかる主な干渉イオン(N<sub>2</sub><sup>+</sup>やCO<sup>+</sup>)の反応は発熱反応であるので、これらの干渉イオンは中性化されるか、反応し排除されます。



酸素セルガスも検証されました。下記の通り、SiOを形成する

ためのSi<sup>+</sup>とO<sub>2</sub>はSiO吸熱反応です。しかし、コリジョン反応のプロセスの途中でセル内で供給されるエネルギーが反応を加速させ、O<sub>2</sub>マスシフトメソッドでの測定を可能にします。



Siのm/z=28に干渉するCO<sup>+</sup>がO<sub>2</sub>と反応するため、O<sub>2</sub>マスシフトメソッドでSiO<sup>+</sup>(Q1=28, Q2=44)として測定したSiのBECは満足行く結果ではありませんでした。しかし、図4に示した通り、Siの他の生成物イオンであるSiO<sub>2</sub><sup>+</sup>も形成され、m/z=60(Q1=28, Q2=60)で測定することができました。

全ての結果は図5(上)に示してあります。H<sub>2</sub>オンマスメソッドに

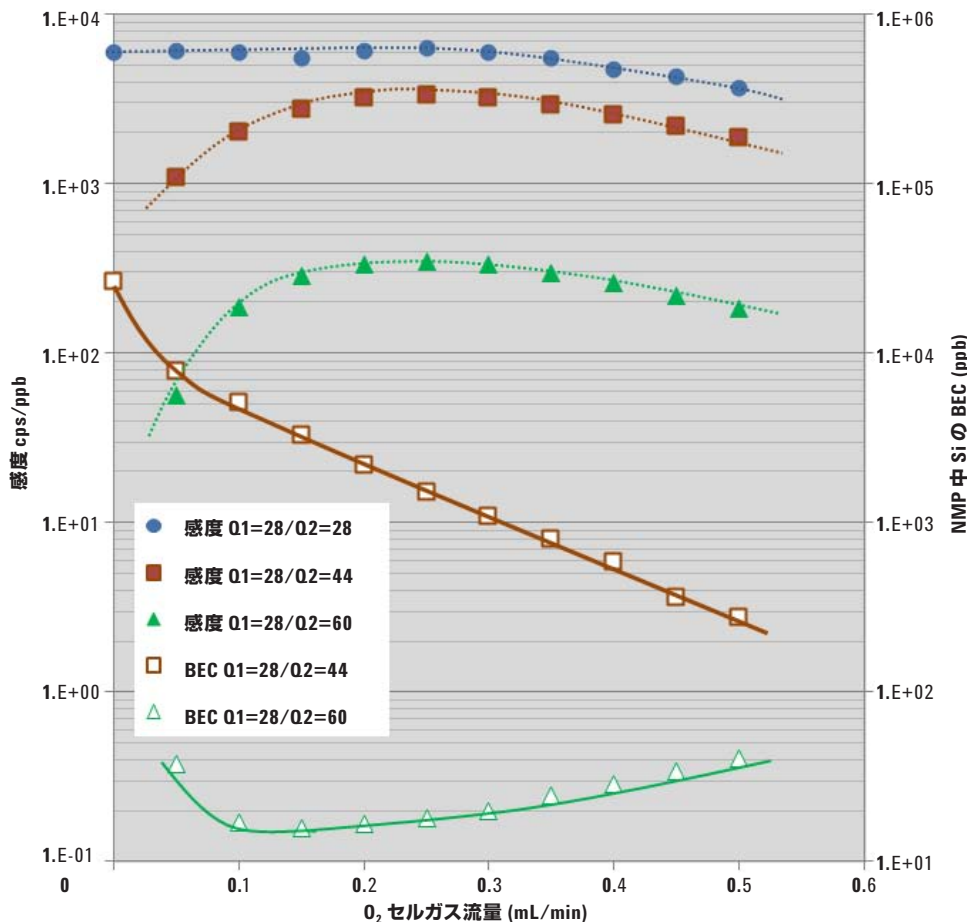


図4. O<sub>2</sub>セルガス流量に対する、生成物イオンSiO<sup>+</sup>とSiO<sub>2</sub><sup>+</sup>として測定されたNMP中のSiのBEC

て NMP 中の Si の BEC は 15.8 ppb となりました。O<sub>2</sub> マスシフトメソッドで SiO<sub>2</sub><sup>+</sup> として測定した NMP 中の Si の BEC は 11.9 ppb (図 5, 下) となりました。

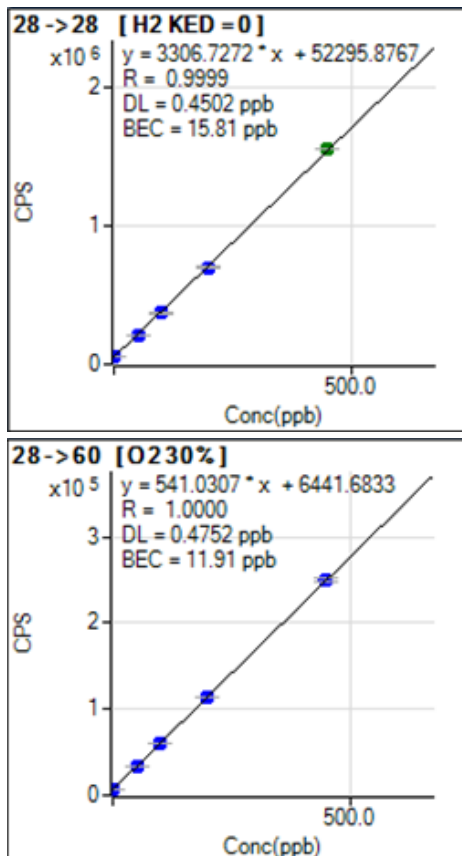


図 5. NMP 中 Si の検量線上 : H<sub>2</sub> オンマスメソッド (Q1=Q2=28)、下 : O<sub>2</sub> マスシフトメソッド (Q1=Q2=60)

## NMP 中の Cl

Cl<sup>+</sup> は H<sub>2</sub> と発熱反応で反応し、下記の通り HCl<sup>+</sup> を形成し、連鎖反応を繰り返して H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> を形成します。最初のテストにて O<sub>2</sub> が ClO<sup>+</sup> を形成する反応よりこの反応の方がより効率的であることが証明されたため、NMP 中の Cl の分析には H<sub>2</sub> マスシフトメソッド (Q1=35, Q2=37) を使用することになりました。

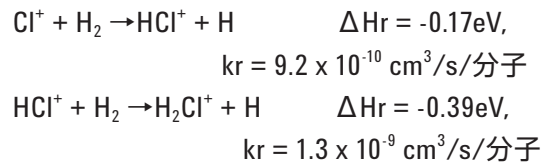


図 6 (上) に H<sub>2</sub> マスシフトメソッドでの NMP 中の Cl の検量線を示します。比較のため、O<sub>2</sub> マスシフトメソッドも図 6 の下に示します。H<sub>2</sub> マスシフトメソッドでの NMP 中の Cl の BEC は 34.2 ppb と、わずかによい結果となりました。

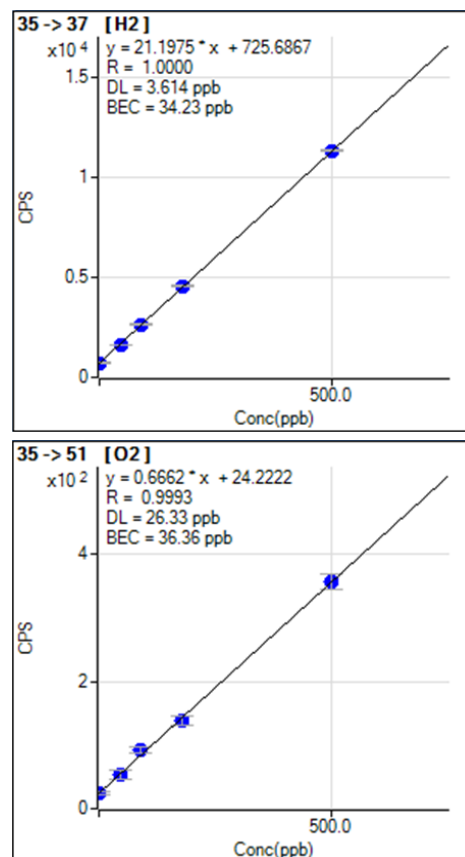


図 6. NMP 中 Cl の検量線上 : H<sub>2</sub> マスシフトメソッド (Q1=Q2=37)、下 : O<sub>2</sub> マスシフトメソッド (Q1=35, Q2=51) .

表4に様々なメソッドで測定されたそれぞれの分析対象物のBECをまとめます。それぞれの分析対象物について、一番低いBECのみを示しています。いずれにおいても、マスシフトメソッドでの結果がオンマスメソッドのものより優れており、O<sub>2</sub>セルガスClの分析以外で使用されました。Cl以外の検出限界は全てsub ppbとなりました。Clはイオン化効率が非常に低いにもかかわらず、sub ppbの検出限界を得ることができました。ルーチン分析において、このような自動化されたメソッドを用いれば、1度の測定で全てのメソッドを一斉に運用し、分析することができます。

表4. NMP中のBECとDLのまとめ

エレメント	メソッド	Q1	Q2	生成物イオン	BEC ppb	DL ppb
P	O <sub>2</sub> マスシフト	31	47	PO <sup>+</sup>	0.55	0.06
S	O <sub>2</sub> マスシフト	32	48	SO <sup>+</sup>	5.47	0.25
Si	O <sub>2</sub> マスシフト	28	60	SiO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.9	0.48
Cl	H <sub>2</sub> マスシフト	35	37	ClH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	34.2	3.61

## 結論

S、P、Si、Clの分析は、従来のICP-MSでは難しく、NMPなど有機溶媒マトリクスが存在すると更に困難でした。しかし、Agilent 8800 トリプル四重極のMS/MSモードの特長であるマスシフトメソッドを用い、全ての元素において低いBECを算出し、ICP-QQQの柔軟性と能力を証明することができました。

## 参考文献

1. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS:ICP-MS/MS の酸素リアクションモード (資料番号 5991-1708JAJP)
2. Yasumasa Ikezo, Shingo Matsuoka, Masahiro Takebe and Albert Viggiano (1986)『イオン分子反応速度定数集』. 丸善株式会社

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

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2013  
Published April 19, 2013  
資料番号 5991-2303JAJP

