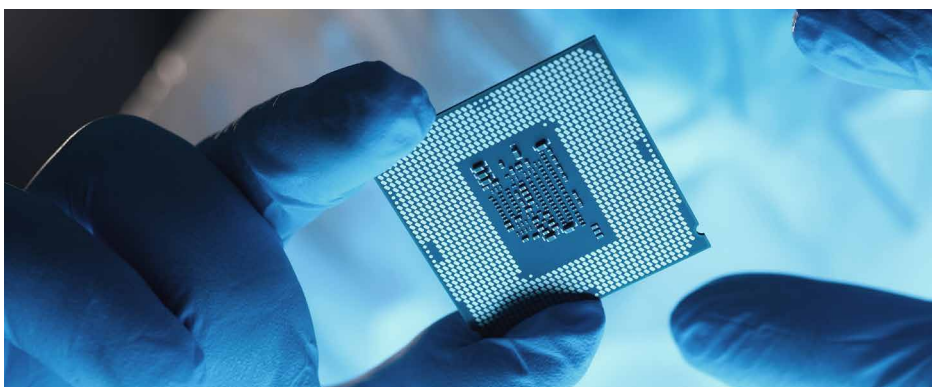


ICP-MS/MS によるプリカーサ材料の 微量元素分析

Agilent 8900 ICP-QQQ と反応性セルガスによる高濃度金属マトリックス中の Pt、Ag、Cd、Ti 分析における干渉除去



著者

Donna Hsu¹, Jia-You Lin¹,
Katsuo Mizobuchi¹,
Brian Liao¹, I-Hsiang Hsu²,
Ching-Heng (Jones) Hsu³,
Chiu-Hun Su⁴

1. Agilent Technologies, Inc.,
Taipei, Taiwan
2. Balazs Asia Co. Ltd.,
Taipei, Taiwan
3. BASF Taiwan Ltd., Taipei,
Taiwan
4. Industrial Technology
Research Institute,
Hsinchu, Taiwan

概要

プリカーサ材料は集積回路 (IC) 製造の基礎となるものです。原子層成長法 (ALD) では、プリカーサ材料により半導体基板上で極薄膜を制御しながら成長させることができます。これは高度な機器構造のスケールアップに必須の機能です。プリカーサ中に微量の金属不純物が含まれるだけで膜の性能やデバイスの歩留まりが低下するため、サプライヤもメーカーもこれらの材料を常に分析しています。誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) は高感度で多元素分析が可能であるため、半導体材料中の元素不純物評価の業界標準となっています。¹ ただし、プリカーサの金属濃度が高く (高マトリックス)、マトリックスからの多原子および 2 価イオン (M^{++}) スペクトルが主要分析対象物に干渉すると、シングル四重極 ICP-MS で正確に分析することが困難です。このような分析上の問題を解決するため、かつては高分解能 (HR) ICP-MS ($m/\Delta m$ 最大値: 10000) が使用されていました。ただし、干渉によっては最新の HR-ICP-MS 機器の能力を超える分解能が必要です。このような場合はサンプルを希釈してマトリックス元素の濃度を下げるといった方法もありますが、希釈では干渉を完全に解決できず、検出下限に悪影響が出る可能性があります。

トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ または ICP-MS/MS) とコリジョンリアクション (CRC) ガスを組み合わせると、感度を下げずに干渉を選択的に除去または回避して、これらの制限を克服できます。Agilent ICP-QQQ システムは 2 つの四重極 (Q1 と Q2) をユニットマスフィルタとして使用するため、MS/MS モードで反応性セルガスを制御しながら使用できます。Q1 は CRC に入るイオンを制御し、Q2 は検出器に到達するイオンを制御します。^{2~4}

この研究では、3 種類の疑似プリカーサ材料中の主要分析対象物を測定するための Agilent 8900 ICP-QQQ の性能を評価しました。各サンプルにはハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo) の高濃度マトリックスが含まれています。これらの元素はそれぞれ白金 (Pt)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd) とチタン (Ti) への干渉の原因となります。8900 ICP-QQQ システムの、感度の低下なくスペクトル干渉を除去する能力を検証するため、最適な機器動作条件で 3 種類のマトリックス中の 4 種類の分析対象物を定量しました。

実験方法

疑似プリカーサ材料と標準液の前処理

この研究で使用する酸はすべて、台湾の Kanto-PPC Inc. と BASF から調達しました。サンプルと標準を、洗浄済みのペルフルオロアルコキシ (PFA) バイアルで前処理しました。バイアルを希釈したフッ酸 (HF) と硝酸 (HNO₃) に浸してから、超純水 (UPW) で洗浄しました。

Hf と Zr のマトリックスサンプルを 500 ppm で前処理するため、各元素の 10,000 ppm のアジレント標準溶液を 2 % の塩酸 (HCl) で希釈しました。Pt と Ag の標準液をアジレントの標準と 2 % の HCl で希釈して前処理しました。

HF と HNO₃ で前処理した MoCl₅ 溶液を供給しました。Agilent 5800 ICP-OES で測定した Mo マトリックスレベルの最終濃度は 360 ppm でした。Cd と Ti の標準液を、アジレントの標準と 2 % の HNO₃ で希釈して前処理しました。

装置

すべての測定に、Agilent 8900 半導体仕様 ICP-QQQ (#200) とオプションの m-レンズを使用しました。8900 #200 には、200 µL/min マイクロフロー PFA ネブライザ、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 (ID) 2.5 mm のサファイア製インジェクタ付きのデマント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。コーンの構成は、Pt 製サンプリングコーンと m-レンズ用の Pt 製ニッケルベーススキマコーンです。サンプルは、Agilent SPS 4 オートサンブラで負圧吸引しました。高マトリックスサンプルの分析中は、ホットプラズマ条件 (<1 % CeO⁺/Ce⁺) を使用しました。

すべての測定で、8900 ICP-QQQ を MS/MS モードで動作させました。マトリックスベースの干渉を解消するため、アンモニア (NH₃) とヘリウム (He) をバッファガスとして混合し、酸素 (O₂) を反応性セルガスとして使用しました。各分析対象物に最適な条件を把握するため、さまざまな CRC チューニングモードと Q1-Q2 質量設定の組み合わせをテストしました。表 1 に、分析用に最適化した動作条件を示します。

表 1. 各種マトリックス中のターゲット元素の測定用に最適化された Agilent 8900 ICP-QQQ の動作条件

元素	Pt	Ag	Cd	Ti
主要マトリックス元素	Hf	Zr	Mo	
RF パワー (W)	1500			
サンプリング位置 (mm)	6		8	
ネブライザガス流量 (L/min)	0.70		0.65	
メークアップガス流量 (L/min)	0.38		0.55	0.45
セルガスおよび流量 (mL/min)	He, 1.0			O ₂ , 0.38 (25 %)
	*NH ₃ , 3.5 (35 %)		*NH ₃ , 2.7 (27 %)	
軸方向加速 (V)	1.5		2.0	1.5
エネルギーディスクリミネーション (V)	-8		-10	-7

*NH₃ セルガスは NH₃ と He を 50:50 で混合

結果と考察

500 ppm の Hf マトリックス中の Pt の分析

高濃度の Hf マトリックスにより HfO⁺ と HfOH⁺ の多原子イオンが形成され、6 種類の Pt 天然同位体すべての質量数に対して顕著なスペクトル干渉の原因となる可能性があります (表 2)。理論上、データの信頼性が最も高いのは Pt-198 同位体です。その理由は、HfO⁺ と HfOH⁺ の干渉比の計算値が最も低く、天然存在比が比較的高いためです。

表 2. 6 種類の天然由来 Pt 同位体に対する Hf ベースの干渉の理論値

Pt 同位体質量数	Pt 天然存在比 (%)	HfO ⁺ 干渉比 (%)	HfOH ⁺ 干渉比 (%)
190	0.01	0.16	0.00
191		0.00	0.16
192	0.78	5.25	0.00
193		18.56	5.25
194	32.86	27.22	18.55
195	33.78	13.64	27.23
196	25.21	35.06	13.63
197		0.04	35.05
198	7.36	0.07	0.04

500 ppm の Hf マトリックスに超微量濃度で含まれる Pt の測定には、ICP-MS/MS の「マスシフト」メソッドを使用しました。NH₃ ガスはセル内の Pt イオンとすぐに反応し、リアクションプロダクトイオンである Pt(NH₃)₂⁺ を形成しました。NH₃ は Hf ベースの多原子干渉である HfO⁺ および HfOH⁺ と反応しなかったため、このメソッドでは M + 34 u のプロダクトイオン質量で分析対象物を測定できました。例えば Q1 を 198、Q2 を 232 に設定すると、m/z 198 で Pt が干渉イオンから効果的にシフトされました。

Pt の検量線は、Hf マトリックスを含まない標準を使用して生成しました。図 1 に最もアバンダンスが高い 4 種類の Pt 同位体の検量線を示します。ここでは、M + 34 u で Pt(NH₃)₂⁺ リアクションプロダクトイオンとして測定しました。

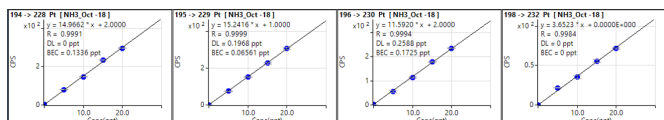


図 1. Pt 検量線 (非マトリックス適合)

500 ppm の Hf マトリックスで測定した最もアバンダンスが高い 4 種類の Pt 同位体の定量結果の範囲は、¹⁹⁸Pt の 2 ppt から ¹⁹⁶Pt の 334 ppt です (表 3)。これらの結果から理論上、このアプリケーションには ¹⁹⁸Pt が最適な同位体であり、NH₃ セルガスにより微量レベルで干渉なく検出できることがわかります。他の同位体の濃度上昇は、HfO⁺ と HfOH⁺ からの残留信号の寄与を示します。

表 3. 500 ppm の Hf に含まれる Pt の定量結果。Agilent 8900 ICP-QQQ (NH₃ マスシフトモード) を用いて Pt(NH₃)₂ として測定

	Q1 194 → Q2 228	Q1 195 → Q2 229	Q1 196 → Q2 230	Q1 198 → Q2 232
Pt の測定結果 (ppt)	217	172	334	2.0

500 ppm の Zr マトリックスに含まれる Ag の分析

表 4 のとおり、天然由来 Ag 同位体はいずれも Zr ベースの干渉による影響を受けます。ZrO⁺ と ZrOH⁺ は m/z 106 と 115 の間の質量スペクトルに現れ、質量 107 と 109 で Ag に干渉しています。

表 4. 2 種類の天然由来 Ag 同位体 (¹⁰⁷Ag と ¹⁰⁹Ag) に対する Zr ベースの干渉の理論値

質量数	Ag 天然存在比 (%)	ZrO ⁺ 干渉比 (%)	ZrOH ⁺ 干渉比 (%)
107	51.84	11.21	51.33
108		17.22	11.21
109	48.16	0.03	17.22

図 2 のとおり、NH₃ セルガスは CRC 内で Zr ベースの干渉とすぐに反応し、Zr-NH₃ リアクションプロダクトイオンを形成しました。これは m/z 140 と 144 の間の質量スペクトルに現れています。このメソッドではこのように、より大きい質量に干渉を効果的にシフトできたため、2 種類の Ag 同位体を m/z 107 および 109 で干渉を受けずにオンマスモードで測定できました。

ZrO と ZrOH が NH₃ と反応してそれぞれ ZrO(NH₃)₂ と ZrOH(NH₃)₂ を形成し、質量への干渉が 140~144 にシフト

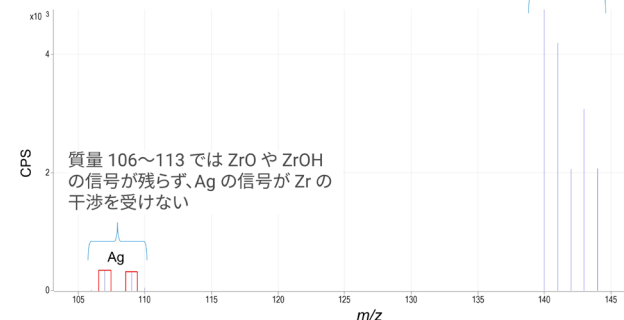


図 2. Agilent 8900 ICP-QQQ (NH₃ オンマスモード) による、¹⁰⁷Ag⁺ と ¹⁰⁹Ag⁺ に対する Zr マトリックスベースの干渉の除去。干渉イオン (ZrO⁺ と ZrOH⁺) がリアクションプロダクトイオンを形成し、これが 140 ~ 144 u のマススペクトルに現れています。分析対象物イオンは干渉を受けていません。

表 5 の結果は、500 ppm の Zr マトリックスに含まれる Ag の定量データの精度を示しています。2 種類の Ag 同位体の濃度結果は一致度が高く、107:109 での 1.12 という強度比は、Ag の天然同位体比 (1.08) に近い数値です。また m/z 108 で 1 秒あたりのカウント (cps) が 3 という非常に低い数値であることは、 ZrO^+ と $ZrOH^+$ の干渉がより大きい質量にシフトされたことを示しています。

表 5. Agilent 8900 ICP-QQQ (NH₃ オンマスモード) で測定した 500 ppm の Zr に含まれる Ag の定量結果。¹⁰⁷Ag⁺ と ¹⁰⁹Ag⁺ として測定

	Q1 107 → Q2 107	Q1 108 → Q2 108	Q1 109 → Q2 109
Ag の定量結果 (ppt)	0.163	-	0.147
カウント/秒 (cps)	347	3	310

360 ppm の Mo マトリックスに含まれる Cd と Ti の分析

表 6 および 7 のとおり、ほとんどの Cd 同位体とすべての Ti 同位体は、高 Mo マトリックスからの多原子イオン干渉を受けます。また ¹⁰⁶Cd はパラジウム (¹⁰⁶Pd) による干渉を受けるため、使用が困難です。この研究では ¹⁰⁶Cd は測定しませんでした。8900 で適切な反応性セルガスメソッドを使用すれば、2 種類の元素の同位体と同じ質量で発生する同重体イオン干渉を解消できます。⁶

表 6. ほとんどの天然由来 Cd 同位体に対する Mo ベースの干渉と ¹⁰⁶Cd に対する同重体干渉の理論値

Cd 同位体 質量数	Cd 天然存在比 (%)	MoO ⁺ 干渉比 (%)	MoOH ⁺ 干渉比 (%)	同重体干渉
106	1.25			Pd-106
108	0.89	14.50		
110	12.49	9.16	14.50	
111	12.80	15.81	9.16	
112	24.13	16.65	15.81	
113	12.22	9.62	16.65	
114	28.73	24.37	9.62	
115	7.49	0.03	24.37	

表 7. すべての天然由来 Ti 同位体に対する Mo⁺⁺ 干渉の理論値

Ti 同位体 質量数	Ti 天然 存在比 (%)	Mo ⁺⁺ 干渉比 (%)
46	8.25	14.53
47	7.44	9.15
48	73.72	16.67
49	5.41	24.39
50	5.18	9.82

定量結果とスパイク安定性

8900 ICP-QQQ を NH₃ オンマスモードで動作させると、Cd⁺ から MoO⁺ と MoOH⁺ が除去されます。これは MoO/MoOH が Cd より早く NH₃ と反応し、アンモニアクラスタイオンが形成されるためです。¹¹¹Cd と ¹¹⁴Cd の定量結果はそれぞれ 0.9 ppt と 0.6 ppt で一致しており、メソッドの有効性を確認できました (表 8)。

Ti⁺ の結果を見ると、ppt 範囲が 1 桁の低い数値であることから、O₂ セルガスモードで干渉を効果的に除去し、Mo⁺⁺ イオン干渉を処理できることがわかります (表 8)。O₂ は Ti と反応して TiO⁺ を形成します。マスシフト値は 16 u です。例えば、⁴⁸Ti は m/z 48 から 64 にシフトされ、 m/z 64 で ⁹⁶Mo⁺⁺ からの干渉を受けなくなります。また質量ペア 47 → 63 および 48 → 64 の間でデータに一貫性があることから、O₂ マスシフトメソッドが Mo⁺⁺ 干渉の除去に適していることがわかります。

表 8 には、Cd と Ti を 50 ppt で添加して Mo マトリックスサンプルを 7 回測定した結果も含まれています。%RSD は 8% 以下でした。つまり、8900 は高マトリックス条件で干渉を効果的に除去し、安定した性能を維持できるということです。

表 8. Agilent 8900 ICP-QQQ で測定した 360 ppm の Mo マトリックスに含まれる Cd と Ti の定量データ (Cd では NH₃ オンマスモード、Ti では O₂ マスシフトモードを使用)、および 7 回の添加サンプル測定の精度

元素	セルガス モード	Q1-Q2	分析対象物濃度 (ppt)	平均スパイク 濃度、n=7 (ppt)	RSD (%)
Cd	NH ₃	111-111	0.9	45.2	5
Cd	NH ₃	114-114	0.6	46.2	2
Ti	O ₂	47-63	2.8	44.2	8
Ti	O ₂	48-64	3.1	46.3	4

結論

Agilent 8900 半導体仕様 ICP-QQQ で MS/MS モードと反応性セルガスを使用して、半導体の疑似プリカーサ材料に含まれる 4 種類の分析対象物 (Pt, Ag, Cd, Ti) に対するスペクトル干渉を除去する能力を評価しました。ホットプラズマ条件下 (<1 % CeO⁺/Ce⁺) で Hf (500 ppm)、Zr (500 ppm)、Mo (360 ppm) を含む分析困難なサンプルに対応するため、8900 にオプションの m-レンズを装着しました。

オンマスモードとマスシフトモードの両方でアンモニアを利用し、1 桁以下の ppt レベルで Pt, Ag, Cd を定量しました。酸素オンマスモードでは、Ti に対する Mo ベースの 2 価イオン干渉を効果的に除去し、1 桁の ppt 濃度で正確に検出できました。50 ppt で添加した MoCl₅ サンプルの繰り返し分析の %RSD は 10 % でした。これは複雑なマトリックスの超微量定量でも、この機器が堅牢で一貫した性能を発揮できることを示しています。

8900 ICP-QQQ は低バックグラウンド、高感度、信頼性の高い干渉制御という特長を備えているため、半導体材料のメソッド開発と微量スクリーニングに最適です。

参考文献

1. Applications of ICP-MS: Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication, [5991-9495EN](#)
2. Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS, Agilent publication, [5991-6942JAJP](#)
3. Sugiyama, N.; McCurdy, E.; Woods, G. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, Spectroscopy, ICP Technology for Today's Spectroscopists, September **2019**
4. Sugiyama, N.; Nakano, K. Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS による O₂, NH₃, H₂ ガスを用いた 70 元素の反応データ, Agilent publication, [5991-4585JAJP](#)
5. Sugiyama, N. Solving Doubly Charged Ion Interferences using an Agilent 8900 ICP-QQQ, Agilent publication, [5994-1155EN](#)
6. McCurdy, E.; Woods, G. Using Double Mass Selection and Reaction Cell Gases to Resolve Isobaric Spectral Overlaps in ICP-MS, Spectroscopy, Applications of ICP & ICP-MS Techniques for Today's Spectroscopists, September **2018**

このアプリケーションで使用されている製品

アジレント製品

[MicroFlow 不活性 PFA ネブライザ](#)

[PFA 不活性サンプル導入キット、内径 2.5 mm 白金インジェクタ付属](#)

[ICP-MS サンプラコーン、銅ベース付き白金チップ](#)

[m-レンズ用 Pt \(Ni ベース\) スキマ](#)

[引き出し - オメガレンズアセンブリ、8900 の m-レンズ用](#)

[ハフニウム \(Hf\) 標準](#)

[ジルコニウム \(Zr\) 標準](#)

[多元素標準液 2A、10 mg/L](#)

[多元素標準液 3、10 µg/mL](#)

[多元素標準液 4、10 µg/mL](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマ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いません。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。

DE-011006

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025-2026

Published in Japan, January 28, 2026

5994-8841JAJP