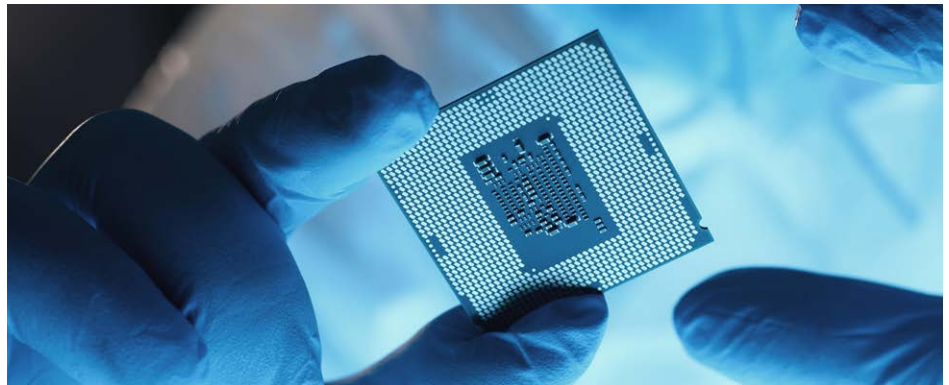


ICP-MS/MS를 이용한 전구체 물질의 미량 원소 분석

Agilent 8900 ICP-QQQ 및 반응 셀 가스를 사용하여
고농도 금속 매트릭스에서 Pt, Ag, Cd 및 Ti를 정확하게
검출



저자

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

소개

전구체 물질은 집적회로(IC) 제작에 필수적인 요소입니다. 원자층 증착(ALD)에서 이를 이용해 반도체 기판 위에 초박막을 제어된 방식으로 성장시킬 수 있는데, 이는 첨단 소자 구조를 확장하는 데 필수적입니다. 전구체에 금속 불순물이 미량만 포함되어 있어도 박막 성능과 소자 수율이 저하될 수 있기 때문에 공급업체와 제조업체 모두 이러한 물질을 수시로 분석합니다. 유도결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)은 높은 감도와 다양한 원소 분석 기능 덕분에 반도체 재료의 원소 불순물을 분석하는 업계 표준 기술로 자리 잡았습니다.¹ 그러나 전구체의 금속 함량이 높고(고매트릭스), 주요 분석물에서 매트릭스로부터 발생하는 다원자 및 2가 전하 이온(M^{++})의 스펙트럼 중첩이 빈번하다는 점 때문에 단일 사중극자 ICP-MS를 이용한 정확한 분석에 어려움이 따릅니다. 한때 고분해능(HR)-ICP-MS($m/\Delta m$ 최대 10000)은 이러한 종류의 분석 문제를 해결하는 데 가장 적합한 선택이었습니다. 하지만 일부 간섭 현상을 해결하려면 현재 HR-ICP-MS 기기의 성능을 뛰어넘는 분해능이 요구됩니다. 이러한 경우, 매트릭스 원소의 농도를 낮추기 위해 시료를 희석하는 경우가 있지만, 희석만으로는 간섭 문제를 완전히 해결할 수 없으며 검출 한계에 부정적인 영향을 미칠 수 있습니다.

삼중 사중극자 ICP-MS(ICP-QQQ 또는 ICP-MS/MS)는 충돌/반응(CRC) 가스와 결합하여 감도를 저하시키지 않으면서 간섭을 선택적으로 제거하거나 회피함으로써 이러한 한계를 극복합니다. 애질런트 ICP-QQQ 시스템은 두 개의 사중극자(Q1 및 Q2)를 단위 질량 필터로 사용하여 MS/MS 작동 및 반응 셀 가스의 제어된 사용을 가능하게 합니다. Q1은 어떤 이온이 CRC로 들어가는지를 제어하고, Q2는 어떤 이온이 검출기에 도달하는지를 제어합니다.²⁻⁴

본 연구에서는 세 가지 모의 전구체 물질에서 주요 분석 물질을 측정하는 데 Agilent 8900 ICP-QQQ를 사용하여 그 성능을 평가했습니다. 각 시료에는 hafnium(Hf), zirconium(Zr) 또는 molybdenum(Mo)의 고농도 매트릭스가 포함되어 있었는데, 이는 각각 백금(Pt), 은(Ag), 카드뮴(Cd) 및 티타늄(Ti)에 간섭을 일으킵니다. 8900 ICP-QQQ 시스템이 감도를 저하시키지 않으면서 스펙트럼 간섭을 제거할 수 있음을 입증하기 위해 최적화된 기기 작동 조건을 사용하여 세 가지 매트릭스에서 네 가지 분석물을 정량화했습니다.

실험

모의 전구 물질 및 검량 표준물질의 준비

본 연구에 사용된 모든 산은 대만의 Kanto-PPC Inc.와 BASF에서 공급 받았습니다. 시료와 표준물질은 미리 세척된 퍼플루오로알콕시(PFA) 바이알에 담아 준비했습니다. 바이알은 희석된 불산(HF)과 질산(HNO₃)에 담가두었다가 초순수(UPW)로 헹구었습니다.

500ppm 농도의 Hf 및 Zr 매트릭스 시료를 제조하기 위해, 각 원소의 Agilent 10,000ppm 표준 용액을 2% 염산(HCl)으로 희석했습니다. Pt 및 Ag의 검량 표준물질은 애질런트 표준물질을 2% HCl로 희석하여 제조했습니다.

HF와 HNO₃를 사용하여 제조한 MoCl₅ 용액이 제공되었습니다. Agilent 5800 ICP-OES로 측정한 결과, 몰리브덴 매트릭스 수준의 최종 농도는 360ppm이었습니다. Cd 및 Ti의 검량 표준물질은 애질런트 표준물질을 2% HNO₃로 희석하여 제조했습니다.

기기

모든 측정에는 옵션인 m-렌즈가 장착된 Agilent 8900 반도체 구성 ICP-QQQ(#200)를 사용했습니다. 8900 #200에는 200µL/min MicroFlow PFA 네블라이저, PFA 스프레이 챔버, 엔드 캡 및 커넥터 튜브로 구성된 비활성(HF 저항성) 시료 주입 시스템과 2.5mm 내경 사파이어 주입기를 갖춘 분리형 토치가

포함되었습니다. 이들 콘은 m-렌즈용으로 Pt 팁이 있는 샘플링 콘과 Pt 팁이 있는 Ni 기반 스키머 콘으로 구성되었습니다. 시료는 Agilent SPS 4 자동 시료 주입기를 사용하여 자체 흡입 방식으로 채취했습니다. 고매트릭스 시료 분석 시에는 고온 플라즈마 조건 (<1% CeO⁺/Ce⁺)을 사용했습니다.

8900 ICP-QQQ는 모든 측정에서 MS/MS 모드로 작동시켰습니다. 암모니아(NH₃)와 완충 기체로 헬륨(He)을 함께 사용하고 산소(O₂)를 반응 셀 가스로 사용하여 매트릭스 기반 간섭을 해결했습니다. 각 분석물에 대한 최적 조건을 얻기 위해 다양한 CRC 튜닝 모드와 Q1-Q2 질량 설정 조합을 테스트했습니다. 분석을 위한 최적화된 작동 조건을 표 1에 자세히 나타내었습니다.

표 1. 다양한 매트릭스에서 목표 원소를 측정하기 위해 Agilent 8900 ICP-QQQ의 작동 조건을 최적화시켰습니다.

분석 물질	Pt	Ag	Cd	Ti
주요 매트릭스 원소	Hf	Zr	Mo	
RF 전력(W)	1500			
샘플링 델스(mm)	6	8		
네블라이저 가스 유속(L/min)	0.70	0.65		
보조 가스 유속(L/min)	0.38	0.55	0.45	
셀 가스 유속(mL/min)	He, 1.0			O ₂ , 0.38 (25%)
	*NH ₃ , 3.5 (35%)	*NH ₃ , 2.7 (27%)		
축 방향 가속(V)	1.5	2.0	1.5	
에너지 판별 전압(V)	-8	-10	-7	

*NH₃ 셀 가스는 NH₃와 He를 50:50으로 혼합한 가스로 구성되었습니다.

결과 및 토의

500ppm Hf 매트릭스 내 Pt 분석

높은 Hf 매트릭스는 HfO⁺ 및 HfOH⁺ 다원자 이온의 형성을 초래하며, 이는 잠재적으로 Pt의 자연 발생 동위원소 6가지 모두에 상당한 스펙트럼 간섭을 일으킬 수 있습니다(표 2). 이론적으로, Pt-198 동위원소는 HfO⁺ 및 HfOH⁺에 대한 계산된 간섭 비율이 가장 낮으면서 자연 존재비가 비교적 높기 때문에 가장 신뢰할 수 있는 데이터를 제공합니다.

표 2. 자연적으로 존재하는 6가지 Pt 동위원소에 대한 Hf 기반 이론적 간섭.

Pt 동위원소 질량수	Pt 자연 존재비(%)	HfO ⁺ 간섭비(%)	HfOH ⁺ 간섭비(%)
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

ICP-MS/MS "질량 이동" 방법을 사용하여 500ppm Hf 매트릭스에서 극미량의 Pt를 측정했습니다. NH₃ 가스는 셀 내의 Pt 이온과 쉽게 반응하여 반응 생성 이온인 Pt(NH₃)₂⁺를 형성합니다. NH₃는 Hf 기반 다원자 간섭 이온인 HfO⁺ 및 HfOH⁺와 반응하지 않으므로, 이 방법을 통해 분석물을 M + 34 u의 생성 이온 질량에서 측정할 수 있습니다. 예를 들어, Q1을 198로, Q2를 232로 설정하면 Pt가 m/z 198의 간섭 이온으로부터 효과적으로 분리됩니다.

Pt 검량 곡선은 Hf 매트릭스를 포함하지 않는 표준물질을 사용하여 생성되었습니다. 그림 1은 M + 34 u의 Pt(NH₃)₂⁺ 반응 생성 이온으로 측정된 가장 풍부한 네 가지 Pt 동위원소에 대한 검량 곡선을 보여줍니다.

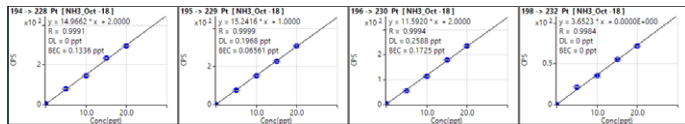


그림 1. Pt 검량선(비매트릭스 매칭).

500ppm Hf 매트릭스에서 측정된 가장 풍부한 4가지 Pt 동위원소에 대한 정량적 결과는 ¹⁹⁸Pt의 경우 2ppt에서 ¹⁹⁶Pt의 경우 334ppt까지 다양했습니다(표 3). 이러한 결과는 NH₃ 셀 가스를 사용하여 미량 수준에서 간섭 없이 검출할 수 있으므로 이 응용에 가장 적합한 동위원소로 ¹⁹⁸Pt를 이론적으로 선택했음을 뒷받침합니다. 다른 동위원소의 농도가 높은 것은 HfO⁺ 및 HfOH⁺로부터 잔류 신호 기여가 있음을 시사합니다.

표 3. Agilent 8900 ICP-QQQ를 NH₃ 질량 이동 모드에서 사용하여 500ppm Hf 내 Pt의 정량적 결과를 측정하였으며, 그 결과는 Pt(NH₃)₂로 나타냈습니다.

	Q1 194 → Q2 228	Q1 195 → Q2 229	Q1 196 → Q2 230	Q1 198 → Q2 232
Pt 측정 결과(ppt)	217	172	334	2.0

500ppm Zr 매트릭스 내 Ag 분석

표 4에서 볼 수 있듯이, 자연적으로 존재하는 두 가지 Ag 동위원소 모두 Zr 기반 간섭의 영향을 받습니다. ZrO⁺ 및 ZrOH⁺는 질량 스펙트럼에서 m/z 106과 115 사이에 나타나며, 질량 107과 109에 있는 Ag와 간섭을 일으킵니다.

표 4. 자연적으로 존재하는 두 가지 Ag 동위원소인 ¹⁰⁷Ag 및 ¹⁰⁹Ag에 대한 이론적인 Zr 기반 간섭.

질량수	Ag 자연 존재비(%)	ZrO ⁺ 간섭비(%)	ZrOH ⁺ 간섭비(%)
107	51.84	11.21	51.33
108		17.22	11.21
109	48.16	0.03	17.22

그림 2에서 볼 수 있듯이, NH₃ 셀 가스는 CRC 내의 Zr 기반 간섭 물질과 쉽게 반응하여 질량 스펙트럼에서 m/z 140-144 사이에 나타나는 Zr-NH₃ 반응 생성 이온을 형성합니다. 이 방법은 간섭을 이러한 더 높은 질량 영역으로 효과적으로 이동시켜 두 Ag 동위원소를 간섭으로부터 분리시키고 m/z 107과 109에서 질량 측정을 가능하게 합니다.

ZrO와 ZrOH는 NH₃와 반응하여 각각 ZrO(NH₃)₂와 ZrOH(NH₃)₂를 생성하며, 이로 인해 간섭이 140-144 질량 범위로 변경됩니다.

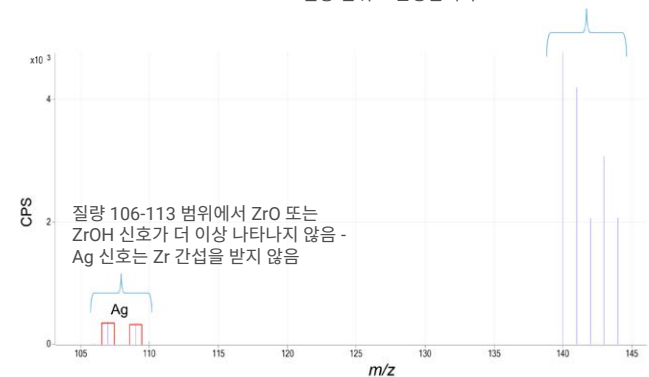


그림 2. NH₃ 질량 이동 모드에서 작동하는 Agilent 8900 ICP-QQQ를 사용하여 ¹⁰⁷Ag⁺ 및 ¹⁰⁹Ag⁺에 대한 Zr 매트릭스 기반 간섭을 제거했습니다. 간섭 이온(ZrO⁺ 및 ZrOH⁺)은 반응 생성 이온을 형성하며, 이는 140-144 u의 질량 스펙트럼 범위에서 관찰할 수 있으므로 분석물 이온에는 간섭이 없습니다.

표 5에 나타난 결과는 500ppm Zr 매트릭스에서 Ag에 대한 정량 데이터의 정확성을 보여줍니다. 두 Ag 동위원소의 농도 결과는 잘 일치하며, 107:109의 신호비 1.12는 Ag의 자연 동위원소 비율 (1.08)과 유사합니다. 또한 m/z 108에서 초당 3개의 계수(cps)만 관찰되었는데, 이는 ZrO^+ 및 $ZrOH^+$ 간섭이 더 높은 질량으로 성공적으로 이동되었음을 나타내는 증거입니다.

표 5. Agilent 8900 ICP-QQQ를 사용하여 NH_3 질량 측정 모드에서 500ppm Zr 내 Ag를 정량 분석한 결과로, $^{107}Ag^+$ 및 $^{109}Ag^+$ 로 측정되었습니다.

	Q1 107 → Q2 107	Q1 108 → Q2 108	Q1 109 → Q2 109
Ag의 정량 결과(ppt)	0.163	-	0.147
초당 계수(cps)	347	3	310

360ppm Mo 매트릭스 내 Cd 및 Ti 분석

표 6과 7에서 볼 수 있듯이, 대부분의 Cd 동위원소와 모든 Ti 동위원소는 고농도 Mo 매트릭스로 인해 발생하는 다원자 이온 간섭의 영향을 받습니다. 또한, ^{106}Cd 는 팔라듐(^{106}Pd)과 겹쳐 사용이 제한됩니다. 본 연구에서는 ^{106}Cd 를 측정하지 않았지만, 8900은 적절한 반응 셀 가스 방법을 사용했을 때 두 가지 다른 원소의 동위원소가 동일한 질량에서 발생하는 동중원소 이온 간섭을 해결할 수 있습니다.⁶

표 6. 자연적으로 존재하는 대부분의 Cd 동위원소에 대한 이론적인 Mo 기반 간섭 및 ^{106}Cd 에서 동중원소 간섭.

Cd 동위원소 질량수	Cd 자연 존재비(%)	MoO ⁺ 간섭비 (%)	MoOH ⁺ 간섭비 (%)	동중 간섭
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	

표 7. 자연적으로 존재하는 모든 Ti 동위원소에 대한 이론적인 Mo⁺ 간섭 효과.

Ti 동위원소 질량수	Ti 자연 존재비(%)	Mo ⁺ 간섭비(%)
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

정량적 결과 및 스파이크 안정성

NH_3 질량 모드에서 작동하는 8900 ICP-QQQ는 MoO/MoOH가 Cd보다 NH_3 와 더 쉽게 반응하여 암모니아 클러스터 이온을 형성하기 때문에 Cd⁺에서 MoO⁺ 및 MoOH⁺를 제거합니다. ^{111}Cd 및 ^{114}Cd 에 대한 정량 결과가 각각 0.9ppt 및 0.6ppt로 일치하는 것은 이 분석법의 효과를 확인시켜 줍니다(표 8).

Ti⁺에 대한 결과는 O₂ 셀 가스 모드가 Mo⁺ 이온 중첩을 처리하는 간섭 제거 능력을 보여주며, 이는 낮은 한 자릿수ppt 범위의 결과로 나타납니다(표 8). O₂는 Ti와 반응하여 TiO⁺를 형성하고, 이로 인해 질량이 16u만큼 이동합니다. 예를 들어, ^{48}Ti 는 m/z 48 → 64로 이동하여 m/z 64에 있는 $^{96}Mo^{++}$ 의 간섭이 제거됩니다. 질량 쌍 47 → 63과 48 → 64 데이터의 일관성은 Mo⁺ 간섭을 제거하는 O₂ 질량 이동 방법의 신뢰성을 더욱 확증합니다.

표 8에는 Cd와 Ti를 50ppt 농도로 첨가한 Mo 매트릭스 시료를 7회 반복 측정한 결과도 포함되어 있습니다. %RSD는 ≤8%로, 8900이 고매트릭스 조건에서도 안정적인 성능을 유지하면서 간섭을 효과적으로 제거함을 나타냅니다.

표 8. Agilent 8900 ICP-QQQ를 사용하여 NH_3 질량 측정 모드와 O₂ 질량 이동 모드로 각각 측정된 360ppm Mo 매트릭스 내 Cd 및 Ti의 정량 데이터와 스파이크 시료 7회 측정의 정밀도.

분석 물질	셀 가스 모드	Q1-Q2	분석물 농도 (ppt)	평균 스파이크 농도, 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

결론

Agilent 8900 반도체 구성 ICP-MS에서 MS/MS 및 반응 셀 가스를 사용했을 때 모의 반도체 전구체 물질에서 Pt, Ag, Cd 및 Ti의 네 가지 분석물에 대한 스펙트럼 간섭을 얼마나 잘 제거하는지 평가했습니다. 고온 플라즈마 조건(<1% CeO⁺/Ce⁺)에서 Hf(500ppm), Zr(500ppm) 및 Mo(360ppm)를 포함하는 까다로운 시료를 처리하기 위해 8900에는 옵션 m-렌즈가 장착되었습니다.

질량 모드와 질량 이동 모드 모두에서 암모니아를 적용하여 Pt, Ag 및 Cd를 한 자릿수ppt 또는 서브ppt 수준으로 정량화할 수 있었습니다. 산소 질량 모드에서 Ti에 대한 Mo 기반 2가 전하 이온 간섭을 효과적으로 제거하여 한 자릿수 ppt 농도에서 정확한 검출이 가능했습니다. 50ppt 농도로 첨가된 MoCl₅ 시료에 대한 반복 분석에서 %RSD가 10% 미만으로 나타난 것은 복잡한 매트릭스에서 극미량 정량 분석에 기기가 강력하고 일관된 성능을 발휘함을 입증합니다.

8900 ICP-MS는 낮은 백그라운드, 높은 감도, 그리고 신뢰할 수 있는 간섭 제어를 제공하여 반도체 재료의 분석법 개발과 미량 스크리닝에 적합합니다.

참고 자료

1. ICP-MS의 응용: 반도체 제조에서 무기 불순물 측정, 애질런트 발행물, [5991-9495EN](#)
2. Agilent 8900 QQQ ICP-MS, 애질런트 발행물, [5991-6942EN](#)
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 QQQ ICP-MS를 사용한 O₂, NH₃ 및 H₂ 가스에서의 70개 원소 반응 데이터, 애질런트 발행물, [5991-4585EN](#)
5. Sugiyama, N. Agilent 8900 ICP-MS를 사용한 2가 전하 이온 간섭 해결, 애질런트 발행물, [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**

이 응용 연구에 사용된 제품

애질런트 제품

MicroFlow 비활성 PFA 네블라이저 [↗](#)

PFA 비활성 시료 주입 키트(내경 2.5mm 백금 주입기 포함) [↗](#)

ICP-MS 샘플러 콘, 백금 팁 및 구리 베이스 [↗](#)

m-렌즈용 Pt(Ni 기반) 스키머 [↗](#)

8900 m-렌즈용 Extraction-Omega 렌즈 어셈블리 [↗](#)

하프늄(Hf) 표준물질 [↗](#)

지르코늄(Zr) 표준물질 [↗](#)

다원소 검량 표준물질 2A, 10mg/L [↗](#)

다원소 검량 표준물질 3, 10µg/mL [↗](#)

다원소 검량 표준물질 4, 10µg/mL [↗](#)

www.agilent.com/chem/8900icpqqq

DE-011006

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 11월 28일, 한국에서 발행
5994-8841KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com