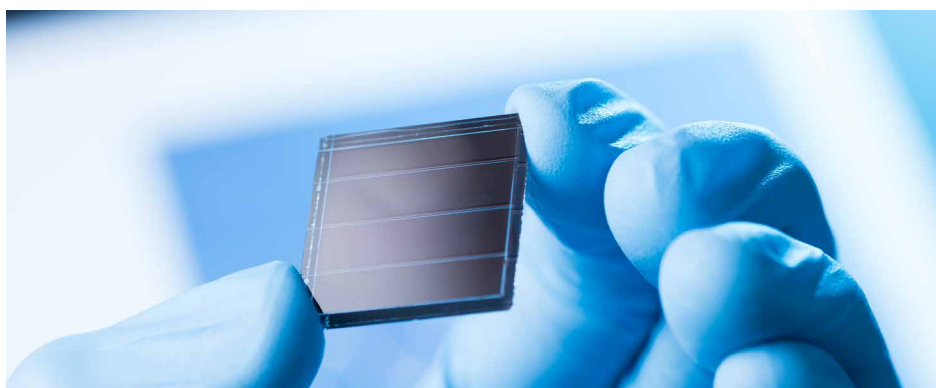


LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS による SiC および GaN ウエハ中の金属不純物の 直接分析

レーザーアブレーション、ガス交換デバイス付きの
Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた自動分析



著者

Koshi Suzuki, Tatsu Ichinose,
and Katsu Kawabata
IAS Inc., Hino, Tokyo, Japan

Kazuhiro Sakai
Agilent Technologies, Inc.,
Hachioji, Tokyo, Japan

概要

半導体機器は多くの電子機器に使用されており、電気自動車（EV）や通信、データストレージなどの分野でますます不可欠となっています。また、太陽光や風力、潮力などの断続的な再生可能エネルギー源から生成されるエネルギーを管理するエネルギー貯蔵システムを開発するための研究も進められています。効果的なエネルギー貯蔵システムには、交流（AC）を直流（DC）に、または DC を AC に変換する高速で高出力の半導体機器が必要です。

パワー半導体デバイスは、シリコン（Si）ではなく、炭化ケイ素（SiC）や窒化ガリウム（GaN）などのワイドバンドギャップ（WBG）材料で作られたウエハ上に製造されることがよくあります。従来の半導体材料に替わるこれらの非 Si 系材料は、破壊電圧が高く、温度許容度に優れているため、パワーエレクトロニクス分野で採用が進んでいます。Si 半導体と同様、これらの代替材料の電気特性は基板材料の純度に大きく左右されます。したがって、パワーデバイスに要求される性能と品質を達成するには、SiC および GaN ウエハ基板中の汚染物質のレベルを、適切な分析技法により慎重にモニタリングする必要があります。

全反射蛍光 X 線 (TRXRF) は非破壊分析技法であるため、Si ウエハ中の金属不純物の分析によく使用されてきました。しかし、TRXRF は固体材料の表面しか測定できず、その検出限界 (DL) は、多くの半導体アプリケーションで要件を満たすには不十分です。TRXRF の DL を向上させるため、気相分解 (VPD) を用いた予備濃縮手法を使用することができます。通常、VPD はフッ酸 (HF) 蒸気を用いて、Si ウエハ上の酸化層や SiN などの表面膜を分解します。金属不純物は表面膜または酸化層から放出され、ウエハの表面に残りますが、スキャンノズルに保持された回収用溶液により回収されます。この回収用溶液をウエハ表面に戻して乾燥させ、ウエハ全体の金属を 1 か所に集めて、TRXRF 分析します。TRXRF で達成可能な DL は、VPD 手法により、12 インチ (12") ウエハで約 700 倍向上します。しかし、表面層が分解されているため、VPD-TRXRF を非破壊手法と見なすことはできません。

VPD サンプル前処理法は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) のような微量元素分析手法にも使用できます。表面層の分解、および VPD 回収用溶液の回収後、分析のために液滴を直接 ICP-MS に移すことができます。VPD-TRXRF と比べ、VPD-ICP-MS は DL が 100 倍優れており、自動化もはるかに簡単です (1)。

そのため、VPD-ICP-MS は、多くの主要な Si 半導体製造 (FAB) 施設で、Si ウエハ中の金属不純物の分析に広く使用されています。HF 蒸気だけでも、自然酸化層や熱酸化 SiO₂ 層、一部の薄膜の分解に最適です。VPD プロセス中、HF 蒸気にオゾンガスを加えることで、この技術をエピタキシャル Si、ポリ Si 層、または酸化されていない純粋な Si 基質のエッチングにも適用できるようになり、バルク Si ウエハ基板中の金属不純物の分析が可能になります。しかし、SiC や GaN などの代替ウエハ材料は HF 蒸気では分解できないため、このような材料中の元素不純物の分析に VPD-ICP-MS は適しません。

レーザーアブレーション (LA) -ICP-MS は固体サンプル分析に広く使用されている手法で、SiC や GaN ウエハ中の複数元素の直接分析に適用できます。しかし、半導体ウエハ中の微量汚染物質の正確な定量分析に従来の LA-ICP-MS システムを使用するには、2 つの大きな問題があります。

1. LA 用固体サンプルは、密閉されたアブレーションチャンバ、「セル」に入れなければなりません。これは空気を排除して、アブレーションで生成された粒子がキャリアガスにより確実に収集され、分析のために ICP-MS に移されるようにするためです。しかし、市販のレーザーアブレーションシステムで使用されているアブレーションチャンバは、最大のものであっても、12" のウエハ全体をそのまま保持できるほど大きくはありません。
2. 固体サンプルの定量はさらに困難です。これは、マトリックスに適した固体標準物質の入手が難しいためです。ガラスや一部の合金など、十分に特性解析された標準物質 (RM) が利用可能な固体材料もあります。このような RM は、LA-ICP-MS の固体キャリブレーション標準として使用できます。しかし、アブレーションプロセスは材料によって異なるため、キャリブレーション標準は分析の対象となるサンプルに厳密に適合させる必要があります。LA により生成される粒子の数とサイズは、レーザー波長とアブレーションされる材料の特性に左右されます。標準物質とサンプルの間でアブレーションプロセスにばらつきがあると、LA-ICP-MS を使用した定量結果の精度が影響を受けます。

長年にわたり、研究者たちは、サンプルをアブレーションすると同時に、従来のネブライザや脱溶媒ネブライザを使って導入した検量線用標準液を吸引することで、固体標準の欠如を克服しようとしてきました (2)。しかし、液体エアロゾル中に添加される標準物質の正確な量を計算するのは難しいため、この手法では定量誤差が発生しやすくなります。また、液体標準を添加しても、アブレーション率のばらつきは補正されないため、この方法をとっても、内部標準またはマトリックス元素を使用した補正が必要になります。

この 2 つの問題を克服するために、株式会社イアス (東京都日野市) は新しい LA 技術を開発しました。これは、フェムト秒 (fs) LA システム、ガス交換装置 (GED)、金属標準エアロゾル発生-デュアルシリンジ (MSAG_DS)、およびトリプル四重極 ICP-MS (MS/MS 技術搭載 ICP-QQQ) を使用して、ウエハ全体を直接分析するというものです。その LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 手法の概略図が図 1 です。

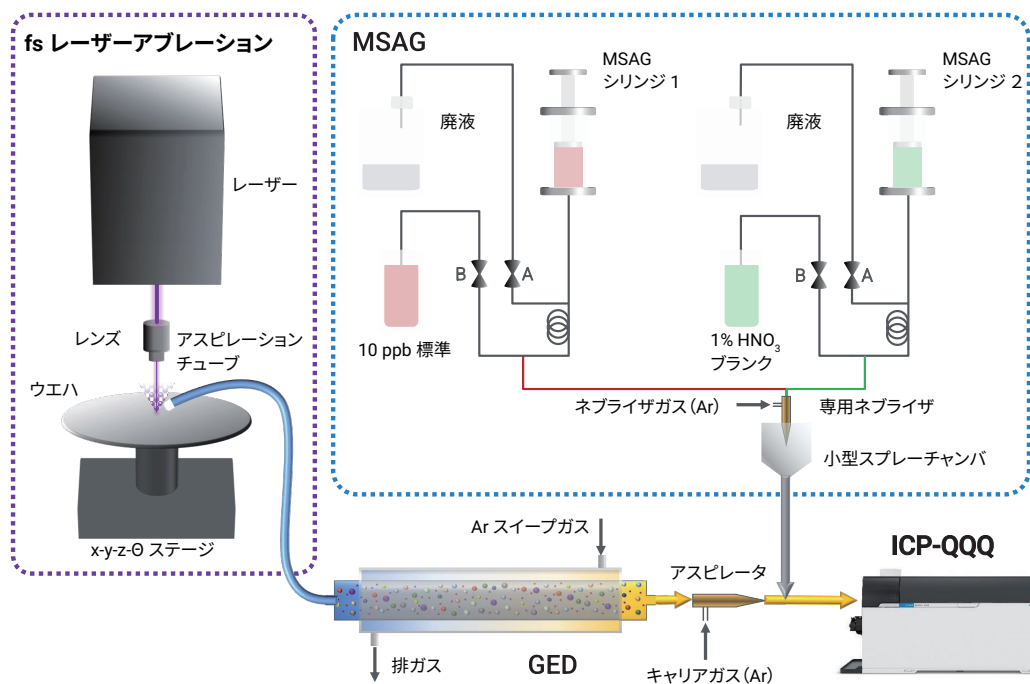


図 1. LA-GED-MSAG-ICP-MS の概略図

図 1 に示すように、LA-GED-MSAG-ICP-MS の LA システムは、密閉されたアブレーションチャンバを必要としません。その代わりに、ウエハは x-y-z-θ (回転) ステージに取り付けられ、アブレーションはパーティクルフリーのクリーンな空気環境で行われます。アブレーションにより生成されたサンプルエアロゾルは、トランスファーチューブに吸引され、GED を通過しますが、ここで空気が Ar キャリアガスに交換され、ICP-MS のプラズマに導入されます。

GED は、空気と Ar ガスそれぞれの分圧に基づいて、これらの気体を効率的に (99.99 % 以上) 交換するガラス膜を使用しています (3)。ガラス膜の Ar スweepガス側の圧力は空気側よりわずかに高くなっているため、エアロゾルが膜を通過して、GED で失われることはありません。Ar ガスをアスピレータに供給すると、アブレーションにより生成されたエアロゾルがアスピレータのトランスファーチューブに吸引され、GED を経由して ICP-MS に運ばれます。

固体サンプル分析のキャリブレーションを行うのは MSAG で、アブレーションされたサンプル材料を運ぶガスに、気化した標準液を添加します。この MSAG は、数 $\mu\text{L}/\text{min}$ の水溶液を、0.3 L/min の Ar ネブライザガスで動作する特別設計のネブライザに導入します。ネブライザに導入される溶液の総流量が水の飽和レベルより少ない場合、エアロゾルが完全に気化し、実際には溶液の全量が ICP-MS のプラズマに導入されます。20 °C での 0.3 L/min の Ar ガス流の飽和水蒸気圧は約 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ であるため、総流量が 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 未満の場合、溶液は完全に気化します。

溶液の流量が多くなると、完全には気化せず、エアロゾルの一部がスプレーチャンバに滞留し、溶液が損失する原因となる可能性があります。MSAG を「全量導入」ネブライゼーションで使用すると、溶液の正確な量、ひいては個々の標準添加物に含まれる成分元素それぞれの量を計算できるようになります。

デュアルシリンジ MSAG は、アスピレータと ICP-MS トーチ間のガストランスファーラインに接続されます。プラズマに数 $\mu\text{L}/\text{min}$ の水蒸気を導入すると、ドライプラズマの場合と比較して、ICP-MS の感度が向上します。しかし、感度向上の度合いは水蒸気の量に左右されるため、2 本のシリンジを使用して、添加される標準液の量が変わってもトータルの水の導入量が一定になるようにすることで、ICP-MS の感度を一定に保っています。デュアルシリンジ MSAG は、1 つめのシリンジから 1 % HNO_3 ベースの混合金属標準を供給し、2 つめのシリンジから 1 % HNO_3 ブランク溶液を供給します。2 つのシリンジにより、標準液とブランク液の比率が変えられ、これにより、標準添加法 (MSA) による定量が可能となります。完全な気化を確実にを行い、液滴成形を防ぐため、ネブライザに導入される溶液の総流量は 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ に固定されています。

LA、GED、デュアルシリンジ MSAG を ICP-MS/MS と組み合わせることで、12" ウエハを直接分析できます。標準液の添加による MSA 検量線は、マトリックスに適合した固体標準を使わずに、ウエハ中の汚染物質を定量分析するための、柔軟かつ高精度なメソッドを提供します。

LA-GED-MSAG-ICP-MS には、FOUP を 2 台セットできるロードポート、ウエハ搬送ロボット、アライナーを搭載した完全自動化モデルがあります。FOUP がロードされ、ソフトウェアから自動化メソッドが設定されると、ウエハが自動的に分析されます。ウエハ分析用に設計された LA プリセットメソッド、「パターン」には、フル、ライン、ブロック、深さプロファイル、マルチスポットなど数種類があります。「フル」メソッドでは、総アブレーション時間を設定するだけで、ウエハの表面全体を均等にアブレーションできます。ラインメソッドは、x-y-z-θ ステージでサンプルを x 方向に、ガルバノミラーでアブレーション位置を指定された幅で y 軸方向に移動させながら、点 A から点 B へまっすぐアブレーションします。ブロックメソッドは、ラインメソッドと似ていますが、ガルバノミラーだけを使用して、指定された二次元（2D）エリア、「ブロック」をアブレーションします。アブレーションの終了後、x-y-z-θ ステージはサンプルを新しいアブレーション位置に移動させて、ブロックアブレーションを繰り返します。深さプロファイルメソッドはブロックメソッドと似ていますが、ブロックアブレーションは、指定されたインターバルの後、同じ位置で繰り返されます。マルチスポットメソッドは、指定された複数のスポットを、指定されたサイズでアブレーションします。

この研究では、LA-GED-MSAG を Agilent 8900 ICP-QQQ と組み合わせて、Si、SiC、GaN ウエハ中の汚染元素の定量分析を行いました。また、ウエハ表面上のパーティクル汚染の分析でも、この手法を調査しました。バルク定量測定では、ウエハの分析にはラインアブレーションメソッドを、粒子とナノ粒子の測定にはマルチスポットメソッドを使用しました。

実験手法

試薬およびサンプル

デュアルシリンジ MSAG による ICP-MS のキャリブレーションのために、10 µg/mL (ppm) の標準原液（XSTC-622B、SPEX CertiPrep、ニュージャージー州、米国）から、1 % HNO₃ で 10 ng/mL (ppb) の多元素標準溶液を調製しました。マトリックス元素である Si と Ga については、1,000 ppm の単一元素標準原液（SPEX CertiPrep）から、1 % HNO₃ で 10 ppm の標準溶液を調製しました。1 % HNO₃ ブランクおよび標準希釈液は、TAMAPURE AA-100 HNO₃（多摩化学工業株式会社、神奈川、日本）を使用しました。超純水は、ビューリック ω システム（オルガノ株式会社、東京、日本）を使用して生成しました。すべての化学薬品は、ISO Class 5 クリーンフードで調製されました。

Si、SiC、GaN のリサーチグレードのウエハとダミーグレードのウエハは市販品を購入しました。ダミーウエハは業界内で、ウエハ製造プロセス、製造装置のプロセス条件検証テスト、性能評価、検査などに使用されます。一般に、リサーチグレードのウエハには、ダミーグレードのウエハよりも高いレベルの金属汚染物質が含まれます。

使用装置

8900 ICP-QQQ（#200、半導体仕様）には、インジェクター径 2.5 mm の石英製トーチと Pt サンプリングコーンの標準的な導入系を取り付けました。標準の s-レンズは、オプションの m-レンズ（Agilent 部品番号 G3666-67500）とオプションの m-レンズ用の白金製ニッケルベーススキマコーン（部品番号 G3666-67501）に取り替えました。m-レンズは、高マトリックスサンプル中の極微量不純物分析で重要なホットプラズマ条件下でインタフェースコーンから溶出しやすい元素のバックグラウンドを最小限に抑えることができます。

この研究で分析する 30 の元素で最低 DL 値が確実に達成されるようにするために、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアでマルチチューンメソッドを設定しました。このアプローチにより、各成分に対する感度を維持しながら、多様な干渉物が除去されるようにチューニング条件を最適化できます。8900 は MS/MS 機能により測定対象元素への干渉を効果的に除去することができ、低い DL と正確な定量値が得られます。この研究では、測定対象元素への干渉を最も効果的に制御するため、リアクションガスにアンモニアと水素を使用しました。どちらのガスモードもバッファとしてヘリウムガスを添加しました。データ取り込み中に、セルガスと測定モードを自動的に切り替え、各分析対象物に最適なモードを使用し、分析の高速化と自動化を実現しました。すべての ICP-MS リアクションガスモードで、同一のホットプラズマ条件を使用しました。機器の操作条件と取り込みパラメータを表 1 に示します。

8900 ICP-QQQ のチューニングは、サンプルウエハのアブレーションと、デュアルシリンジ MSAG からの 1 µL/min の 10 ppb 標準溶液と 2 µL/min の 1 % HNO₃ ブランク溶液の添加中に行いました。

表 1. LA-GED-MSAG-ICP-MS の操作パラメータ

デバイス	パラメータ	値
ガルバノミラー付きフェムト秒レーザー	周波数 (kHz)	10
	パルス継続時間 (fs)	290
	波長 (nm)	257 ± 2
	LA パターン	ライン
	ガルバノミラースキャンスピード (mm/sec)	100
	ガルバノミラージャンプスピード (mm/sec)	1,000
	アスピレータ Ar ガス流量 (L/min)	0.14
GED	スweep Ar ガス流量 (L/min)	4
	GED セル圧力 (kPa)	9.8
MSAG_DS	MSAG ネブライザ Ar ガス流量 (L/min)	0.4
	MSAG 溶液注入流量 (µL/min)	3
	MSAG 標準原液濃度 (ppb)	10
ICP-MS	メイクアップ Ar ガス流量 (L/min)	0.45
	RF 出力 (W)	1,500
	サンプリング位置 (mm)	8
	10 % NH ₃ /He ガス流量 (%), He ガス流量 (mL/min)	10 ~ 20 %, 2
	H ₂ ガス流量, He ガス流量 (mL/min)	9, 1

結果と考察

スパイクされた Si ウエハの分析

0.1 ppb 混合標準液 5 μL を、フェムト秒レーザーの x-y-z- θ ステージに取り付けた 12" Si ウエハの表面にピペットで滴下しました (図 2)。液滴をそのまま乾燥させ、乾燥したスポットを、ステージの移動とガルバノミラーのラインスキャンを組み合わせアブレーションし、バルクウエハ (バックグラウンド) と乾燥スポット全体からデータを収集しました。ガルバノミラーで 5 mm 幅でアブレーションしながら x-y-z- θ ステージを 40 mm 移動させることにより 5 mm $\times$ 50 mm のラインをアブレーションします。高速のガルバノミラー (100 mm/s) と高周波数のアブレーション (10,000 回/s) により、5 mm の線幅全体が、ほぼ瞬時にアブレーションされました。

分析対象の 30 元素の測定では、8900 ICP-QQQ の時間分析 (TRA) モードを使用し、ドウェルタイムは 1 質量あたり 50 ms、サンプリング周期 1.6022 s でした。すべての元素を 10 % セルガス流量 (1.0 mL/min) のシングル NH_3 リアクションガスモードで測定しました。

図 3 は、標準を添加したウエハをアブレーションした時のタイムチャートです。ガスブランクを 58 秒間、取得した後、アブレーションが始まって ^{29}Si のシグナルが急上昇し、58 s からアブレーションが停止した 488 s まで安定したままでした。アブレーション位置が Si ウエハ表面の乾燥した液滴を横切ると、添加された標準液がアブレーションされ、Si 以外の元素が検出されました (220 ~ 240 s)。

ほとんどの元素が短くシャープなピークを示しました。これは図 2 に示すように、標準溶液が乾燥し、ウエハ上の小さなスポットに集まったためです。LA によって、分析者は汚染元素の空間的分布を可視化できるようになり、この点で LA は VPD 手法よりも優れています。VPD では、元素はウエハ表面全体から収集されるため、空間的な情報は失われます。

Cu と Ag は、他の元素の大半と比べて明らかに広いピークを示しました。この 2 つの元素は Si ウエハ基板に強い親和性を持つため、乾燥したスパイク液滴がウエハ表面に付着した面積が他の元素よりも広くなりました。Cu と Ag (および金、白金、パラジウム、銀、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属) は Si マトリックスへの親和性が強いので、最も一般的な VPD 回収用溶液 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ を使用して Si ウエハからこれらの元素を回収することは困難です。したがって、Cu と Ag のデータは、LA によるアプローチのもう 1 つの利点を示しています。すなわち、LA はウエハ表面から物質を物理的に除去して分析できるため、化学的抽出を用いる必要がありません。

Sn の TRA 時間のプロットは、ウエハ表面全体 (58 ~ 488 s) にわたって高いカウントを示し、Si ウエハ材料が Sn で汚染されていることを示唆しています。今回の試験ではスパイクした液滴からのシグナルピークは十分に検出することができています。しかし、VPD 装置で測定する場合には回収溶液量が 1,000 μL が一般的なため、100 pg/mL (ppt) の標準液 5 μL を滴下したウエハ表面を 1,000 μL の回収溶液で回収した場合、200 倍に希釈されます。つまり、回収用溶液中の元素濃度はわずか 0.5 ppt で、多くの元素が検出困難になります。対照的に、LA-GED-MSAG-ICP-MS 技術は、ウエハマトリックス全体に分布する汚染物質や、散らばった小さなスポット汚染物質を簡単に検出できます。

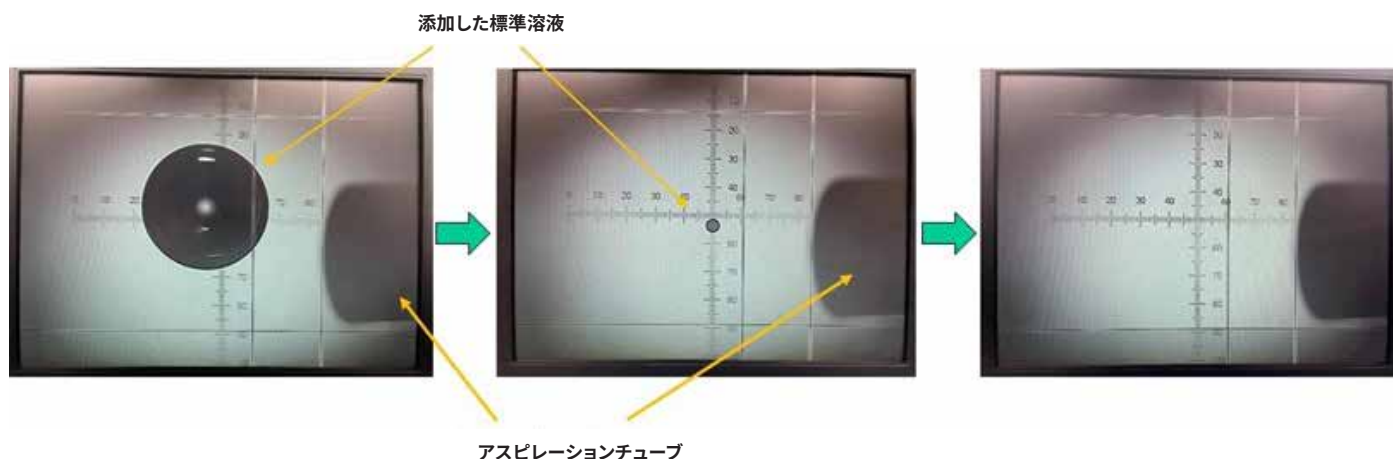


図 2. 標準溶液 (0.1 ppb を 5 μL) を Si ウエハ上で乾燥させているところ。アブレーションされた材料はアスピレーションチューブにより GED へ送られます。

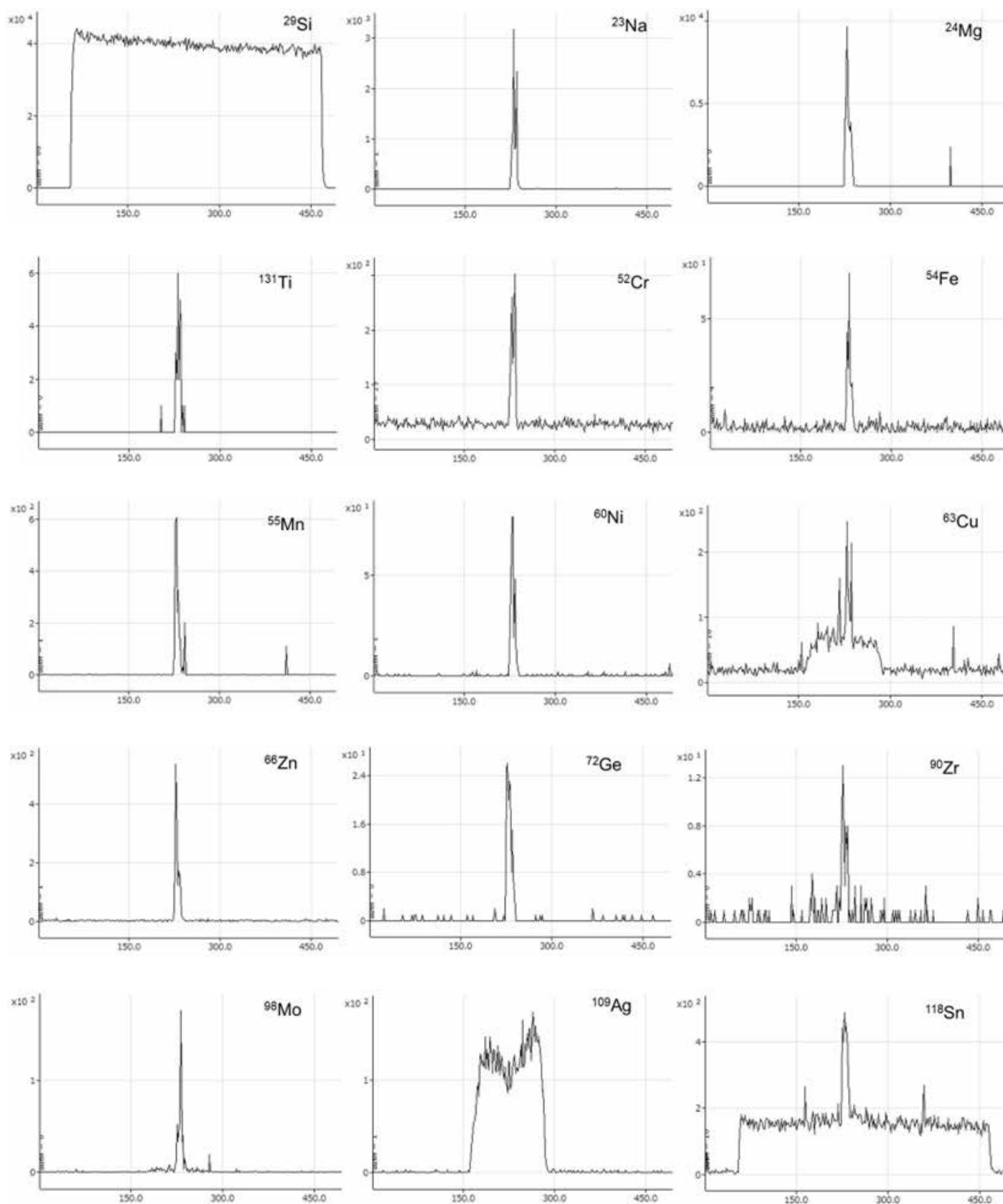


図 3. スパイクされた Si ウエハのタイムチャート

SiC ウエハの定量分析

LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS で 2 種類のグレード（リサーチとダミー）の SiC ウエハを分析しました。表 2 に液体標準を用いた標準添加法で定量した結果を示します。データ（ウエハサンプル 1 つにつき 3 回繰り返し）は、スペクトルモードで、質量あたり積分時間 0.1 s で取得しました。Ar ガスブランク（アブレーションなし）およびレーザーアブレーションされた SiC ウエハの標準添加検量線は、MSAG を使用し、10 ppb 混合標準溶液を 0、1.5、および 3 μL/min で ICP-MS に供給して取得しました。MSAG の 2 番目のシリンジは、ICP-MS に導入される溶液の総量（ブランク + 10 ppb 混合標準溶液）が標準レベルそれぞれについて 3 μL/min となるように、適量の 1 % HNO₃ ブランク溶液を添加するために使用しました。

ICP-MS の強度は、ガスブランクと SiC ウエハアブレーションの両方で良好な相関係数を示しました。各元素の感度係数は検量線の傾きから 1 秒あたりのカウント（cps）で、デュアルシリンジ MSAG から導入された各元素の絶対量は 1 秒あたりのアトグラム（ag）で計算しました。ガスブランクと SiC ウエハアブレーションで得られた MSA 標準の感度は同程度で、アブレーションされた SiC ウエハマトリックスが、分析中に有意なマトリックス減感や増感の問題を引き起こさないことが確認されました。

SiC ウエハで検出された各元素の絶対量は、標準添加のない状態（1 つめの MSAG シリンジは 10 ppb 標準物質を 0 μL/min、2 つめの MSAG シリンジはブランク 1 % HNO₃ を 3 μL/min 導入するように設定）での SiC サンプルのアブレーション強度から計算しました。

表 2. ガスブランクおよび SiC ウエハのアブレーション時における標準添加測定カウント、および LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS による 2 種類の SiC ウエハ中の汚染元素の定量結果

元素	Q1/Q2 質量数	モード	Ar ガスブランク						SiC リサーチグレード								SiC ダミー グレード
			STD 追加フロー (μL/min)			相関 係数	感度係数 (ag/ count)	絶対量 (ag)	STD 追加フロー (μL/min)			相関 係数	感度係数 (ag/ count)	絶対量 (ag)	Ar ブランクを 差し引いた量 (ag)	濃度 (wt ppb)	濃度 (wt ppb)
			0	1.5	3				0	1.5	3						
Li	7/7	ノーガス	3	39,195	79,088	1.000	6	18	7	39,409	78,542	1.000	6	41	24	1	0.71
Na	23/23	ノーガス	20	52,604	96,211	0.999	5	97	30	49,466	99,858	1.000	5	139	43	2	3.7
Mg	24/24	ノーガス	0	39,651	74,212	0.999	6	0	27	37,840	73,800	1.000	6	170	170	10	4.5
Al	27/27	NH3	0	60,733	117,650	1.000	4	0	217	58,893	116,425	1.000	4	867	867	49	28
Si	29/29	NH3	404	6,041	11,807	1.000	44,187	1.79E+07	280,831	-	-			1.24E+10	1.24E+10		
K	39/39	H2	50	111,859	230,973	1.000	2	101	43	107,748	230,706	0.999	2	87	N.D.	N.D.	0.11
Ca	40/40	H2	70	128,770	268,200	1.000	2	121	1,782	128,649	264,564	1.000	2	3,148	3,026	171	20
Ti	48/131	NH3	0	1,865	3,621	1.000	128	0	0	1,889	3,270	0.996	142	0	N.D.	N.D.	N.D.
V	51/51	NH3	0	34,041	64,077	0.999	7	0	3	31,522	61,982	1.000	7	22	22	1	N.D.
Cr	52/52	H2	113	107,972	221,432	1.000	2	237	130	102,254	214,045	1.000	2	282	45	3	2.4
Mn	55/55	H2	7	163,367	336,998	1.000	1	10	57	157,866	331,601	1.000	1	80	70	4	5.6
Fe	54/54	NH3	13	8,338	15,752	0.999	29	383	100	7,880	15,131	1.000	31	3,088	2,705	153	172
Co	59/59	NH3	0	74,539	144,746	1.000	3	0	7	67,428	139,349	1.000	3	23	23	1	1.7
Ni	58/58	NH3	3	18,839	36,661	1.000	13	38	13	39,020	79,153	1.000	6	76	38	2	1.0
Cu	65/65	NH3	17	21,847	43,277	1.000	11	182	204	20,022	41,185	1.000	11	2,311	2,128	120	199
Zn	66/66	NH3	10	16,661	32,917	1.000	14	141	80	15,398	32,222	1.000	14	1,155	1,014	57	8.8
Ge	74/74	H2	3	40,737	83,689	1.000	6	17	0	39,355	84,186	0.999	6	0	0	N.D.	N.D.
As	75/75	H2	3	12,732	24,394	1.000	19	57	117	12,382	25,962	1.000	18	2,101	2,044	115	143
Rb	85/85	H2	3	151,342	322,929	0.999	1	4	0	149,380	317,095	0.999	1	0	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	88/88	NH3	0	184,660	371,909	1.000	1	0	27	181,220	358,258	1.000	1	35	35	2	N.D.
Zr	90/90	H2	0	52,937	97,435	0.999	5	0	0	54,053	110,502	1.000	4	0	N.D.	N.D.	N.D.
Mo	98/98	NH3	0	25,133	48,865	1.000	9	0	37	24,809	48,901	1.000	9	351	351	20	13
Ag	107/107	ノーガス	27	78,530	160,979	1.000	3	78	50	74,116	155,209	1.000	3	150	72	4	6.3
Cd	111/111	NH3	0	17,643	33,594	1.000	14	0	0	16,721	34,170	1.000	14	0	N.D.	N.D.	N.D.
Sn	118/118	NH3	33	43,856	86,267	1.000	5	178	871	44,057	88,639	1.000	5	4,606	4,429	250	383
Sb	121/121	NH3	3	31,206	61,687	1.000	8	23	17	29,768	59,715	1.000	8	132	110	6	1.9
Cs	133/133	NH3	0	168,694	328,687	1.000	1	0	3	163,795	335,443	1.000	1	4	4	0	0.24
Ba	138/138	ノーガス	0	119,589	245,917	1.000	2	0	13	114,596	244,925	0.999	2	25	25	1	N.D.
W	184/184	ノーガス	7	33,499	63,470	0.999	7	51	107	33,245	66,549	1.000	7	747	696	39	37
Pb	208/208	ノーガス	0	74,447	147,791	1.000	3	0	43	75,119	152,950	1.000	3	131	131	7	1.1

元素感度は、ガスブランクと SiC ウエハアブレーションでほぼ同じだったため、ガスブランク中の Si 液体標準について測定した感度係数を、ウエハからアブレーションされた Si 量の計算に使用できました。ガスブランク中の Si の感度係数は 44,187 ag/count で、ウエハアブレーションで測定された Si シグナルは 280,831 cps でした。これにより、アブレーションされた Si の絶対量が 1.24×10^{10} ag となり、これは 1.8×10^{10} ag (0.018 μg) の SiC に相当します。その後、アブレーションされた SiC の総量に対する SiC 中の各元素の濃度（単位は重量 ppb）を計算しました。ダミーの SiC ウエハについては、スペースの都合により濃度の結果のみを表 2 に示します。

また、5 mm（幅）× 40 mm（長さ）のラインアブレーションを使った TRA 測定も行い、リサーチおよびダミーグレードの SiC ウエハに混入した元素の分布を調査しました。2 種類のグレードの SiC ウエハにおける Na、Cu、Pb のタイムチャート例を図 4 に示します。データ取得時のドウェルタイムは 1 質量あたり 10 ms でした。スペクトルは、リサーチグレードのウエハにおける Na のスポット汚染、両ウエハの表面全体にわたる比較的高レベルの Cu 汚染を示しています。また、Pb はレベルは低いものの、測定可能でした。

GaN ウエハの定量分析

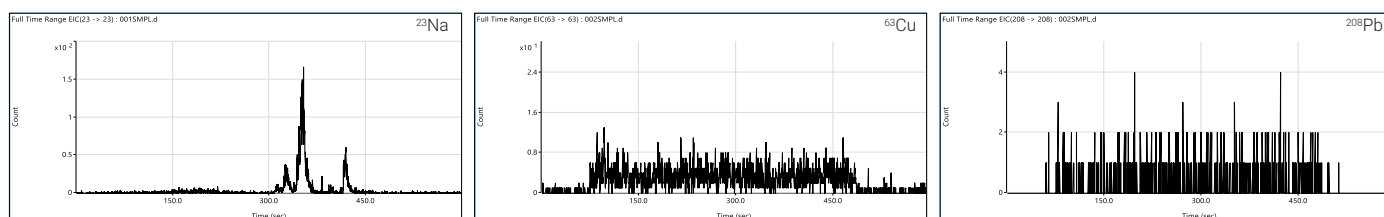
単結晶 GaN ウエハと、Si ウエハ上に蒸着した GaN 膜の 2 種類の GaN ウエハを LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS で分析しました。GaN ウエハの分析で使用したデータ取り込み条件は、SiC サンプルに使用した条件と同じです。定量結果（表 3）は、2 種類の GaN ウエハには明確な違いがあること、ほとんどの元素が GaN 膜中でより低濃度で存在することを示しています。

単結晶 GaN ウエハをアブレーションすると、比較的重いマトリックスにより、感度が大幅に低下しましたが、これは特に質量の軽い元素で顕著でした。しかし、MSA を用いて GaN サンプルの標準添加検量線を作成することによりマトリックス効果を補正し、正確な定量結果を得ることができました。GaN ウエハ中の各汚染元素の濃度は、前述の SiC ウエハの汚染物質を計算したときと同様の方法で、アブレーション後の GaN の総量に対する相対値として計算しました。Ga の絶対量は、GaN ウエハをアブレーションしながら MSA による標準添加法で算出しました。GaN ウエハ中の Al はバックグラウンドシグナルが大きいため相関係数が悪くなりました。これはおそらく、ウエハ表面の Al 粒子汚染が原因です。

シングルナノパーティクル（sNP）分析

Si ウエハ表面の Pb パーティクル汚染の評価を、LA-GED-ICP-MS を使って、シングルナノパーティクル（sNP）分析モードで行いました。ドウェルタイム 0.1 ms で ^{208}Pb を連続測定したときのタイムチャートを図 5 に示します。0.1 ms のようにドウェルタイムが短い場合、バックグラウンドシグナルは、常に 0 または 1 生カウントになります。この低いバックグラウンドにより、シングルパーティクルまたはナノパーティクルから生じる（高い）シグナルとバックグラウンドを簡単かつ明確に区別できるようになります。図 5 のタイムチャートにあるとおり、検出される Pb シグナルは 1 回のレーザーショットよりも 10 回のレーザーショットで多くなっています。この Pb シグナルが Si 基質の Pb 汚染ではなく、表面の異物粒子によるものであると仮定すると、5 カウントの計算上の DL は、50 ag、 1.45×10^5 atoms、または直径 10 nm の Pb パーティクルに相当します。

リサーチグレード SiC



ダミーグレード SiC

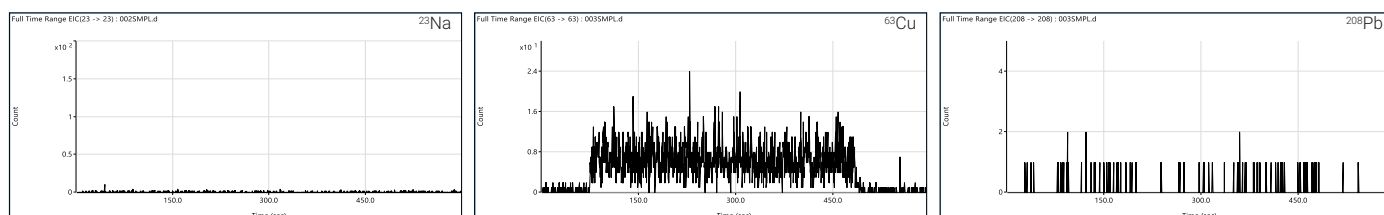


図 4. グレードの異なる 2 種類の SiC ウエハにおける Na、Cu、Pb のタイムチャート（上：リサーチ、下：ダミー）。

表 3.ガスブランクおよび GaN ウエハのアブレーション時における標準添加の測定カウント、および LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS による 2 種類の GaN ウエハ中の定量結果

元素	Q1/Q2 質量数	モード	Ar ガス						GaN ウエハ								GaN 層	
			STD 追加フロー (μL/min)			相関 係数	感度係数 (ag/ count)	絶対量 (ag)	STD 追加フロー (μL/min)			相関 係数	感度係数 (ag/ count)	絶対量 (ag)	Ar ブランクを 差し引いた量 (ag)	濃度 (wt ppb)	濃度 (wt ppb)	
			0	1.5	3				0	1.5	3							
Li	7/7	ノーガス	3	40,239	81,950	1.000	6	18	10	13,918	26,175	0.999	19	191	172	81	153	
Na	23/23	ノーガス	73	50,484	99,757	1.000	5	365	1081	17,870	35,579	1.000	14	15,633	15,268	7,190	3,200	
Mg	24/24	ノーガス	0	39,564	77,726	1.000	6	0	194	13,357	24,841	0.999	20	3,927	3,927	1,850	193	
Al	27/27	NH3	0	56,133	113,292	1.000	4	0	27,289	121,392	87,050	0.627	8	227,821	227,821	107,000	8,630	
K	39/39	H2	63	107,814	215,580	1.000	2	146	1,508	30,796	67,804	0.998	8	11,348	11,203	5,270	1,640	
Ca	40/40	H2	137	127,174	252,131	1.000	2	271	374	37,333	77,537	1.000	6	2,418	2,147	1,010	2,330	
Ti	48/131	NH3	0	1,355	3,017	0.998	165	0	30	457	998	0.998	515	15,462	15,462	7,280	23,800	
V	51/51	NH3	0	17,726	40,341	0.998	12	0	3	5,861	12,559	0.999	40	119	119	56	50	
Cr	52/52	H2	127	100,797	201,464	1.000	2	315	90	27,540	60,382	0.999	8	745	430	202	44	
Mn	55/55	H2	17	142,441	279,734	1.000	2	30	5,654	40,801	85,900	0.997	6	35,153	35,122	16,500	8	
Fe	56/56	NH3	70	93,567	182,653	1.000	3	191	1,625	25,911	53,142	0.999	10	15,737	15,546	7,320	868	
Co	59/59	NH3	0	64,558	135,866	1.000	4	0	3	19,648	41,460	1.000	12	36	36	17	N.D.	
Ni	60/60	NH3	0	15,729	33,248	1.000	15	0	7	4,509	9,627	0.999	52	363	363	171	277	
Cu	63/63	NH3	0	40,867	86,785	0.999	6	0	257	11,219	24,484	0.998	21	5,292	5,292	2,490	224	
Zn	66/66	NH3	3	14,820	30,208	1.000	17	50	37	4,138	8,925	0.999	56	2,077	2,027	954	1,010	
Ga	71/71	ノーガス	10	7,082	15,040	0.999	33,792	3.38E+05	588,121	684,407	756,411	0.997	3,018	1.77E+09	1.77E+09	-	-	
Ge	74/74	H2	0	34,708	69,674	1.000	7	0	0	11,043	23,859	0.999	21	0	0	N.D.	N.D.	
As	75/75	H2	3	2,670	8,822	0.975	57	170	63	327	1,044	0.966	509	32,040	31,871	15,000	3,020	
Rb	85/85	H2	3	126,855	247,073	1.000	2	6	3	46,416	99,847	0.999	5	15	9	4	N.D.	
Sr	88/88	H2	0	136,896	262,657	1.000	2	0	7	52,418	107,894	1.000	5	32	32	15	22	
Zr	90/90	H2	0	23,097	58,104	0.993	9	0	0	14,902	26,108	0.997	19	0	0	N.D.	N.D.	
Mo	98/98	ノーガス	0	22,345	40,835	0.999	12	0	23	11,590	21,747	0.999	23	528	528	249	30	
Ag	109/109	NH3	27	70,575	141,850	1.000	4	95	33	22,141	45,932	1.000	11	359	264	124	N.D.	
Cd	111/111	NH3	0	13,491	26,641	1.000	19	0	3	4,358	8,979	1.000	56	167	167	78		
Sn	118/118	NH3	43	36,044	71,381	1.000	7	301	1,084	13,959	28,364	0.999	18	19,825	19,524	9,190	3,000	
Sb	121/121	NH3	0	23,438	48,165	1.000	10	0	3	8,341	18,001	0.999	28	83	83	39	N.D.	
Cs	133/133	NH3	7	141,286	285,532	1.000	2	12	3	54,187	111,629	1.000	4	13	1	1	N.D.	
Ba	137/137	H2	17	11,180	21,413	1.000	23	396	3	5,126	10,068	1.000	50	149	0	N.D.	N.D.	
W	184/184	ノーガス	7	27,773	48,313	0.996	10	72	257	16,852	30,351	0.998	17	4,261	4,188	1,970	N.D.	
Pb	208/208	NH3	0	37,024	74,482	1.000	7	0	220	14,149	29,847	0.999	17	3,705	3,705	1,740	N.D.	

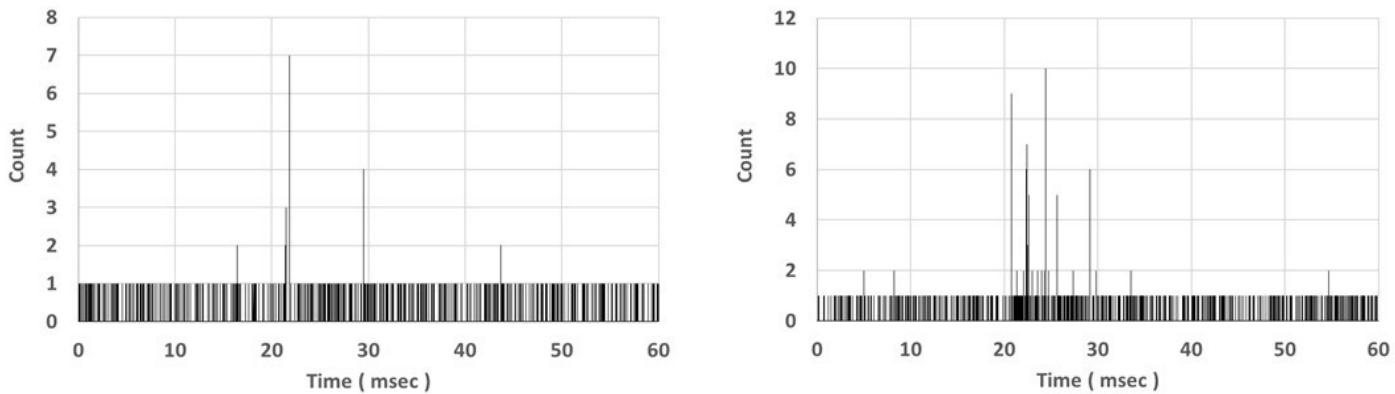


図 5. Agilent 8900 ICP-QQQ を用いた、シングルナノパーティクルモード、ドウェルタイム 0.1 ms での Si ウエハ中の Pb の分析。
左：レーザーショット 1 回。右：レーザーショット 10 回

結論

今回の研究により、半導体ウエハ中の不純物分析において、新たに開発された LA-GED-MSAG-ICP-MS システムが、従来の LA-ICP-MS 技術の限界を克服することが示されました。

LA-GED-MSAG-ICP-MS システムでは、従来のレーザーアブレーションセルのサイズ制限を受けることなく、12" ウエハを分析できます。レーザーによりアブレーションされたエアロゾルは、アスピレーションチューブで回収され、GED を通って、ICP-MS へ送られます。デュアルシリンジ MSAG を使用して、2つのシリンジポンプを介して、可変量の 1% HNO_3 ブランクと標準溶液を注入することで、固体サンプルのアブレーション用の標準添加検量線を生成できるようにしました。MSAG シリンジの総流量は常に 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ で、事実上、溶液の 100% が気化され、Agilent 8900 ICP-QQQ のプラズマに移されました。この自動メソッドでは、ウエハサンプルをアブレーションしながら標準物質を添加するメソッドを使って、複数の元素を定量できました。

2つの FOUP ロードポート、ウエハ搬送ロボット、アライナーを搭載した LA-GED-MSAG-ICP-MS の完全自動化モデルでは、ウエハの無人分析が可能です。このメソッドは、Si ウエハの VPD-ICP-MS 分析を補完すると同時に、SiC ウエハや GaN ウエハなど、VPD に適さないウエハの不純物分析にソリューションを提供します。さらに、空間分布データを提供する LA サンプルングにより、ウエハ表面の異物粒子のような離散的な特徴の測定や、ウエハ上のさまざまな膜の深さプロファイリングが可能になります。

参考文献

1. Ichinose, T., Kawabata, K., Sakai, K. オンライン VPD-ICP-MS/MS によるシリコンウエハの金属汚染物質の自動表面分析, Agilent publication, [5994-6135JAJP](#)
2. Halicz, L., Günther, D. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 1539–1545
3. Suzuki, K., Nishiguchi, K., Kawabata, K., Yamanaka, M. ガス交換装置 (GED) -ICP-MS による半導体産業用特殊ガス中の金属不純物の分析, Agilent publication, [5994-5321JAJP](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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おりません。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。

DE32495737

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, October 5, 2023

5994-6670JAJP