

고온 플라즈마 조건의 ICP-QQQ를 사용한 초순수 공정상 화학물질 분석

Agilent 8900 ICP-QQQ를 사용한 초순수 내 ASTM/SEMI
원소에 대한 한 자릿수 ppt 또는 ppt 이하 수준의
가이드라인 충족



저자

Kazuhiro Sakai 및
Yoshinori Shimamura
Agilent Technologies, Inc.

서론

반도체 장치 제조(FAB) 설비에서 오염물질 제어는 매우 중요합니다.(1). 오염물질은 웨이퍼 기판을 통해 유입되거나 제조 공정 중에 사용되는 화학물질 및 시약을 통해 유입될 수 있습니다. 불순물(특히 금속 이온 및 입자)은 장치 성능과 생산 수율에 악영향을 미치기 때문에 FAB는 가장 높은 순도의 시약을 사용하며 제조 공정 중에 오염 물질을 제어하기 위해 엄격한 프로토콜을 따릅니다. 초순수(UPW)는 RCA 표준 세척(SC-1/SC-2) 절차를 포함하여 웨이퍼 제작 공정 전반에 걸쳐 사용되어 웨이퍼 표면으로부터 화학적 오염물질과 입자 불순물을 제거합니다. 많은 제조 단계에서 물이 웨이퍼 표면과 직접 접촉하기 때문에 UPW는 오염물질 제어를 위한 가장 중요한 공정 화학물질 중 하나입니다. UPW 내에 존재하는 불순물은 예를 들어 유전체 항복 전압을 감소시킴으로써, 완제품의 전기적 특성에 직접적으로 영향을 미칠 수 있습니다.

ASTM International 및 SEMI(Semiconductor Equipment and Materials International)는 UPW를 포함하여 반도체 공정 화학물질 및 시약 사양과 관련한 표준을 발행합니다. ASTM D5127-13, 2018 및 SEMI F63-0521, 2021은 선풋이 0.045 마이크론(2, 3) 미만인 장치를 생산하는 데 필요한 UPW 품질에 대한 지침을 제공합니다. 두 가지 표준 모두 0.5ppt 미만(Boron의 경우 15ppt가 상한값임)의 검출 한계(DL)와 1ppt 미만(B의 경우 50ppt)의 백그라운드 등가 농도(BEC)가 요구됩니다. 극미량 원소 오염물질 모니터링을 위한 반도체 산업 표준 분석법은 ICP-MS이며, 우수한 검출 한계를 위해 실험실은 QQQ ICP-MS(ICP-QQQ 또는 ICP-MS/MS)로 점점 전환하고 있습니다. Agilent 8900 ICP-QQQ는 MS/MS 작동을 사용하여 SQ ICP-MS 기기보다 기술의 성능을 더욱 향상시키는 탠덤 MS 기기입니다.

8900 ICP-QQQ는 높은 감도, 낮은 백그라운드, 간섭 제거 기능으로 극미량 및 초극미량 원소 분석에 대한 전자 및 반도체 산업의 요구를 충족합니다. 8900은 여려 가지 모드에서 작동되는 유연성으로 다양한 응용 분야 전반에서 최고의 성능을 제공합니다. 예를 들어, 반도체 실험실에서는 간섭 원소와 쉽게 이온화되는 원소(EIE)에 대해 가장 낮은 BEC와 DL를 얻기 위해 저온 플라즈마 조건을 사용하는 경우가 많습니다. 저온 플라즈마는 EIE 백그라운드를 낮추고 Ar^+ , ArH^+ , ArO^+ 와 같은 높은 수준의 아르곤 기반 간섭이 형성되는 것을 억제하여 각각 ^{40}Ca , ^{39}K , ^{56}Fe 의 저농도 분석을 가능하게 합니다.

저온 플라즈마는 UPW, H_2O_2 , HNO_3 , HCl 등의 낮은 매트릭스 시료에서 뛰어난 결과를 제공합니다(4). 그러나 실리콘 및 금속 분해물과 같은 높은 매트릭스 시료는 매트릭스 억제 수준이 더 높기 때문에 저온 플라즈마를 사용해 분석하는 것이 어렵습니다. 이러한 시료 타입에는 보다 강력한 고온 플라즈마(낮은 CeO/Ce 비율) 조건을 선호합니다. 고온 플라즈마만을 사용하고자 하는 실험실의 경우, 8900 ICP-QQQ는 고온 플라즈마 조건에서 최적의 성능을 제공하는 스키머 콘 및 m-렌즈를 장착할 수 있습니다. 최근 연구에서는 옵션인 m-렌즈가 장착된 8900을 사용해 10 및 100ppm Si로 전처리한 두 가지 분해 실리콘 시료에 함유된 38가지 원소를 측정했습니다(5). m-렌즈 및 이와 쌍을 이루는 스키머 콘은 일반적인 고온 플라즈마 조건을 사용할 때 EIE 백그라운드를 최소화하도록 구조가 최적화되어 있습니다. m-렌즈를 사용하는 8900은 저온 플라즈마를 사용하지 않고도 Si 매트릭스에서 ppt 수준으로 필요한 모든 원소를 측정할 수 있었습니다.

m-렌즈가 장착된 8900은 일반적인 고온 플라즈마 조건만을 사용하여 UPW와 같은 낮은 매트릭스 반도체 시료에서 극미량의 원소를 분석하는 데도 사용할 수 있습니다. 본 연구에서는 고온 플라즈마를 no gas 모드 및 two cell gas 모드와 결합하여 스펙트럼 간섭을 해결함으로써 모든 분석 물질에 대해 한 자릿수 ppt 또는 ppt 이하의 BEC 및 DL을 확인하였습니다.

실험

시약 및 시료 전처리

UPW(Organic Corpor, 일본 도쿄)는 고순도의 68% HNO_3 (TAMAPURE AA-100, 일본)로 0.1%로 산성화했습니다. 산성화는 산을 첨가하면 잠재적으로 오염 수준에 기여할 수 있지만, 원소가 용액 내 수용성 이온으로 유지될 수 있게 합니다.

검량 표준물질

8900 ICP-QQQ는 고순도 반도체 시료 분석에서 일반적으로 사용하는 표준물질 첨가 분석법(MSA)을 사용해 검량했습니다. 5, 10, 20, 40ppt로 표준물질 추가를 하기 위해 혼합 다원소 표준물질(SPEX CertiPrep, NJ, US)을 전처리하고 UPW에 스파이크했습니다.

기기

8900 반도체 구성 ICP-QQQ에는 PFA-100 MicroFlow nebulizer, 석영 스프레이 챔버, 2.5mm 주입기 석영 토치, Pt 샘플링 콘을 포함한 표준 구성품이 장착되었습니다. 표준 s-렌즈에는 옵션인 m-렌즈(부품 번호 G3666-67500) 및 m-렌즈(부품 번호 G3666-67501)용 옵션인 백금 팁, 니켈 기반 스키머 콘으로 교체되었습니다. 8900에는 ORS⁴ 충돌/반응 셀(CRC) 및 CRC 양쪽에 2개의 사중극자(Q1 및 Q2)가 포함되어 있어 더블 질량 선택(MS/MS)이 가능합니다. Q1은 셀에 들어가기 전에 모든 비표적 이온을 제거하여, 분석물질 이온과 on-mass 간섭 이온만 셀을 통과하도록 합니다. 그 후 예측 가능하고 일관되며 재현성이 있는 반응 화학(6, 7)을 사용하여 분석물질과 간섭 이온을 분리할 수 있습니다. 그런 다음 Q2는 분석물 이온(on-mass 모드) 또는 분석물질 생성 이온(mass-shift 모드)만 간섭 없이 검출기로 통과하도록 해줍니다.

8900용 Agilent ICP-MS MassHunter 기기 제어 소프트웨어는 단일 다중 튜닝 수집을 사용하여 다양한 셀 가스 모드에서 분석물질을 측정하는 간단한 분석법 설정을 제공합니다. 이 분석에서는 no gas 모드, 암모니아 반응 모드(암모니아와 수소 셀 가스의 혼합물 사용), 산소 반응 모드를 사용하여 on-mass 및 mass-shift 측정을 조합하여 간섭을 제거했습니다. 데이터 획득 과정에서 셀 가스와 측정 모드가 자동으로 전환되어 각 분석물질에 가장 적합한 모드를 사용하여 빠르고 자동화된 분석을 이루었습니다. 기기 수집 및 운영 파라미터가 표 1에 주어져 있습니다.

표 1. Agilent 8900 ICP-QQQ 작동 조건.

	No Gas	NH ₃ +H ₂	O ₂
수집 파라미터			
스캔 모드	MS/MS		
반복 분석(표준물질)	3		
반복 분석(블랭크)	10		
질량당 적분 시간(초)	1.0		
플라즈마			
RF 전력(W)	1600		
샘플링 깊이(mm)	8.0		
분무 가스(L/분)	0.70		
CeO ⁺ /Ce ⁺ (%)	2		
세포			
He 유속(mL/분)	-	1	-
H ₂ 유속(mL/분)	-	2	-
*NH ₃ 유속(mL/분)	-	2.0(20%)	-
O ₂ 유속	-	-	0.45(30%)
KED(V)	3	-10	-7

*90% He와 10% NH₃의 혼합물

결과 및 토의

검량선

UPW 내 K, Ca, Fe, Ni에 대한 4가지 대표적인 MSA 검량선을 그림 1에 나타냈습니다. 백그라운드 제거 및 블랭크 보정은 수행하지 않았습니다. 4가지 분석물질은 EI(E(K), 백그라운드 간섭이 심한 원소(Ca), 반도체 산업에서 특히 중요한 원소(Fe), ICP-MS 인터페이스로부터 오염을 나타낼 수 있는 원소(Ni)를 대표합니다. 모든 SEMI 원소 검량은 우수한 직선성($r>0.999$)과 낮은 BEC를 보였습니다. 이러한 성능은 8900의 높은 감도와 m-렌즈를 통한 반응 셀 분석법의 효과를 확인하여 원소 백그라운드를 제어하고 간섭을 해결합니다.

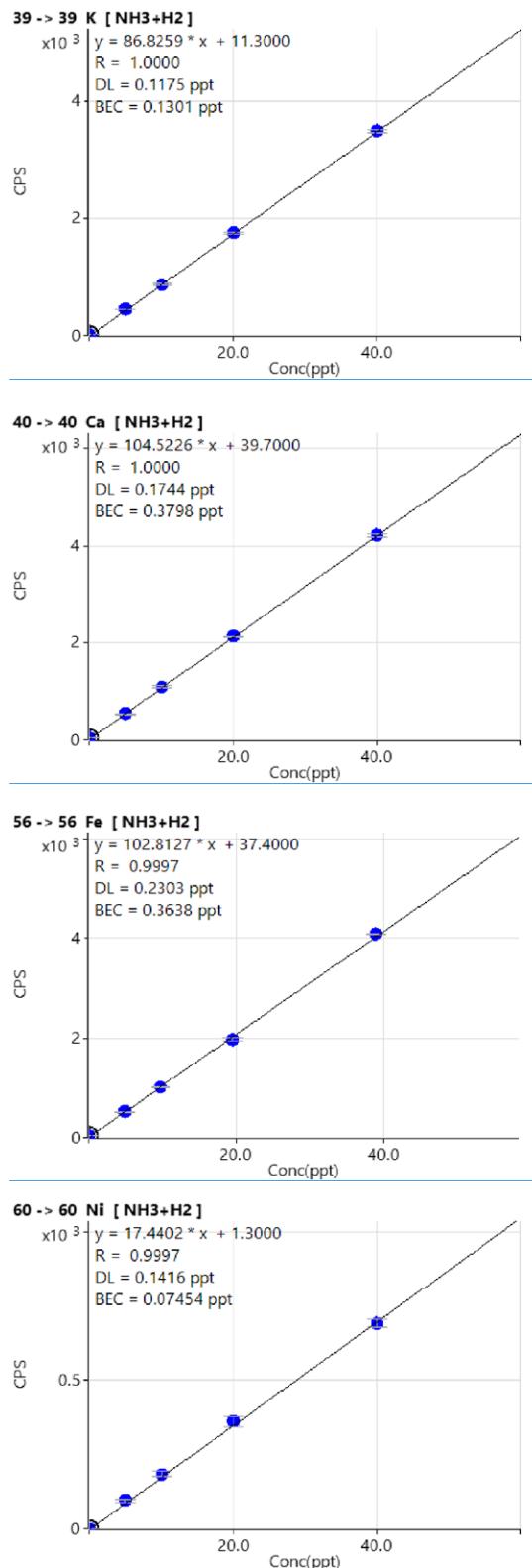


그림 1. UPW 내 K, Ca, Fe, Ni에 대한 대표 MSA 검량 플롯.

BEC 및 DL

26개 원소에 대한 BEC 및 DL은 ICP-MS MassHunter 소프트웨어에 의해 자동으로 계산되었습니다(표 2). 25개의 SEMI 원소에 대해 0.5ppt 미만의 BEC와 0.3ppt 미만의 DL을 획득하여 ASTM 및 SEMI에서 지정한 UPW 한계를 쉽게 충족했습니다. Boron에 대해 지정된 한계치(50ppt BEC 및 15ppt DL) 또한 쉽게 확인할 수 있었습니다(BEC는 1.11ppt, DL은 1.18ppt로 측정됨). B 백그라운드는 수질에 크게 의존하지만, 이 연구에서 확인된 BEC는 SEMI 가이드라인보다 50배 낮아 현행 산업 요구 사항을 쉽게 충족했습니다. Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 및 Mo와 같은 중요한 금속(전도성) 오염물질은 0.5ppt 미만의 BEC와 DL로 측정되어 산업 요구 사항을 쉽게 충족했습니다.

그림 2에 나타낸 결과는 고순도 반도체 공정 화학물질의 초극미량 오염물질 분석에서 고온 플라즈마를 사용한 8900 ICP-QQQ의 적합성을 보여줍니다.

결론

본 연구는 UPW와 같은 낮은 매트릭스 반도체 시약의 초극미량 오염물질 측정에 m-렌즈 옵션의 Agilent 8900 ICP-QQQ의 적합성을 입증하였습니다. m-렌즈는 EI(E(K, Na, Ba, Li))의 백그라운드 신호를 최소화하여 고온 플라즈마 조건(CeO/C 비율 <2%)을 사용하여 26개의 SEMI 중요 원소 모두를 ppt 수준에서 측정할 수 있도록 했습니다. 모든 잠재적인 스펙트럼 간섭은 no gas 모드 및 두 가지 반응 가스 모드와 함께 단일 다중 튜닝 분석법을 사용하여 MS/MS 모드에서 8900을 작동함으로써 해결되었습니다.

0~40ppt 농도 범위의 표준물질 첨가 검량선은 모든 원소에 대해 우수한 직선성과 높은 감도를 보였습니다. 낮은 BEC 결과로부터 이 분석법이 일반적으로 고온 플라즈마 조건에서 형성되는 아르곤 기반 간섭을 포함하여 모든 스펙트럼 간섭을 제거하는데 효과적이었습니다. 8900 분석법은 Ar⁺, ArH⁺, ArO⁺와 같은 강한 간섭을 해결하여 각각 ⁴⁰Ca, ³⁹K, ⁵⁶Fe의 ppt 이하의 분석을 가능하게 합니다.

모든 원소에 대한 BEC 및 DL은 ASTM 및 SEMI에서 지정한 0.045m 미만의 선별에서의 반도체 산업 제조 관련 UPW 품질보다 훨씬 낮았습니다.

표 2. Agilent 8900 ICP-QQQ DL 및 BEC와 UPW 내 26개 원소에 대한 ASTM/SEMI 요구 사항.

				8900을 통해 UPW에서 측정		ASTM D5127-13 (2018) 요구 사항	SEMI F63-0521 (2021) 요구 사항	
분석물질	Tune 모드	Q1	Q2	DL (ppt)	BEC (ppt)	BEC (ppt)	BEC (ppt)	MDL (ppt)
Li	No gas	7		0	0	<1	<1	0.5
B	No gas	11		1.18	1.11	<50	<50	15
Na	No gas	23		0.26	0.23	<1	<1	0.5
Mg	NH ₃ +H ₂	24		0.05	0.02	<1	<1	0.5
Al	NH ₃ +H ₂	27		0.11	0.06	<1	<1	0.5
K	NH ₃ +H ₂	39		0.12	0.13	<1	<1	0.5
Ca	NH ₃ +H ₂	40		0.17	0.38	<1	<1	0.5
Ti	O ₂	48	64	0	0	<10	<1	0.5
V	NH ₃ +H ₂	51		0.04	0.01	<10	<1	0.5
Cr	NH ₃ +H ₂	52		0.24	0.38	<1	<1	0.5
Mn	NH ₃ +H ₂	55		0.08	0.09	<10	<1	0.5
Fe	NH ₃ +H ₂	56		0.23	0.36	<1	<1	0.5
Co	NH ₃ +H ₂	59		0.05	0.01	<1	<1	0.5
Ni	NH ₃ +H ₂	60		0.14	0.07	<1	<3	1.6
Cu	NH ₃ +H ₂	63		0.22	0.24	<1	<1	0.5
Zn	NH ₃ +H ₂	64		0.15	0.06	<1	<1	0.5
As	O ₂	75	91	0.23	0.02	<1	<1	0.5
Sr	NH ₃ +H ₂	88		0.01	0.002	<1	<1	0.5
Mo	NH ₃ +H ₂	98		0.04	0.01	<1	<1	0.5
Cd	NH ₃ +H ₂	114		0.04	0.004	<10	<1	0.5
Sn	NH ₃ +H ₂	118		0.12	0.03	<10	<1	0.5
Sb	NH ₃ +H ₂	121		0.05	0.01	<1	<1	0.5
Ba	NH ₃ +H ₂	138		0.03	0.003	<1	<1	0.5
W	O ₂	184	216	0.20	0.30	<1	<1	0.5
Pt	O ₂	195		0.20	0.40	<1	<1	0.5
Pb	NH ₃ +H ₂	208		0.05	0.005	<1	<1	0.5

블랭크 UPW의 10회 반복 분석에서 이러한 원소들에 대해 초당 카운트가 측정되지 않기 때문에 Li 및 Ti의 경우 BEC 및 DL 값 "0"이 보고됩니다.

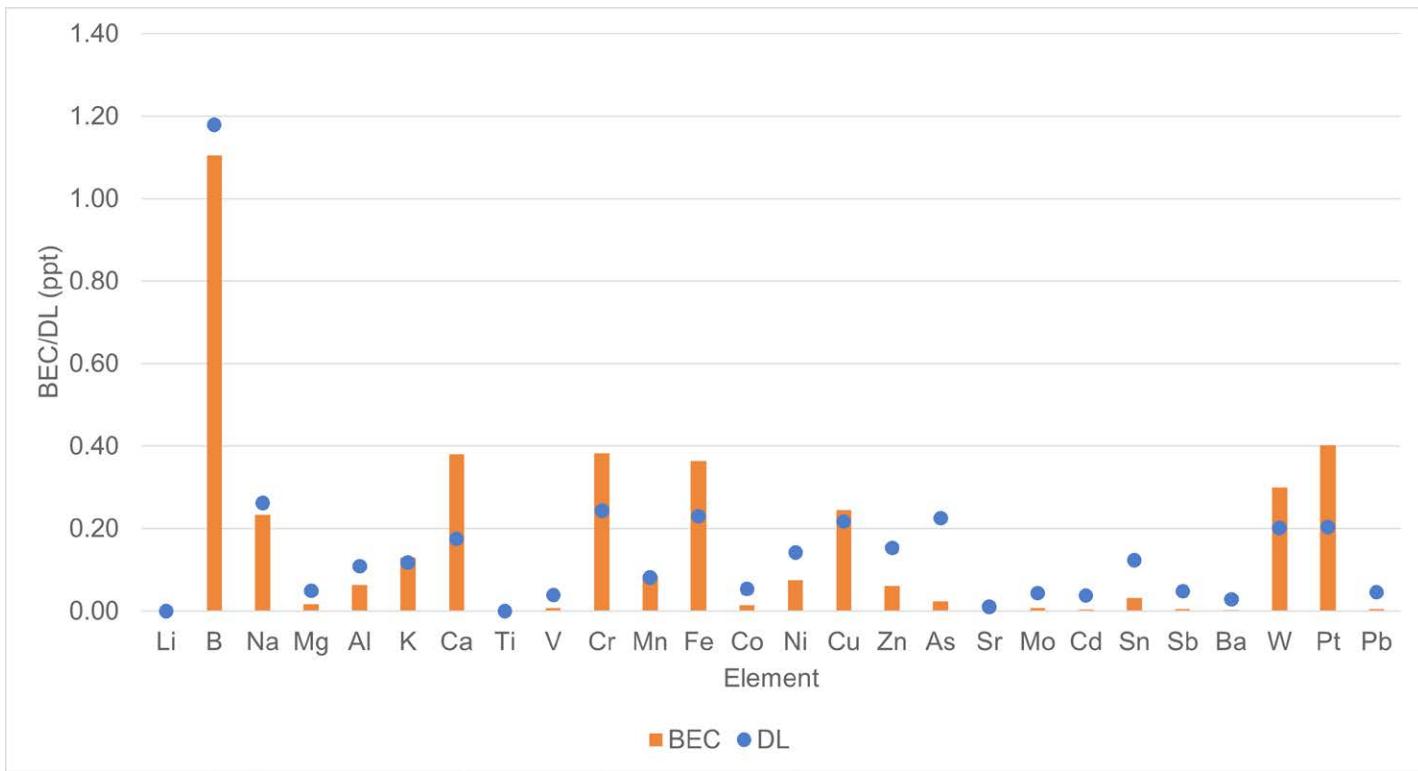


그림 2. 8900 ICP-QQQ를 고운 플라즈마 조건에서 사용해 측정한 UPW 중 SEMI 지정 원소에 대한 BEC 및 DL.

참고 문헌

1. Applications of ICP-MS: Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication [5991-9495EN](#)
2. ASTM D5127-13, Standard Guide for Ultra-Pure Water Used in the Electronics and Semiconductor Industries, <https://www.astm.org/Standards/D5127.htm>
3. SEMI F63 - Guide for Ultrapure Water Used in Semiconductor Processing, <https://store-us.semi.org/products/f06300-semi-f63-guide-for-ultrapure-water-used-in-semiconductor-processing>
4. Kazuo Yamanaka, Determination of Ultratrace Elements in High Purity Hydrogen Peroxide with Agilent 8900 ICP-QQQ, Agilent publication [5991-7701EN](#)
5. Yu Ying, Analysis of Ultratrace Impurities in High Silicon Matrix Samples by ICP-QQQ, Agilent publication [5994-2890KO](#)
6. Technical Overview of Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS, Agilent publication [5991-6942EN](#)
7. Naoki Sugiyama and Kazumi Nakano, Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, Agilent publication [5991-4585EN](#)

www.agilent.com/chem

DE44419.0394212963

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 8월 16일, 한국에서 인쇄
5994-4025KO

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

