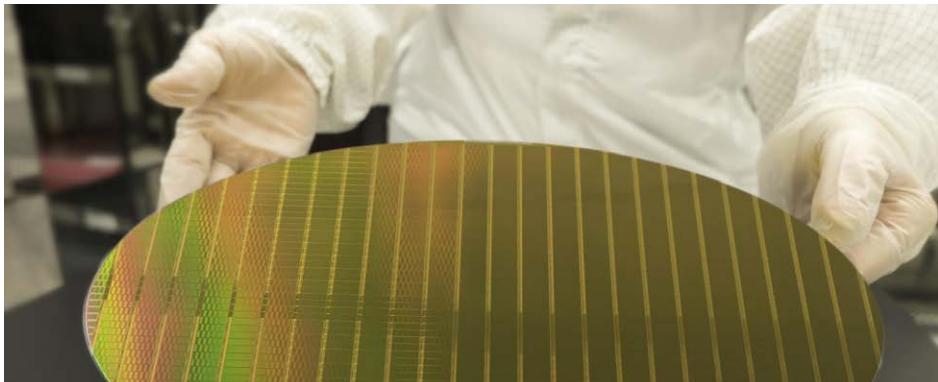


ICP-QQQ를 사용한 높은 실리콘 매트릭스 시료의 초극미량 불순물 분석

옵션 m-렌즈를 장착한 Agilent 8900 ICP-QQQ를
사용하여 고매트릭스 시료에서 38가지 원소 측정



저자

Yu Ying
Agilent Technologies
(China) Co., Ltd.

서론

인공 지능(AI) 및 사물 인터넷(IoT)의 신흥 분야에서의 급속한 발전은 반도체 산업의 집적 회로(IC) 분야의 혁신을 이끌고 있습니다. IC 제조 공장(FAB 또는 IC 파운드리라고 부름)은 확장되는 시장의 요구를 충족하고 다른 침단 산업의 지속적인 수요를 충족하기 위해 IC 생산을 늘리고 있습니다. 대부분의 최신 전자 장치가 실리콘(Si) 반도체를 기반으로 하는 만큼 실리콘은 IC 산업에 필수적입니다. 이러한 장치는 Si 웨이퍼 칩에 집적된 수백만 개의 개별 트랜지스터(또는 스위치)로 만들어집니다. 트랜지스터가 작을수록 코어 밀도가 높아지고 처리 속도가 빨라지며 소비 전력이 줄어들고 발열량이 감소하는데, 이것은 모바일 장치에서 대단히 중요한 요인들입니다. 현재 FAB는 트랜지스터 “게이트” 길이가 10, 7 또는 5nm인 칩을 생산하고 있으며, 게이트 길이를 더욱 줄이기 위한 연구 프로젝트가 진행 중입니다. 이러한 작은 스케일에서 고밀도 IC를 제조하려면 Si 기판과 공정 화학물질의 품질을 높은 수준으로 제어해야 합니다. 원자재에서 금속 불순물을 검출하는 데 사용되는 분석 기기의 성능이 반도체 산업의 요구를 충족하도록 진화해야 하는 이유입니다.

SQ ICP-MS는 높은 감도와 다원소 검출 능력에 힘입어 많은 반도체 응용 분야에서 극미량 원소를 측정하는 데 가장 널리 사용되는 원자 분광 기술로 자리 잡았습니다^[1]. 그러나 보다 첨단화된 반도체 공정에서는 Si 웨이퍼의 원소 불순물 수준이 $1.0 \times 10^7 \text{ atom/cm}^2$ 미만이어야 합니다. SQ ICP-MS를 사용하여 이러한 사양을 충족하기는 어렵지만 MS/MS 작동이 가능한 QQQ ICP-MS (ICP-QQQ)는 이 기술의 감도, 백그라운드 및 간섭 제거 능력을 더욱 향상시켰습니다. 많은 원소에 대한 검출 한계(DL)가 서브 ppt 이하 수준으로 떨어지면서 ICP-QQQ는 반도체 산업에서 고순도 반도체 재료의 정확한 분석을 위해 점차 사용이 확대되고 있습니다^[1].

ICP-MS로 높은 Si 매트릭스에서 극미량 금속 불순물을 측정할 때 대두되는 또 다른 문제는 매트릭스에서 발생하는 물리적 영향과 관련이 있습니다. 시료의 Si 농도가 높으면 샘플링 콘에 Si가 증착되고 분석물질이 억제되어 안정성이 떨어지고 신호 드리프트 문제가 발생할 수 있습니다. 고순도 화학물질 및 재료를 분석하기 위해 “냉각” 또는 감소된 에너지 플라즈마로 SQ ICP-MS를 작동하는 방법이 수년 동안 반도체 산업에서 널리 사용되었습니다. 냉각된 플라즈마는 Ar^+ 및 ArO^+ 와 같은 높은 수준의 아르곤 기반 간섭이 형성되는 것을 억제하여 각각 ^{40}Ca 및 ^{56}Fe 의 저농도 분석을 가능하게 합니다. 저온 플라즈마는 또한 콘과 이온 렌즈에서 쉽게 이온화되는 원소(EIE)의 극미량이 다시 이온화되는 현상을 줄여 일반적인 플라즈마 조건보다 이러한 원소에 대한 백그라운드 신호를 낮춥니다. 그러나 저온 플라즈마 조건에서 사용되는 낮은 전력은 Si 매트릭스가 높은 시료를 포함하여 일부 시료 매트릭스를 분해하는 에너지가 부족합니다.

옵션 “m-렌즈”가 장착된 Agilent 8900 ICP-QQQ 이온 렌즈는 일반적인 플라즈마 조건을 사용하여 실리콘 풍부한 시료를 분석합니다. m-렌즈는 ICP-MS 인터페이스 부품에 증착된 EIE의 백그라운드 신호를 최소화하는 최적화된 구조를 가지고 있습니다. m-렌즈가 장착된 8900은 쉽게 이온화되는 알칼리 원소를 포함하여 반도체 산업에서 관심을 두는 원소에 대해 ppt 수준의 백그라운드 등가 농도(BEC, Background Equivalent Concentration)를 제공합니다. BEC가 낮으면 고전력의 견고한 매트릭스 내성 플라즈마 조건을 사용하여 Si가 높은 매트릭스에서 극미량 ppt 농도의 불순물을 모니터링할 수 있습니다.

이 연구에서는 8900 ICP-QQQ를 사용하여 반도체 산업에서 일반적으로 분석되는 매트릭스 수준의 두 Si 시료를 준비하고 분석했습니다. 1시간 이상의 분석 실행을 통해 Si 매트릭스 시료에서 50ppt 스파이크를 측정하여 우수한 정밀성을 획득함으로써 이 분석법의 효과, 견고성 및 감도를 입증했습니다.

실험

시약

모든 시료와 표준물질은 Tama Chemicals Co. Ltd(일본, 가나가)에서 구입한 반도체 등급의 TAMAPURE AA-100 질산 (HNO_3) 및 불화수소산(HF)으로 준비했습니다. 초순수(UPW)는 Organo Corp(일본, 도쿄)에서 구입했습니다.

시료 전처리

전자장치 등급(9N 순도)의 폴리 실리콘 조각을 0.05g에 가장 근접하게 칭량하고 시료 표면을 HNO_3 로 세척한 후, UPW로 헹굽니다. 1000ppm Si 매트릭스 용액을 준비하기 위해 Si 조각을 38% HF와 55% HNO_3 의 1:1(w/w) 산 혼합물로 분해했습니다. 그런 다음 Si 매트릭스 용액을 희석하여 두 개의 전형적인 Si 매트릭스 시료를 얻었습니다. VPD(Vapor Phase Decomposition) 장치로 웨이퍼를 스캔하여 준비된 시료의 Si 매트릭스 수준을 나타내기 위해 10ppm Si 용액을 사용했습니다. 분해된 폴리 실리콘 시료에 존재할 매트릭스 수준을 나타내기 위해 100ppm Si 매트릭스 용액을 사용했습니다.

검량 표준물질

애질런트 저장 용액을 사용하여 10 및 100ppm Si 시료와 동일한 산 농도로 간단한 수용성(Si 매트릭스 없음) 검량 표준물질을 준비했습니다.

다원소 검량 표준물질에는 “2A”(p/n 8500-6940) 및 “4”(p/n 8500-6942)가 포함되었습니다. 안티몬(p/n 5190-8562) 및 주석(p/n 5190-8583)에는 1000 $\mu\text{g/mL}$ 의 단일 원소 표준물질을 사용했습니다.

모든 원소를 포함하는 다원소 스파이크 용액도 저장 용액으로부터 준비했습니다. 10 및 100ppm Si 매트릭스 시료에 스파이크 용액을 50ng/L(ppt)로 첨가했습니다.

기기

Agilent 8900 ICP-QQQ를 분석에 사용했습니다. 8900에는 200 $\mu\text{L/min}$ MicroFlow PFA nebulizer, PFA 스프레이 챔버, 엔드 캡 및 커넥터 투브로 구성된 비활성(HF 저항성) 시료 주입 시스템과 2.5mm 내경(id) 사파이어 인젝터를 갖춘 분리형 토치가 장착되었습니다. 옵션인 m-렌즈(G3666-67500) 및 m-렌즈용 Pt-팁, Ni 기반 스키머 콘(G3666-67501)과 함께 Pt 팁 샘플링 콘이 사용되었습니다. PFA nebulizer와 Pt 팁 샘플링 콘은 8900 #200(반도체 응용 모델)에서 표준 구성품입니다. 다른 시료 주입 부품(PFA 스프레이 챔버, 엔드 캡, 연결 투브 및 분해형 토치)은 비활성 키트(G4912A #001)에 포함되어 있습니다. 나열된 시료 주입 및 인터페이스 부품은 8900 #100(고급 응용 모델)과도 호환됩니다.

Si 매트릭스 농도가 높으면 Ti, Fe, Ni, Cu 및 Ge와 같은 일부 중요한 원소에 상당한 스펙트럼 간섭을 일으키는 여러 동중원소 이온이 형성됩니다(표 1). 실리콘의 풍부한 시료에서 각 분석 물질의 BEC를 최대한 낮추기 위해 다양한 원소에 최적화된 ICP-QQQ 획득 조건이 사용되었습니다. ICP-MS MassHunter 기기 제어 소프트웨어를 사용하면 하나의 다중 튜닝 분석법을 사용하여 다양한 셀 가스 모드에서 다양한 분석물질을 간단하게 측정할 수 있습니다. 데이터 획득 과정에서 ORS⁴ 셀 가스와 측정 모드가 자동으로 전환되어 각 분석물질에 가장 적합한 모드를 사용하여 빠르고 자동화된 분석이 이루어집니다.

이 연구에서는 대량의 측정 대상 분석물질에 대해 여러 반응 셀 가스(He, H₂, O₂ 및 NH₃)를 적절하게 사용했습니다. ICP-QQQ 및 MS/MS의 구성과 원리에 대한 자세한 내용은 다른 자료에 설명되어 있습니다^[2,3]. 8900 ICP-QQQ의 작동 파라미터를 표 2에 나타냈습니다.

결과 및 토의

백그라운드 등가 농도(BEC)

외부 검량 분석법으로 블랭크, 10ppm 및 100ppm Si 시료를 측정했으며 각 시료의 BEC는 ICP-MS MassHunter를 사용하여 계산했습니다. 38가지의 모든 분석물질에 대한 BEC는 10 및 100ppm Si 매트릭스 블랭크 시료 모두에서 50ng/L보다 낮았으며 대부분 5ng/L 미만이었습니다(표 3). BEC가 낮다는 것으로 Ti, Fe, Ni, Cu 및 Ge에 대한 Si 기반 간섭을 포함하여 모든 분석물질에 대한 간섭을 제거하는 측면에서 ICP-QQQ 분석법이 효과적임이 입증되었습니다(표 1). 일부 분석물질에서 상대적으로 높게 나타난 BEC는 시료 전처리 과정에서의 오염 때문일 수 있습니다.

스파이크 회수율 및 안정성 테스트

기기와 분석법의 안정성, 완건성 및 매트릭스 내성은 1시간 이상의 연속 측정을 통해 테스트했습니다. 스파이킹되지 않은(블랭크) Si 시료는 3회 측정하고 스파이킹한 각 시료는 60분 실행 동안 11회 측정했습니다. 50ng/L 스파이크의 평균 회수율은 10ppm Si 시료에서 112%인 Fe를 제외하고 모든 원소에 대해 90~110% 범위였습니다(표 3). Fe의 회수율이 약간 더 높은 것은 실험실 환경의 시료 오염으로 인한 것일 가능성이 높습니다. 또한 8900 ICP-QQQ는 두 Si 매트릭스의 스파이크 회수율에서 알 수 있듯이 EIE를 포함한 모든 원소에 대해 뛰어난 감도와 정확성을 제공했습니다.

전체 측정(n=11)의 상대 표준 편차(RSD)는 두 Si 매트릭스의 38가지 원소 모두에 대해 <6%였으며, 이는 m-렌즈가 있는 8900을 사용하여 실행하는 동안 신호 드리프트가 극히 적다는 것을 나타냅니다. 그림 1은 100ppm Si 매트릭스 시료에서 Fe와 같이 IC 파운드리에 중요한 몇 가지 일반적인 원소의 안정성 테스트 결과를 보여줍니다.

표 1. HF로 전처리된 Si 매트릭스 분해물에서 잠재적인 스펙트럼 간섭

분석물질 이온	간섭	분석물질 이온	간섭
⁴⁶ Ti ⁺	³⁰ Si ¹⁶ O ⁺	⁵⁶ Fe ⁺	²⁸ Si ²⁸ Si ⁺
⁴⁷ Ti ⁺	²⁸ Si ¹⁹ F ⁺ ³⁰ Si ¹⁶ OH ⁺	⁶³ Cu ⁺	²⁸ Si ¹⁶ O ¹⁹ F ⁺
⁴⁸ Ti ⁺	²⁹ Si ¹⁹ F ⁺ ³⁰ Si ¹⁸ O ⁺	⁶⁵ Cu ⁺	³⁰ Si ¹⁶ O ¹⁹ F ⁺ ²⁸ Si ¹⁸ O ¹⁹ F ⁺
⁴⁹ Ti ⁺	³⁰ Si ¹⁹ F ⁺	⁷² Ge ⁺	²⁸ Si ²⁸ Si ¹⁶ O
⁵⁸ Ni ⁺	²⁸ Si ³⁰ Si ⁺ ²⁹ Si ²⁹ Si ⁺	⁷⁴ Ge ⁺	²⁸ Si ²⁸ Si ¹⁸ O ³⁰ Si ²⁸ Si ¹⁶ O
⁶⁰ Ni ⁺	²⁸ Si ¹⁶ O ₂ ⁺ ³⁰ Si ³⁰ Si ⁺		

표 2. ICP-QQQ 작동 조건

	No Gas	H ₂	NH ₃	He
수집 파라미터				
스캔 모드	MS/MS			
안정화 시간(초)	15	25	25	20
반복 횟수	3			
스위프/반복 실행	100			
적분 시간(초)	0.6			
플라즈마				
RF 전력(W)	1550			
샘플링 깊이(mm)	8.0			
운반 가스(L/분)	0.8			
보충 가스(L/분)	0.4			
렌즈				
Extract 1(V)	1.5			
Extract 2(V)	-70			
오메가 바이어스	-20			
오메가 렌즈	6			
세포				
He 유속(mL/분)				4.0
H ₂ 유속(mL/분)		10.0		
*NH ₃ 유속(mL/분)			2.0	
Octopole Bias (V)	-8	-18	-6	-20
축 방향 가속(V)	0	1	1.5	0
KED(V)	3	-8	-10	5

*90% He와 10% NH₃의 혼합물

표 3. 10 및 100ppm Si 매트릭스 시료 및 매트릭스 스파이크 시료의 분석 결과, n=11

원소	Q1/Q2	셀 가스	10ppm Si 매트릭스 시료			100ppm Si 매트릭스 시료		
			BEC (ng/L)	50ppt 스파이크 시료의 %RSD	50ppt 스파이크 회수율 평균(%)	BEC (ng/L)	50ppt 스파이크 시료의 %RSD	50ppt 스파이크 회수율 평균(%)
Li	7/7	No gas	0.38	3.7	101.4	0.60	3.4	107.3
Be	9/9	No gas	0.00	3.6	99.4	0.87	4.7	105.7
B	11/11	No gas	16.1	4.0	105.9	30.2	3.2	109.7
Na	23/23	H ₂	5.13	5.6	101.8	13.3	2.9	96.7
Mg	24/24	H ₂	1.45	3.0	93.9	5.82	4.4	108.2
Al	27/27	H ₂	8.52	3.8	103.1	46.6	2.6	97.7
K	39/39	H ₂	10.8	2.3	93.6	10.3	2.6	105.1
Ca	40/40	H ₂	7.99	2.1	95.8	7.79	3.3	108.9
Ti	48/114	NH ₃	5.35	5.4	101.3	4.55	5.4	101.7
V	51/67	NH ₃	0.00	2.5	90.8	0.30	4.6	102.3
Cr	52/52	NH ₃	4.30	2.5	95.9	9.71	2.8	101.4
Mn	55/55	NH ₃	35.7	3.8	103.8	43.3	1.5	96.2
Fe	56/56	H ₂	21.6	6.0	112.0	23.6	3.9	106.9
Ni	58/58	NH ₃	6.75	2.4	90.0	4.69	3.2	99.1
Co	59/59	NH ₃	2.37	4.0	92.2	5.56	2.3	96.7
Zn	64/64	NH ₃	1.92	5.6	99.4	34.8	5.9	94.5
Cu	65/65	NH ₃	4.19	5.1	101.1	33.6	5.7	95.7
Ga	69/69	H ₂	0.34	2.4	94.8	6.13	2.8	109.8
Ge	74/74	H ₂	4.26	2.0	90.7	4.30	1.7	98.1
As	75/75	H ₂	0.86	4.7	90.3	0.29	5.9	100.4
Se	78/78	H ₂	1.24	5.0	90.4	1.60	4.5	97.2
Rb	85/85	H ₂	0.62	2.0	96.5	18.4	4.5	100.6
Sr	88/88	H ₂	0.02	2.0	95.3	0.03	2.5	101.2
Zr	90/90	H ₂	0.08	1.9	94.9	0.03	2.3	102.2
Nb	93/93	He	0.43	2.6	91.5	0.12	2.7	98.2
Mo	95/95	He	0.12	2.9	93.8	0.53	4.3	98.0
Ag	107/107	No gas	0.12	1.9	98.2	0.18	1.6	100.8
Cd	114/114	NH ₃	0.02	1.7	95.9	0.00	2.5	98.1
Sn	118/118	NH ₃	0.51	2.5	96.7	1.12	2.1	97.6
Sb	121/121	NH ₃	0.14	2.3	93.9	0.24	2.6	95.3
Cs	133/133	He	0.03	2.7	94.6	0.03	1.8	97.0
Ba	138/138	H ₂	0.42	2.3	97.6	0.43	1.9	98.4
Ta	181/181	He	0.17	2.2	98.8	0.09	1.6	96.4
W	182/182	He	3.48	4.2	99.2	0.12	2.2	96.1
Re	185/185	He	0.00	2.9	95.8	0.01	1.9	95.9
Tl	205/205	No gas	0.15	3.0	104.2	0.12	1.3	103.2
Pb	208/208	NH ₃	0.31	2.2	98.0	0.19	1.9	96.1
U	238/238	No gas	0.00	3.3	103.2	0.00	1.0	101.2

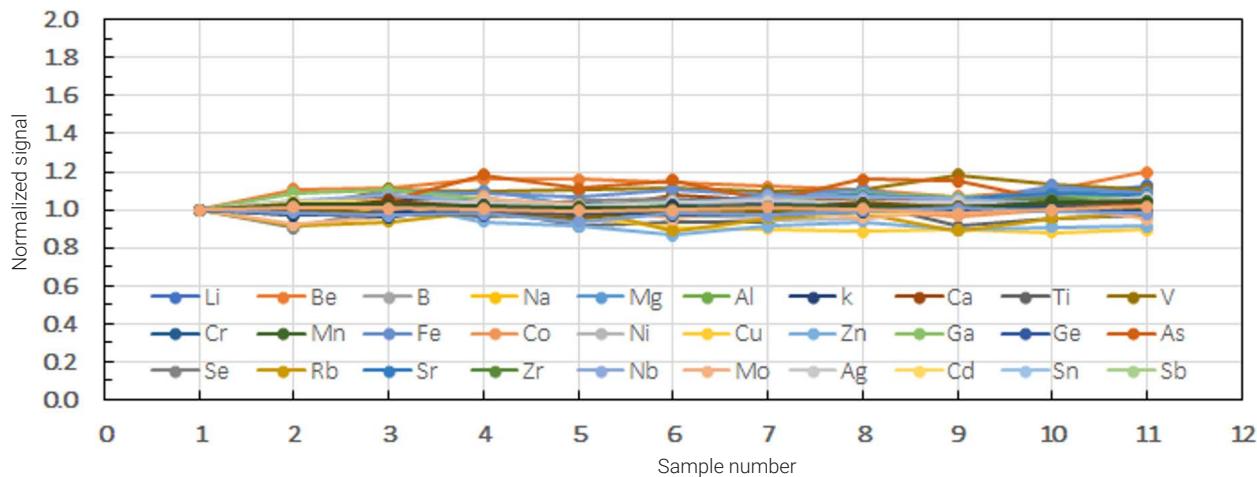


그림 1. 100ppm Si 매트릭스 시료에서 50ppt로 스파이킹한 여러 원소에 대한 안정성 결과

결론

10 및 100ppm Si를 함유한 두 개의 실리콘 분해물 시료내 38가지 원소 측정을 통해 m-렌즈가 장착된 Agilent 8900 ICP-QQQ의 완건성을 입증하였습니다. 옵션인 m-렌즈를 사용한 덕분에 EIE의 백그라운드 신호를 최소화하고 매트릭스 내성이 뛰어난 고전력 플라즈마 조건을 사용하여 모든 원소를 ppt 수준에서 측정할 수 있었습니다.

다양한 셀 가스를 사용하는 하나의 다중 튜닝 분석법을 이용해 MS/MS 모드에서 8900 ICP-QQQ를 작동시켜 모든 원소에 대한 최상의 BEC를 획득할 수 있었습니다. 낮은 BEC 결과로부터 이 분석법이 Ti, Fe, Ni, Cu 및 Ge에 대한 Si 기반 간섭을 포함하여 모든 스펙트럼 간섭을 제거하는 데 효과적이임이 입증되었습니다.

두 개의 높은 실리콘 시료에서 50ppt 스파이크에 대한 재현성 (안정성) 결과는 1시간 연속 실행하는 동안 모든 원소에 대해 1~6% RSD였습니다. 이러한 결과는 견고한 플라즈마 조건 하에서 인터페이스에 Si가 증착되어 발생하는 신호 억제 또는 드리프트가 극히 적음을 나타냅니다.

본 연구는 실리콘 매트릭스 시료에서 극미량 금속의 특성 규명을 통해 8900 ICP-QQQ의 적합성을 증명합니다. 이 분석법은 더 높은 IC 성능에 대한 요구를 충족하는 데 필요한 첨단 제조 공정의 발전에 발맞춰 점차 까다로워지는 요구과 향후 사양을 충족할 수 있는 가능성을 보여줍니다.

참고 문헌

1. Applications of ICP-MS: Measuring Inorganic Impurities in Semiconductor Manufacturing, Agilent publication, [5991-9495EN](#)
2. Eduardo Bolea-Fernandez, Lieve Balcaen, Martin Resano, Frank Vanhaecke. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32, 1660-1679
3. Ed McCurdy, Glenn Woods, Naoki Sugiyama. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, *Spectroscopy*, **2019** (9):20–27, <http://www.spectroscopyonline.com/method-development-icp-msms-tools-and-techniques-ensure-accurate-results-reaction-mode>

www.agilent.com/chem

DE44166.9420717593

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

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

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 1월 26일, 한국에서 인쇄
5994-2890KO