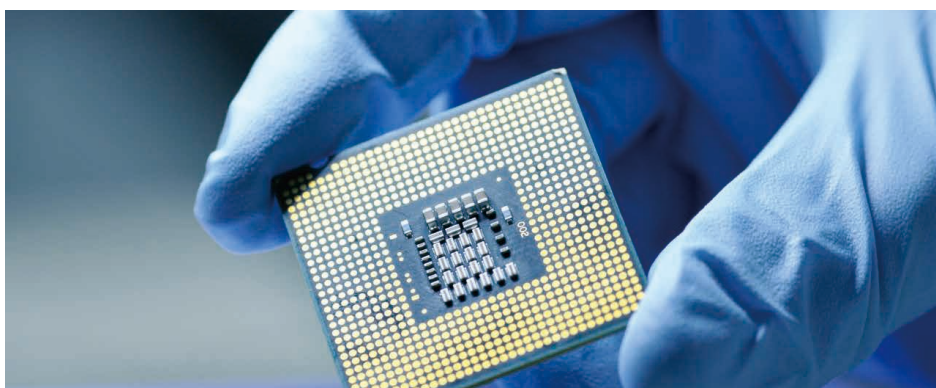


## spICP-QQQ による半導体プロセス試薬の 多元素ナノ粒子分析

TMAH 中の Ag、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Au、および  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の  
特性解析



### 著者

Yoshinori Shimamura,  
Donna Hsu, and  
Michiko Yamanaka  
Agilent Technologies, Inc.

### はじめに

スマートフォン、クラウドコンピューティング、IoT (Internet of Things)、自動運転車などの技術の進歩に伴い、半導体製品の需要は高まり続けています。集積回路 (IC) の性能向上やデバイス歩留まりの向上への要求に応えるには、製造中のウエハ基板およびデバイス表面上の汚染をコントロールする必要があります。ナノメートルスケールの特性を持つデバイスにおいては、イオン性金属と同様に金属ナノ粒子のモニタリングが重要な課題です。薬液、シリコンウエハ、洗浄槽液内に存在するナノ粒子の解析が重要です。2本の金属配線の間には粒子が存在すると電気ショートが発生し、表面の欠陥がシリコンウエハ上の新しい層の形成に影響するおそれがあります。粒子汚染の原因/発生源を完全に調べるには、ナノ粒子の多元素分析が必要です。ICP-MS でサンプル溶液中のナノ粒子を直接測定することが増えており、シングルパーティクル誘導結合プラズマ質量分析法 (spICP-MS) が使用されています。さまざまな半導体サンプルのナノ粒子の特性解析への関心が高まる中、現在業界内でこの手法の評価が行われています。

ICP-MS MassHunter で利用できる単一ナノ粒子分析ソフトウェアモジュールには、単一粒子 ICP-MS 分析用のメソッド設定ツール、分析ツール、データ解析ツールが用意されています。splICP-MS は、シンプルなマトリックス中の金ナノ粒子の分析から複雑なサンプル中の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分析まで (1 ~ 4)、幅広い調査で使用されています。多元素ナノ粒子分析を容易にするため、アジレントは高速多元素ナノ粒子解析ソフトウェアを開発しました。このソフトウェアにより、各元素の測定に最適な条件を使用して、1 回のサンプル分析で最大 16 種類の元素のデータを連続的に採取することができます (6)。この機能によってサンプルバイアルへの 1 回のアクセスだけで多元素のデータを取得することができるため、従来の splICP-MS 分析よりも時間がかからず、サンプル汚染リスクが低減します。

この検証では、半導体グレードのテトラメチル水酸化アンモニウム (TMAH) 中の Ag、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、SiO<sub>2</sub> を含む複数元素のナノ粒子を測定しました。TMAH は IC のフォトリソグラフィプロセスにおけるフォトレジストの現像で広く使用される塩基性溶媒です。TMAH はウエハ表面に直接接触するため、化学物質による汚染を防ぐことが非常に重要です。今回の分析では、高感度、低バックグラウンド、効率的な干渉除去能力を備える Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を使用しました。

## 実験方法

### サンプル試薬およびナノ粒子標準

60 nm 銀ナノ粒子 (Sigma Aldrich 社、P/N 730815) 標準物質 (RM) を使用して、粒子サイズおよび粒子濃度の計算に必要な噴霧効率を測定しました。この値はイオン性 Ag 溶液 (関東化学株式会社、日本) の RM サイズと感度を使用して計算しました。

30 nm 酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 粒子 (Sigma Aldrich 社、P/N 747408)、30 ~ 60 nm 酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粒子 (Sigma Aldrich 社、P/N 642991)、200 nm シリカ (SiO<sub>2</sub>) 粒子 (nanoComposix 社、P/N SISI200)、60 nm 金粒子 (NIST 8013) を含む溶液をナノ粒子標準として使用しました。25 wt% TMAH を脱イオン水 (オルガノ株式会社、日本) で 1 wt% に希釈 (25 倍希釈) してサンプルを調製しました。

### 試料調製

多元素ナノ粒子測定メソッドの検証のため、図 1 に示す前処理手順に従って、Ag RM と 4 種のナノ粒子標準を 1 wt% TMAH 中に分散させました。中間希釈液を作成するための希釈液として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子については 1% TMAH を使用し、ほかのナノ粒子については脱イオン水 (DIW) を使用しました。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の希釈液には TMAH を使用したほうが適切に分散させることができました。

### 装置構成

すべての測定において、Agilent 8900 ICP-QQQ (半導体仕様) を使用しました。サンプル導入システムは、内径 1.5 mm のインジェクタを備えた石英製トーチ、石英製スプレーチャンバ、PFA 同軸ネプライザ、および白金製インタフェースコーンで構成しました。サンプルは、Agilent I-AS オートサンプルラで負圧吸引しました。

8900 ICP-QQQ はすべての測定において MS/MS モードで動作させ、Q1 および Q2 をユニットマスフィルターとして動作させました。Q1 において ORS<sup>4</sup> コリジョンリアクションセル (CRC) に進入する元素を選択します。これにより、水素 (H<sub>2</sub>) やアンモニア (NH<sub>3</sub>) などの反応性の高いセルガスを使用する場合にセル内で生じる反応をコントロールすることができます。また、8900 をヘリウム (He) コリジョンモードで使用することもできます。このモードは、運動エネルギー弁別 (KED) を用いて多くの一般的な多原子イオンを除去する場合に効果的です。

<sup>28</sup>Si、<sup>197</sup>Au、<sup>27</sup>Al、<sup>56</sup>Fe、または <sup>107</sup>Ag を含むナノ粒子を高速時間分析 (高速 TRA) モードで測定しました。高速 TRA では、100 μs (10,000 回測定/秒) というサンプリングスピードでデータを取り込むことができます。測定間の安定待ち時間もかかりません (7)。Q1 と Q2 を同じ質量に設定し、MS/MS モードですべての元素をオンマス測定しました。<sup>28</sup>Si に対する <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O や <sup>14</sup>N<sub>2</sub> などのオンマス多原子干渉の除去には、H<sub>2</sub> セルガスを使用しました。NH<sub>3</sub> モードを使用して、m/z 56 における Fe に対する ArO および C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の干渉と、m/z 27 における Al に対する C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> および CNH の干渉を抑制しました。また、NH<sub>3</sub> を使用して、m/z 107 における Ag に対する炭素マトリックスの干渉の可能性を完全に除去しました。Au

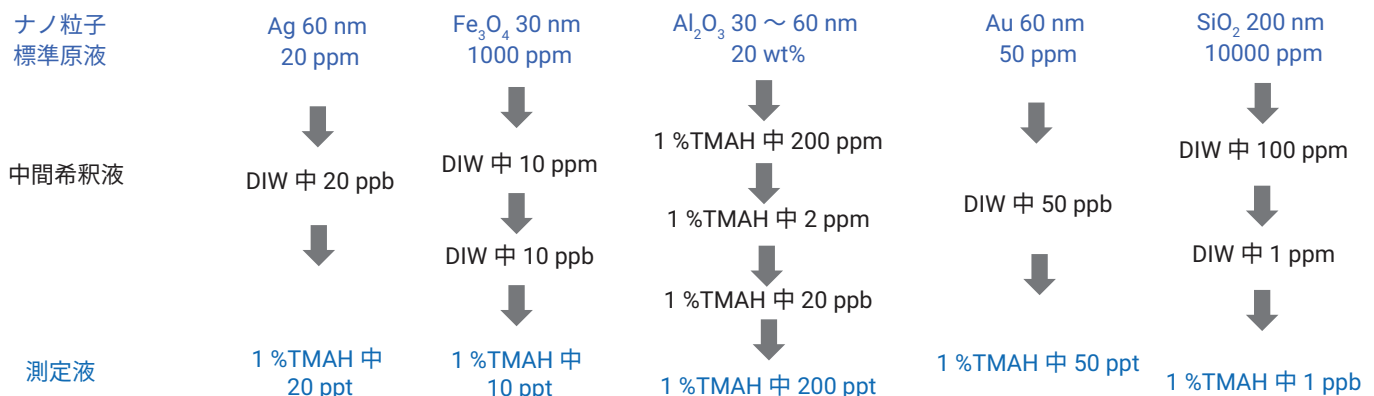


図 1. 試料調製手順

は多原子干渉の影響を受けにくいと、He モードまたはノーガスモードによる測定が可能です。分析中、ICP-MS MassHunter によって各チューンステップが連続的に切り替えられ、各元素の測定に最適な条件が使用されます。

多元素ナノ粒子データの取得と解析には、Agilent ICP-MS MassHunter ソフトウェアの単一ナノ粒子アプリケーションモジュールの高速多元素ナノ粒子解析モードを使用しました。一方、高速多元素ナノ粒子解析モードでは、1 回のサンプル取り込みで複数元素のデータを連続的に採取し、多元素データは 1 つのデータファイルにまとめられます。このアプローチでは、すべての成分の測定に必要なサンプル取り込みおよび洗浄が 1 回で済むため、時間を節約できます。1 回の分析によるアプローチを使用すると個別の分析を複数回実行する場合に比べてサンプル汚染リスクが大きく低減するため、データ品質が向上する可能性が高くなります。

今回の調査に使用した Agilent 8900 ICP-QQQ の使用条件を表 1 に示します。

表 1. ICP-MS の測定条件

パラメータ	設定値		
	H <sub>2</sub> モード	He モード	NH <sub>3</sub> モード
RF パワー (W)	1200		
サンプリング位置 (mm)	12		
ネブライザガス (L/min)	0.70		
メークアップガス (L/min)	0.20		
サンプル吸引量 (mL/min)	0.216 (負圧吸引)		
スプレーチャンバ温度(°C)	2		
引出電極 1 (V)	-100		
引出電極 2 (V)	-10		
OctP バイアス (V)	-18	-8	-8
軸方向加速 (V)	1	1	1.5
エネルギーディスクリミネーション (V)	3	3	-10
H <sub>2</sub> セルガス流量 (mL/min)	6	0	0
He セルガス流量 (mL/min)	0	2	1
NH <sub>3</sub> セルガス流量 (mL/min)	0	0	3.0 (最大設定値の 30%)
積分時間 (μs)	100		
測定質量数 (m/z)	Si (Q1: 28, Q2: 28)	Au (Q1: 197, Q2: 197)	Al (Q1: 27, Q2: 27) Fe (Q1: 56, Q2: 56) Ag (Q1: 107, Q2: 107)
測定時間 (s/元素)	30		

\* 10 % NH<sub>3</sub> と 90 % He のバランスガス

## 結果と考察

### 噴霧効率測定

splICP-MS で測定したシグナルを元のサンプルの粒子成分に変換するには、噴霧効率を計算する必要があります。噴霧効率は、プラズマに入る試料量とネブライザから導入される試料量の比率です。ここでは、既知の粒子サイズの標準物質 (Ag ナノ粒子) を測定して噴霧効率を計算しました。1% TMAH に分散させた 60 nm Ag ナノ粒子 RM とイオン性 Ag 溶液 (1% TMAH) を測定しました。単一ナノ粒子ソフトウェアで自動計算された噴霧効率は 0.081 (8.1%) でした。1% TMAH 中の Ag ナノ粒子の信号分布とサイズ分布のグラフは図 2 のとおりです。

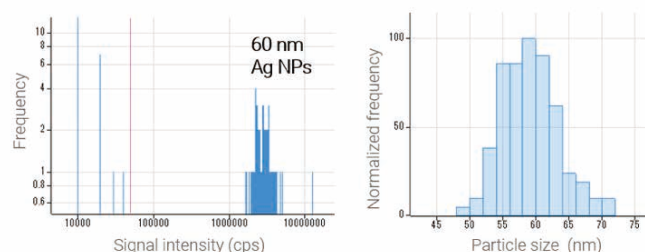


図 2. 1% TMAH 溶液中の Ag ナノ粒子のシグナル分布 (左) と粒径分布 (右)

### TMAH 中の複数種類のナノ粒子分析

ブランク TMAH と、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、または SiO<sub>2</sub> 粒子をスパイクした TMAH 溶液を多元素 splICP-MS メソッドで測定しました。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、および SiO<sub>2</sub> 粒子の時間分析時のシグナル、シグナル分布、粒径分布は図 3 のとおりです。

高速多元素ナノ粒子解析ソフトウェアで多元素のナノ粒子データを迅速に採取することができました。すべての元素の測定にかかった時間は 6 分未満であり、個別 1 元素ずつ測定した場合に比べて 7 分間短縮されました。次の式を使用して 1 サンプルあたりの短縮時間を計算できます。この式は、測定元素の数が多いほど短縮される時間が増えることを示しています。

1 サンプルあたりの短縮時間 = (測定元素の数 - 1) × (サンプル測定時間 + 洗浄時間)

改良された単一ナノ粒子アプリケーションモジュールソフトウェアでは、TRA データの信号ベースラインが自動的に設定されます。これは図 3 の時間チャートに薄い青色で示されています。また、粒子由来のシグナルとバックグラウンドやイオン性のシグナルを区別するパーティクル検出閾値も、この改良されたソフトウェアにより設定されます。パーティクル検出閾値は図 3 の信号分布グラフに赤/ピンク色の縦線で示されています。

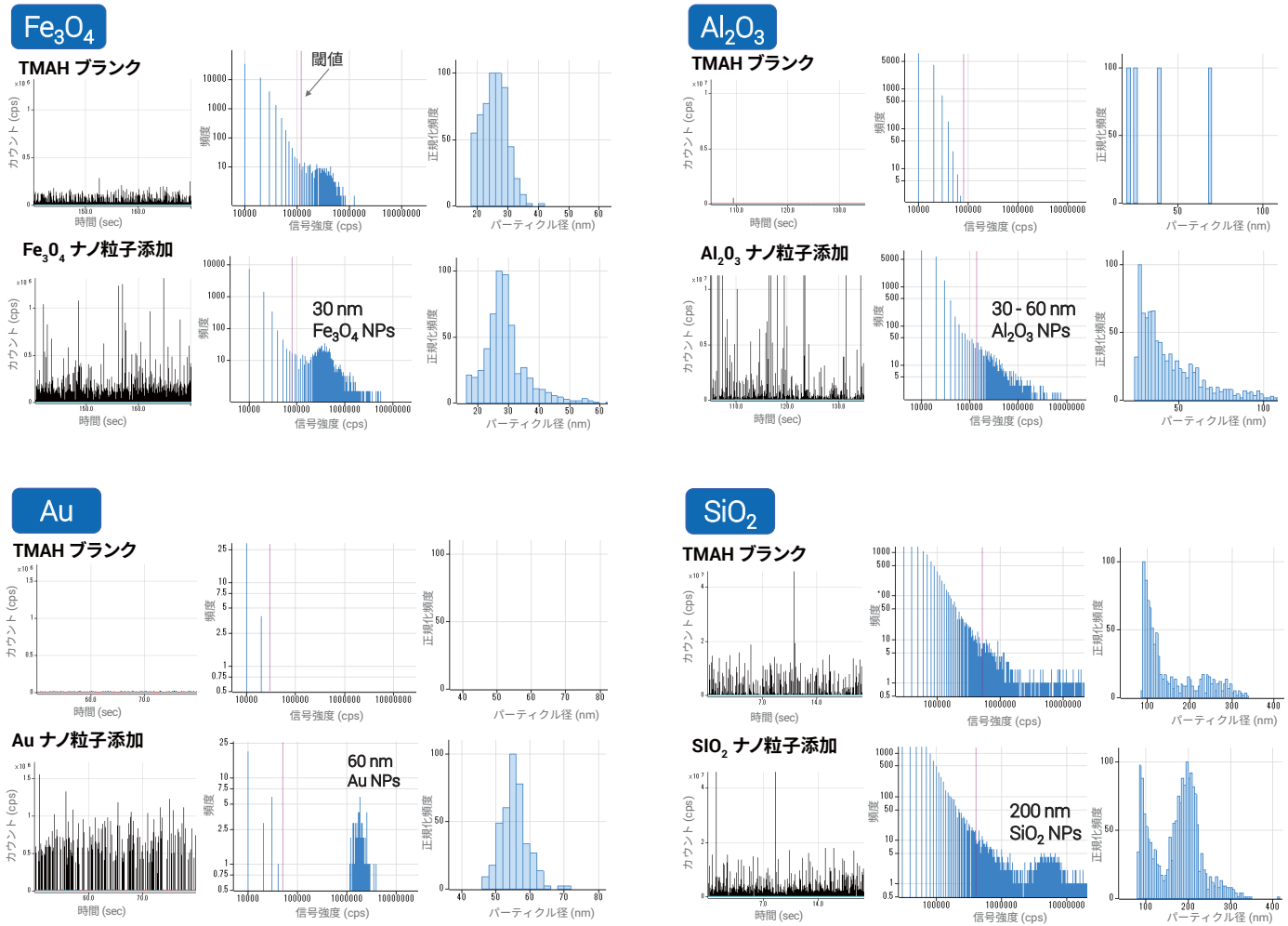


図 3.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Au、および  $\text{SiO}_2$  粒子の時間分解データ、シグナル分布、粒径分布のグラフ。各ナノ粒子の上のグラフはナノ粒子スパイクなしの 1% TMAH の結果を示し、下のグラフはナノ粒子スパイクありの結果を示しています。

スパイクされた 4 種類すべてのナノ粒子サンプルの測定粒径と粒径分布が、期待された結果と一致しました (図 3)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子と  $\text{SiO}_2$  粒子の結果から、今回の検証で分析した TMAH のブランクにこれらのナノ粒子が存在し、他の元素のナノ粒子は含まれていない可能性が高いことがわかりました。

図 4 は 1% TMAH 中の各元素のナノ粒子の粒径分布をまとめたものです。青色のヒストグラムは、スパイクされていない TMAH ブランクに存

在するナノ粒子を示しています。緑色のヒストグラムは、スパイクされた TMAH 溶液中に存在するナノ粒子を示しています。結果のとおり、5 種類すべてのナノ粒子がそれぞれ検出され、すべてを混合した TMAH でさえも各粒子を検出できました。多元素 spICP-MS メソッドを使用して、大きい粒子 (例: 200 nm  $\text{SiO}_2$ ) が存在する場合でも、より小さい粒子 (例: 30 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を優れた真度で明確に測定することができます。

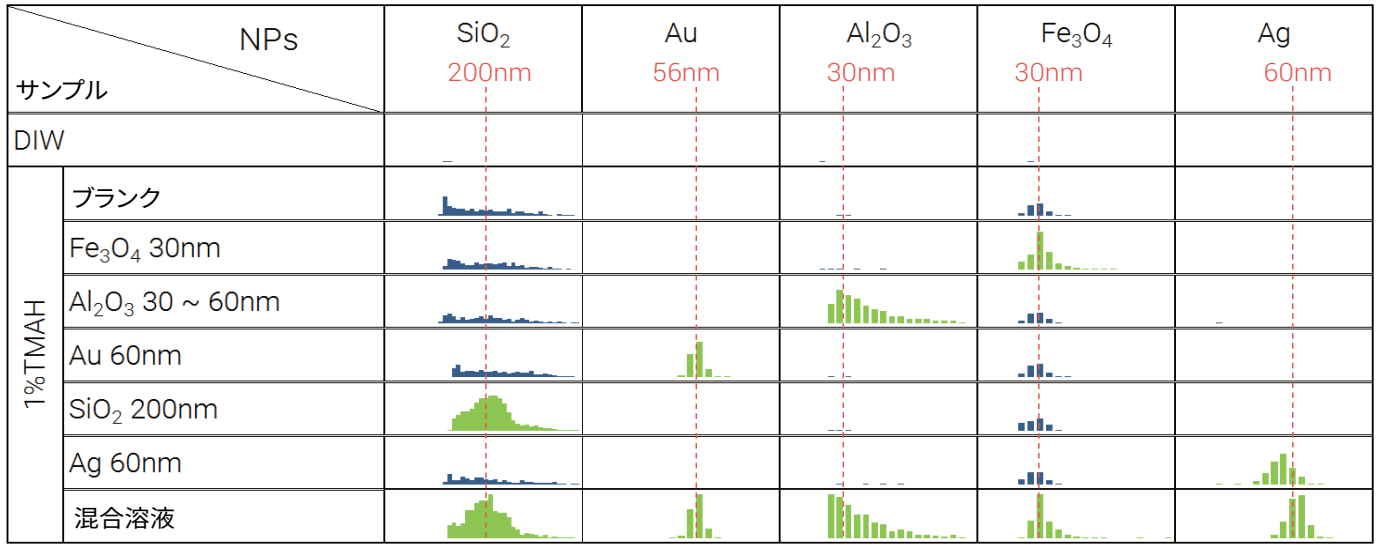


図 4. 1% TMAH 中の多元素ナノ粒子のサイズ分布の概要。スパイクされていない TMAH 溶液の結果を青色で示し、スパイクされた TMAH 溶液の結果を緑色で示しています。

### 長期安定性試験

図 5 は 1% TMAH 中の 5 種類のナノ粒子を 10 時間測定したときの粒子濃度と粒子サイズの安定性を示しています。Ag ナノ粒子では粒子濃度とサイズがいずれも時間とともに低下しています。これは Ag ナノ粒子が 1% TMAH 溶液に溶解しやすいことを示しています。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子ではサイズは一定ですが、粒子濃度は時間とともに低下しています。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子は TMAH に溶解したのではなく沈殿したか、サンプル容器の表面上に吸着した可能性が高いと考えられます。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子および SiO<sub>2</sub> 粒子の粒子濃度とサイズは 10 時間にわたり安定していました。Au 粒子のサイズ特性は 10 時間にわたり一定でした。粒子濃度は最初の 3 時間で少し変化しましたが、その後は 10 時間にわたり概ね安定していました。

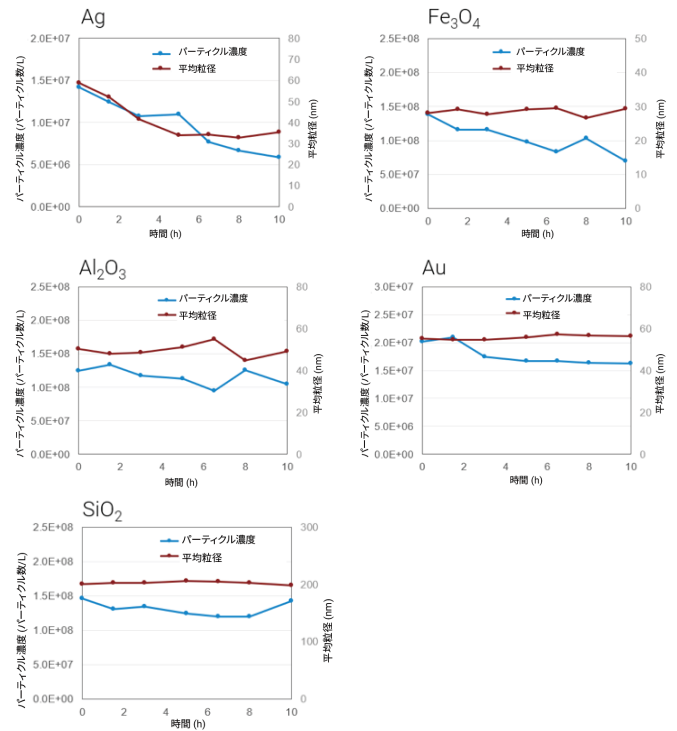


図 5. Ag、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、および SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の長期安定性。青色の線は粒子濃度を示し、赤色の線は平均粒径を示しています。

## 結論

Agilent 8900 ICP-QQQ を多元素 spICP-MS モードで用いて、1% TMAH 中の多元素ナノ粒子の測定と特性解析を行いました。MS/MS メソッドは低バックグラウンドと優れた感度、および半導体グレード試薬中の多元素ナノ粒子の分析に必要な干渉の抑制を実現します。

特別に開発された高速多元素ナノ粒子解析ソフトウェアを用いて、Ag、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Au、および SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の多元素データを 1 回のサンプル測定でデータ採取収集し、結果を 1 つのテーブルにまとめました。このテーブルには、測定された各元素を含有するナノ粒子についての情報が包括的に表示されます。この結果から、大きい粒子 (200 nm SiO<sub>2</sub> 粒子など) を含む溶液中の微粒子 (30 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子など) を測定できることがわかりました。1% TMAH 溶液中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 粒子の粒子サイズと粒子濃度は 10 時間にわたり安定していましたが、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Ag 粒子の粒子濃度は時間とともに低下しました。この結果から、TMAH 溶液中の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Ag 粒子の測定は前処理後すぐに行う必要があることがわかりました。1% TMAH 中の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子の粒子サイズは安定していましたが、粒子濃度の時間に伴う変動についてはさらに調査する必要があります。

この調査により、複数の異なる元素で構成されるナノ粒子を含むサンプルを spICP-MS で迅速かつ正確に測定できることが示されました。高速多元素ナノ粒子解析ソフトウェアを用いると、1 元素ずつナノ粒子を測定する従来法と比べ、分析メソッドがシンプルなおうえ、サンプル分析時間を 7 分間短縮できます。測定元素の数が多いほど短縮される時間が増えます。

## 参考文献

1. Susana Nunez, Heidi Goenaga Infante, Michiko Yamanaka, Takayuki Itagaki, Steve Wilbur, Agilent 8900 ICP-QQQ による 10 nm 金ナノ粒子の分析, [Agilent publication, 5991-6944JAJP](#)
2. Jenny Nelson, Michiko Yamanaka, Francisco Lopez-Linares, Laura Poirier, Estrella Roge, Single Nanoparticle Analysis of Asphaltene Solutions using the Agilent 8900 ICP-QQQ: ICP-MS MassHunter software module simplifies spICP-MS analysis, [Agilent publication, 5991-9498EN](#)
3. Michiko Yamanaka, Steve Wilbur, Accurate Determination of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-QQQ, [Agilent publication, 5991-8358EN](#)
4. Michiko Yamanaka, Takayuki Itagaki, Steve Wilbur, Agilent 8900 ICP-QQQ による MS/MSモードでの SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の高感度分析 [Agilent publication, 5991-6596JAJP](#)
5. Michiko Yamanaka and Steve Wilbur, spICP-MS によるナノ粒子中の多元素の測定, [Agilent publication, 5994-031JAJP](#)
6. Craig Jones, Emmett Soffey, Mark Kelinske, Rapid Multielement Nanoparticle Analysis Using Single-Particle ICP-MS/MS, *Spectroscopy*, **2019**, 34, 5, 10–20. [Link](#).
7. Steve Wilbur, Michiko Yamanaka, and Sebastien Sannac, ICP-MS を使用した水溶性サンプル中ナノ粒子の特性解析, [Agilent publication, 5991-5516JAJP](#)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Printed in Japan, May 22, 2019  
5994-0987JAJP