

고분해능 ICP-MS를 이용한 반도체용 고순도 황산 분석

허용우 · 김준임 · 임흥빈^{1*}

삼성전자

*단국대학교 이과대학 화학과

(1998. 2. 20 접수)

Analysis of Ultra Pure Sulfuric Acid for Semiconductor Using High Resolution ICP-MS

Y.W. Heo, J.I. Gil, and H.B. Lim

Samsung Electronics Co., Ltd. San #24 Nongseo-Ri, Kiheung-Eup Yongin-Goon, Kyungki-do 449-900, Korea

¹Department of Chemistry Dankook University Yongsan-Ku, Hannam-Dong, Seoul 140-714, Korea

(Received February 20, 1998)

Abstract: Ultra trace metal impurities of high-purity sulfuric acid for semiconductor process have been determined in the concentration of lower than ppb (ng/g) level using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR-ICP-MS). The acid samples were evaporated and concentrated by the factor of 20. No element in the acids exceeded 1ppb level and most of the elements were determined below 10ppt (pg/g). Elements without spectral interference in mass spectrum, such as In, V, Mn, etc, were determined in the concentration of below 1 ppt level. The recoveries in the range of 72% to 127.2% for 0.5 ppb spiked sample were obtained.

Key words: trace elements analysis, high resolution ICP-MS, acid analysis

1. 서 론

반도체 웨이퍼 공정 중에서 가장 기본적인 기술의 하나가 세정(cleaning)기술이다. 이러한 세정기술은 반도체 각 공정과정을 연결하는 중요한 역할을 한다. 대부분의 대규모 집적회로에서 양산되는 반도체 장치는 이미 수 μm 미만의 패턴치수로 되어 있으므로 이러한 장치에 중금속 불순물이나 기타 유기 오염물을 제거하는 세정기술은 필수적이면서도 공정의 수득율에 결정적인 역할을 한다.¹⁻³ 세정의 대상은 실리콘 웨이퍼 뿐만 아니라 웨이퍼를 만들고 처리하기 위한 각종 기구들도 이에 해당이 되며, 오염의 종류도 매우 다양하다.⁴ 이렇게 다양한 오염물질을 효과적으로 제거하기 위하여 세정액(cleaning solution)을 만들어 공정과정에 사용한다. 세정액에 주로 많이 사용되는 용액은 황산으로서 유기물과 중금속의 제거에 이용된다. 현재 가장 흔히 쓰이는 황산 세정액으로는 과산화

수소수와의 혼합물이나 질산과의 혼합산 형태로 사용된다. 황산과 질산의 혼합은 강력한 산화성을 가지고 있으므로 유기물의 제거에 쓰이고 과산화수소수와 증류수 그리고 황산으로 이루어진 세정액은 유기물 및 중금속의 제거에 주로 쓰인다. 따라서 반도체 세정과정에 자주 사용되는 고순도 화학물질 속에 존재하는 불순물 분석은 매우 중요하며 제품의 질과 수득율에 큰 영향을 미친다.⁵⁻⁸

고순도 황산에 존재하는 극미량의 불순물 중금속 분석을 할 경우 주로 사용되는 분석방법은 흑연로 원자 흡수 분광법(GFAAS)이나 사중극자 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS), 동위원소 희석법 등이 있다.⁹⁻¹² 그 중에서 동위원소 희석법은 매일 측정하기에는 분석시간이 많이 걸리고 비용 등 여러 가지 문제점을 가지고 있어서 잘 사용되고 있지 않다. 초극미량의 불순물을 정량 분석하는데는 극복해야될 한계점들이 있다. 우선은 측정감도가 정량 분석을 위하여 충

분히 높게 유지되어야 하고, 분석을 수행하는데 필요한 시료 전처리과정에서 사용되는 용기, 기기 및 주위 환경 등이 유지되어야 한다. 또한 이렇게 매우 낮은 측정값을 얻어야 하므로 분석결과와 재현성과 신뢰성을 유지하기가 매우 힘들다. 흑연로 원자흡수 분광법은 유도결합 플라즈마 질량분석법과 비교하여 비슷한 검출한계를 유지하면서 소량의 시료를 사용할 수 있고 반도체 공정과정에 계면특성 등에 결정적인 영향을 주는 것으로 알려진 알칼리 금속계통의 원소들을 분석하는데 상대적으로 유리한 장점을 가지고 있다. 반면에 분석결과와 재현성이 상대적으로 나쁘며, 분석시간이 많이 걸리는데 측정하고자 하는 원소의 숫자가 증가할수록 측정시간의 문제가 크게 대두된다. 유도결합 플라즈마 질량분석기는 중금속 원소들에 대하여 상대적으로 안정된 분석결과를 주나 알칼리 금속계통의 원소들을 정량 하는데 있어서 상대적으로 감도가 떨어지고 기억효과가 크게 나타나며, 기타 몇 가지 원소들에 대하여는 분광학적 간섭현상에 기인된 재현성의 문제가 제기되고 있다. 분광학적 간섭을 받는 원소들은 상대적으로 검출한계도 높아서 측정에 문제가 제기된다.^{13,14} 이러한 사중극자 유도결합 플라즈마 질량분석기의 문제점을 해결하기 위하여 shield torch 또는 cooled plasma 등을 사용하여 분석하면 산화 금속이온에 의한 분광학적 간섭현상을 크게 줄여 줌으로서 Ar^+ 또는 ArH^+ 에 의하여 간섭받는 알칼리 금속원소나 ArO^- 에 의하여 간섭받는 Fe의 검출능력을 크게 향상시킬 수 있다. 질량분석 스펙트럼의 분광학적 간섭현상은 고분해능 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용하면 고분해능에 의하여 없앨 수 있으며 사중극자 형태보다 더 좋은 감도를 유지할 수 있다. 따라서 고분해능 유도결합 플라즈마 질량분석기를 사용함으로써 고순도 황산의 분석에 있어서 고감도를 유지하면서 분석시간을 단축시킬 수 있으며 분석결과와 신뢰도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 고분해능 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 반도체 공정과정 중에서 세정액으로 많이 사용되는 고순도 황산 속에 존재하는 ppb(ng/g) 이하 농도의 중금속을 분석하였다. 황산 시료는 비등점이 높고 점도가 커서 플라즈마로 도입하여 분석하는데 어려움이 있으며, 반도체 분야에 사용되는 시료는 고순도이므로 검출을 용이하게 하기 위하여 농축의 전처리 과정을 수행하였으며, 실제 고순도 황산용

액의 표준물질을 사용할 수 없으므로 원소별로 표준 용액을 시료에 첨가하여 회수율을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험 기기 및 장치

모든 실험장비 및 측정은 class 10이하에서 수행하였다. 측정은 영국 micromass사의 고분해능 ICP-MS (model PT-2)를 사용하였으며 시료도입 장치는 Meinhard concentric pneumatic nebulizer를 이용하였다. 사용된 측정기기의 최적화 된 조건은 Table 1에 나타나 있다. 플라즈마와 질량분석기의 연결 부분인 sampling cone과 skimmer cone 사이에서 일어나는 현상은 질량분석 스펙트럼에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 산에 강하고 상대적으로 오염이 적은 Spectron사의 백금 sampling cone(i.d.: 1.0 mm)를 사용하였으며, skimmer cone도 백금(i.d. 0.5 mm) 재질을 사용하였다. 또한 'pinch effect'를 최소화 시키기 위하여 load coil과 sampling cone 위치를 약 8 mm로 최적화 시켰다. 사용된 질량분석기는 고분해 성능을 가진 sector type 질량 분석기로서 보통 사중극자 질량분석기의 분해능인 400내지 1,000보다 높은 10,000까지의 분해능을 조절하여 사용할 수 있다. 또한 사중극자 질량

Table 1. HR-ICP-MS operating condition

Instrumental	Operating condition
ICP	
model: PT-2 (Micromass, UK)	
generator: 27.12MHz	rf incident power: 1.35kW reflected power: <2W
torch: Fassel type torch	Outer gas: 14 L min ⁻¹ Auxiliary gas: 1.5 L min ⁻¹ Nebulizer gas: 0.88 L min ⁻¹
nebulizer:	
Meinhard concentric type	
spray chamber:	
scott type ('double pass')	cooled to 10°C
Mass spectrometer	Pressure/mbar
sector type	Interface region: 1.9 Ion lens region: 4.0×10 ⁻⁴ Mass analyzer region: 2.2×10 ⁻⁷
detector	
channeltron electron multiplier	voltage: -2200 V
Data acquisition parameters	scanning mode: peak hopping dwell time: 30 ms

분석기에서 일반적으로 사용되는 이온경로 조절장치(ion optics)의 광차단막(photon baffle)이 사용되지 않아서 이온의 투과율이 높아져 고감도를 유지할 수 있다. Sector 부분의 온도는 냉각장치를 이용하여 15°C로 유지하도록 하였으며 spray chamber 역시 10°C로 냉각시켜 사용하였다.

데이터를 얻기 위한 처리과정은 원소에 따라 다르나 20 ms에서 100 ms영역의 dwell time을 주어 얻었으며 이경우의 peak width는 3-6 ms 이었다. 사용된 ICP-MS는 고분해능으로서 분해능 설정값을 조절할 수 있게 되어 있다. 본 실험에서 사용된 각 원소의 분해능은 간섭현상을 받지 않는 원소들인 V, Ba 등은 사중극자 질량 분석기의 분해능 영역인 400, 간섭을 심하게 받는 원소들 중에서 Se, K는 분해능이 8,000, As는 분해능을 10,000, 기타 측정된 Ca, Fe, Mg, Cr, Mn, Bi, Ga, Pb, Zn, Cu 등은 2,000의 분해능을 유지하도록 설정하였다.

2.2. 시료 준비 및 검량선 작성

Class 10이하의 초청정 후드에서 황산 시료(96%) 200 g을 석영 비이커에서 가열하여 완전 건고 시킨 후 2% 질산 10 ml로 만들어 시료 용액으로 사용하였다. 이때 바탕용기도 같이 처리하여 바탕값을 보정하는데 사용하였다.

표준 용액은 Spex사의 질량분석기용 표준용액을 이용하여 시료의 최종 산 농도와 같은 2% 질산 10 ml 매트릭스 상태에서 0.5 ppb, 1 ppb의 농도로 만들어 검정곡선을 작성하는데 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 회수율 측정

흔히 사용되는 고순도 용액시료의 분석방법인 GFAAS를 이용한 극미량 분석방법은 분석에 있어서 Na, Al, K, Zn등 주로 가벼운 원소들 몇 가지에 그 범위가 한정되어 왔으며 측정 농도범위는 대개 10 ppt (pg/g) 이상이었다. 그럼에도 불구하고 GFAAS가 반도체용 시료들의 극미량 분석에 잘 이용되고 있는 이유는 상대적으로 감도는 비슷하나 사중극자 ICP-MS에 비하여 소량의 시료를 도입하여 분석할 수 있다는 장점이 있으며 Na, K, Ca 등의 원소들은 분광학적 간섭현상이 사중극자 ICP-MS보다 적으므로 좋은 재현

성과 감도를 유지할 수 있기 때문이다. 반도체 시료의 대부분은 고순도로서 시약들에 존재하는 불순물 원소들은 매우 극미량으로 존재하기 때문에 측정시 검출 한계에 문제가 생기므로 농축 등의 시료 전처리 과정을 통하여 측정범위의 농도로 시료를 준비하여 측정하게 되므로 소량의 시료로 분석을 수행할 수 있다는 것은 극미량 분석에 있어서 중요한 요인으로 작용된다. 본 실험에서는 농축을 통한 시료전처리를 수행하는 경우에 전처리 과정 중에서 시료의 손실이나 오염을 확인하기 위하여 몇 가지 원소에 대하여 0.5 ppb의 농도를 spike 시켜 회수율을 얻어본 결과, 그 범위가 $\pm 28\%$ 이었다. 원소별로 얻어진 회수율은 Na 75.0%, Al 78.4% 등으로 낮았으며, Ni 110.4%, Cu 127.2%로 가장 높았고 기타 다른 원소들 예를 들면 Fe 98.6%, Zn 88.4% 등으로 모두가 언급된 범위 안에 드는 것으로 나타났다.

3.2. 고순도 황산의 분석

전처리 된 고순도 황산시료의 양은 상대적으로 적어서 수 mg에서 10 mg 미만으로 얻어지는 경우가 많은데 ICP-MS에서는 시료도입이 연속주입법으로 수행되므로 시료의 양이 많이 요구된다. 이러한 문제점은 ICP-MS에서 두 가지 점으로 해결이 가능하다. 하나는 좀 더 높은 감도를 유지하는 ICP-MS를 사용하면 농축비율을 줄일 수 있으므로 시료의 양을 늘릴 수 있다. 또 하나는 소량의 시료를 도입시켜 비슷한 감도를 유지시키면 된다. 이러한 시료 도입방법은 시료주입법(flow injection)이나 microconcentric nebulizer(MCN)을 사용하면 가능할 것이다. 그러나 후자의 방법은 GFAAS에 비하여 몇 가지 원소들 예를 들면 Na, Ca, K, Fe 등의 측정시에 분광학적 분자간섭 현상 또는 기억효과 등에 기인하여 감도와 재현성이 상대적으로 떨어지게 된다.

반면에 고분해능 ICP-MS를 이용하면 사중극자 ICP-MS보다 높은 감도를 유지하면서 분해능을 높여서 측정하면 분자간섭현상을 줄여서 측정할 수 있다. 따라서 시료 전처리시 농축비율을 높이지 않고서도 측정이 가능하며, 간섭현상을 줄임으로서 좀 더 재현성있는 분석결과를 얻을 수 있다.

본 실험에서 고순도 황산 속에 존재하는 Na, Mg, Ba 등 20개 원소들을 고분해능 ICP-MS를 이용하여 정량한 결과가 Table 2에 나타나 있다. 표에서 보듯

Table 2. Determined concentration of impurities in ultra-pure sulfuric acid by HR-ICP-MS (unit: ppb (ng/g))

element	concentration (%RSD)	element	concentration (%RSD)
⁷ Li	0.003 (0.1)	⁶⁶ Zn	0.063 (1.2)
²³ Na	0.10 (5.7)	³⁹ K	<0.01
²⁴ Mg	0.014 (1.6)	⁶⁰ Ni	<0.01
²⁷ Al	0.018 (1.0)	⁶⁹ Ga	<0.001
⁴⁴ Ca	0.07 (5.3)	⁷⁵ As	<0.01
⁵¹ V	<0.001	⁸⁰ Se	<0.01
⁵² Cr	0.010 (2.1)	¹¹⁵ In	<0.001
⁵⁵ Mn	<0.001	¹³⁷ Ba	0.074 (2.2)
⁵⁶ Fe	0.098 (2.0)	²⁰⁸ Pb	0.025 (1.1)
⁶³ Cu	0.009 (0.2)	²⁰⁹ Bi	<0.001

이 Na 은 상대적으로 높은 상대표준편차를 보여주고 있는데 그 이유는 시료 도입장치에 부분의 분무과정에서 발생한 기억효과에 의한 영향으로 판단된다. 실제 Na의 경우에는 바탕값이 약 0.038 ppb 로서 이 사실을 뒷받침한다. 이러한 Na의 기억효과는 잘 없어지지 않으며 오랜 시간동안 증류수를 도입시켜 낮추거나 그 측정값이 너무 높으면 sampling cone을 떼어내어 세정시켜야 한다. 반면에 ³⁹K의 경우에는 ³⁸ArH⁺, ⁴¹K는 ⁴⁰ArH⁺에 의하여 간섭을 받으므로 이 경우에는 고분해능 질량분석기로 분리시켜 정량할 수 있다. 사중극자에서는 이러한 분해능을 얻을 수 없기 때문에 정량하기가 매우 어려우며 검출한계도 상대적으로 높다. 경우에 따라서 cooled 플라즈마를 이용하여 분자간섭현상을 크게 줄일 수는 있으나 기기 설치를 별도로 하여야 하고 어느 정도 이상으로 줄일 수 없는 단점이 있다. 본 실험에서는 고분해능 ICP-MS의 분해능 값을 8,000으로 설정하여 0.5 ppb ³⁹K의 스펙트럼을 얻은 결과가 Fig. 1에 나타나 있는데 실제 분해능 값은 이 질량에서 7798을 얻었다. 실제시료에서는 농도가 ppt이하로 낮아서 재현성이 좋지 않고 검출한계도 다른 원소들보다 약간 높게 나타났으며 바탕 값은 측정되지 않았다. Se역시 Ar₂⁺나 Ar₂H⁺ 등과의 간섭현상 때문에 K와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이러한 간섭현상을 줄이기 위하여 분해능을 높이면 감도가 떨어지는 결과를 초래한다. 또한 분해능이 높게 설정된 상태에서는 여러 개의 원소들을 같이 정량할 경우 측정원소들의 이동시 설정된 정량범위내의 피크가 움직이기 쉬우므로 재현성도 문제가 된다. 측정된 원소들 중에서 간섭을 받지 않는 원소들, 예를 들면,

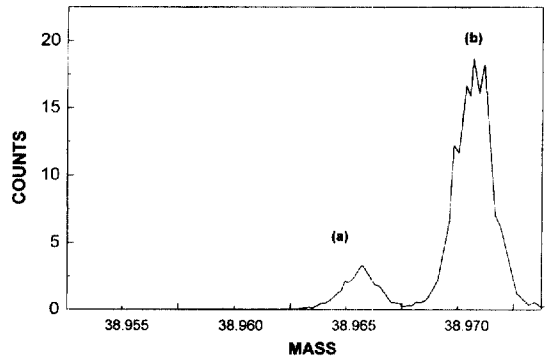


Fig. 1. Spectrum of 0.5 ppb ³⁹K using HR-ICP-MS: (a) for ³⁹K and (b) for ³⁸ArH⁺.

Mn, V, Bi, In 등은 ppt(pg/g) 이하의 농도로 나타났다. 표에서 나타난 분석결과에서 예측할 수 있듯이 많은 원소들의 검출한계는 ppq(fg/g)의 농도범위에 있음을 알 수 있다. 예를 들면 Li, Zn의 경우는 0.01 ppt 이하, Ba, Pb는 0.07 ppt 이하, ICP-MS에서 측정하기 어려운 원소들인 Na, Al, Ca, Fe는 0.5 ppt이하 등으로 나타났다. 실제로 반도체 산업에서 256 MD램 제조 공정에 사용되는 화학물의 불순물의 측정 분석값은 최최요구 농도 범위가 1 ppt 이하이므로¹⁵ 이러한 값 이하로 분석치를 정량할 필요성은 크게 요구되지 않으며, 오히려 이러한 극미량 원소들을 정량할 경우 필요한 표준 용액의 준비에 어려움이 발생한다.

결론적으로 본 실험에서는 초고순수 황산을 고분해능 ICP-MS로 분석하여 본 결과, 수 ppt 이상의 농도 범위에서는 측정된 대부분의 모든 원소들의 정량이 가능함을 알았다. 분광학적 간섭이나 기타 다른 종류의 간섭을 받지 않는 전이금속이나 그보다 무거운 원소들의 정량범위는 ppt보다 낮은 수백 ppq농도범위에서 가능한 것으로 나타났다. 이 때 검출한계는 일부 원소들을 제외하고는 수십 ppq범위에서 얻어졌다. 시료의 전처리과정에서 0.5 ppb spike된 시료의 회수율의 범위를 확인한 결과 spike 된 양에 대해 ±28% 이내로 얻어졌다. 이러한 측정결과로 미루어 반도체나 기타 초고순도 시약을 사용해야 하는 분야에서는 황산 이외의 시약들에도 적용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구를 수행할 수 있도록 도와준(주) 삼성전자

에게 감사드리며, 부분적으로 1997년도 교육부 기초 과학연구소 학술연구조성비(BSRI-97-3439)로 이루어졌다.

참 고 문 헌

1. S. Wolf, "Silicon Processing for the VLSI Era", vol. 3, The submicron MOSFET, Lattice Press, Sunset Beach, CA (USA), 1995.
2. R. W. Cahn, P. Haasen, And E. J. Kramer, "Processing of semiconductors", vol. 16, K. A. Jackson ed., Chapter 9: D.L. Kwong, VCH, New York, NY (USA), 1996.
3. M. J. Cooke, "Semiconductor Devices". Chapter 10, Prentice Hall, New York, NY (USA), 1990.
4. 前田 和夫 "最新 LSI Process 技術", Section II: 基本 process 技術, chapter 1, 機電 研究社, 1994.
5. Jian-Go Chen and ManLi Wu, *Micro*, Jan., 31 (1997).
6. Jian-Go Chen and ManLi Wu, *Micro*, June, 51 (1997).
7. Tracy Jacksier, Thomas J. Gluodenis, Jr. and Robert J. Thomas. *Micro*, March, 63 (1996).
8. Robert A. Aleksejczyk and Donald Gibilisco, *Micro*, Sept., 39 (1997).
9. Paul J. Paulsen, Ellyn S. Beary, Diane S. Bushee, and John R. Moody, *Anal. Chem.*, vol. 60, 971 (1988).
10. Douglas Hauslen, *Spectrochim. Acta*, **42B**, No. 1/2, 63 (1987).
11. Edwin C. Kuehner, Robert Alvarez, Paul J. Paulsen, and Thomas J. Murphy, *Anal. Chem.*, **44**, No. 12, 2050 (1972).
12. Paul J. Paulsen, Ellyn S. Beary, Diane S. Bushee and John R. Moody, *Anal. Chem.*, **61**, 827 (1989).
13. K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Blackie, Chapman and Hall, New York (USA), 1992.
14. A. R. Date and A. L. Gray, "Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Blackie, Chapman and Hall, New York (USA), 1989.
15. 송형수, *화학세계*, **38**, No. 3, 26 (1998).