



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년11월23일  
 (11) 등록번호 10-1921840  
 (24) 등록일자 2018년11월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G01N 1/28 (2006.01) G01N 27/62 (2006.01)  
 G01N 35/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 G01N 1/28 (2013.01)  
 G01N 27/62 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7003062
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월21일  
 심사청구일자 2017년02월03일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월03일
- (65) 공개번호 10-2017-0028403
- (43) 공개일자 2017년03월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/070681
- (87) 국제공개번호 WO 2016/027607  
 국제공개일자 2016년02월25일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-167171 2014년08월20일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 US05783938 A\*  
 JP2011128033 A\*  
 JP2011232182 A  
 JP2012519847 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 가부시키키가이샤 이아스  
 일본국 도쿄도 쿠니타치시 후지미다이 4-39-5-916  
 신에쓰 한도타이 가부시키키가이샤  
 일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2-1
- (72) 발명자  
 가와바타 가츠히코  
 일본국 도쿄도 쿠니타치시 후지미다이 4-39-5-916  
 가부시키키가이샤 이아스 내  
 이치노세 다츠야  
 일본국 도쿄도 쿠니타치시 후지미다이 4-39-5-916  
 가부시키키가이샤 이아스 내  
 이마이 도시히코  
 일본국 후쿠시마현 니시시라카와군 니시고무라 오  
 아자 오다쿠라 아자 오히라 150 신에쓰 한도타이  
 가부시키키가이샤 반도체 시라카와연구소 내
- (74) 대리인  
 서종완

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 전형태

**(54) 발명의 명칭 기관 국소의 자동 분석장치 및 분석방법**

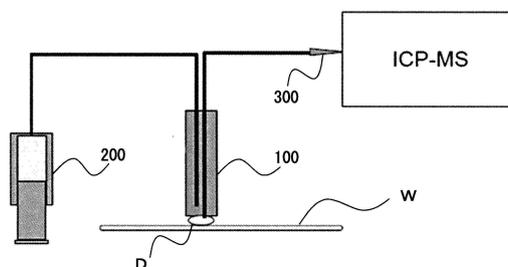
**(57) 요약**

본 발명은 ICP-MS에 의한 기관의 국소 분석을 자동화한 분석장치의 제공을 과제로 한다.

본 발명은 기관 상으로 분석액을 토출하는 분석액 공급 수단, 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 노즐 내로 회수하여 네블라이저로 송액하는 분석액 배출 수단 및 노즐 내를 배기 경로로 하는 배기 수단을 갖는

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



국소 분석용 노즐을 구비하고, 회수한 분석액을 ICP-MS로 자동적으로 송액하는 자동 송액 수단을 가지며, 분석액 유량을 조정하는 유량 조정 수단을 갖고, 국소 분석과 ICP-MS에 의한 분석 대상물의 분석을 동시 진행으로 행하여 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석하는 자동 제어 수단을 갖는 기관 국소의 자동 분석장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

**G01N 35/10** (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

분석액을 공급하는 펌프, 상기 펌프로부터 공급된 분석액을 기관 표면의 소정 영역으로 토출하여 소정 영역 내의 분석 대상물을 분석액으로 이행시키고 그 분석액을 흡수함으로써 분석 대상물을 회수하는 국소 분석용 노즐, 상기 국소 분석용 노즐 내의 분석 대상물을 포함하는 분석액을 부압에 의해 흡인하는 네블라이저, 및 상기 네블라이저로부터 송액된 분석액에 포함되는 분석 대상물을 분석하는 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치를 구비하고,

상기 국소 분석용 노즐은 기관에 대해 분석액을 공급하는 단부의 노즐형상이 통형상이고, 상기 통형상 단부에 있어서 통형상부의 내벽을 따라 분석액을 유지 가능한 내부 공간을 구비하고 있으며, 기관 상으로 분석액을 토출하는 분석액 공급 수단, 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 국소 분석용 노즐 내에 흡수하여 네블라이저로 송액하는 분석액 배출 수단 및 국소 분석용 노즐 내를 배기 경로로 하는 배기 수단을 가지고 있으며,

국소 분석용 노즐에 흡수된 분석 대상물을 포함하는 분석액을 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치로 자동적으로 송액하는 자동 송액 수단을 갖고, 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량과 국소 분석용 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량을 조정하는 유량 조정 수단을 가지며, 유량 조정 수단은 네블라이저에 접속된 불활성 가스 공급로에 불활성 가스를 공급하여 부압을 발생시켜서, 분석액을 네블라이저에 흡인시킬 때의 불활성 가스 공급량을 조정하는 것으로, 상기 유량 조정 수단에 의해 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량을 국소 분석용 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량과 동량 이상으로 함으로써, 국소 분석용 노즐에 의한 분석액의 흡수와 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치에 의한 분석 대상물의 분석을 동시 진행으로 행하여 기관의 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석하는 자동 제어 수단을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 국소의 자동 분석장치.

**청구항 2**

제1항에 기재된 장치를 사용하여 기관 표면 국소를 자동 분석하는 방법에 있어서, 상기 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급된 분석액을 상기 국소 분석용 노즐의 분석액 공급 수단으로부터 기관 표면의 소정 영역으로 토출한 후, 분석액 배출 수단으로부터 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 국소 분석용 노즐 내로 흡수하여 기관 상의 소정 영역 내에 포함되는 분석 대상물을 국소 분석용 노즐 내로 회수하는 국소 분석 공정과,

분석 대상물을 포함하는 분석액을, 네블라이저에 접속된 불활성 가스 공급로에 불활성 가스를 공급함으로써 발생한 부압에 의해 국소 분석용 노즐 내로부터 네블라이저로 흡인하고, 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치로 송액하여 분석액 중에 포함되는 분석 대상물을 자동 분석하는 분석 대상물의 분석 공정을 포함하며,

국소 분석 공정은 배기 수단에 의해 국소 분석용 노즐 내를 배기하면서 행하고,

상기 유량 조정 수단에 의해 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량을 국소 분석용 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량과 동량 이상으로 하는 기관 국소의 자동 분석방법.

**청구항 3**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

본 발명은 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치(ICP-MS)를 사용한 기관의 국소 분석을 자동화한 장치 및 그 장치를 사용한 분석방법에 관한 것이다. 또한 기관 표면으로부터 미량원소를 회수하는 국소 분석과 회수한 미량원소의 ICP-MS에 의한 분석을 연속해서 동시에 분석할 수 있는 장치에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 반도체 웨이퍼 등의 기판은 규소 등의 잉곳을 절단하여 제조되는 것으로, 잉곳 제조 시에 있어서의 편석, 이물질 혼입 등에 의해 기판 표면의 국소에는 의도하지 않은 불순물 원소가 혼입되는 경우가 있다. 이 때문에 얻어진 기판에 포함되는 불순물 원소와 그의 존재 위치를 특정하기 위해 전면 분석, 예지 분석, 국소 분석 등을 행하는 각종 분석장치가 사용되고 있다. 이 중 기판을 전면 분석하는 장치로서는 실리콘 등의 웨이퍼를 에칭하는 에칭 수단과 에칭액 내의 불순물 원소를 분석하는 분석 수단을 구비한 장치 등이 알려져 있다. 이들 전면 분석용 장치의 경우는 기판 전체에 포함되는 불순물 원소를 일괄하여 분석하는 점에서, 예지 부분이나 국소 부분 등 기판의 일부에만 불순물 원소가 존재하는 경우 기판 상의 어디에 불순물 원소가 존재하는지가 불명확해진다. 불순물 원소의 정확한 오염 위치가 판명되어 있지 않은 경우, 국소 분석 대상 위치도 결정할 수 없어 불순물 원소의 분포 상황을 특정할 수 없다.
- [0003] 이 때문에 국소 분석에 앞서 기판 상에 있어서의 불순물 원소의 분포 상황을 간편하게 특정하는 분석장치로서 전반사 형광 X선 분석장치, 2차 이온 질량 분석장치(SIMS), 광루미네선스(photoluminescence)를 이용한 장치 등이 알려져 있다. 예를 들면 특허문헌 1 기재의 전반사 형광 X선 분석장치에 의하면 비파괴로 간편하게 불순물 원소의 면내 배치를 검출할 수 있다.
- [0004] 여기서 반도체 웨이퍼 등의 기판 분석에 있어서는 기판을 사용한 반도체 디바이스에 대해서 고정세화된 디바이스의 대량생산을 목표로 소자 성능의 향상과 수율 향상이 요구되고 있다. 이 때문에 이들 디바이스의 원재료가 되는 기판에 대해서는 미량의 오염원이라도 특정하고자 하는 요청이 있다. 이와 같이 기판 분석장치에는 기판에 포함되는 미량이며 국소적인 불순물 원소도 검출할 수 있는 고정밀도가 요구되고 있다. 그러나 상기한 전반사 형광 X선 분석장치는 비파괴로 간편한 분석을 행할 수 있는 한편, 기판에 포함되는 불순물 원소의 존재량이 미량인 경우 불순물 원소의 존재를 검출할 수 없는 경우가 있다. 또한 한정된 종류의 불순물 원소만 측정할 수 있다. SIMS는 국소 분석이 가능하지만, 전반사 형광 X선 분석장치와 마찬가지로 미량의 불순물 원소를 검출할 수 없다. 구체적으로 검출 가능한 불순물 원소의 농도는 전반사 형광 X선 분석(TRXRF)이  $10^{10} \sim 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>, SIMS가  $10^9 \sim 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>이다.
- [0005] 이에 기판 상에 포함되는 불순물 원소의 존재량이 미량이라도 고정밀도로 분석 가능한 분석장치로서 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치(ICP-MS)가 있다. ICP-MS에 의하면, 예를 들면 서브 ppt 레벨(pg/mL)의 미량 오염도 검출 가능하다. 또한 기판 표면에 복수의 불순물 원소가 포함되는 경우에도 불순물 원소의 종류 및 각 원소의 존재량까지 특정 가능하다. 이상과 같이 ICP-MS를 사용하여 기판 표면에 국소적으로 포함되는 불순물 원소를 분석하는 경우에는 분석하고자 하는 국소 이외의 부분에 보호 필름을 붙이는 분석(특허문헌 2)이나, 분석하고자 하는 국소에만 기판을 에칭하는 에칭 가스의 증기를 접촉시키는 장치(특허문헌 3, 4) 등을 적용할 수 있다.
- [0006] 또한 ICP-MS에 의한 분석에서는 특허문헌 4의 장치와 같이 기판 분석용 노즐을 채용하여 기판 상에 존재하는 불순물 원소를 가능한 한 미량의 분석액으로 회수하는 장치가 알려져 있다. 기판 분석용 노즐로서는, 예를 들면 도 5와 같은 기판 분석용 노즐이 있다(특허문헌 5). 도 5에 있어서 기판 분석용 노즐(500)은 분석액조(510)에 공급된 분석액을 분석액 공급관(520)을 매개로 기판(W)에 공급하여 미량의 분석액(D)을 돔형상의 노즐 단부(550)에 표면장력으로 유지할 수 있다. 이 때문에 미량의 분석액을 유지시킴으로써 기판 상의 오염물을 회수하는 것이 가능해져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2012-132826호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2003-17538호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 제2002-39927호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 제2011-232182호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특허공개 제2008-132401호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 그러나 상기와 같은 ICP-MS를 사용한 분석장치의 경우는 불순물 원소를 포함하는 분석액을 회수 후 일단 바이알 등의 회수 용기에 분석액을 채취하고, 그 후 사람 손을 매개로 ICP-MS에 의한 원소 분석이 부득이 행하여지고 있었다. 이러한 분석의 경우 외부 오염의 영향이 우려될 뿐 아니라 수동에 의한 시간적 손실도 크다. 이에 본 발명은 불순물 원소를 포함하는 분석액의 회수부터 ICP-MS에 의한 국소 분석까지 자동화할 수 있는 분석장치의 제공을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 이에 본 발명자들은 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치(ICP-MS)에 의한 국소 분석을 자동화하는 장치에 대해서 검토하였다. 이 검토에 있어서 기관 분석용 노즐을 구비하는 장치를 토대로 그의 자동화를 도모하는 것으로 하여 본 발명에 상도하였다. 노즐을 구비하는 분석장치를 선택한 이유는 노즐을 소형화함으로써 보다 면적이 미소한 국소로부터 샘플링이 가능해짐과 동시에, 토출되는 분석액량을 제한함으로써 보다 미량의 원소도 분석할 수 있다고 생각하였기 때문이다.

[0010] 이러한 본 발명은 분석액을 공급하는 펌프, 상기 펌프로부터 공급된 분석액을 기관 표면의 소정 영역으로 토출하여 소정 영역 내의 분석 대상물을 분석액으로 이행시키고 그 분석액을 흡수함으로써 분석 대상물을 회수하는 국소 분석용 노즐, 상기 국소 분석용 노즐 내의 분석 대상물을 포함하는 분석액을 부압에 의해 흡인하는 네블라이저, 및 상기 네블라이저로부터 송액된 분석액에 포함되는 분석 대상물을 분석하는 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치를 구비하고, 상기 국소 분석용 노즐은 기관 상으로 분석액을 토출하는 분석액 공급 수단, 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 국소 분석용 노즐 내에 흡수하여 네블라이저로 송액하는 분석액 배출 수단 및 국소 분석용 노즐 내를 배기 경로로 하는 배기 수단을 가지고 있으며, 국소 분석용 노즐에 흡수된 분석 대상물을 포함하는 분석액을 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치로 자동적으로 송액하는 자동 송액 수단을 갖고, 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량과 국소 분석용 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량을 조정하는 유량 조정 수단을 가지며, 국소 분석용 노즐에 의한 분석액의 흡수와 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치에 의한 분석 대상물의 분석을 동시 진행으로 행하여 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석하는 자동 제어 수단을 갖는 것을 특징으로 하는 기관 국소의 자동 분석장치에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 자동 분석장치의 경우는 국소 분석용 노즐에 흡수된 분석 대상물을 포함하는 분석액을 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치로 자동적으로 송액하는 자동 송액 수단을 갖기 때문에 외부 오염을 억제하여 신속히 분석할 수 있다. 또한 국소 분석용 노즐에 의한 분석액의 흡수와 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치에 의한 분석 대상물의 분석을 동시 진행으로 행하여 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석하는 자동 제어 수단을 갖기 때문에, 기관 상의 특정 위치에만 미량(예를 들면  $10^8$  atoms/cm<sup>2</sup> 이하)으로 존재하는 원소에 대해서도 그 분포 상황이 특정 가능해진다.

[0012] 자동 송액 수단은 국소 분석용 노즐 내의 분석액을 바이알 등을 매개로 하지 않고 ICP-MS에 접속한 네블라이저로 직접 송액 가능해지도록 배관함으로써 구성할 수 있다. 또한 자동 제어 수단으로서, 예를 들면 펌프의 분석액 공급량, 국소 분석용 노즐 선단으로부터의 분석액 토출량, 네블라이저로의 분석액 흡인량, ICP-MS로의 송액량 등을 개별 또는 종합하여 컴퓨터 제어 가능하게 한 것 외에, ICP-MS의 분석 속도와 동시 진행 가능하도록 국소 분석용 노즐 선단으로부터의 분석액 토출량을 제어하는 것이어도 된다.

[0013] 여기서 단순히 자동 송액 수단만을 채용한 장치, 즉 종래의 분석장치와 비교하여 단순히 바이알 등의 사람 손 매개를 없애고 국소 분석용 노즐의 분석액을 네블라이저로 직송 가능하게 했을 뿐인 분석장치로 한 경우, 분석하는 소정 영역으로 국소 분석용 노즐로부터 토출되는 분석액의 액량 조절이 문제가 된다. 기관 상의 소정 영역만을 정확히 분석하기 위해서는 국소 분석용 노즐로부터 기관의 소정 영역에 대해 토출된 분석액량을 정확하게 일정량으로 계속해서 유지할 필요가 있다. 특히 본 발명은 후술하는 자동 제어 수단을 구비하여 기관의 복수의 소정 영역을 연속해서 분석 가능하게 하는 것이기 때문에, 연속해서 국소 분석을 계속하는 경우 그 분석 중에 항상 국소 분석용 노즐로부터 토출되는 분석액량을 일정하게 유지하는 것이 요구된다. 이 때문에 본 발명에서는 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량과 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량을 조정하는 유량 조정 수단을 갖는 것으로 하였다. 유량 조정 수단으로서, 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액량은 펌프의 유량으로 간편하게 조정할 수 있는 한편, 네블라이저로의 송액은 후술하는 이유로부터 부압을 이용하기 때문에

다음과 같은 구성을 채용함으로써 유량 조정 가능하게 한다. 즉, 네블라이저로의 분석액의 송액량은 네블라이저에 대해 분석액과 함께 불활성 가스를 공급하고 그 불활성 가스 공급량을 조정 가능하게 하는 것, 네블라이저에 접속하는 분석액 공급관의 안지름이나 길이를 조정하는 것, 또는 국소 분석용 노즐과 네블라이저 사이에 액량 조정용 펌프를 구비하는 것 중 어느 하나 또는 이들의 조합에 의해 조정 가능하게 할 수 있다.

[0014] 다음으로 본 발명의 국소 분석용 노즐에 대해서 상세하게 기술한다. 본 발명에 있어서의 국소 분석용 노즐은 기관 상에 분석액을 토출하는 분석액 공급 수단, 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 노즐 내에 흡수하여 네블라이저로 송액하는 분석액 배출 수단 및 국소 분석용 노즐 내를 배기 경로로 하는 배기 수단을 갖는다. 종래의 기관 분석장치는 전술한 바와 같이 기관 상의 분석 대상물을 분석액으로 이행시켜서 회수하고 일단 바이알 등에 분석액을 보관한 후에 ICP-MS로 분석하는 것을 전제로 하고 있어, 적용하는 노즐로서는 도 5와 같이 기관에 분석액을 토출하는 공급관과 토출된 분석액을 노즐 내에 흡수하는 배출관을 1개의 관으로 겸용하는 것이었다. 이에 대해 본 발명의 기관 분석장치는 국소 분석용 노즐 내로의 분석액의 흡수와 ICP-MS에 의한 원소 분석을 동시에 진행시키기 위해 분석액 공급 수단과 분석액 배출 수단을 별개의 경로로 하는 것이다. 구체적으로는 펌프와 접속하여 기관 상에 분석액을 토출할 수 있는 공급관과 네블라이저와 접속하여 기관으로부터 노즐 내에 흡수된 분석액을 송액하는 배출관이라는 2개의 관을 갖는 국소 분석용 노즐이 바람직하다. 아래에 있어서 「국소 분석용 노즐」을 「노즐」로 표기하는 경우가 있다.

[0015] 상기와 같이 종래의 노즐은 기관 상으로의 분석액 공급과 기관 상으로부터의 분석액의 흡수를 단일 관에 담당하게 하는 것으로, 도 5의 분석액조(510)와 같이 노즐 내에 분석액을 모아 두는 공간을 설치하고 그 분석액의 압출량을 조정하면 기관 상으로 토출되는 분석액의 액량을 간편하게 미(微)조정할 수 있었다. 이에 대해 본 발명은 종래 노즐과 같이 노즐 내에 분석액을 모아 두는 통(槽)을 갖는 것이 아니기 때문에 기관 상의 분석액량을 미조정하는 것이 곤란해진다. 이는 기관 상으로 토출되는 분석액량과 기관 상으로부터 노즐 내에 흡수되는 분석액량의 조정을 분석액 공급 수단 및 분석액 배출 수단이라는 별개의 경로의 각각의 유량으로 조정할 필요가 발생하기 때문이다. 즉, 본 발명에서는 분석액 공급 수단과 분석액 배출 수단이라는 별개의 경로를 갖기 때문에, 노즐로부터 기관으로의 분석액 토출량과 기관으로부터 노즐로의 흡수량의 차를 일정하게 유지하는 것이 곤란해져 있다. 구체적으로는 예를 들면 웨이퍼의 전면을 분석하는 경우, 12 인치의 웨이퍼라면 노즐 지름 10 mm인 경우 25분, 노즐 지름 5 mm인 경우 50분간 노즐을 스윙핑하여 분석하게 되어 그 분석 시간 중에 항상 상기한 토출량과 흡수량의 차를 일정하게 유지하는 것은 곤란하기 때문이다. 이와 같이 본 발명의 국소 분석용 노즐은 종래 노즐에 비해 기관에 공급하는 분석액량이 증감하기 쉬운 것이었다. 그리고 노즐로부터 토출된 분석액이 과다해지면 분석액이 기관의 소정 영역 이외로까지 비어져 나와, 예를 들면 국소 분석하고자 하는 개소 이외로 새어 퍼지는 경우가 있었다.

[0016] 또한 기관 상에 산화막이나 질화막 등의 형성막을 갖는 경우 국소 분석의 전공정으로서 에칭 등에 의한 형성막 제거가 필요해지지만, 이들 에칭 후의 기관을 국소 분석하는 경우에도 노즐 내의 분석액량이 증가하기 쉽다. 에칭의 부생성물로서 기관 상에 H<sub>2</sub>O가 잔존하여 국소 분석을 계속할수록 분석액량이 증가하기 때문에, 분석액량이 과다해지면 상기와 동일하게 분석액이 노즐로부터 비어져 나와 젖어 퍼지는 경우가 있었다.

[0017] 이러한 배경 아래 본 발명의 국소 분석용 노즐의 경우는 상기한 분석액 공급 수단과 분석액 배출 수단에 더하여 노즐 내를 배기 경로로 하는 배기 수단을 갖는 것으로 하였다. 이러한 노즐에 의해 노즐 내를 감압 분위기로 하여 배기하면서 국소 분석을 행함으로써, 노즐 내의 분석액량이 과다해진 경우에도 분석액을 노즐 내에 유지하는 것이 가능해져 분석액이 비어져 나오는 것을 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 기관 분석장치의 경우는 전술한 유량 조정 수단에 의해 펌프 및 ICP-MS의 분석액 유량을 거의 등량으로 조정함으로써도 기관 상의 분석액량을 거의 일정하게 유지 가능하게 하는 것이다. 그러나 유량 조정 수단이 조정하는 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량은 실시간으로 측정하는 것은 곤란하여 일정 시간에 있어서의 분석액의 중량 감소량으로부터 유량을 구하는 것이 일반적이다. 이 때문에 유량 조정 수단을 사용할 때 상기에 의해 산출된 네블라이저로의 송액량보다 약간 많은 분석액을 국소 분석용 노즐에 공급하는 경우가 많은 등의 사정으로부터, 유량 조정 수단을 가지고 있어도 또한 분석액량의 증감이 발생할 수 있다. 이러한 배경을 토대로 본 발명에서는 유량 조정 수단에 더하여 노즐 내에 배기 수단을 설치하여 기관 상에 있어서의 분석액량의 증감에 대해 완전하게 대응 가능하게 한 것이다.

[0018] 또한 본 발명의 국소 분석용 노즐은 기관에 대해 분석액을 공급하는 단부의 노즐형상이 통형상이고, 상기 통형상 단부에 있어서 통형상부의 내벽을 따라 분석액을 유지 가능한 내부 공간을 갖는 것이 바람직하다. 노즐 내로의 분석액 공급량이 과다해진 경우에 노즐 내 분석액의 액면이 상승해도 통형상 단부의 내벽을 따라 분석액을 유지함으로써 노즐 외로 분석액이 비어져 나오기 어려워진다.

- [0019] 여기서 종래의 기관 분석의 경우는 보다 미량의 오염물도 회수할 수 있도록 분석액의 액량을 가능한 한 미량으로 하는 것이 기술상식으로 되어 있다. 이 때문에 종래의 기관 분석장치에 채용되는 노즐은 일반적으로 미량의 분석액을 유지할 수 있고 탈락되기 어려운 노즐형상이 채용되고 있다. 예를 들면 도 5의 종래 노즐의 경우는 노즐 선단의 형상을 동형상으로 함으로써 미량의 분석액을 표면장력에 의해 유지하는 것이 가능하다. 이에 대해 전술한 바와 같이 본 발명의 자동 분석장치의 경우는 상기와 같이 노즐 구조로서 분석액 공급 수단과 분석액 배출 수단을 별개의 경로로 갖는 것으로부터, 노즐로부터 기관으로의 분석액 공급량이 과다해지는 경우가 발생할 수 있는 점에서 분석액량을 항상 미량이면서 정량으로 하는 종래 노즐과는 전혀 다른 문제가 발생할 수 있다.
- [0020] 이러한 배경으로부터 미량의 분석액을 유지하기 위해서 유효한 노즐형상이 채용되었던 종래의 분석 노즐에 대해, 본 발명에서는 보다 많은 분석액도 노즐 내에 유지 가능하게 하는 형상을 채용하고 있다. 즉, 종래의 분석 노즐(예를 들면 도 5의 노즐 선단(550)과 같이 선단을 동형상으로 한 노즐)은 미량의 분석액을 유지하는 데는 적합하지만, 유지할 수 있는 분석액량에 한계가 있어 과잉의 분석액도 유지가 필요해지는 본 발명의 자동 분석장치에는 채용할 수 없다. 한편 본 발명과 같이 적어도 노즐 단부가 통형상이고, 통형상부의 내벽을 따라 분석액을 유지 가능한 내부 공간을 갖는 국소 분석용 노즐이라면, 기관 표면에 접촉하는 분석액의 양(표면적)은 소정 범위 내로 하면서 분석액 공급 수단으로부터의 공급 과다로 분석액량이 증가한 경우에도 노즐 내벽을 따라 분석액을 유지함으로써 과잉 분량의 분석액도 유지할 수 있다. 전술한 바와 같이 본 발명의 국소 분석용 노즐은 배기 수단을 갖기 때문에 상기 형상의 노즐에 의해 과잉 분량의 분석액을 노즐 내벽을 따라 유지하는 것이 가능해진다. 가령 배기 수단이 없는 노즐의 경우 노즐형상을 상기와 같이 통형상부의 내벽을 따라 분석액을 유지 가능한 내부 공간을 갖는 것으로 해도 노즐 내벽에 유지되는 분석액이 증가하면 자중에 의해 노즐로부터 비어져 나와 버리기 때문이다. 이와 같이 상기 형상의 노즐은 배기 수단을 가짐으로써 과잉 분석액의 유지를 가능하게 하고 있다. 또한 본 발명의 국소 분석용 노즐 내에 유지할 수 있는 분석액량은 노즐의 길이를 조정함으로써 제어하는 것도 가능하다.
- [0021] 노즐에 공급하는 분석액의 양으로서는 종래의 분석용 노즐의 경우 노즐 내의 분석액조 등에 약 200~1,000  $\mu\text{L}$  정도 공급 가능하게 한 것에 대해, 본 발명의 국소 분석용 노즐의 경우는 20~100  $\mu\text{L}$  정도가 된다. 본 발명의 국소 분석용 노즐의 경우 이와 같이 종래의 분석 노즐에 비해 소형화를 도모하여 100  $\mu\text{L}$  이하의 분석액에 의한 국소 분석으로 고정밀도의 원소 분석이 가능해진다. 한편 종래의 분석장치의 경우는 ICP-MS로의 국소 분석에 있어서 분석액량을 200  $\mu\text{L}$  미만의 미량으로 하는 것이 불가능하였다. 이는 ICP-MS로 측정할 때 측정에 소요되는 시간(측정 원소 수에 따라 다르나 3분 정도) 동안, ICP-MS에 도입하는 분석액량에 더하여 네블라이저로부터 ICP-MS까지의 접속배관 내에는 측정할 분석액을 가득 채워놓을 필요가 있기 때문이다. ICP-MS 분석 시에 네블라이저 등에 의한 부압 흡인을 하는 경우에는, 접속배관 내의 분석액이 없어져 버리면 저항이 작아짐으로써 의도하지 않은 유량이 증가하게 되고 ICP-MS의 감도가 크게 변화되어 버리기 때문에 정확한 분석이 불가능해진다. 이 때문에 종래의 분석장치의 경우는 적어도 200  $\mu\text{L}$  이상의 분석액이 필요하였다. 이에 대해 본 발명에서는 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 분석하는 것으로부터, 1개소의 영역에 대해서는 분석액량을 200  $\mu\text{L}$  이하로 해도 인접하는 다른 영역을 분석하는 분석액을 계속해서 ICP-MS에 공급하는 점에서, 네블라이저에서 ICP-MS까지 사이의 배관 내에는 항상 어느 하나의 분석액을 가득 채우는 것이 가능하다. 이 때문에 본 발명에서는 종래와 비교하여 1개소당 국소 분석에 사용하는 분석액을 반량 이하로 할 수 있어 고정밀도의 원소 분석이 가능해진다.
- [0022] 이상 설명한 국소 분석용 노즐에 대해 분석액을 공급하는 펌프로서는 피스톤 펌프, 플런저 펌프, 시린지 펌프 등의 용적식 펌프를 채용하는 것이 바람직하고, 시린지 펌프가 특히 바람직하다. 분석액의 공급량을 비교적 정확하게 유지할 수 있기 때문이다.
- [0023] 본 발명의 기관 분석장치의 경우는 상기 국소 분석용 노즐로 회수된 분석액을 부압 흡인에 의해 네블라이저로 송액 가능해지도록 배치되어 있다. 예를 들면 네블라이저에 Ar 등의 불활성 가스를 공급하여 부압을 발생시킴으로써 부압에 의해 분석액을 네블라이저로 송액할 수 있다. 구체적으로는, 네블라이저에 대해 불활성 가스를 매분 1 L로 공급한 경우, 부압에 의해 매분 약 20~100  $\mu\text{L}$ 의 분석액을 네블라이저로 송액할 수 있다. 여기서 분석액의 공급 수단으로서 부압 흡인을 채용하고 있는 것은 펌프 내의 데드볼륨 부분에 분석액이 잔존하여 그 후에 측정하는 시료가 오염되는, 이른바 「메모리」를 발생시키기 어려운 것으로 하기 위함이다. 본 발명의 분석장치는 기관의 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석하는 것으로, 국소 분석용 노즐과 네블라이저 사이의 공급 경로에 메모리가 발생해 버리면 기관의 소정 영역에 대한 분석 결과가 부정확해지고, 노즐에 의한 국소 분석과 ICP-MS에 의한 분석 대상물의 분석의 동시 분석에도 차이가 발생하기 쉬워지기 때문이다. 이 때문에 유량 조정 수단으로서 펌프를 구비하는 경우에는 데드볼륨으로의 잔존이 적은 펌프의 채용이 바람직하다. 예를 들면 연동 펌프를 채용할 수 있다. 단, 연동 펌프를 사용하는 경우 데드볼륨의 잔존은 적지만 본 발명은 미량원소 분

석을 목적으로 하는 점에서, 펌프를 구성하는 튜브로부터의 오염에 대해 유의할 필요가 있다. 또한 네블라이저로서 적용하는 기구는 종래부터 공지의 것을 적용할 수 있다. 또한 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치에 대해서도 종래부터 알려져 있는 것을 적용할 수 있다.

[0024] 이상의 자동 분석장치에 의해 분석하는 기관으로서의 반도체 웨이퍼, 유리 기관 등의 각종 기관을 분석 대상으로 할 수 있고, 반도체 웨이퍼가 적합하다. 국소 분석하는 인접한 복수의 소정 영역으로서는 전반사 형광 X선 분석법 등에 의해 어느 정도 불순물 원소의 존재가 특정되어 있는 오염영역만을 분석해도 되고, 기관 전체에 대해서 국소 분석을 연속해서 행해도 된다. 또한 기관 상에 산화막이나 질화막 등의 친수성 형성막을 갖는 기관을 분석하는 경우에는 사전에 형성막을 에칭하여 제거하는 것이 바람직하다. 노즐로부터 토출된 분석액이 친수성 막 상에서 새어 퍼지는 것을 방지하기 위함이다.

[0025] 이상의 분석장치를 사용하여 기관 표면 국소를 자동 분석하는 방법으로서, 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급된 분석액을 국소 분석용 노즐의 분석액 공급 수단으로부터 기관 표면의 소정 영역으로 토출한 후, 분석액 배출 수단으로부터 분석 대상물을 포함하는 분석액을 기관 상으로부터 국소 분석용 노즐 내로 흡수하여 기관 상의 소정 영역 내에 포함되는 분석 대상물을 국소 분석용 노즐 내로 회수하는 국소 분석 공정과, 분석 대상물을 포함하는 분석액을 부압에 의해 국소 분석용 노즐 내로부터 네블라이저로 흡인하고, 유도 결합 플라즈마 질량 분석장치로 송액하여 분석액 중에 포함되는 분석 대상물을 자동 분석하는 분석 대상물의 분석 공정을 포함하며, 국소 분석 공정은 배기 수단에 의해 국소 분석용 노즐 내를 배기하면서 행하고, 유량 조정 수단에 의해 펌프로부터 국소 분석용 노즐에 공급하는 분석액의 유량을 국소 분석용 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액의 유량과 동량 이상으로 하는 기관 국소의 자동 분석방법을 적용할 수 있다.

[0026] 상기 분석장치에 관한 발명에 있어서 상세하게 설명한 바와 같이 국소 분석용 노즐로부터 회수한 분석액을 ICP-MS로 자동적으로 송액하는 본 발명에서는, 연속해서 기관의 국소 분석을 계속하는 동안 항상 노즐로부터 토출되는 분석액량을 일정하게 유지하는 것이 요구된다. 특히 국소 분석용 노즐로 회수한 분석액을 부압에 의해 네블라이저로 흡인시키기 때문에 노즐 내의 분석액량을 정확하게 미조정하는 것이 곤란해져 있다. 이 때문에 국소 분석용 노즐 내의 분석액량이 과다해진 경우에는 노즐로부터 토출된 분석액이 소정 영역 외로 비어져 나와 버리는 경우가 있다. 반대로 국소 분석용 노즐 내의 분석액량이 감소한 경우 토출되는 분석액량이 부족하다. 분석액량이 지나치게 부족하면 네블라이저가 분석액 주변의 공기를 흡인해 버려 정확한 분석이 곤란해진다.

[0027] 이와 같은 배경 아래, 본 발명의 분석방법에서는 국소 분석용 노즐 내를 배기 수단에 의해 배기하면서 국소 분석 공정을 행함과 동시에, 펌프에서 노즐로 송액하는 분석액량을 노즐로부터 네블라이저로 송액하는 분석액량과 동량 이상으로 하였다. 배기 수단에 의해 배기하면서 국소 분석을 행함으로써 국소 분석용 노즐 내의 분석액량이 과다해진 경우에도 노즐에서 분석액이 비어져 나오는 것을 방지할 수 있다. 배기 수단에 의한 배기 중에 국소 분석용 노즐로부터 토출된 기관 상의 분석액과 노즐 단부 사이에는 일정 바깥 공기가 도입되고, 분석액이 노즐 단부를 따라 구면 상에 배치되게 되어 노즐 외로 비어져 나오는 것이 방지되는 것이다. 또한 유량 조정 수단에 의해 펌프로부터 노즐에 공급하는 분석액의 유량을 ICP-MS의 분석 유량과 동량 이상으로 함으로써 노즐 내의 분석액량의 부족을 방지할 수 있다.

**발명의 효과**

[0028] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 기관 상의 소정 영역에 포함되는 미량원소에 대해서 분석의 자동화가 가능해짐과 동시에 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 분석 가능하다. 이 때문에 종래보다도 분석액량을 감소시켜 분석 정밀도를 향상시키는 것이 가능해지고, 기관 상에 있어서의 미량원소의 존재 위치도 특정 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

[0029] 도 1은 실시형태에 있어서의 자동 분석장치의 개략 단면도이다.

도 2는 실시형태에 있어서의 국소 분석용 노즐의 단면도이다.

도 3은 실시형태에 있어서의 분석 중 국소 오염 상황 및 노즐 조작을 나타내는 도면이다.

도 4는 실시형태에 있어서의 ICP-MS 분석 결과 도면이다.

도 5는 종래의 기관 분석용 노즐 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 아래에 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다.
- [0031] 본 실시형태에서는 도 1에 나타내는 자동 분석장치를 사용하여 기관의 국소 분석을 행하였다. 국소 분석용 노즐(100)은 시린지 펌프(200)와 접속되어 있어 분석액이 시린지 펌프(200)로부터 노즐(100) 내로 송액 가능하게 되어 있다. 또한 노즐(100) 내의 분석액은 네블라이저(300)로 송액되어 ICP-MS로 자동적으로 송액 가능하게 되어 있다. 또한 네블라이저(300)에는 Ar 가스를 공급할 수 있는 불활성 가스 공급로가 배출 튜브와는 별도로 접속되어 있다(도시하지 않음).
- [0032] 도 2는 상기한 국소 분석용 노즐(100)의 단면도이다. 도 2와 같이 국소 분석용 노즐(100)은 대략 통형상의 노즐 본체, 시린지 펌프(200)와 접속한 공급용 튜브(120), 및 네블라이저(300)와 접속한 배출 튜브(130)를 갖는다. 공급용 튜브(120)는 분석액을 시린지 펌프(200)로부터 노즐(100) 내에 공급하여 기관(W)으로 토출 가능하게 하는 것이고, 배출 튜브(130)는 기관(W)으로부터 분석액(D)을 회수하여 네블라이저(300)로 송액 가능하게 하는 것이다. 또한 국소 분석용 노즐(100) 내는 화살표 방향으로 배기 가능한 배기 수단(160)을 가지며 배기 펌프(도시하지 않음)와 접속되어 있다.
- [0033] 상기 분석장치를 사용한 구체적인 분석방법에 대해서 설명한다. 분석 대상 기관으로서 12 인치의 실리콘으로 이루어지는 웨이퍼 기관을 사용하였다. Sr, Ba, Cd, Li, Mo, Pb의 각 원소를 10 ppb(ng/mL)씩 혼합한 오염 용액을 상기 웨이퍼 기관 상에 도 3에 나타내는 바와 같이 국소적으로 5  $\mu$ L씩 적하하여 국부 오염시킨 기관을 준비하였다.
- [0034] 이 오염된 기관에 대해서 도 1에 나타낸 분석장치를 사용하여 국소 분석을 행하였다. 먼저 시린지 펌프와 노즐 사이에 접속한 PFA 튜브 내에 3% HF, 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 분석액을 1,500  $\mu$ L 충전하고, 이 분석액을 시린지 펌프에 의해 노즐에 공급하여 공급용 튜브로부터 기관으로 분석액을 100  $\mu$ L 토출시켰다. 이때 배기 펌프에 의해 배기 속도 0.3~1.0 L/min로 도 2의 화살표 방향으로의 배기를 행하였다. 이상에 의해 기관 표면에 존재하는 분석 대상물을 분석액 증으로 이행시킨 후 배출 튜브로부터 분석액(D)을 노즐 내에 흡인하여 흡수하였다. 그리고 불활성 가스 공급로로부터 네블라이저에 대해 Ar 가스를 매분 1.0 L로 공급하여 부압을 발생시키고, 분석 대상물을 포함하는 노즐 내의 분석액을 약 100  $\mu$ L/min의 유량으로 네블라이저로 송액시켰다. 이어서 ICP-MS에 의한 분석을 행하였다. 상기 분석에 있어서 도 3의 화살표로 나타낸 선을 그리도록 노즐을 10 mm/sec로 기관 상을 이동시키면서 분석액을 토출 및 흡인하여 연속적으로 국소 분석을 행하였다. 또한 노즐 내로의 분석액의 흡수와 동시에 진행으로 노즐 내로부터 네블라이저로 송액된 분석액을 ICP-MS로 원소 분석하였다. 또한 네블라이저로의 송액과 동량 이상의 분석액을 시린지 펌프로부터 노즐에 공급하고 기관으로 토출시켜 기관 상의 분석액량을 약 100  $\mu$ L로 유지하였다. ICP-MS에 의한 분석 결과를 도 4에 나타낸다.
- [0035] 도 4와 같이 분석 시간 190, 290, 360, 420초 부근에 있어서 각 분석 원소의 강한 강도 피크가 검출되었다. 노즐의 이동 속도 및 이동 위치와 원소 피크의 검출 시간을 조희한 결과, 웨이퍼 상에 오염 용액을 적하한 위치에 상당하는 분석 시간에 원소 피크가 검출되고 있는 것을 알 수 있었다. 이상으로부터 이 분석장치에 의해 각 분석 원소의 오염 위치를 특정 가능한 것을 확인할 수 있었다.
- [0036] 상기 본 실시형태의 분석 결과를 토대로 하는 각 원소의 검출한계에 대해서 종래의 비파괴 분석장치로 분석한 경우의 분석한계와 비교하였다. 본 실시형태는 각 금속 원소를 10 ppb(ng/mL)씩 5  $\mu$ L 적하하여 강제 오염시킨 기관을 분석한 것으로, 이 용액 중에 포함되는 금속 원자수는 예를 들면 Fe의 경우 약 5E+11 atoms이다. 여기서 전반사 형광 X선 장치의 검출한계는 약 1E+11 atoms/cm<sup>2</sup>이고, 측정부의 면적이 1 cm<sup>2</sup>인 것으로부터 강제 오염시킨 5  $\mu$ L의 오염액(1 스폿)과 거의 같아, 본 실시형태의 분석 기관으로부터는 Fe 원자를 검출하는 것은 어렵다. 이에 대해 본 실시형태에서는 도 4의 ICP-MS의 결과에 나타내어지는 바와 같이 Fe 원자를 검출할 수 있으며, 측정된 ICP-MS의 펄스 강도를 토대로 산출되는 검출한계는 5  $\mu$ L의 스폿 중에서 약 5E+6 atoms가 된다. 노즐의 직경을 작게 하고, 웨이퍼와의 접촉면적을 더욱 작게 함으로써 더욱 미량의 원소의 검출도 가능해진다. 이와 같이 본 실시형태의 결과에서는 전반사 형광 X선 장치를 사용한 경우보다도 검출 감도가 높고, 예를 들면 Fe의 경우 검출 감도가 약 4자리 높았다.

### 산업상 이용가능성

- [0037] 본 발명에 의하면 ICP-MS에 의한 국소 분석을 자동화할 수 있음과 동시에 인접한 복수의 소정 영역을 연속해서 자동 분석할 수 있다. 이 때문에 기관 표면에 있어서의 오염량이 미량인 불순물 원소도 존재 위치 및 원소의 종류까지 특정 가능해진다. 구체적으로는 본 발명에 의하면 10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup> atoms/cm<sup>2</sup>의 원소가 분석 가능해진다. 또한 본

석액량을 종래보다도 저감시켜 고정밀도의 원소 분석을 실현할 수 있다.

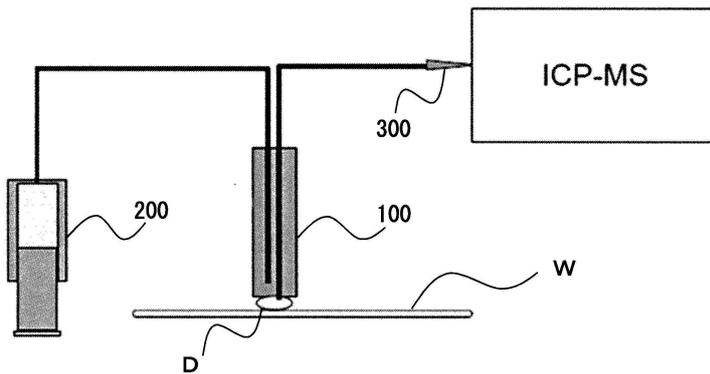
**부호의 설명**

[0038]

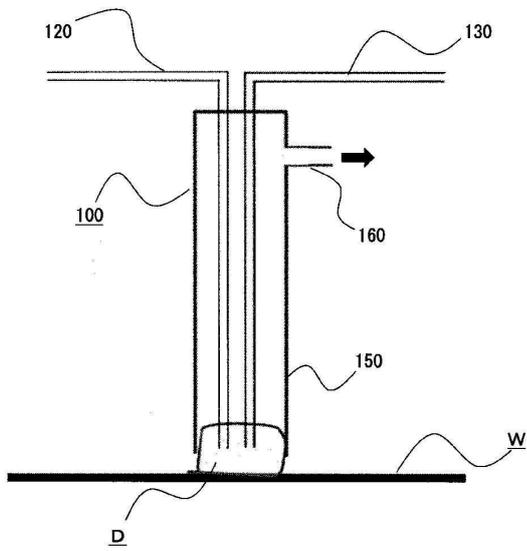
- 100 국소 분석용 노즐
- 120 분석액 공급 수단
- 130 분석액 배출 수단
- 150 노즐 선단
- 160 배기 수단
- 200 펌프
- 300 네블라이저
- D 분석액
- W 기관

**도면**

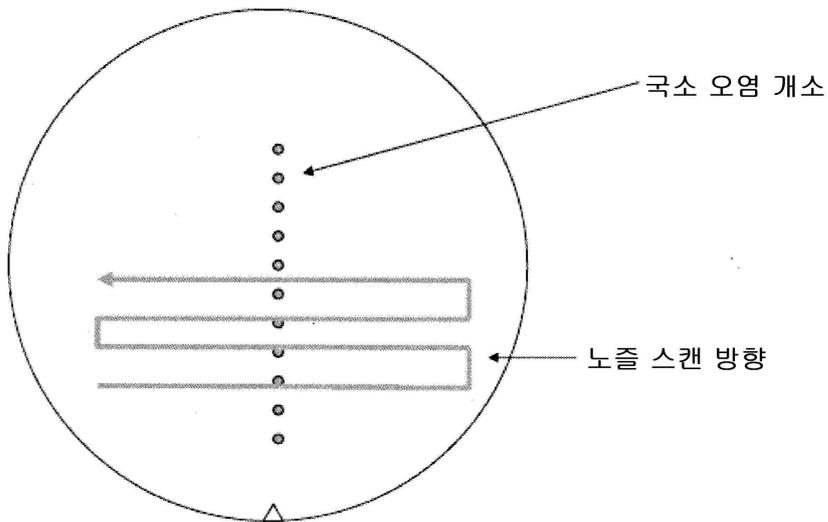
**도면1**



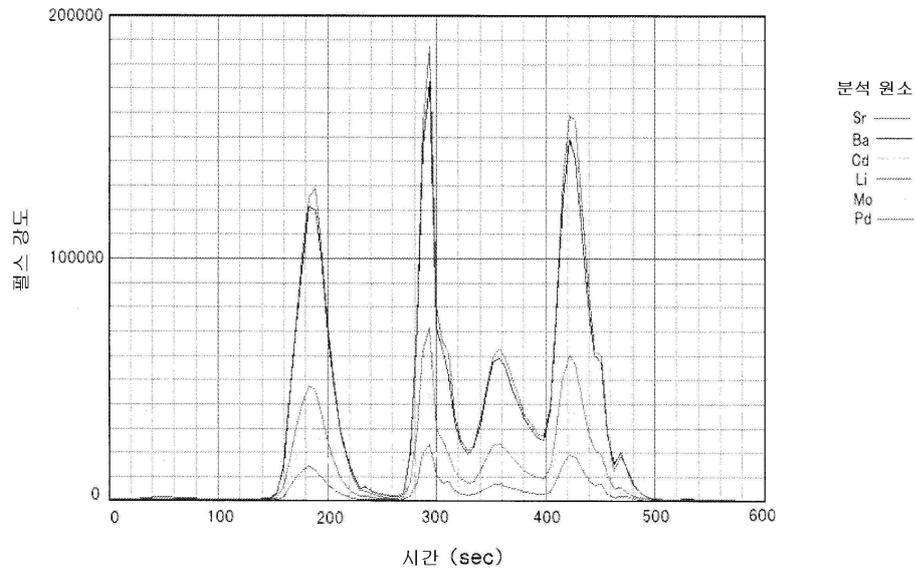
도면2



도면3



도면4



도면5

