

利用 7700s/7900 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质

应用简报

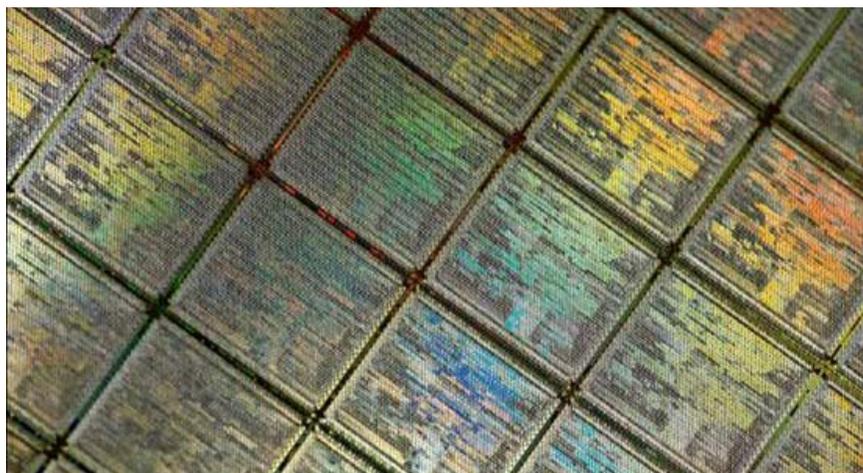
半导体

作者

Junichi Takahashi

安捷伦科技公司

日本东京



摘要

氢氧化铵 (NH_4OH) 是制造半导体器件时用到的一种化学品，因此必须对其进行痕量金属杂质分析。氢氧化铵具有较高的蒸气压，会导致等离子体不稳定，因此采用 ICP-MS 直接分析未经稀释 (20%) 的 NH_4OH 极具挑战性。而样品稀释后检测限又会变差，因此仪器具备直接分析 20% NH_4OH 的能力很重要。Agilent 7700s/7900 ICP-MS 采用独特的高速频率匹配 ICP RF 发生器，即使吸取 20% 的 NH_4OH 也能维持稳定的等离子体。7700s/7900 还采用高效技术，能去除高纯度化学品的光谱干扰，极其适用于半导体化学品的分析。Agilent 7700s 采用惰性样品引入系统，可用于测量 20% 高纯度 NH_4OH 中的痕量元素。48 种元素的检测限都达到了个位数 ppt 级或在亚 ppt 范围内，20% NH_4OH 中的加标浓度为 100 ppt 时，长期 (约 7 小时) 稳定性可达到 5% RSD 左右，表明 7700s 能够对 20% 高纯度 NH_4OH 中的痕量污染物进行常规测量。

经验证适用于

Agilent 7900 ICP-MS
半导体配置



Agilent Technologies

前言

半导体器件的整个制造过程中会用到多种化学品。所用化学品和化学品混合物中的金属杂质会造成污染，导致最终产品出现缺陷，因此必须严格控制这些金属杂质的含量。ICP-MS 是用于测定半导体化学品中金属杂质的标准技术。在所有工艺化学品中，用于硅片清洗过程的化学品尤为重要，因为它们会直接接触晶圆，从而将杂质引至晶圆表面。在典型半导体器件的整个制造过程中，会有 100 多个清洗步骤，清洗晶圆时所用的一个典型溶液就是 RCA 开发的化学品混合物，通常称为标准清洗 1 (SC-1)。SC-1 是 NH_4OH 、过氧化氢 (H_2O_2) 和超纯水 (UPW) 按 1:1:5 的比例配制而成的混合溶液，可用于轻微腐蚀晶圆，以去除表面颗粒。需要采用高度灵敏的可靠分析方法测量配制 SC-1 的高纯度化学品中的金属杂质。

尽管 UPW 和 H_2O_2 均为易于分析的基质，但通过 ICP-MS 分析高纯度的 NH_4OH 仍是困难重重，原因有两点。首先， NH_4OH 是一种强碱，很容易使某些金属沉淀成不溶的氢氧化物。这给使用标准加入法 (MSA) 进行测定带来了诸多困难，因为 MSA 需要依次将酸类多元素标样加入样品中。当以较高的浓度加入经稀释的 NH_4OH 中后，有些金属会形成沉淀，使其无法通过 MSA 得到准确的测定。而 SC-1 中采用的是高纯级 NH_4OH ，金属杂质的最大浓度为 100 ppt，因此，在 ICP-MS 的检测限足够低的情况下可避免高浓度加标。如果 MSA 以低 ppt 级 (< 100 ppt) 加标，出现的沉淀极少，此时就可以采用 MSA 分析未经稀释的 NH_4OH 。要想得到低于 100 ppt 的良好 MSA 校准结果，势必要依赖 ICP-MS 采用的干扰去除技术，并使其对所有干扰都非常有效。

配备八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 采用多项干扰去除技术。除传统的无气体模式之外，ORS 也可在碰撞 (He) 模式和反应 (如 H_2) 模式下运行，还可选择冷等离子体模式。选择哪种干扰去除方法取决于分析要求：就本应用而言，所有分析物的校准需低至 10 ppt 级，因此要求为每种分析物选择最有效的干扰去除模式。模式间的切换完全自动化，所有分

析物均通过每个样品瓶的单个进样过程来测定。小尺寸 ORS 池能够实现池气体模式之间非常快速的切换，因此最大程度缩短了多模式操作所需的额外时间。

分析未稀释 NH_4OH 的第二个挑战为等离子体会因未稀释 NH_4OH 的高蒸气压而变得不稳定，因此先前未能对未经稀释的 NH_4OH 进行常规的直接分析。广为接受的 NH_4OH 分析方法是：加热至近干去除基质，然后将残留物重新溶解于 1% 的 HNO_3 中，再用 ICP-MS 进行测量^[1]。尽管这是一种广泛使用的方法，实验室还是更愿意通过省略样品前处理步骤来缩短分析时间并降低样品污染和挥发性分析物损失的风险。7700/7900 ICP-MS 采用带高速频率匹配功能的独特 RF 等离子体发生器，可即时调节以适应等离子体负载的变化 — 例如在从水性溶剂切换至高蒸气压溶剂时。这样就能形成非常稳定的等离子体，允许直接吸取未经稀释的 NH_4OH 。

高灵敏度、有效去除干扰物和高速频率匹配 ICP RF 发生器的结合使 7700s/7900 ICP-MS 能够直接测量未经稀释的高纯度 NH_4OH 中的低 ppt 级金属杂质。

实验部分

Agilent 7700s 配备惰性样品引入系统 (安捷伦部件号 G4912-68002)，该系统包括 PFA 双通道雾化室和带 1.5 mm 内径蓝宝石中心管的可拆卸式炬管。采用标准铂接口锥和 PFA 同心雾化器。使用以 2% NH_4OH 配制的 Li、Zn、Sn、Pb 溶液来调谐仪器。选择这些元素是因为它们能形成两性氧化物或氢氧化物 (既表现出酸性又表现出碱性)，因此在 NH_4OH 中很稳定。也可使用含 Li、Y、Ce、Tl 的 2% 硝酸溶液的常规调谐溶液，但在分析之前需用 UPW 彻底冲洗，以防残留酸与 NH_4OH 标样和样品混合。建好调谐条件后，需依次用 UPW 和 20% NH_4OH 冲洗系统 1 小时，以确保样品引入系统不含酸。运行参数列于表 1 中。采用多重调谐模式方法，通过每个样品瓶进样一次的方式采集数据，然后将每种模式 (冷等离子体、无气体、He 模式和 H_2 模式) 的数据自动合并到每个样品的单个报告中。包括提升和冲洗在内，每个样品的总运行时间为 8 分 20 秒。

采用高纯级 NH₄OH (以 NH₃ 计为 20%) (TAMAPURE-AA100, TAMA Chemicals, Kawasaki, Japan), 加入混合多元素标样 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 配制成 MSA 校准标样溶液。加至未经稀释的空白 NH₄OH 中的校准浓度依次为 10、20、50、100 ppt。

结果与讨论

DL 和 BEC

表 2 中列出了高纯度 NH₄OH 中 48 种元素的 3 σ 检测限 (DL) 和背景当量浓度 (BEC)。Se 和 Te 采用 H₂ 模式获得了最低检测限, 而 Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 则采用冷等离子体模式获得了最低检测限。剩余元素中除 Be 和 B 之外, 均采用的是 He 模式, Be 和 B 则采用无气体模式运行。DL 根据酸空白的 10 次测量结果计算得出。所有 DL 中除 Ca 为 11 ppt 外, 其他均为个位数 ppt 级或更低, BEC 同样如此。这表明 7700s 能够去除光谱干扰, 还证明了该 NH₄OH 产品的高质量。任何一种单独的分析模式都无法使所有元素获得最佳 DL, 7700s 可使用户将分析方法自动切换为无气体模式、He 模式、H₂ 模式和冷等离子体模式, 为半导体化学品分析提供了卓越的性能。这种灵活性与预定义方法和简单的自动优化程序相结合, 使 7700s/7900 成为了半导体分析中功能最强大的单四极杆 ICP-MS。

表 1. ICP-MS 运行参数

	冷等离子体	无气体	He	H ₂
RF 功率 (W)	600	1600		
载气流速 (L/min)	0.8			
补偿气 (L/min)	0.5	0.1		
采样深度 (mm)	18	7		
He 气流速 (mL/min)	-	-	5	-
H ₂ 气流速 (mL/min)	-	-	-	6
动能歧视电压 (V)	-	3		
提升时间 (s)	60			
采集时间 (s)	350			
冲洗时间 (s)	90			

表 2. 20% NH₄OH 中 7700s ICP-MS 的 DL 和 BEC

元素	m/z	模式	DL (ppt)	BEC (ppt)
Li	7	冷等离子体	0.014	0.003
Be	9	无气体	0.33	0.1
B	11	无气体	2.6	16
Na	23	冷等离子体	0.43	0.38
Mg	24	冷等离子体	0.17	0.32
Al	27	冷等离子体	0.26	0.67
K	39	冷等离子体	0.25	0.38
Ca	40	冷等离子体	1.9	11
Ti	48	He	2.4	1.4
V	51	He	0.67	0.31
Cr	52	冷等离子体	0.3	0.4
Mn	55	冷等离子体	0.078	0.026
Fe	56	冷等离子体	1.5	2.1
Co	59	冷等离子体	0.23	0.052
Ni	60	冷等离子体	0.88	0.42
Cu	63	冷等离子体	3	1.8
Zn	66	He	1.7	0.8
Ga	71	He	1.7	0.68
Ge	72	He	4.3	1.6
As	75	He	6.5	3.8
Se	78	H ₂	8.4	4.6
Rb	85	He	0.022	0.028
Sr	88	He	0.86	0.29
Zr	90	He	0.35	0.2
Nb	93	He	0.057	0.076
Mo	98	He	0.24	0.16
Ru	101	He	0.26	0.1
Rh	103	He	0.41	1.4
Pd	105	He	0.18	0.092
Ag	107	He	0.11	0.12
Cd	111	He	0.66	0.35
Sn	118	He	2.3	1.5
Sb	121	He	2.3	0.92
Te	125	H ₂	1.3	1.3
Cs	133	He	0.41	0.21
Ba	138	He	0.27	0.13
Hf	178	He	0.24	0.086
Ta	181	He	0.047	0.036
W	182	He	0.16	0.071
Re	185	He	0.14	0.061
Ir	193	He	0.15	0.16
Pt	195	He	0.39	0.48

表 2 (续)

元素	m/z	模式	DL (ppt)	BEC (ppt)
Au	197	He	0.4	0.17
Tl	203	He	0.21	0.27
Pb	208	He	0.75	1.1
Bi	209	He	0.16	0.15
Th	232	He	0.085	0.025
U	238	He	0.064	0.013

校准线性

图 1a 和图 1b 展示出元素在两种不同模式下的校准曲线：V (He 模式) 和 Fe (冷等离子体模式)。每种情况都在 ppt 级下实现了出色的线性，证实了 7700s 在两种模式下的干扰去除能力。

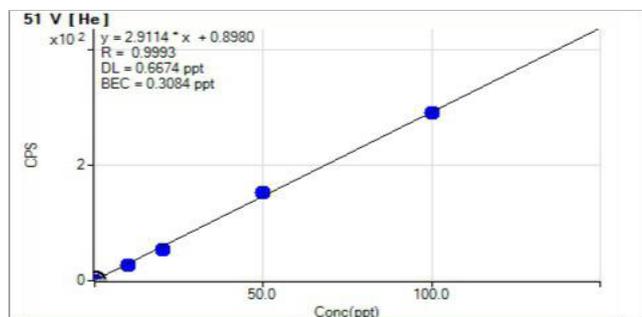


图 1a. 20% NH₄OH 中加标浓度为 0、10、20、50、100 ppt 的 V 校准曲线

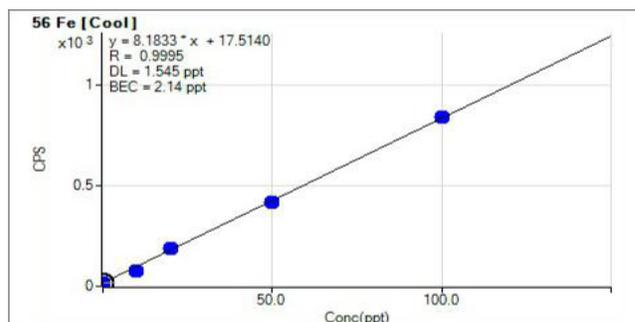


图 1b. 20% NH₄OH 中加标浓度为 0、10、20、50、100 ppt 的 Fe 校准曲线

长期稳定性

如果在碱性溶液中的浓度足够高，许多金属就会形成不溶的氢氧化物，这些氢氧化物很容易形成沉淀或吸附到容器壁表面，随着时间的推移，形成沉淀或吸附的可能性还会增加。维持较低金属浓度（最大 100 ppt）可降低沉淀风险，在较长时间内监测信号稳定性是确认分析物化学稳定性的一种有效方式。以 100 ppt 的浓度向 20% NH₄OH 加标 22 种元素进行长期（不到 7 小时）稳定性测试。每隔 45 分钟测量一次信号强度，同时每个加标样测量之间引入 20% NH₄OH 的空白样品。图 2 展示出测试期内加标样的出色稳定性（约 5% RSD），确认 20% NH₄OH 中加标浓度最高 100 ppt 的 MSA 适用于直接分析。

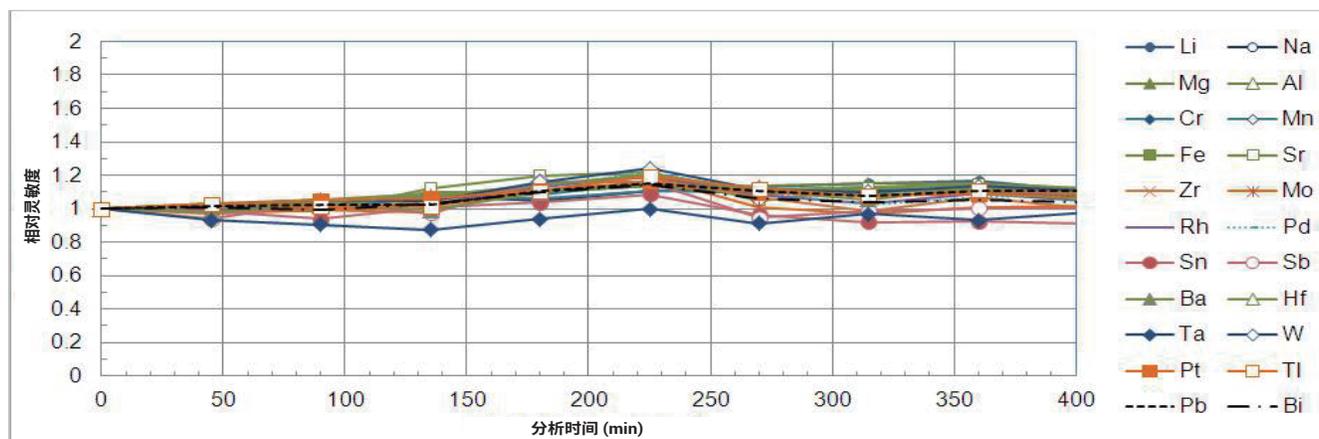


图 2. 以 100 ppt 的浓度向 20% NH₄OH 加标 22 种选定代表性元素后，这些元素信号的稳定性

结论

使用 Agilent 7700s ICP-MS 成功对 20% NH₄OH 进行了直接分析。ICP-MS 的高速频率匹配 RF 发生器在吸取 20% NH₄OH 后能产生稳定的等离子体，同时多干扰去除技术确保被测的所有 48 种元素均实现较低的 DL 和 BEC。将加标浓度限制在 100 ppt 可避免碱性基质形成沉淀，也证实了 MSA 可用于常规的直接测量。因此，在用 ICP-MS 分析 20% 高纯度的 NH₄OH 时，实验室不必去除基质，可以直接进行常规分析。

参考文献

1. Takeda K., Ikushima S., Okuzaki J., Watanabe S., Fujimoto T., Nakahara T., *Anal. Chim. Acta* 426, 1, 2001, pp 105-109

经验证适用于

Agilent 7900 ICP-MS
半导体配置



查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 10 月 2 日，中国出版
出版号：5990-7914ZHCN