

采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪测定超纯水中的超痕量钙

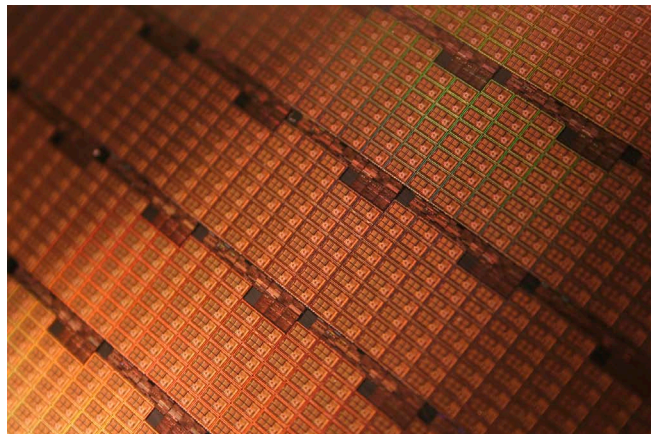
应用简报

半导体

作者

Albert Lee, Vincent Yang, Jones Hsu, Eva Wu 和 Ronan Shih
BASF 台湾有限公司, 台北, 中国台湾

Katsuo Mizobuchi
安捷伦科技, 东京, 日本



前言

在半导体工业, 严格控制半导体器件生产过程中所使用化学品中的金属杂质, 对于实现所需的产品性能和产量至关重要。随着半导体器件性能的持续提高, 对杂质的控制要求也更加严格。例如, 生产过程中所使用超纯水 (UPW) 中的金属含量必须控制在亚 ppt 水平。ICP-MS 是半导体工艺化学品和器件中痕量金属分析的标准技术。半导体工业中最常用的仪器和测试技术是带冷等离子体的单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)。开发于上世纪 90 年代中期的冷等离子体技术 [1], 可定量分析 ppt 水平主要污染物元素。从 2000 年开始建立起来的带碰撞反应池的 ICP-QMS, 可以实现更复杂半导体基质的直接分析, 但是不能改善冷等离子体的检测限或背景等效浓度 (BEC)。为实现亚 ppt 水平的检测, 要求必须降低 BEC。



Agilent Technologies

Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪 (ICP-MS/MS) 采用新型反应池技术, 对于 Ca 的分析可得到 100 ppq 的背景等效浓度 (BEC)。本文描述了采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 分析超纯水中亚 ppt 水平 Ca 的原理和操作。

实验部分

仪器

实验采用一个标准的 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪主机 (#200 半导体版选项)。样品引入系统由一个石英炬管和雾化室, 以及一个 PFA 同心雾化器 (自吸模式) 组成。铂锥接口。实验全程使用冷等离子体条件, 等离子体参数见表 1。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作参数

参数	数值
RF 功率 (W)	600
载气 (L/min)	0.7
载气补偿气 (L/min)	1
采样深度 (mm)	18

由图 1 可见, 与常规 ICP-QMS 相比, 8800 型另有一个主四极杆质量过滤器 (Q1), 置于八极杆反应系统 (ORS³) 池和四极杆质量过滤器 (Q2) 的前面。Agilent 8800 ICP-MS/MS 可在两种扫描模式下运行: 单四极杆模式和 MS/MS 模式。单四极杆模式模拟 ICP-QMS: Q1 是固定的, 运行时仅作为一套离子导杆。

MS/MS 模式是 ICP-MS/MS 特有的: Q1 运行时相当于一个 Δm 1 amu 的质量过滤器, 可以选择进入池内的离子。由于 Q1 可以去除等离子体中的离子, 大大提高了目标离子在碰撞反应池内的传输效率。当池内通入反应气时, 反应效率也显著提高, 实现了较低反应气流速即可有效消除干扰的可能, 同时也提高了离子传递效率, 进而提高了灵敏度。

校准溶液

将超纯水 (UPW) 用高纯 HNO₃ 酸化 (制成 0.1% 的稀硝酸), 用以制备 Ca 标准溶液。用它向高纯 HNO₃ 酸化 (0.1%) 的 UPW 空白中添加以 UPW 酸化后制成的 0.1% 稀硝酸打底, 标准加入法配置 Ca 标准系列, 加标浓度分别为 1, 50, 100 ppt。

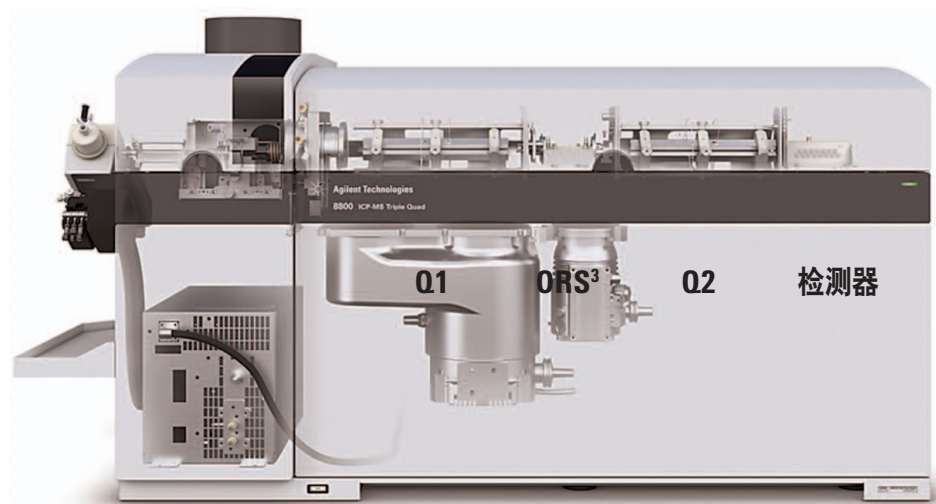


图 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 的剖面结构图

结果

样品用 HNO_3 酸化，制备成浓度为 0.1% HNO_3 。图 2 显示了采用标准加入法 (MSA) 分析 Ca 时获得的 BEC，使用了三种不同的模式进行测定：无池气体的单四极杆模式、无池气体的 MS/MS 模式，以及采用流速 1 mL/min H_2 作为池气体的 MS/MS 模式。第一种测定模式模拟 Agilent 7700 单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 在冷等离子体模式下的运行。获得的 6.8 ppt BEC 与日常使用 Agilent 7700 获得的结果相似。

使用 MS/MS 模式（无池气体）可改善 BEC 至 1.4 ppt。使用流速 1 mL/min H_2 作为池气体的 MS/MS 模式可进一步降低 BEC 至 0.041 ppt (41 ppq)。所得 MSA 曲线见图 3。使用 Agilent 8800 检测超纯水中的 Ca，获得的 BEC 比使用常规 ICP-QMS 获得的结果低两个数量级。

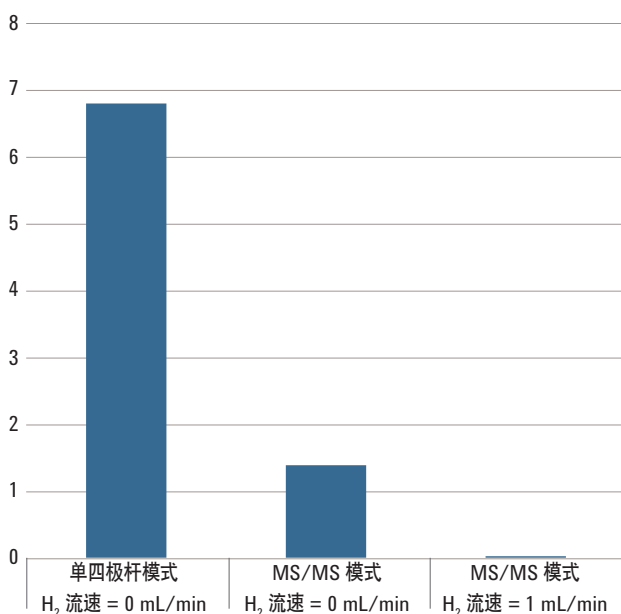


图 2. 测定 Ca 时，在无池气体单四极杆模式下得到的 BEC [6.8 ppt]，无池气体 MS/MS 模式下得到的 BEC [1.4 ppt]，以及使用流速 1 mL/min H_2 作为池气体 MS/MS 模式下得到的 BEC [0.041 ppt]

讨论

图 4 显示了采用冷等离子体模式并在单四极杆模式（无池气体）下分析 UPW 得到的谱图。

如图所示， Ar^+ 在低温等离子体条件下被抑制，在 $m/z = 19$ 和 30 处可以观察到两个强峰。它们分别是 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ 和 NO^+ 。在单四极杆模式下，包括这两个强峰离子在内的等离子体中形成的所有离子都进入反应池。但即使池内未通入气体，在池内也会有意料之外的反应发生，并在 $m/z = 40$ 处产生一个新的干扰。这很可能是由于以下反应导致：



该反应将在检测 Ca 时使 BEC 提高几个 ppt。虽然 NO 的电离能 (IP) ($\text{IP} = 9.26 \text{ eV}$) 低于 Ar 的电离能 ($\text{IP} = 15.7 \text{ eV}$)，但亚稳态 NO^+ 离子的电离能与 Ar 的接近 [2]。因此池内发生电荷转移反应的假设是合理的。而在 MS/MS 模式下，Q1 滤掉了所有非目标离子，如 NO^+ 和 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ ，可以有效防止反应池中多余的反应发生，从而降低了 BEC。反应池中通入 H_2 也可去除任何残留的、即使在冷等离子体条件下也可能形成的 $^{40}\text{Ar}^+$ 。

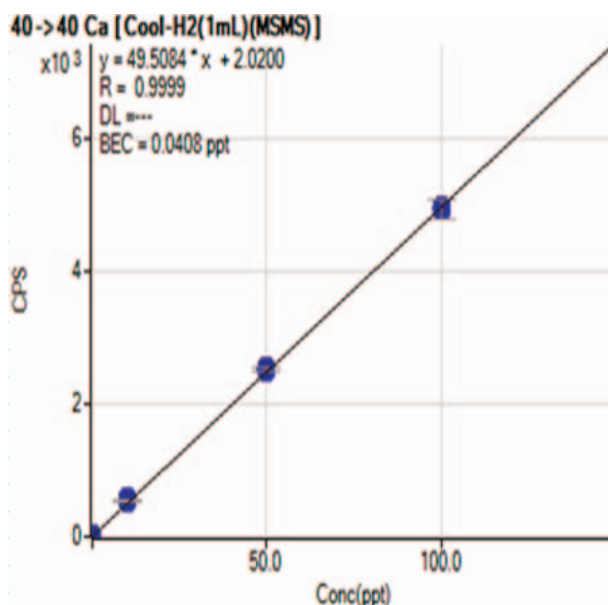


图 3. 测定 Ca 的 MSA 校准曲线，采用使用流速 1 mL/min H_2 作为池气体的 MS/MS 模式

结论

在冷等离子体下，等离子体产生的主要的多原子离子 NO^+ ，可通过电荷转移反应在反应池中产生少量的 Ar^+ ，在 $m/z = 40$ 处干扰 Ca 的测定。Agilent 8800 ICP-MS/MS 在特有的 MS/MS 模式下运行，可以阻止等离子体产生的离子进入反应池，防止多余的反应发生。这可以使 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在检测超纯水中的 Ca 时实现 41 ppq 的 BEC。

参考文献

1. K. Sakata and K. Kawabata, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta, Part B*, 1994, 49, 1027
2. R. Marx, Y.M. Yang, G. Mauclaire, M. Heninger, and S. Fenistein, Radioactive lifetimes and reactivity of metastable $\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+, \nu)$ and $\text{O}_2^+(\text{a}^4 \text{II}, \nu)$, *J.Chem.Phys.*, Vol. 95, No. 4, 2259-2264, 1991

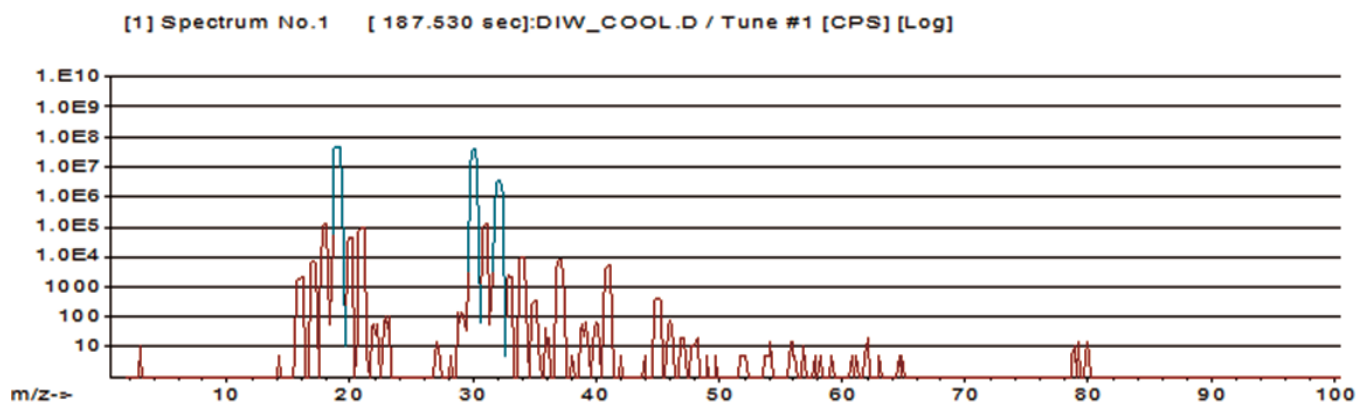


图 4. 冷等离子体并且单四极杆模式（无反应池气体）下分析 UPW 获得的质谱图

www.agilent.com/chem/cn

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，2012

2012 年 12 月 20 日出版

出版号：5991-1693CHCN



Agilent Technologies