

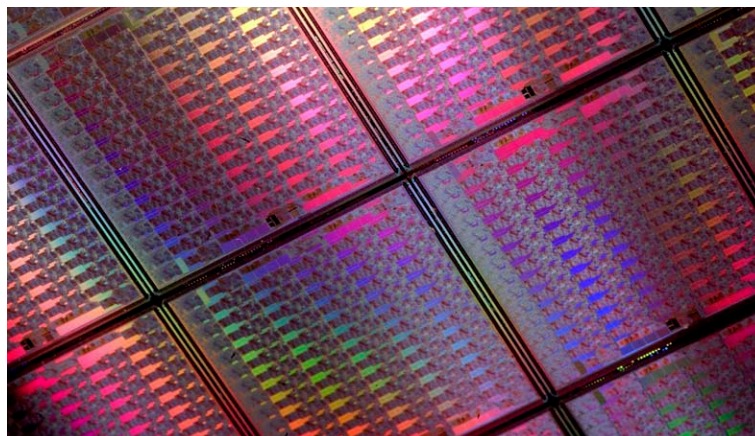
# 采用 8800 ICP-MS/MS 测定超纯半导体级硫酸中的难分析元素

## 应用简报

### 半导体

#### 作者

Junichi Takahashi  
安捷伦科技, 日本



#### 前言

近年来碰撞/反应池技术 (CRC) 广泛应用于四极杆 ICP-MS (ICP-QMS), 以消除会对复杂基质中的分析物造成质谱干扰的多原子离子。利用 CRC, 可以使半导体级化学品中几乎所有待测元素的背景等效浓度 (BEC) 降低至 ppt 或亚 ppt 水平。但是, 某些样品基质中的一些多原子物质非常稳定, 或者原始浓度较高, 可能无法通过池技术完全消除, 因而仍会导致残留质谱干扰问题。例如, 硫基质会导致 ICP 中  $\text{SO}^+$  和  $\text{SN}^+$  的浓度比较高, 这两种离子都会干扰钛的测定。多原子物质  $\text{SO}$  和  $\text{SN}$  的第一电离能 (IP) 分别是 10.2 eV 和 8.9 eV, 因此它们在 ICP 中比  $\text{S}$  (IP 10.36 eV) 更容易电离。此外,  $\text{SO}^+$  的解离能是 5.44 eV, 因此在 CRC 使用惰性气体运行碰撞模式时, 它不易发生解离。钛具有 5 个同位素:  $^{46}\text{Ti}$  (8%)、 $^{47}\text{Ti}$  (7.3%)、 $^{48}\text{Ti}$  (73.8%)、 $^{49}\text{Ti}$  (5.5%) 和  $^{50}\text{Ti}$  (5.4%)。Ti 丰度最高的两个同位素 ( $^{48}\text{Ti}$  和  $^{46}\text{Ti}$ ) 同时也是受到干扰最严重的同位素 (来自  $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$  ( $m/z$  46) 和  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$



Agilent Technologies

( $m/z$  48) 的干扰), 因此, 在分析高纯  $H_2SO_4$  时常选择丰度较小的同位素  $^{47}Ti$ 。采用 ICP-QMS 以 CRC 模式测量时, 稀释 10 倍的  $H_2SO_4$  中 Ti 的 BEC 大约为 50 ppt [1]。半导体工艺化学品制造商需要更低的 BEC 才能在要求的浓度水平下测定 10 倍稀释酸中的金属污染物。磷酸的分析也存在同样问题。在这种情况下, 为避免来自  $^{31}P^{16}O^+$  和  $^{31}P^{16}OH^+$  的质谱干扰, 我们选择了另一个丰度较低的钛同位素  $^{46}Ti$ 。最糟的情况是, 对于含有硫酸和磷酸的混合化学品而言, 没有适用的无多原子干扰的 Ti 同位素。最近开发的串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 针对此问题提供了更好的解决方案。在本应用简报中, 我们采用 ICP-MS/MS 成功测定了硫酸中以前难以测定的痕量级 Ti 以及其它元素。

## 实验部分

Agilent 8800 ICP-MS/MS 与常规 ICP-QMS 不同, 它在八极杆反应池系统 (ORS<sup>3</sup>) 和分析仪四极杆质量过滤器 (现称 Q2) 的前面增加了一个四极杆质量过滤器 (Q1)。这样的设计使得 8800 ICP-MS/MS 能够以 MS/MS 模式操作, 这是串联质谱仪配置 (例如 ICP-MS/MS) 的一种独特优势。Q1 起到质量过滤器的作用, 选择进入池内的离子, 因此也就控制了可在池内发生反应的离子。由于 Q1 可以从反应池中消除等离子体离子, 故通过反应池的离子传输大大增加 [2]。当使用反应气方法时, 反应效率也大大提高, 因此使用较低反应气流速时也可以提高离子传输效率, 进而提高了检测灵敏度。除此之外, 8800 ICP-MS/MS 的四级真空系统相比 ICP-QMS 中使用的三级真空系统可以达到更高的极限真空, 因此 8800 ICP-MS/MS 的灵敏度比 ICP-QMS 更高。

但是, MS/MS 的最大优势是它能够充分发挥反应池模式的潜力。MS/MS 模式可用于原位质量 (on-mass) 或质量转移 (mass-shift) 测量。在 MS/MS 的原位质量模式 (在分析离子的反应性小于干扰离子时使用) 中, Q1 和 Q2 均设置为分析离子的质量。反应气体会与干扰物反应, 中和干扰物或与其结合形成具有其它质量的新产物离子, 使分析物能够在其原始质量处获得测量。或者, 在 MS/MS 质量转移模式 (在分析物的反应性大于干扰离子时使用) 中, 分析离子与相应的反应气体反应, 在新的质量处测量形成的新产物离子, 由此避免干扰。在这两种情况下, Q1 的关键作用是只允许分析物母离子质量处的离子进入反应池, 排除也可与反应气体发生反应的所有潜在干扰离子。本应用简报根据所测量的分析物, 综合使用了原位质量模式和质量转移模式进行测量。

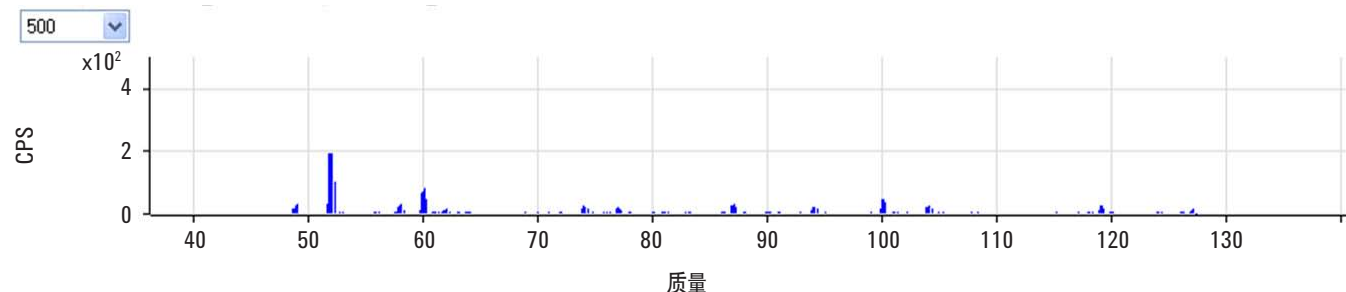
在进行实际多元素分析之前, 我们对反应产物离子进行了研究。8800 ICP-MS/MS 支持多种独特的 MS/MS 采集模式, 包括产物离子扫描, 这种模式对于反应气体方法的开发非常有用。在产物离子扫描中, Q1 固定为分析物 (母离子) 的离子质量, Q2 则在选定的质量范围内扫描, 从扫描的质谱中可以看到母离子和池气体之间反应形成的所有潜在的产物离子。这可以用来确认预期的反应途径并鉴别有用的分析产物离子, 也可以用来指示 ICP-QMS 或 ICP-MS/MS 以单四极杆模式运行时可能影响其他分析物测量的潜在不利产物离子。本工作中, 我们采用 10 倍稀释的高纯  $H_2SO_4$  (98% 硫酸, Tama Chemicals, 日本) 为基质进行了产物离子扫描, 反应池中使用  $NH_3$  作为反应气体。Q1 设置为目标母离

子的质量 ( $m/z$  48,  $^{48}\text{Ti}^+$ ), Q2 在  $m/z$  45 到 130 之间扫描。然后对第二份添加了 100 ppt Ti 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液进行相同的产物离子扫描。图 1 所示为这两个样品在 Q1 设置为  $m/z$  48 (Ti 主同位素) 时扫描获得的产物离子质谱。上方谱图是空白的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  质谱, 下方是采自 100 ppt Ti 加标溶液的新产物离子质谱。由于 Q1 固定在  $m/z$  48, 所以得到的都是  $^{48}\text{Ti}^+$  与  $\text{NH}_3$  反应形成的产物离子峰。因此, 我们可以从中选择合适的产物离子峰来进行 Ti 的测量。

在加标样品质谱中, 我们鉴定出了以下有用的分析粒子:  $^{48}\text{TiNH}^+$  ( $m/z$  63)、 $^{48}\text{TiNH}_2^+$  ( $m/z$  64)、 $^{48}\text{Ti}(\text{NH})(\text{NH}_3)^+$  或  $^{48}\text{Ti}(\text{NH}_2)_2^+$  ( $m/z$  80)、 $^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_2\text{NH}^+$  ( $m/z$  97)、 $^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{NH}^+$  ( $m/z$  114)、 $^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2^+$  ( $m/z$  115) 和

$^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_4^+$  ( $m/z$  116)。值得注意的是, 如果在四极杆 ICP-MS 上使用  $\text{NH}_3$  作为池气体进行 Ti 分析, 那么这些产物离子所得的数据大多不可靠。这是因为可能会存在一些天然离子 (如  $^{63}\text{Cu}^+$ 、 $^{64}\text{Zn}^+$ 、 $^{114}\text{Cd}^+$  和  $^{115}\text{In}^+$ ), 与  $^{48}\text{Ti}^+$  产物离子具有相同的质量。使用 ICP-QMS 时, 这些共存离子无法从池体中分离出去, 因此会与  $^{48}\text{Ti}^+$  产物离子重叠而被定量。采用  $m/z$  64、 $m/z$  114 和  $m/z$  115 处的产物离子获得的定量性能类似, 但是  $m/z$  114 (产物离子  $^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_3\text{NH}^+$ ) 的 BEC 稍微小一些, 因此被选择用于测定 Ti。空白质谱图中也发现了几个未知峰。这些峰推测为  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_x\text{H}_y^+$ , 在 Q1 设置为  $m/z$  48 时, 由可能进入池体的其它离子 (如  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ) 形成。

调谐步骤 1: 12B23NH<sub>3</sub>\_TiH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blk spectra 49-127\_Data.D



调谐步骤 1: 12B23NH<sub>3</sub>\_TiH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100ppt spectra 49-127\_Data.D

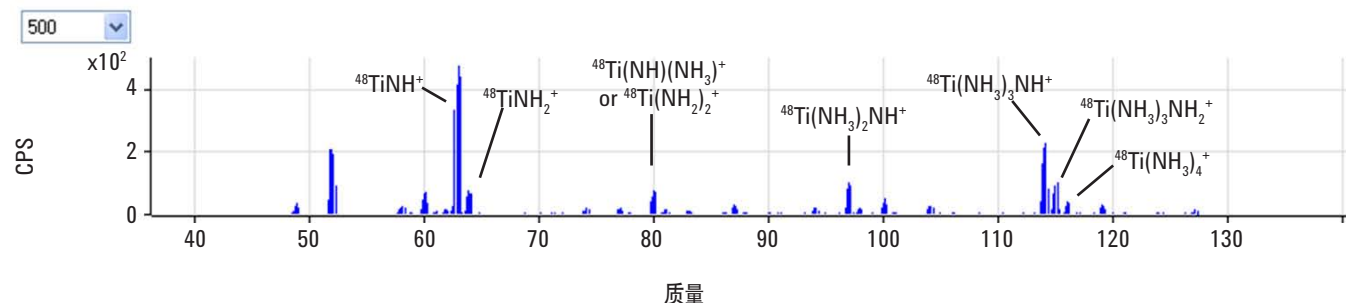


图 1. 9.8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中  $^{48}\text{Ti}^+$  的产物离子质谱 ( $\text{NH}_3$  池气体, Q1 48, Q2 45-130)。上方是  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的空白质谱, 下方是添加 100 ppt Ti 的质谱

## 操作参数

本分析所用的操作参数见表 1。样品溶液采用一个 C-Flow PFA 微流量同心雾化器（安捷伦部件号 G3285-80000）通过自由吸取引入，吸取速率为 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，系统中还配置有 8800 ICP-MS/MS 的标准石英炬管和石英雾化室。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  分析还必须配备 Pt 采样锥（安捷伦部件号 G3280-67036 或 67056）和 Pt 截取锥（安捷伦部件号 G3280-67064 或 67065）。

## 校准

校准标样的配制：在 10 倍稀释的高纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中添加混合的标准溶液。Ti 和 Cr 的校准曲线见图 2 和图 3。两个元素均获得低至 10 ppt 的良好线性，以及亚 ppt 级的检出限。采用常规 ICP-QMS 的 CRC 模式分析时，这两个元素均受到硫基多原子离子的严重干扰，所以在此基质中无法进行低 ppt 级的分析。

表 1. 操作参数

	$\text{O}_2$ MS/MS	$\text{NH}_3$ MS/MS
射频功率 (W)	1600	
采样深度 (mm)	8	
载气 (L/min)	0.8	
尾吹气 (L/min)	0.41	
提取电压 1 (V)	6.6	5.7
提取电压 2 (V)	-50	-160
八极杆偏置电压 (V)	-20	
Q2 偏置电压 (V)	-40	
He (mL/min)	3	1
$\text{O}_2$ (mL/min) <sup>1)</sup>	0.4	N/A
$\text{NH}_3$ (mL/min) <sup>2)</sup>	N/A	3

1) 10% 的  $\text{NH}_3$  与 90% 的 He 平衡

2) 100%  $\text{O}_2$

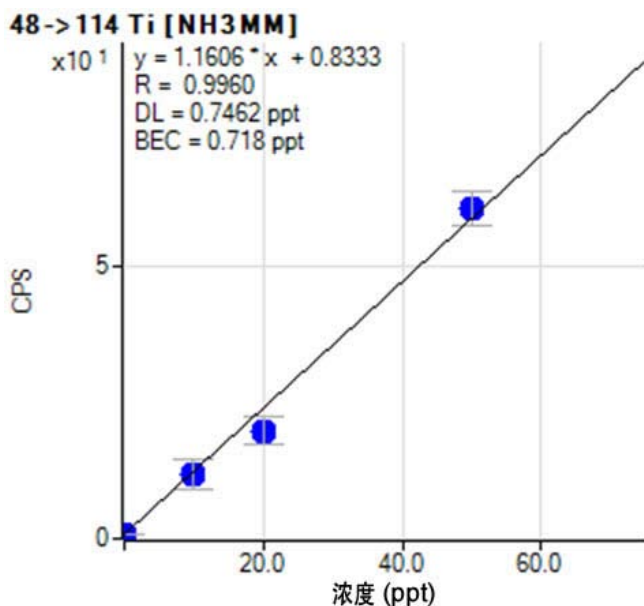


图 2. 应用 MS/MS 质量转移模式 ( $\text{NH}_3$  作为池气体) 所得 Ti 的校准曲线

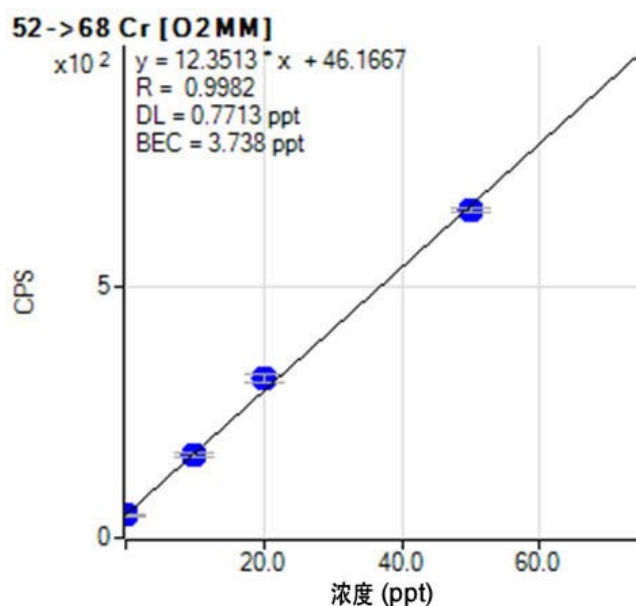


图 3. 应用 MS/MS 质量转移模式 ( $\text{O}_2$  作为池气体) 所得 Cr 的校准曲线

## 结果和讨论

表 2 所示为高纯 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中多种难分析元素的分析数据。表中还给出了各元素所用的 Q1 和 Q2 设置以及反应气体。除 V 外，其它各元素均采用质量转移模式。使用 O<sub>2</sub> 池气体测量的所有分析离子都是测量其 MO<sup>+</sup> 产物离子，所以 Q2 设置为比 Q1 高 16 amu。如前所述，Ti 通过 *m/z* 114 处的 Ti(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> 进行测量，而对于 V，由于它不能与 O<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 发生反应，所以用 NH<sub>3</sub> 作为池气体，在其原始质量 51 处进行测量。之所以使用 NH<sub>3</sub>，是因为氮碰撞模式不能完全去除 <sup>34</sup>S<sup>16</sup>OH<sup>+</sup> 对 <sup>51</sup>V<sup>+</sup> 的重叠干扰。V 使用 NH<sub>3</sub> 时的 BEC 比使用 He 时获得的 BEC 要低两个数量级。我们采用 MSA（标准添加法）计算稀释 10 倍的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 样品中测量的所有分析元素的浓度，然后换算为原始（未稀释）硫酸中的浓度值。结果见表 2；除 Si 和 P 外，硫酸中的杂质含量水平可确定为 10 ppt 级。

表 2. 市售 98% 高纯硫酸中的杂质分析结果

	Q1 <i>m/z</i>	Q2 <i>m/z</i>	池气体	浓度 (ng/kg)
Si	28	44	O <sub>2</sub>	6800
P	31	47	O <sub>2</sub>	800
Ti	48	114	NH <sub>3</sub>	7.2
V	51	51	NH <sub>3</sub>	1.6
Cr	52	68	O <sub>2</sub>	37
Ge	74	90	O <sub>2</sub>	4.5
As	75	91	O <sub>2</sub>	2.7
Se	78	94	O <sub>2</sub>	2.0

## 结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS 以 MS/MS 模式运行时，消除了 CRC-ICP-QMS 无法去除的潜在质谱干扰问题。MS/MS 模式的巨大优势是可以利用位于池体前面的第一个四极杆 (Q1) 进行质量选择，使得池的运行更加有效且选择性更高，扩展了反应池化学方面的真正潜力，这在常规 ICP-QMS 上是无法实现的。现在，8800 ICP-MS/MS 能够对高纯工艺化学品（如硫酸）进行常规分析和一些关键元素的认证分析。

## 参考文献

1. Junichi Takahashi, Kouichi Youno, 安捷伦 7500cs ICP-MS 在测定半导体级硫酸杂质元素中的应用，安捷伦 ICP-MS 应用简报，出版号 5988-9190CHCN，2003
2. 安捷伦 ICP-MS 期刊，第 49 期，出版号 5990-9942EN，2012

**[www.agilent.com/chem/cn](http://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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

2013年7月29日出版

出版号：5991-2819CHCN



**Agilent Technologies**