

使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在冷等离子体反应池模式下测量超纯水中的超痕量钾及其他元素

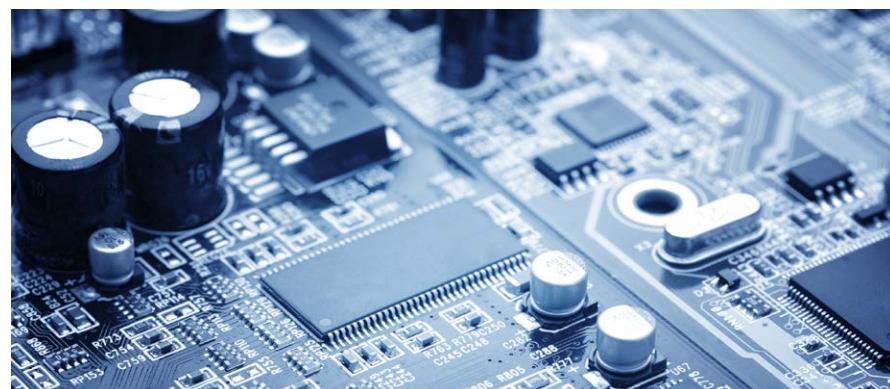
应用简报

半导体

作者

Katsuo Mizobuchi
Masakazu Yukinari

安捷伦科技（日本）有限公司



前言

随着行业响应市场对更紧凑型设备、更快运行速度、更低功耗以及更低成本的需求，缩小半导体组件尺寸迫在眉睫。对更小和更高密度的器件架构的追求要求在半导体制造过程中使用更高纯度的化学品和材料，因为制程化学品中的任何杂质都可能污染表面，直接影响最终产品的性能和产量。因此，半导体应用始终需要最佳性能、顶尖技术和特定的清洁采样技术，以满足不断严苛的分析要求。

自 ICP-MS 推出以来，其在化学品和材料的元素杂质分析方面一直备受半导体行业青睐，然而，有些分析挑战仍未解决。针对四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 开发的碰撞/反应池 (CRC)，能够通过 CRC 中的化学反应去除特定干扰，使一些分析难题得以解决。然而，这些 ICP-QMS 反应模式方法无法实现行业目前所要求的极低检测限。



Agilent Technologies

冷等离子体是一种 ICP-MS 分析模式，自其问世以来已有 20 多年历史，可用于各种难分析的受干扰元素的痕量测定，如 Na、Mg、Al、K、Ca 和 Fe^[1]。在半导体器件制造工艺和化学品中需要严格控制 K、Ca 和 Fe 浓度，但由于氩化物的干扰（如 ArH⁺ 对 ³⁹K⁺ 的干扰、Ar⁺ 对 ⁴⁰Ca⁺ 的干扰、ArO⁺ 对 ⁵⁶Fe⁺ 的干扰），这些元素难以通过 ICP-MS 测定。冷等离子体具有更低的等离子体温度，其具有足够的能量电离分析物，同时可避免氩化物干扰。因此，分析人员可在没有干扰离子的情况下测量痕量 (ppt) 干扰元素。低温等离子体还可避免易电离元素 (EIE，如 Li 和 Na) 的二次电离，这些元素可能沉积到 ICP-MS 的接口上。即使在引入高浓度 EIE 后，冷等离子体也能够确保这些元素获得较低的背景水平。

安捷伦 ICP-MS 系统（7900 ICP-MS 和 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)）有两种可选配置：标准配置适用于常规应用，“s”配置（选项 #200）针对半导体应用进行了优化。“s”配置包括一个专门设计的“s 透镜”以支持冷等离子体性能，对于许多高纯度化学品应用而言，这仍是半导体行业的标准技术。7900 ICP-MS 和 8800 ICP-MS/MS 仪器均支持 CRC 操作，为方法优化提供了充分的灵活性，可实现半导体行业所需的极高性能。

本简报介绍了 Agilent 8800 ICP-MS/MS 如何通过改进的冷等离子体性能以及独有的 MS/MS 模式反应池方法，实现超纯水 (UPW) 中 30 ppq 的 K 背景等效浓度 (BEC)，并使 Li、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni 和 Cu 等所有其他研究元素的 BEC 达到 ppq 级。

实验部分

使用半导体配置的 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS。样品引入系统配备中心管内径为 2.5 mm 的石英炬管、石英雾化室和 PFA 同心雾化器。半导体配置还包括铂接口锥，适用于此次分析。利用 0.7 L/min 的载气流速自动吸取样品，吸取速度为 180 μ L/min。使用安捷伦 I-AS 自动进样器，I-AS 的其中一个清洗口位置安装有流动清洗口组件 (Organo Corp., Tokyo, Japan)。清洗口组件在分析过程中持续提供新鲜的 UPW 用于针头冲洗，从而避免了静态 (非流动) 冲洗容器中可能发生的痕量污染物积聚。



图 1. 安装在安捷伦 I-AS 自动进样器上的 Organo 流动清洗口组件

使用高纯度 HNO₃ (TAMAPURE-AA-10, TAMA Chemicals Co. Ltd. Kanagawa, Japan) 对空白和样品进行酸化。利用 SPEX 331 混标 (SPEX CertiPrep, NJ, USA) 通过连续稀释制得标准溶液。

整个实验均使用冷等离子体条件，等离子体参数如表 1 所示。低温等离子体可显著减少氩化物干扰物的形成，如 Ar⁺、ArH⁺ 和 ArO⁺。为创建冷等离子体条件，增加进入等离子体的总气体流速 (载气流速 + 补偿气流速)，降低 RF 正向功率，同时采用更大的采样深度 (SD)。由于冷等离子体温度较低，推荐采用硬提取 (对提取透镜 1 施加较大的负电压)。

8800 ICP-MS/MS 采用串联 MS 配置，可在 MS/MS 模式下运行（两个四极杆均作为单位质量过滤器运行）。MS/MS 模式可确保 CRC 中的反应化学可控且可预测，因为只有目标分析物离子和直接原位质量干扰物质进入反应池。这样可确保即使使用高反应活性的池气体（如氨气），也能获得一致的反应。在本研究中，采用含有 10% NH₃ 的 He (99.99%) 作为反应池气体，通过 8800 ICP-MS/MS 的第三条池气体管线引入。对比了无反应池气体的冷等离子体模式和采用 NH₃ MS/MS 反应模式的冷等离子体的性能。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 运行参数

调谐参数	单位	冷等离子体	冷等离子体 + NH ₃ 反应
RF 功率 (RF)	W		600
采样深度 (SD)	mm		18
载气流速 (CRGS)	L/min		0.7
补偿气流速 (MUGS)	L/min		0.8
扫描模式	-		MS/MS
提取透镜 1 (Ex1)	V		-100
提取透镜 2 (Ex2)	V		-12
Omega 偏置电压	V		-70
Omega 透镜电压	V		6.7
八极杆偏置电压	V	-20	-10
动能歧视电压	V	15	-10
反应池气体	-	不适用	含有 10% NH ₃ 的 He
池气体流速	mL/min	不适用	1

结果与讨论

冷等离子体条件下 *m/z* 39 处的背景信号研究

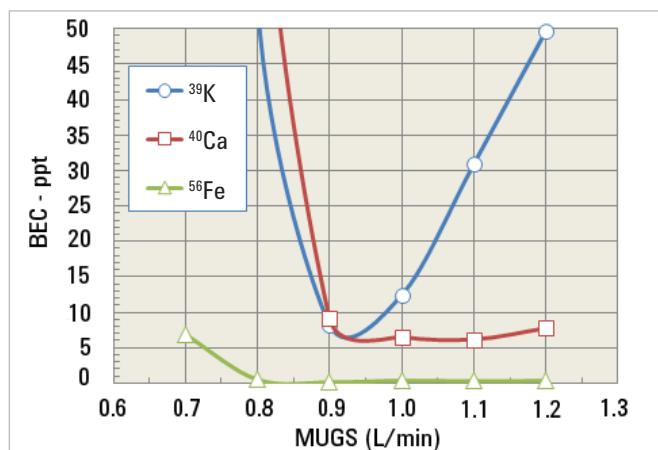


图 2. K、Ca 和 Fe 的 BEC 与补偿气 (MUGS) 流速的关系图

图 2 显示了 UPW 中 ³⁹K、⁴⁰Ca 和 ⁵⁶Fe 的 BEC 与补偿气 (MUGS) 流速的关系。如图所示，增加 MUGS (更低的冷等离子体温度) 将使每种元素的 BEC 降低。这表明与每种分析物离子质量数重叠的氩化物离子的生成 (电离) 减少。然而，当 MUGS 流速高于 0.9 L/min 时，³⁹K 的 BEC 再次升高。这表明，除了 ArH⁺ 的电离之外，还存在另一个因素影响 *m/z* 39 处的背景信号。第一个因素是，随 MUGS 流速增加 (更低的冷等离子体温度)，³⁸ArH⁺ 生成减少。而对于另一个因素，我们怀疑存在水簇离子 H₃O(H₂O)⁺，该簇离子可在低温等离子体条件下形成。为验证该假设，我们监测了两个信号比：R1 (*m/z* 37 处的信号与 *m/z* 39 处的信号之比) 和 R2 (*m/z* 41 处的信号与 *m/z* 39 处的信号之比)。如果 *m/z* 39 处的背景信号主要由 ArH⁺ 引起，则 R2 应与 Ar 的 40/38 同位素丰度比 (⁴⁰ArH⁺/³⁸ArH⁺ = 1581) 相匹配。如果 *m/z* 39 处的信号主要由水簇离子引起，则 R1 应与不同氧同位素 (¹⁶O 和 ¹⁸O) 组成的水簇离子的丰度之比 (99.5/0.409 = 243) 相匹配，如表 2 所示。

表 2. 水簇离子丰度

水簇离子	质量数	丰度 (%)
$(\text{H}_3^{16}\text{O}^+)(\text{H}_2^{16}\text{O})$	37	99.5
$(\text{H}_3^{16}\text{O}^+)(\text{H}_2^{18}\text{O})$ 或 $(\text{H}_3^{18}\text{O}^+)(\text{H}_2^{16}\text{O})$	39	0.409

图 3 为信号比 R1 和 R2 与 MUGS 的关系图。结果表明，当 MUGS 流速较低时，R2 接近 1581，说明 m/z 39 处的信号在低 MUGS 流速下主要由 ArH^+ 产生。然而，当 MUGS 流速增加 ($> 1 \text{ L/min}$) 后，R1 接近 243，说明 m/z 39 处的信号在高 MUGS 流速下主要由水簇离子产生。此结果证实， m/z 39 处的背景由两种干扰离子 (ArH^+ 和水簇离子) 共同造成。研究结果表明，仅仅采用冷等离子体条件无法完全去除 m/z 39 处的背景信号，因为不存在某个等离子体温度能使 $^{39}\text{K}^+$ 的两种干扰都处于最低水平。

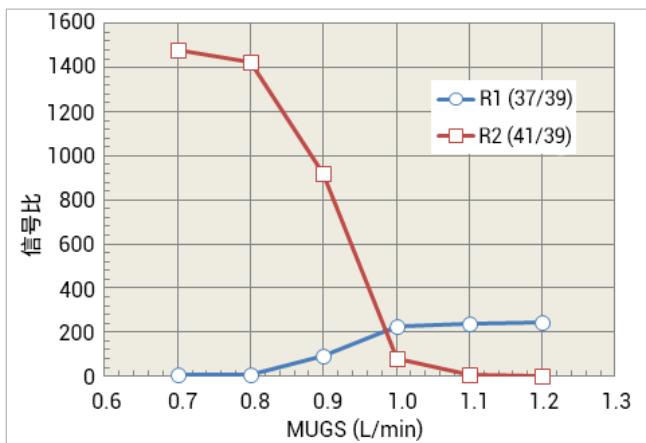
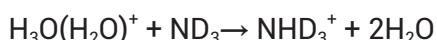


图 3. R1 和 R2 信号比与 MUGS 的关系

用于 K 分析的冷等离子体/ NH_3 反应池模式

已知水簇离子将通过如下所示的快速质子转移反应与氘代氨 (ND_3) 反应^[2]。



因此，可合理假设水簇离子与 NH_3 的反应将以与 ND_3 反应相似的速率进行，由此提供一种 NH_3 反应池方法以除去水簇离子。

在冷等离子体条件下，使用氨气作为反应气体测定 UPW 中的 K。测得的 BEC 为 30 ppq。使用 7500cs ICP-QMS 在冷等离子体/ NH_3 反应模式下进行对比研究，获得 K 的 BEC 为 500 ppt^[3]。我们将 8800 系统实现的 BEC 的改善归因于 ICP-MS/MS 技术的 MS/MS 反应功能。在 ICP-QMS 中，等离子体中形成的所有离子都将进入反应池并与 NH_3 反应，形成产物离子。这些反应导致在 m/z 39 处形成新的产物离子。相反，MS/MS 可防止任何不需要的母离子进入反应池，从而最大程度减少意外产物离子的生成。

采用冷等离子体/ NH_3 MS/MS 反应模式进行多元素分析

将采用 MS/MS 和 NH_3 反应模式的新型冷等离子体方法用于 UPW 的多元素分析。从表 3 中的结果可以看出，除 Ca、Fe 和 Ni 之外，所有元素的 BEC 均 $< 0.05 \text{ ppt}$ (ng/L) 或 50 ppq，并且所有元素的 BEC 均 $< 150 \text{ ppq}$ 。

表 3. 采用 ICP-MS/MS 在冷等离子体/ NH_3 反应模式下测得的 UPW 中各元素的 DL 和 BEC

质量数/元素	灵敏度 (cps/ppt)	DL (ppt)	BEC (ppt)
7 Li	6.2	0.000	0.000
23 Na	94.0	0.014	0.035
24 Mg	44.0	0.010	0.005
27 Al	42.7	0.010	0.002
39 K	96.8	0.000	0.030
40 Ca	42.5	0.035	0.091
52 Cr	36.5	0.029	0.037
55 Mn	64.5	0.020	0.011
56 Fe	42.2	0.488	0.134
60 Ni	13.4	0.270	0.101
65 Cu	15.5	0.014	0.029

结论

采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 确认了水簇离子 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$ 的存在，其在冷等离子体条件下会在 m/z 39 处产生 K 的背景信号。在 MS/MS 模式下，采用 NH_3 作为反应池气体可成功除去该水簇离子。采用 8800 ICP-MS/MS 获得的 ^{39}K 的 BEC 为使用常规四极杆 ICP-MS 获得值的 1/10。这一结果展示了 MS/MS 反应模式的优势，其能阻止所有非目标离子、等离子体衍生离子进入反应池，从而避免在反应池中产生可能造成干扰的产物离子。因此，Agilent 8800 ICP-MS/MS 能够使 UPW 中 K 的 BEC 低至 30 ppq，所有其他元素（包括 Ca、Fe 和 Ni）的 BEC < 150 ppq。

参考文献

1. K. Sakata and K Kawabata, *Spectrochim. Acta*, 1994, 49B, 1027
2. Vincent G. Anicich, *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, 2003 (p369), JPL Publication 03-19, NASA
3. Junichi Takahashi et al., Use of collision reaction cell under cool plasma condition in ICP-MS, Asia Pacific Winter Plasma Conference 2008 (O-10)

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, 2014
2014 年 12 月 1 日, 中国出版
出版号: 5991-5372ZHCN



Agilent Technologies