

利用 GC-ICP-MS/MS 以亚 ppb 级的检测限分析氢化物气体污染物

应用简报

半导体和石化

作者

William Geiger

CONSCI, Ltd., Pasadena,
Texas, USA

Emmett Soffey, Steve Wilbur,
Chris Scanlon

安捷伦科技有限公司, 美国



前言

磷化氢和砷化氢等氢化物气体是石化和半导体行业中使用的工艺化学品中的重要污染物。例如，聚合物级乙烯或丙烯中磷化氢、砷化氢、硫化氢和羰基硫的存在对于聚丙烯塑料生产过程中所用的催化剂具有不利影响。这些痕量污染物的准确浓度数据有助于预测催化剂寿命，最大程度缩短生产停机时间。

在半导体行业中，磷化氢可用作 III-V 族化合物半导体沉积的前体以及二极管和晶体管等半导体器件生产过程中的掺杂剂。对于 III-V 族化合物材料，例如磷化铟 (InP)，不含其他氢化物杂质（例如硅烷、锆烷、水分或硫化氢）至关重要，因为这些杂质可能会对最终器件产品产生重大影响。由硫化氢和羰基硫掺入的硫尤其有可能影响器件的



Agilent Technologies

电气性能，例如载流子浓度和电子迁移率。砷化氢用于生产高电子迁移率晶体管 (HEMT) 和场效应晶体管 (FET)，锆烷会对产品性能产生不利影响。

迄今为止，检测 ppb 级浓度的这些污染物已经可以满足要求，但随着行业内竞争日益激烈和性能标准不断提升，指标要求越来越低。此外，高纯气体制造商往往需要分析检测限仅为报告指标的 1/10–1/5。上一代四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 检测器可以检测 10 ppb 浓度水平的硫和硅类物质。最近，Agilent 7900 ICP-MS 对这些物质的测量水平达到了 1–2 ppb。随着行业对更低检测限的需求不断增加，针对这类应用开发出一种全新的高灵敏度 GC-ICP-MS 方法，采用的仪器为 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。

实验部分

仪器

通过安捷伦 GC-ICP-MS 接口实现 Agilent 7890 气相色谱仪与 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的联用。表 1 中列出的气相色谱操作参数也用于通过 Agilent 7900 ICP-MS 进行的 GC-ICP-MS 平行研究。

表 1. 气相色谱操作参数

参数	设置
色谱柱	100 m × 0.53 mm × 5.0 μm DB-1
流速	压力控制，等压，20 psig
色谱柱出口压力	4 psig
温度	恒定室温
气体进样阀和进样量	带 400 μL 定量环的 6 通阀

8800 ICP-MS/MS 特有两个四极杆质量过滤器 (Q1 和 Q2)，位于八极杆反应池系统 (ORS³) 碰撞/反应池 (CRC) 的两侧。在 MS/MS 模式下，Q1 作为质量过滤器运行，仅允许目标分析物质量数进入池中，而排除所有其他质量数。由于 Q1 排除了等

离子体、基质和非目标分析物离子，ORS³ 内的反应过程可以得到精准的控制，并可保持一致性。因此，即使对复杂的高基质样品也可以实现准确的测量，同时显著提高灵敏度。ORS³ 池可以使用碰撞气体加压，通过动能歧视 (KED) 或碰撞诱导解离 (CID) 除去多原子离子，也可以使用反应气体与干扰离子或者目标离子选择性反应，以实现无干扰测定，或者还可以将二者结合使用。

在本研究中，8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下运行，使用氧气作为反应气体测定 Ge、As、P 和 S。氢气池气体模式用于在 *m/z* 28 处对 Si 的主要同位素进行原位质量测定。两种模式下的调谐条件几乎完全相同，不同之处仅为 KED 电压和反应池气体流速。

表 2. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

	O ₂ 模式	H ₂ 模式
RF 功率 (W)	1350	
采样深度 (mm)	8.4	
氦气载气 (补偿气) 流速 (L/min)	0.85	
提取电压 1 (V)	-150	
提取电压 2 (V)	-190	
Omega 偏置电压 (V)	-120	
Omega 透镜电压 (V)	2.2	
池入口电压 (V)	-50	
池出口电压 (V)	-60	
动能歧视电压 (V)	-4	0
池气体流速 (mL/min)	0.35	5.0

试剂

硅烷、磷化氢、锆烷、砷化氢 (均以 H₂ 作为平衡气) 以及硫化氢和羰基硫 (以 Ar 作为平衡气) 的气体标准品由 Custom Gas Solutions 提供，标称浓度为 10 ppmv。使用 Merlin MicroScience 提供的基于压力/固定限流器的稀释器在氦气中对这些标准品进行动态稀释。

结果与讨论

低浓度磷化氢分析

本实验的目的在于确定 GC-ICP-MS/MS 在理想条件下对磷化氢 (PH₃) 的检测限。将 Q1 和 Q2 分别设定为 m/z 31 (母离子 $^{31}\text{P}^+$) 和 m/z 47 以测定反应产物离子 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 。由于洗脱峰相对较窄, 持续时间不超过 12 秒, 因此总扫描时间最多设定为 1 秒。对于磷化氢 (以 PO^+ 形式测定) 的单元素分析, 积分时间为 1.0 秒。最终生成浓度为 8.2、18.8 和 50.8 ppb 的 PH₃ 多点校准曲线 (图 1)。此校准曲线涵盖了测定这种污染物所需的代表性浓度范围。

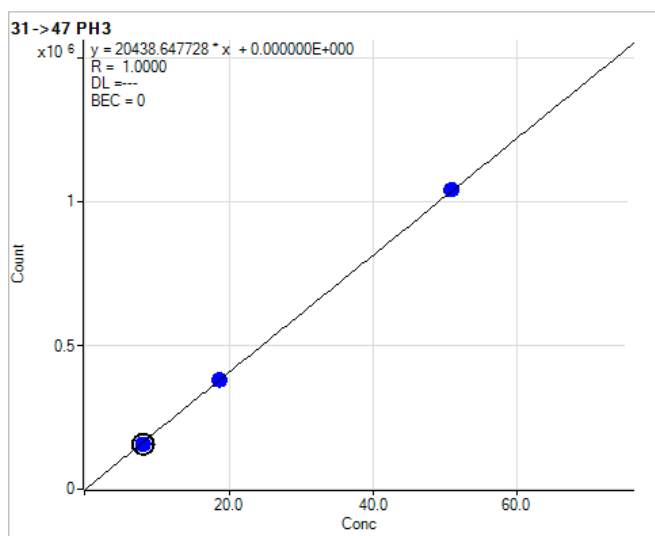


图 1. 磷化氢校准曲线, 整个浓度范围内的 R 值为 1.000

我们还配制了低浓度磷化氢标样 (约 0.42 ppb), 用于计算检测限 (DL)。实验中采用了两种不同的 DL 计算方法:

- 根据“峰-峰”噪音方法, 以低浓度标样中磷化氢浓度除以色谱峰信噪比 (S/N) 的结果的 2 倍作为 DL
- 对低浓度标样进行七次重复分析, 将测得的浓度标准偏差作为 DL

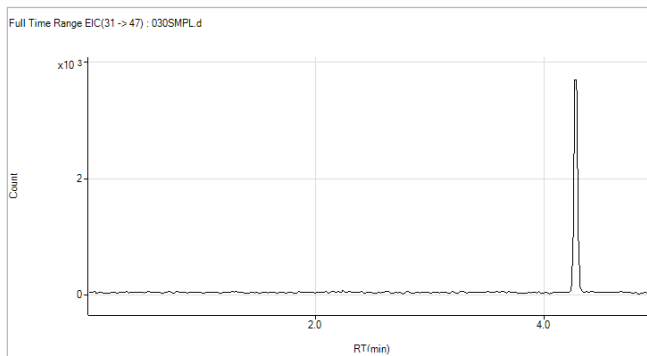


图 2. 0.42 ppb PH₃ 标样的色谱图。S/N: 96.9

在图 2 所示的色谱图中, 测得磷化氢色谱峰的信噪比为 96.9。使用公式 $DL = 2 \times (\text{标样浓度}/\text{信噪比})$ 计算得出检测限约为 8.67 ppt ($2 \times (0.42 \text{ ppb}/96.9)$)。而对低浓度标样进行多次重复分析, 通过标准偏差方法计算得出的检测限为 19 ppt。

锆烷、砷化氢和磷化氢的多元素分析

为了检查在单次分析中测量多个质量数时的方法性能, 同时分析 Ge、As 和 P, 调整积分时间使其不超过 1 秒的扫描时间限值。Ge 和 As 通过它们与 O₂ 的反应产物离子 (GeO⁺ 和 AsO⁺) 进行测量, P (PO⁺) 也作同样处理。所有三个质量数对的总积分时间为 0.908 秒, 如表 3 所示。

表 3. P、Ge 和 As 的采集参数

元素	Q1 -> Q2	积分时间/质量数 (s)
P	31 -> 47	0.5000
Ge	74 -> 90	0.2000
As	75 -> 91	0.2000

由 4.1、8.8 和 18.3 ppb 的磷化氢、锆烷、砷化氢标样生成线性多点校准曲线。使用低浓度校准标样测量 S/N, 计算得到的所有三种分析物的检测限如表 4 所示。

表 4. P、Ge 和 As 的 GC-ICP-MS/MS 检测限

	校准 R 值	4.1 ppb 标样的 S/N	使用 S/N 得到的 DL (ppb)
PH ₃	1.0000	671	0.012222
GeH ₄	1.0000	2111	0.00388
AsH ₃	1.0000	6373	0.00129

硫化氢和羰基硫分析

实验中还使用 O₂ 质量转移模式，根据硫的 ICP-MS/MS 测定结果（即 *m/z* 48 处的 ³²S¹⁶O⁺ 反应产物离子）对硫化氢 (H₂S) 和羰基硫 (COS) 进行了分析。选择的积分时间为 0.75 s，使用 4.28、7.49 和 17.04 ppb 的标样生成校准曲线。4.28 ppb 标样的色谱图如图 3 所示。我们还配制了低浓度标样（约 2.3 ppb），用于计算 DL。根据 2.3 ppb 标样的信噪比分析和低浓度标样的 7 次重复测定分析，得出 H₂S 和 COS 的 DL 如表 5 所示。

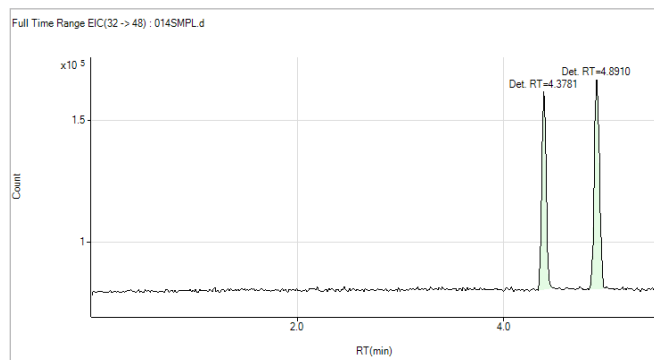


图 3. H₂S 和 COS 4.28 ppb 标样的色谱图

表 5. H₂S 和 COS 的 MDL 计算值

	校准 R 值	2.3 ppb 标样的 S/N	使用平均 S/N 得到的 DL (ppb)	基于 7 次重复分析的 DL (ppb)
H ₂ S	1.0000	46	0.10602	0.20506
COS	1.0000	44.8	0.1085	0.11893

硅烷分析

²⁸Si⁺ 的主要多原子干扰为 ¹²C¹⁶O⁺ 和 ¹⁴N₂⁺，这是由于氩气中存在 CO₂、N₂ 和 O₂，此外也会挟带少量空气进入等离子体。由于 CO⁺ 和 N₂⁺ 干扰物均易与 H₂ 池气体发生反应，因此应选择 H₂ 作为反应气体进行 Si 分析。由于 Si⁺ 不发生反应，因此可在无干扰的情况下对其初始质量进行测定。

使用原位质量 MS/MS 模式采集数据，Q1 和 Q2 均设为质量数 28，积分时间为 0.75 s。使用 4.2、7.8 和 18.1 ppb 的标样得到硅烷校准曲线，此浓度范围内的 R 值为 1.00。根据 4.2 ppb 标样的信噪比分析和低浓度标样的七次重复测定分析，得出 SiH₄ 的 MDL 如表 6 所示。

表 6. 基于 4.2 ppb 标样的硅烷 MDL

	校准 R 值	使用平均 S/N 得到的 DL (ppb)	基于 7 次重复分析的 DL (ppb)
SiH ₄	1.0000	0.196764	0.141877

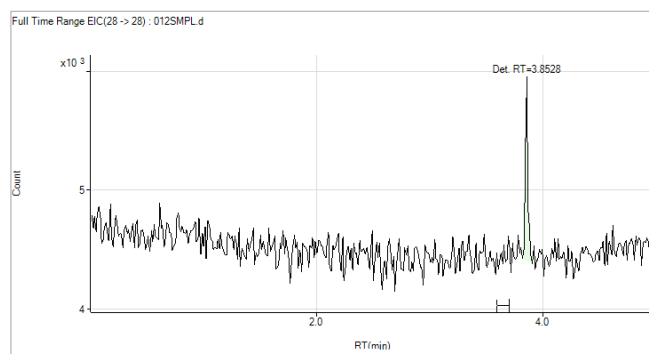
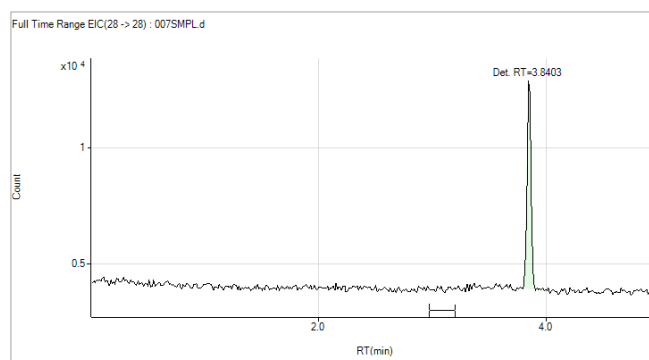


图 4. 4.2 ppb 硅烷标样（上图）和约 0.4 ppb 的硅烷（下图）的色谱图

需要说明的是，图 4 所示硅烷色谱图在质量数 28 处背景增大，最可能的原因是实验使用的厚膜 DB-1 色谱柱（甲基硅氧烷固定相）流失。使用多孔聚合物型色谱柱有可能减小这一 Si 背景信号。

GC-ICP-MS/MS 与 GC-ICP-MS 的 DL 比较

为便于对比，利用 8800 ICP-MS/MS 通过 GC-ICP-MS/MS 方法以及利用 Agilent 7900 常规四极杆 ICP-MS 通过采用相同气相色谱条件的 GC-ICP-MS 方法对 H₂S、COS、PH₃、GeH₄、AsH₃ 和 SiH₄ 进行分析。两种技术的检测限 (DL) 汇总于表 7 中。对于背景噪音极低的分析物 (Ge-74 和 As-75) 而言，使用 GC-ICP-MS 或 GC-ICP-MS/MS 均可轻松获得几个 ppt 级的检测限。然而，对于容易产生较高背景的分析物 (P-31 和 S-32) 而言，使用配备 O₂ 反应池气体的 MS/MS 并在质量转移模式下测定氧气加成反应产物离子 PO⁺ 和 SO⁺ 能够获得明显更低的检测限。此外，配备 H₂ 反应池气体的 MS/MS 模式能够有效去除质量数为 28 的背景干扰，从而实现对 Si 主要同位素的原位质量测定。

表 7. GC-ICP-MS/MS 与 GC-ICP-MS 的检测限对比

氢化物 气体	8800 ICP-MS/MS		7900 ICP-MS	
		DL, ppb		DL, ppb
H ₂ S	32->48 (O₂)		32 (无气体)	
	MDL: 7 次重复 分析	0.21	MDL: 7 次重复 分析	0.62
	MDL: 2 × S/N	0.11	MDL: 2 × S/N	0.22
COS	32->48 (O₂)		32 (无气体)	
	MDL: 7 次重复 分析	0.12	MDL: 7 次重复 分析	0.51
	MDL: 2 × S/N	0.11	MDL: 2 × S/N	0.21
PH ₃	31->47 (O₂)		31 (无气体)	
	MDL: 7 次重复 分析	0.019	MDL: 7 次重复 分析	0.139
	MDL: 2 × S/N	0.009	MDL: 2 × S/N	0.077
GeH ₄	74->90 (O₂)		74 (无气体)	
	MDL: 7 次重复 分析	NA	MDL: 7 次重复 分析	0.013
	MDL: 2 × S/N	0.0038	MDL: 2 × S/N	0.0013
AsH ₃	75->91 (O₂)		75 (无气体)	
	MDL: 7 次重复 分析	NA	MDL: 7 次重复 分析	0.016
	MDL: 2 × S/N	0.0013	MDL: 2 × S/N	0.006
SiH ₄	28->28 (H₂)		28 (H₂)	
	MDL: 7 次重复 分析	0.14	MDL: 7 次重复 分析	1.09
	MDL: 2 × S/N	0.196	MDL: 2 × S/N	1.18

NA = 无数据

结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS 具有极低的背景和更高的灵敏度，因此 GC-ICP-MS/MS 方法在测定高纯气体中的各种污染物时具有明显的优势，能够实现行业所要求的低检测限。与采用传统四极杆 ICP-MS 的 GC-ICP-MS 相比，GC-ICP-MS/MS 对硅烷、磷化氢、硫化氢和羰基硫的检测限低 5–10 倍，其中硅烷的检测限为 200 ppt 左右，而磷化氢检测限为 15 ppt 左右。

更多信息

如需了解有关 CONSCI 的更多信息，请访问 www.consci.com 或发送电子邮件至 bill@conscicorp.com 联系 William Geiger

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，2015
2015年6月9日，中国出版
出版号：5991-5849ZH-CN