

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下测定超纯半导体级硫酸中的痕量元素

应用简报 半导体

作者

Michiko Yamanaka,
Kazuo Yamanaka,
Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司, 日本



前言

在半导体行业中，减少生产过程中的污染至关重要，因为颗粒、金属或有机污染物会致使最终器件产品的质量和可靠性下降。有机物（例如光刻胶聚合物图案）必须在离子注入后从硅片表面完全除去，该清洗步骤使用食人鱼溶液进行，食人鱼溶液为硫酸 (H_2SO_4) 和过氧化氢 (H_2O_2) 的混合物。在生产过程的这一阶段，确保这些化学品中含有较低水平的金属杂质对于保证硅片表面免受污染至关重要。

自问世以来，ICP-MS 已广泛用于分析半导体相关行业使用的化学品和材料中的元素杂质。最近采用最初为四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 开发的碰撞/反应池 (CRC) 技术，用于去除在多种分析物上引起光谱干扰问题的多原子离子。而在某些样品基质中，并非所有类型的多原子都可以使用 CRC-ICP-QMS 完全去除，因而阻碍了对少数低浓度重要元素的精确测量。例如，高浓度硫基质可产生电离势较低的多原子离子，例如干扰 Ti 的 SO^+ 。 SO^+ 的解离能较高，为 5.4 eV，因此采用惰性池气体在碰撞模式下运行 CRC 时，不易发生解离。

Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 具有独特的串联质谱构造，包括两个四极杆质量过滤器 (Q1 和 Q2)，由八极杆反应系统 (ORS⁴) 池分隔开来。MS/MS 配置可将反应化学过程应用于阻碍 ICP-QMS 的最复杂和最具挑战性的干扰问题。由于 ICP-MS/MS 可通过可控方式使用更多反应性气体 (如 NH_3 或 O_2)，反应途径和池中生成的产物离子不受样品基质变化的影响，也不会受共存分析物离子的影响。使用 MS/MS 在 NH_3 反应气体模式下，通过测量不受多原子离子干扰的合适氨团簇产物离子分析硫基质中的 Ti。此外，8900 ICP-MS/MS 的新型轴向加速技术可加速 ORS⁴ 池产生的产物离子，从而提高产物离子的灵敏度，包括 Ti/NH_3 簇离子。

在本研究中，Agilent 8900 ICP-MS/MS 用于分析硫酸中的 42 种分析物，包括 Ti 和其他元素，这些元素难以在高硫基质中以痕量水平测定。

实验部分

样品前处理

使用预清洗 PFA 容器配制所有硫酸样品。使用超纯水将 98% 高纯 H_2SO_4 (TAMA Chemicals Co. Ltd. Japan) 用超纯水 (UPW) 稀释十倍。使用标准加入

法 (MSA) 进行所有校准和定量分析。标准溶液使用 XSTC-331、XSTC-7、XSTC-8 混合物 (SPEX CertiPrep, USA) 和 Si 单元素标准品 (Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 进行配制。

仪器

整个实验均使同一台 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#200, 半导体配置)。样品引入系统包括带内径 2.5 mm 中心管的石英炬管、石英雾化室、PFA 同心雾化器和铂尖接口锥。样品使用安捷伦一体化自动进样器 (I-AS) 进行自吸取。MS/MS 模式 (其中 Q1 和 Q2 均用作单位质量过滤器) 用于所有测量。如果常规分析稀释十倍的硫酸，建议安装大尺寸 (18 mm) 内插铂采样锥。安装干泵选件和球型接口阀套件，可以最大限度避免内部 ICP-MS 组件的长期腐蚀。

不同反应气体的评估

对于多元素痕量分析，评估了 O_2 、 NH_3 、 H_2 和 He 作为反应池气体的性能。 O_2 通常用于质量转移方法，通过将 Q2 设置为比 Q1 高 16 amu，将目标分析物从其元素离子质量数转移为其氧化物产物离子质量数 (MO^+)^[1]。 NH_3 具有高反应性，可作为原位质量模式和质量转移模式的池气体，具体取决于要去除的干扰。 H_2 和 He 与 O_2 或 NH_3 配合使用，用于辅助池气体反应过程。He 池气体用于碰撞模式，以消除多种常见的背景多原子干扰。

结果与讨论

作为典型的超痕量水平下的分析，为每种元素选择最佳等离子体模式 (正常或冷等离子体) 和池气体类型。多数高质量数分析物在高纯度试剂中不会受到明显的干扰，但元素特异性优化对于 Ti、V、Cr、Zn、Ge 和 As 的超痕量分析尤为重要，这些原子在硫基质中会受到 S 型多原子分子的干扰。所用仪器运行参数如表 1 所示。

表 1. ICP-MS/MS 运行参数

	冷等离子体 NH ₃	NH ₃ -1 (对于 Ti 和 V)	NH ₃ -2 (对于 Zn)	O ₂	O ₂ +H ₂ (对于 P)	He 模式 ¹
RF 功率, W	600			1600		
采样深度 (mm)	18.0			8.0		
载气 (L/min)				0.7		
补偿气 (L/min)	0.75			0.49		
提取透镜 1, V	-150	5.3	5.1	5.0		4.5
提取透镜 2, V	-15	-200		-250	-190	-155
八极杆偏置电压, V	-10.0	-17.0	-13.5	-11.0	-4.0	-100.0
轴向加速, V	1.0		0.2	1.0		0.0
动能歧视电压, V	-5.0	-18.2	-20.0	-13.0	-8.0	5.0
NH ₃ 流速 ¹ , mL/min	2	1	4.5	-	-	-
O ₂ 流速, mL/min	-	-	-	0.7	0.2	-
He 流速, mL/min	1	9	1	-	-	9
H ₂ 流速, mL/min	-	-	-	-	1	-

¹ 高能 He 模式条件² 10% NH₃ 用 90% He 平衡

As、Se 和 Si 的 O₂ 质量转移模式

氧气质量转移模式将分析物离子 (M⁺) 转换为氧化物离子质量处的反应产物离子 (MO⁺) 进行检测。例如, 将 ⁷⁵As⁺ 转换为 *m/z* 91 处的 AsO⁺ 进行检测。当分析物离子与 O₂ 有效反应形成氧化物离子时使用该方法, 而干扰离子与 O₂ 反应缓慢或根本不反应, 因此对分析物产物离子新质量处的信号没有显著贡献。Si、As 和 Se 的最低检测限 (DL) 和背景当量浓度 (BEC) 在相对较高的 O₂ 池气体流速 (0.7 mL/min) 下获得, 这一条件促进了这些分析物 (尤其是 Se) 形成添加 O 原子的产物离子。

用于 P 的 O₂ + H₂ 质量转移模式

在硫基质中, ³¹P 的原位质量测量受到相邻 ³²S 高丰度峰拖尾的影响。这个问题可通过 ICP-MS/MS, 利用 MS/MS 模式的高丰度灵敏度 (AS) 来解决。MS/MS 模式下的 AS 是两个四极杆 AS 的乘积, 即 Q1 AS × Q2 AS。在 Agilent 8900 上, 两个四极杆的 AS 规格均为 10⁻⁷, 因此整体 AS 理论上为 10⁻¹⁴, 表明即使是强度极高的背景峰, 产生的峰拖尾也可基本消除。而原位质量测量 (如使用 He 模式) 不能提供在超痕量水平下测量 P 所需的足够低的背

景。作为替代方案, O₂ 质量转移模式可用于有效消除 NO⁺ 或 NOH⁺ 对 P⁺ 的干扰, 因为 P⁺ 的氧化为放热过程, 而 NO⁺ 或 NOH⁺ 的氧化为吸热过程。因此, 这些背景多原子离子干扰可通过将 P⁺ 从干扰离子处转移而加以避免, 作为 PO⁺ 产物离子在 *m/z* 47 处测量。有趣的是, 向 O₂ 中加入 H₂, P 灵敏度提高了 1.5 倍。在本研究中, 将 O₂ + H₂ 质量转移模式用于 P 分析, 以获得最大灵敏度。然而, 仅 O₂ 就能为半导体级 H₂SO₄ 的分析提供足够的性能。最佳气体条件为 0.2 mL/min 的 O₂ 和 1 mL/min 的 H₂。

用于 Ti 的 NH₃ 质量转移模式

丰度最高的两种钛同位素 ⁴⁸Ti 和 ⁴⁶Ti 分别受到 ³²S¹⁶O 和 ³²S¹⁴N 的干扰, 因此使用 ICP-QMS 进行分析时通常选择次要同位素 ⁴⁷Ti。然而, ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式可对氨池气体发生的复杂反应化学过程进行控制, 将主要 Ti 同位素作为适当 Ti-NH₃ 簇离子进行测量, 从而避免 S 型干扰。使用这种方法可以获得个位数 ng/L 级 BEC^[2]。⁴⁸Ti 还可能与次要 ⁴⁸Ca 同位素发生同质异位素重叠 (丰度 0.187%), 而半导体试剂中 Ca 的浓度较低, 不会出现这个问题。

当在较高流速下使用 O₂ 或 NH₃ 等分子量较高的池气体时，进入碰撞池的分析物离子由于与池气体分子多次碰撞而明显减慢，导致流经池的传输时间增加。某些离子甚至可能失去过多能量以至于它们在碰撞池中停止前进，从而导致灵敏度的损失。此外，由于与池气体分子的反应，池中产物离子的形成通常非常慢。如果这些产物离子通过池的传输减少，那么灵敏度也会降低。8900 半导体配置 ICP-MS/MS 的 ORS⁴ CRC 利用轴向加速功能；通过池轴向施加的电势梯度建立电场，使带正电的分析物离子加速涌向池出口。轴向加速度可以改善缓慢移动的离子的传输，从而提高某些分析物的灵敏度。在实践中，将轴向加速电压从 0 V 改为 +1 V 可导致选择用于钛分析的铵簇离子 ⁴⁸TiNH(NH₃)₃⁺ (*m/z* = 114) 灵敏度提高 5 倍。在采用 NH₃ 作为池气体的 MS/MS 质量转移模式下，使用 1 V 的轴向加速电压进行 Ti 分析。

多元素分析

使用 MSA 获得的代表性校准曲线如图 1 所示。所有分析物均获得了良好的线性 (*R* > 0.9995)，并且除 Si (44 ppt)、P (3 ppt) 和 Zn (1.5 ppt) 之外的其他元素均达到了亚 ppt 级检测限。9.8% H₂SO₄ 的定量结果如表 2 所示。根据对空白 9.8% H₂SO₄ 溶液的 10 次重复测量结果来确定检测限。通过对 20 ng/L 的 9.8% H₂SO₄ 加标溶液重复测量 10 次来确定回收率和 RSD。包括 Ti、V 和 Zn 在内的所有元素均获得了优异的性能，这表明 S 型基质干扰物得到了有效抑制。

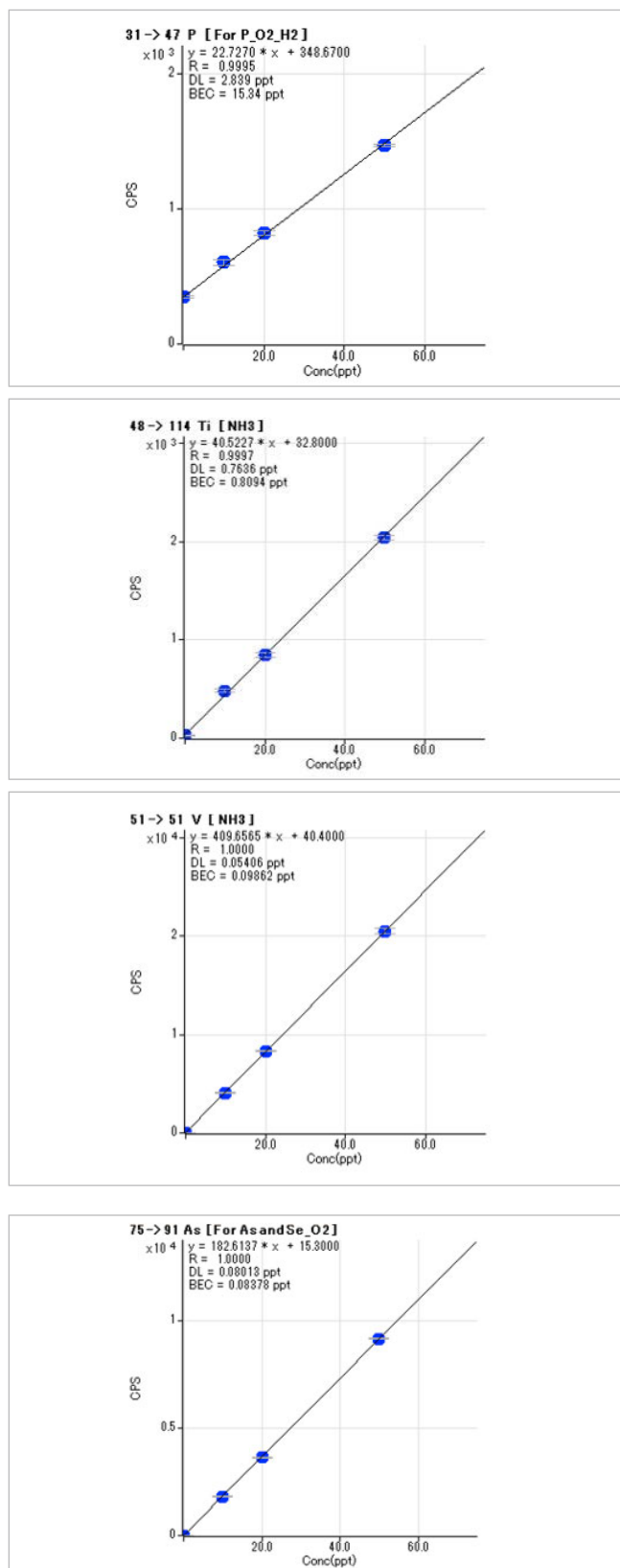


图 1. 9.8% H₂SO₄ 中 P、Ti、V 和 As 的校准曲线

表 2. 9.8% H₂SO₄ 中 42 种元素的定量结果

分析物	模式	Q1 质量数	Q2 质量数	DL (ng/L)	BEC (ng/L)	20 ng/L 加标回收率 (%)	20 ng/L RSD (%)
Li	冷等离子体 NH ₃	7	7	0.13	0.13	104	2.1
Na	冷等离子体 NH ₃	23	23	0.37	0.73	102	1.8
Mg	冷等离子体 NH ₃	24	24	0.15	0.05	106	2.4
Al	冷等离子体 NH ₃	27	27	0.18	0.09	107	1.8
Si	O ₂	28	44	44	480	*98	*1.7
P	O ₂ + H ₂	31	47	2.8	15	96	3.5
K	冷等离子体 NH ₃	39	39	0.36	0.66	104	2.1
Ca	冷等离子体 NH ₃	40	40	0.57	0.18	106	1.8
Ti	NH ₃ -1	48	114	0.76	0.81	99	2.9
V	NH ₃ -1	51	51	0.05	0.10	101	0.5
Cr	冷等离子体 NH ₃	52	52	0.51	0.37	106	2.8
Mn	冷等离子体 NH ₃	55	55	0.16	0.11	103	3.0
Fe	冷等离子体 NH ₃	56	56	0.40	0.28	101	2.7
Ni	冷等离子体 NH ₃	58	58	0.12	0.02	100	3.6
Co	冷等离子体 NH ₃	59	59	0.23	0.03	102	2.3
Cu	冷等离子体 NH ₃	63	63	0.57	0.58	101	2.8
Zn	NH ₃ -2	68	85	1.5	1.8	99	4.1
Ga	冷等离子体 NH ₃	69	69	0.08	0.01	102	2.0
Ge	He	74	74	0.40	0.24	101	3.3
As	O ₂	75	91	0.08	0.08	101	1.1
Se	O ₂	78	94	0.14	0.22	103	2.0
Rb	冷等离子体 NH ₃	85	85	0.12	0.03	102	2.6
Sr	He	88	88	0.02	0.004	100	1.9
Zr	He	90	90	0.03	0.005	101	1.1
Nb	He	93	93	0.03	0.05	100	1.3
Mo	He	98	98	0.19	0.12	104	1.9
Ru	He	101	101	0.19	0.10	101	3.6
Pd	He	105	105	0.04	0.004	102	3.1
Ag	He	107	107	0.16	0.15	99	1.2
Cd	He	114	114	0.16	0.04	102	3.5
In	He	115	115	0.02	0.008	101	1.1
Sn	He	118	118	0.35	0.33	102	2.3
Sb	He	121	121	0.09	0.03	101	3.1
Cs	He	133	133	0.10	0.17	103	1.7
Ba	He	138	138	0.03	0.007	102	1.3
Ta	He	181	181	0.26	0.42	100	1.6
W	He	182	182	0.28	0.07	99	4.4
Au	He	197	197	0.41	0.30	99	3.3
Tl	He	205	205	0.09	0.07	100	2.6
Pb	He	208	208	0.56	0.93	95	4.1
Bi	He	209	209	0.03	0.004	100	2.2
U	He	238	238	0.02	0.003	101	2.7

* 加标浓度 2 µg/L

结论

使用 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS，成功测定了半导体级 H₂SO₄ 中超痕量水平下的 42 种元素。1/10 稀释的 H₂SO₄ 中，20 ppt 水平（Si 为 2 ppb）下的所有元素均获得了优异的加标回收率，证明 8900 ICP-MS/MS 方法适用于高纯度工艺化学品的常规分析。

使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下采用适当反应池气体条件，避免了质谱干扰问题的出现，这些干扰会阻碍 ICP-QMS 对某些关键元素的测量。8900 ICP-MS/MS 的轴向加速功能明显提高了测定 Ti、Zn 和 P 等原子所需的子离子灵敏度。9.8% H₂SO₄ 中的几乎所有分析物均获得了亚 ppt 级 DL 和 BEC。

参考文献

1. “Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS：认识 ICP-MS/MS 中的氧气反应模式”，安捷伦出版物，2012，5991-1708CHCN
2. J. Takahashi，“使用串联四极杆 ICP-MS 测定超纯半导体级硫酸中的难分析元素”，安捷伦出版物，2015，5991-2819CHCN

更多信息

在常规分析 9.8% 硫酸时，建议使用以下选件：

- G3280-67056 铂采样锥（18 mm 内插）
- G4915A 升级到干泵
- G3666-67030 接口阀套件 — 球型阀

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，2018

2018 年 3 月 5 日出版
出版号：5991-7008ZHCN



Agilent Technologies