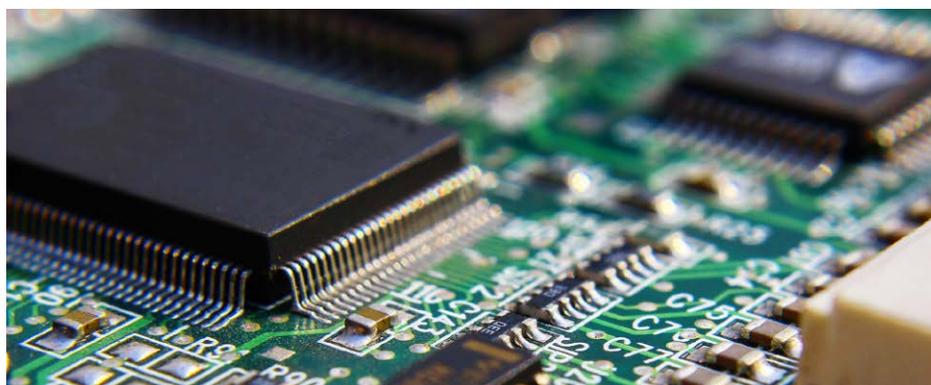


使用 ICP-MS/MS 直接分析高纯硝酸中的痕量金属杂质



作者

Kazuo Yamanaka 和
Kazuhiro Sakai
安捷伦科技公司
日本东京

前言

半导体器件的产量一直以来都容易受到痕量金属污染的影响。随着行业向器件小型化和高集成密度方向的不断发展，精密加工处理中易受污染的问题成为了越来越大的挑战。如需将污染控制在很小程度，需要更高纯度的制程化学品和生产条件。

半导体器件加工工业利用完善的清洗步骤去除硅片表面的有机和金属残留物以及杂质。生产过程中使用的试剂纯度和加工工厂的空气质量是重要的考虑因素。

硝酸 (HNO₃) 在半导体器件的制造中发挥重要作用, 因此需要有超高纯度。硝酸和氢氟酸混合物用于蚀刻单晶硅和多晶硅。HNO₃ 还与磷酸及乙酸混合用于湿法蚀刻铝。HNO₃ 还可作为试剂用于制备其他半导体材料。

HNO₃ (69.0%–70.0%) 的 SEMI 标准 C35-0708 B 级方案规定若干种元素的污染物浓度应 < 1 µg/L (ppb)^[1]。工业级 HNO₃ 的浓度通常为 60%–68%, 具体取决于生产方法。

本研究采用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 直接分析未经稀释的 HNO₃。该方法可简化样品前处理, 并避免在稀释过程中引入污染物。

实验部分

样品和标样

本研究使用两种 HNO₃ 样品:

- 样品 1: 68% HNO₃ (高纯级)
- 样品 2: 61% HNO₃ (电子级 — 低纯度)

无需进一步的样品前处理, 因为所有样品都直接引入 ICP-MS/MS。

使用标准加入法 (MSA) 进行校准和定量分析。将多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, NJ, US) 加入每个 HNO₃ 样品类型中, 配制加标浓度为 5、10、20、30、40 ppt 的标准溶液。硝酸溶液的密度随酸浓度而变化, 进而影响 ICP-MS 进样中的样品传输、雾化和液滴蒸发过程。因此, 为了获得最准确的分析, 用于加标 MSA 校准溶液的酸级别 (浓度) 应与样品的酸浓度大致匹配。ICP-MS MassHunter 可将 MSA 校准转换为外部校准, 以测定酸浓度相似的其他硝酸样品中的污染物含量。溶液在临分析前进行配制。所有前处理和分析均在 10000 级洁净室中进行。

仪器

本研究采用半导体配置的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 仪器。该仪器标配 PFA-100 雾化器、帕尔贴冷却石英雾化室、石英炬管、铂尖采样锥和截取锥以及 s 透镜。雾化器在自吸模式下操作, 能够最大程度减小接触蠕动泵管线引起的样品污染。如果常规分析大量未稀释的 HNO₃ 样品, 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。

在高级半导体应用中, 关键要求是达到每种分析物的绝对最低检测限 (DL)。为实现这一目标, 测量超痕量污染物的实验室可使用多重调谐方法, 其中在测量各种溶液的过程中依次采用多个调谐步骤。该方法可优化调谐条件, 使其在对每种分析物保持灵敏度的同时, 能够除去不同类型的干扰物。在本工作中, 对大量被测分析物采用了多种反应池气体 (H₂、O₂ 和 NH₃) 以及适当的冷、热等离子体条件。调谐条件如表 1 所示, 其他采集参数如表 2 所示。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

	冷等离子体 NH ₃	无气体	H ₂	He	O ₂	O ₂ 软等离子体
采集模式	MS/MS					
RF 功率 (W)	600	1500				
采样深度 (mm)	18.0	8.0				
雾化器气体 (L/min)	0.70					
补偿气 (L/min)	0.78	0.36				
提取电压 1 (V)	-150.0	4.2	4.7	4.2	4.5	3.5
提取电压 2 (V)	-17.0	-250.0			-120.0	
Omega 偏置电压 (V)	-70.0	-140.0			-70.0	
Omega 透镜电压 (V)	2.0	10.0	8.0	10.0	10.5	4.0
Q1 入口电压 (V)	-15.0	-50.0				
He 流速 (mL/min)	1.0	-	-	5.0	-	-
H ₂ 流速 (mL/min)	-	-	7.0	-	-	-
*NH ₃ 流速 (mL/min)	2.0 (20%)**	-	-	-	-	-
O ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	0.45 (30%)**	
轴向加速 (V)	1.5	0.0			1.0	
动能歧视电压 (V)	-5.0	5.0	0.0	3.0	-7.0	

* 10% NH₃ 用 90% He 平衡

** 括号中的值是气体控制器最大流量的百分比, 如 ICP-MS MassHunter 的调谐窗口中所示

表 2. 采集参数

参数	设置
Q2 峰型	1 位
重复次数	3 (加标溶液)
	10 (用于 DL 测量的未加标溶液)
扫描/重复	10
积分时间	对于所有同位素均为 2 s

结果与讨论

DL 和 BEC

使用在多种调谐模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 总共测量了 49 种元素，在每个样品瓶的单次进样过程中自动切换调谐模式。每种模式的数据将自动合并到每个样品的单个报告中。表 3 中显示了未稀释的 68% HNO₃ (样品 1) 中的 DL 和背景当量浓度 (BEC)。稳定性测试结果在报告的“长期稳定性”部分讨论。

表 3. 高纯 68% HNO₃ 的 DL 和 BEC

元素	调谐	Q1	Q2	DL ng/L	BEC ng/L	30 ppt 回收率%	稳定性测试 RSD%
Li	冷等离子体 NH ₃	7	7	0.061	0.042	93	3.1
Be	无气体	9	9	0.12	0.071	92	3.5
B	无气体	11	11	0.43	3.5	94	6.3
Na	冷等离子体 NH ₃	23	23	0.53	2.3	93	3.1
Mg	冷等离子体 NH ₃	24	24	0.085	0.049	93	2.0
Al	冷等离子体 NH ₃	27	27	0.10	0.16	93	3.6
P	O ₂	31	47	8.1	83	95	—**
S	O ₂	32	48	2.6	65	93	—**
K	冷等离子体 NH ₃	39	39	0.38	0.73	93	2.9
Ca	冷等离子体 NH ₃	40	40	0.54	0.38	93	1.2
Sc	O ₂	45	61	0.007	0.013	93	0.5
Ti	O ₂ 软等离子体	48	64	0.039	0.081	93	3.3
V	O ₂ 软等离子体	51	67	0.041	0.17	93	1.5
Cr	冷等离子体 NH ₃	52	52	0.42	0.25	93	3.0
Mn	冷等离子体 NH ₃	55	55	0.084	0.014	93	2.5
Fe	冷等离子体 NH ₃	56	56	0.75	1.1	92	4.7
Co	冷等离子体 NH ₃	59	59	0.21	0.075	93	4.3
Ni	O ₂ 软等离子体	60	60	0.067	0.38	93	2.0
Cu	冷等离子体 NH ₃	63	63	0.12	0.50	94	3.8
Zn	He	64	64	0.52	0.46	93	2.9
Ga	冷等离子体 NH ₃	71	71	0 cps	0 cps	92	2.5
Ge	H ₂	74	74	0.060	0.10	93	1.4
As	O ₂ 软等离子体	75	91	0.082	0.081	93	1.8
Se	H ₂	78	78	0.78	0.41	93	5.5
Rb	冷等离子体 NH ₃	85	85	0.089	0.030	93	3.0
Sr	He	88	88	0.014	0.012	93	0.8
Zr	O ₂	90	106	0.22	1.0	93	0.4
Nb	He	93	93	0.012	0.014	93	0.8
Mo	He	98	98	0.088	0.10	93	1.0
Ru	He	101	101	0.032	0.034	93	1.2
Pd	无气体	105	105	0.066	0.14	92	1.0
Ag	无气体	107	107	0.029	0.025	93	0.9

表续于右侧...

...续表

元素	调谐	Q1	Q2	DL ng/L	BEC ng/L	30 ppt 回收率%	稳定性测试 RSD%
Cd	无气体	114	114	0.058	0.046	92	1.4
In	无气体	115	115	0.004	0.004	93	0.6
Sn	无气体	118	118	0.099	0.35	93	0.9
Sb	H ₂	121	121	0.056	0.028	93	1.6
Te	H ₂	125	125	0.57	0.45	93	5.2
Cs	冷等离子体 NH ₃	133	133	0 cps	0 cps	93	2.4
Ba	H ₂	138	138	0.014	0.010	93	0.4
Hf	无气体	178	178	0.014	0.005	93	0.9
Ta	He	181	181	0.052	0.065	93	0.5
W	无气体	182	182	0.030	0.022	93	0.7
Ir	无气体	193	193	0.016	0.011	93	0.9
Au	无气体	197	197	0.049	0.068	93	1.7
Tl	无气体	205	205	0.090	0.46*	93	0.6
Pb	无气体	208	208	0.060	0.21	93	0.7
Bi	无气体	209	209	0.018	0.025	93	0.4
Th	无气体	232	232	0.004	0.003	93	0.8
U	无气体	238	238	0.025	0.013	93	0.6

DL 是对空白 HNO₃ 样品进行 10 次重复测量的计算得出，结果以 3σ 表示 (cps 指每秒计数)

* Tl 的 BEC 高于预期，很可能是由于 ICP-MS 调谐溶液产生的残余信号

** 混合加标液中的 P 和 S 浓度 (30 ppt) 过低，无法在空白的基础上进行可靠的定量分析 (分别为 83 ppt 和 65 ppt)

表 4 显示通过 MSA 测得的高纯 68% HNO₃ 和电子级 61% HNO₃ 中所有 SEMI 规格元素^[1] 的定量数据。为获得最高准确度，本研究采用单独的 MSA 校准对所测两种不同浓度级别的硝酸进行校准。然而，如果测量相似级别 (酸浓度) 的其他样品，MSA 校准可轻松自动转换为外部校准曲线。外部校准可用于测量后续样品，无需在每个额外样品中进行 MSA 加标。

所有 SEMI 目标元素均获得良好线性，如 B、Na、Al、K、Ca、As 和 Pb 的代表性校准曲线所示 (图 1)。

通常，将定量值与稀释因子 (硝酸通常为 10 倍) 相乘，获得每个样品中的浓度。但在本研究中，定量值等于原始样品中的样品浓度，因为酸未经稀释直接接受测量。表 4 中的结果表明，研究的所有 49 种元素的分析浓度均明显低于 SEMI 标准 C35-0708 B 级中规定的低于 1 ppb 的 HNO₃ 最大限量^[1]。

表 4. 高纯 68% HNO₃ 和电子级 61% HNO₃ 中 SEMI 规格元素^[1] 的定量结果

元素	高纯级 68% HNO ₃ , ng/L	电子级 61% HNO ₃ , ng/L	SEMI C35-0708 B 级最大限量, ng/L
Li	< 0.061	0.19	< 1000
B	3.5	270	< 1000
Na	2.3	130	< 1000
Mg	< 0.085	11	< 1000
Al	0.16	93	< 1000
K	0.73	6.5	< 1000
Ca	< 0.54	50	< 1000
Ti	0.081	1.1	< 1000
V	0.17	0.24	< 1000
Cr	< 0.42	70	< 1000
Mn	< 0.084	3.4	< 1000
Fe	1.1	270	< 1000
Ni	0.38	28	< 1000
Cu	0.50	0.99	< 1000
Zn	< 0.52	3.8	< 1000
As	< 0.082	0.25	< 1000
Cd	< 0.058	0.80	< 1000
Sn	0.35	13	< 1000
Sb	< 0.056	0.11	< 1000
Ba	< 0.014	0.43	< 1000
Pb	0.21	0.31	< 1000

显示为 “<” 的测定值表示测定浓度低于检测限

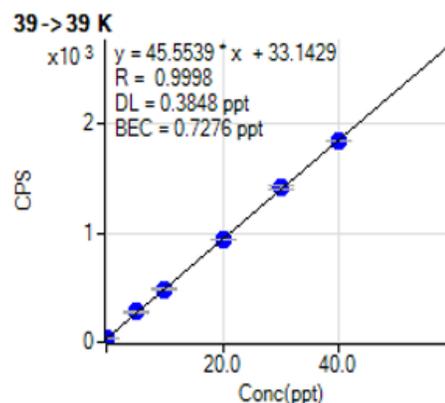
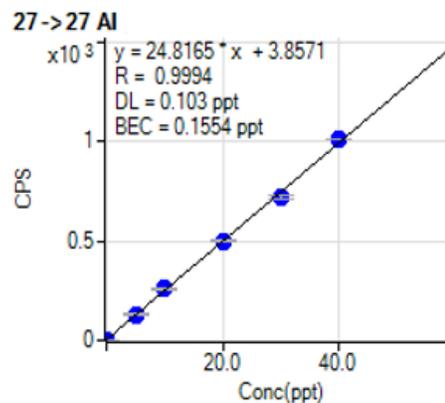
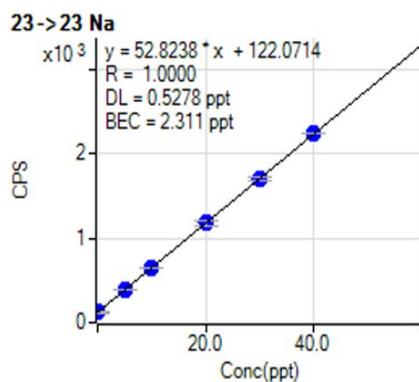
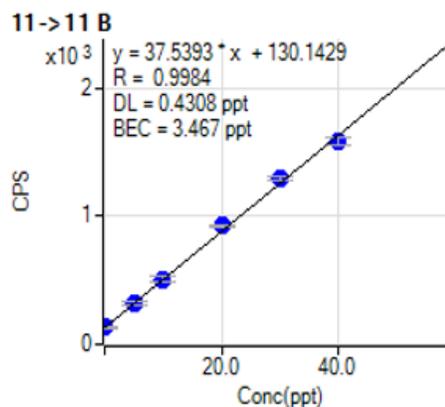


图 1. 高纯度 68% HNO₃ 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

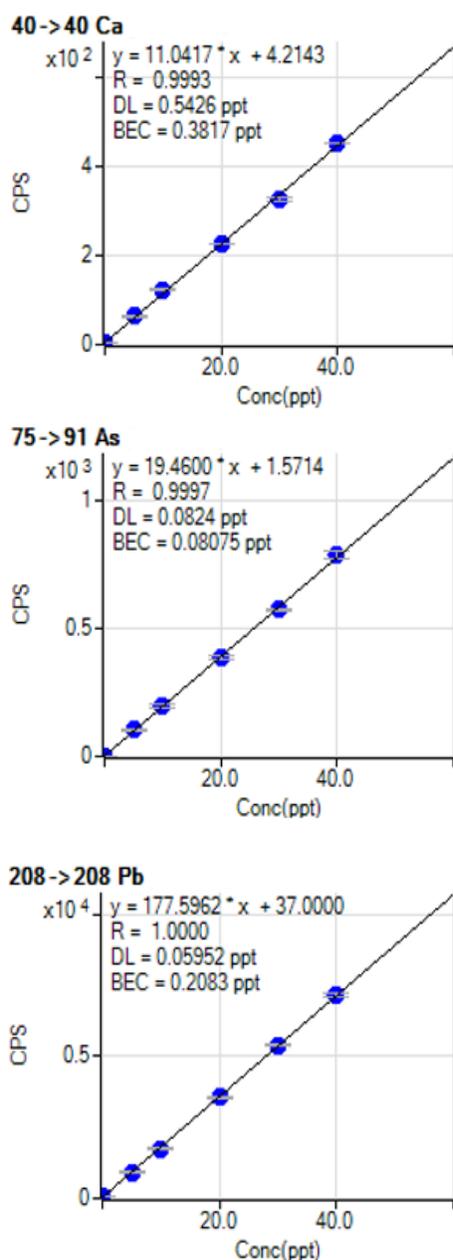


图 1. (续) 高纯度 68% HNO₃ 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

长期稳定性

通过测量所有元素加标浓度为 30 ppt 的 68% HNO₃ 样品，评估长期稳定性。在序列一开始生成校准曲线。然后将加标样品作为未知样品进行分析，总分析时间为 6.5 小时。21 次分析结果的 RSD 如表 3 所示（稳定性测试 RSD%）。整个分析期间保持良好的稳定性，RSD 在 0.4% 至 5.5% 之间。S 和 P 的长期运行结果可靠性较低，这是由于未加标样品中浓度较高（P 为 83 ppt；S 为 65 ppt），而加标浓度较低（30 ppt）。

结论

在 MS/MS 模式下运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 能够提供高纯度硝酸中超痕量元素分析所需的灵敏度、低背景以及对干扰物质的无与伦比的控制。

本研究测定了未稀释的高纯 68% HNO₃ 中亚 ppt 至 ppt 水平的 49 种元素。0-40 ppt 之间所有元素的校准曲线都呈线性。高纯 68% HNO₃ 中的 SEMI 规定元素可在几个 ppt 或亚 ppt 浓度下定量。在持续 6.5 小时的未稀释高纯 68% HNO₃ 序列中，除 P 和 S 之外的所有元素在 30 ppt 加标浓度下的重现性结果为 0.4%–5.5% RSD。

该结果证明 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 适用于高纯度半导体级试剂和制程化学品的常规分析。

参考文献

1. SEMI C35-0708, Specifications and guidelines for nitric acid (2008)

更多信息

有关安捷伦 ICP-MS 产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/icpms

在常规分析 61%–68% HNO₃ 时，建议使用以下选项：

- [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

本文中的信息、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1月16日，中国出版
5991-8798ZHCN

