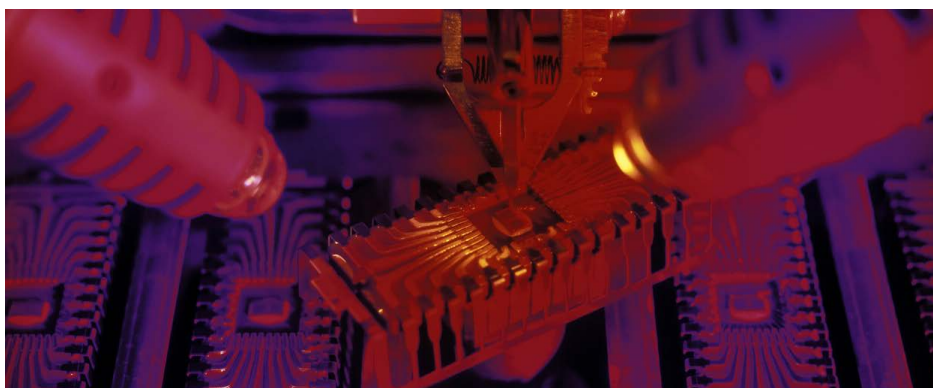


使用 ICP-MS/MS 对半导体级过氧化氢和去离子水进行自动化分析

使用 prepFAST S 自动化样品引入系统和 Agilent 8900 ICP-MS/MS 进行在线 MSA 校准



作者

Kazuhiro Sakai
安捷伦科技公司, 日本

Austin Schultz
Elemental Scientific, 美国

前言

为了最大程度提高半导体器件的产品产率和性能，制造商必须解决生产过程各个阶段中可能存在的污染。颗粒、金属和有机残留物的污染会影响半导体的电气性能，降低最终产品的质量和可靠性。例如，在晶圆加工过程的每个光刻步骤之后，必须完全去除硅片表面的有机光刻胶掩膜。该清洗程序中使用硫酸 (H_2SO_4) 与过氧化氢 (H_2O_2) 的混合物，称为硫酸/过氧化物混合物 (SPM)。SPM 还可用于对晶圆表面进行脱脂。在 RCA 标准清洗步骤 (SC-1 和 SC-2) 中，还可利用 H_2O_2 清洗硅片并蚀刻印刷电路板上的金属铜。

在整个晶圆制造过程中，均采用超纯水 (UPW)。除用作加工步骤之间的冲洗溶液以外，UPW 还是许多制程化学品（如 SC-1 和 SC-2 溶液）的稀释剂。由于这些化学品频繁且长时间地接触晶圆表面，因此最大程度减少其中的金属杂质对于防止晶圆表面污染至关重要。

国际半导体设备与材料产业协会 (SEMI) 发布了半导体制程化学品标准。有关 H_2O_2 的标准是 SEMI C30-1110 — Specifications for Hydrogen Peroxide (过氧化氢规格)^[1]。SEMI 5 级为最高的纯度级别，绝大多数杂质元素的含量不超过 10 ppt。

四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 是半导体行业中用于监测痕量元素污染物的标准技术。然而，为了获得更小的器件架构和更高的产率，需要对越来越多的低浓度污染物元素进行监测。

除痕量元素以外，SEMI 标准 C30-1110 还规定了高纯度 H_2O_2 中允许的硫酸盐和磷酸盐的最高浓度，限值为 30000 ppt。该限值相当于硫 (S) 和磷 (P) 的元素浓度为 10000 ppt。由于采用传统单四极杆 ICP-MS 获得的检测限相对较高，因此目前不使用 ICP-MS 对这两种元素进行测量。

串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 提供的 S 和 P (及许多其他元素) 检测限要低得多。另外，只有这项技术提供将硫酸盐和磷酸盐分析与其他痕量金属元素检测相结合的潜力。因此，采用 ICP-MS/MS 能够通过一种技术对 SEMI 规定的所有元素进行监测^[2,3]。

污染控制

pg/g (ppt) 或 fg/g (ppq) 级超痕量分析容易受到实验室环境、试剂的污染，或受到手动任务（如移液）所引起误差的影响。为了在这些超痕量浓度分析中始终提供准确的结果，通常需要通过由熟练且经验丰富的分析人员进行操作。

对于专业性不足的分析人员来说，一种简化分析过程的方法是使用自动化样品引入系统。这些系统可自动执行稀释、酸化和加标等典型的样品处理步骤。它们还可以使用外标法或标准加入法 (MSA) 自动生成校准曲线。

在本研究中，利用配备 ESI prepFAST S 自动化样品引入系统的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 开发出一种对去离子 (DI) 水和 H_2O_2 中的超痕量元素杂质进行定量分析的自动化程序。prepFAST S 自动完成样品前处理和校准，可节省时间并最大程度减小手动样品处理操作引起样品污染的风险。

实验部分

试剂与样品

采用 TAMAPURE-AA-10 过氧化氢 (35%，Tama Chemicals, Japan) 和超纯去离子水 (Milli-Q 水, Molsheim, France) 作为样品。

用于 MSA 的标准储备液：用 1% HNO_3 稀释 10 ppm 混合多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, NJ, US)，制得 1000 ppt 混合多元素标准溶液。

用于样品酸化的硝酸：用去离子水稀释 68% 超纯 HNO_3 (TAMAPURE-AA-10)，制得 10% 硝酸溶液。将 HNO_3 自动加入 H_2O_2 样品中，使 HNO_3 的最终浓度达到 0.5%，以稳定加标的元素。通常也对 UPW 样品进行酸化处理，以确保痕量元素的稳定性（参见参考文献 2）。然而，本研究中对未酸化的去离子水进行分析，未向其中加入 HNO_3 ，所得到的结果可以与早期研究的结果进行比较。

将标准储备液和 HNO_3 加标溶液加载到 prepFAST S 上。利用 prepFAST S 由这些储备液自动制得分析中运行的所有溶液。prepFAST S 方法利用去离子 (Milli-Q) 水作为载体溶液，且流速为 100 μ L/min。

所有前处理和步骤均在 10000 级洁净室中进行。

仪器

标准 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 仪器配备 PFA 同心雾化器，该雾化器包含在 prepFAST S 自动化样品引入系统中。半导体配置 ICP-MS/MS 配备帕尔贴冷却石英雾化室、石英炬管（内径 2.5 mm）、铂尖采样锥和截取锥以及 s 透镜。

8900 ICP-MS/MS 与 ESI prepFAST S 自动化样品引入系统连接。prepFAST S 是标准 ESI prepFAST 的半导体专用版本。S 版采用高纯度、低污染的惰性样品流路，并具有自动化 MSA 加标模式。ICP-MS/MS 仪器操作条件见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

调谐	冷等离子体无气体	冷等离子体 NH ₃ (1)	冷等离子体 NH ₃ (2)	无气体	H ₂	He	O ₂ (1)	O ₂ (2)
采集模式	单四极杆			MS/MS				
RF 功率 (W)	600			1500				
载气流速 (L/min)	0.70							
补偿气流速 (L/min)	0.90			0.48				
采样深度 (mm)	18.0			8.0				
Ext 1 (V)	-150.0		-100.0	4.2	4.7	4.2	4.5	3.5
Ext 2 (V)	-18.0	-17.0	-12.0	-250.0			-120.0	
Omega 偏置电压 (V)	-70.0			-140.0				
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					
NH ₃ 流速 (mL/min)*	-	3.0 (30%)**		-	-	-	-	-
He 流速 (mL/min)	-	1.0		-	-	5.0	-	-
H ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	7.0	-	-	-
O ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	-	-	4.5 (45%)**	
轴向加速 (V)	0.0	1.5		0.0			1.0	
动能歧视电压 (V)	15.0	-5.0		5.0	0.0	3.0	-7.0	

* 10% NH₃ 用 90% He 平衡

** 括号中的值是占气体控制器最大流量的百分比，如 ICP-MS MassHunter 软件的调谐窗格中所示

最先进的半导体制造工厂要求污染水平尽可能低，因此它们需要能够提供尽可能低检测限 (DL) 的分析技术。这一要求对于分析 UPW 和 H₂O₂ 等制程化学品中的痕量污染物至关重要，这些制程化学品可用于晶圆制造过程的多个阶段。UPW 和 H₂O₂ 还直接接触晶圆表面。

8900 ICP-MS/MS 可灵活优化测量参数（等离子体条件、四极杆扫描模式、反应池气体类型和流速），为每种分析物提供最高的灵敏度和最低的背景，从而满足上述要求。

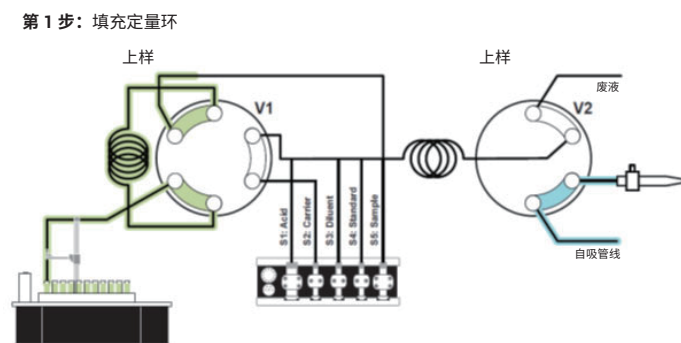
在本研究中，根据大量被测分析物的需要，在 8900 系统的碰撞/反应池 (CRC) 中使用多种反应池气体 (He、H₂、O₂ 和 NH₃)。由于去离子水和 H₂O₂ 属于低基质样品，因此还要利用冷等离子体条件测量元素，该模式可提供最低的背景等效浓度 (BEC)。

在测量各种溶液的过程中，依次应用调谐步骤。该方法可优化调谐条件，使其在对分析物保持最高灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。Q1 和 Q2 设置以及 DL、BEC 和定量分析结果如表 2 所示。

ESI prepFAST S 操作

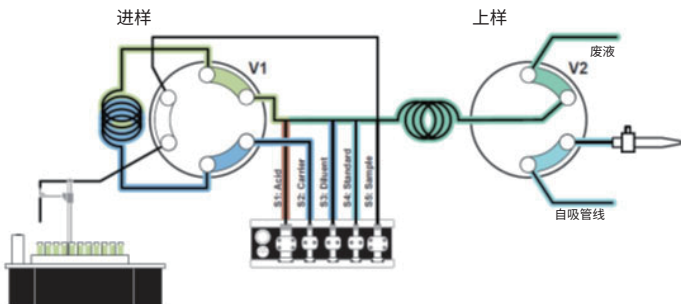
prepFAST S 自动化样品引入系统将自动进样器与超高纯度阀 (S1-5) 和一组高精度注射泵相结合。将未经稀释的化学品加载到自动进样器上，系统将执行引入 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 所需的样品前处理操作（如稀释、酸化和加标）。图 1 所示的四幅示意图概述了 prepFAST S 的操作。

1. 上样：注射器 S5 将精确体积的样品加载到阀 1 (V1) 的定量环中



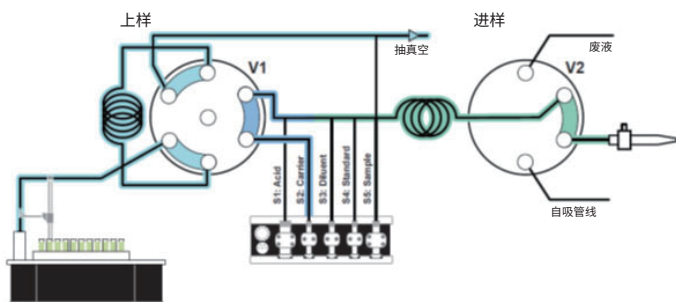
2. 样品稀释和样品加标：注射器 S1、S2、S3、S4 将酸、样品、稀释剂和加标溶液混合到连接 V1 和 V2 的定量环中

第 2 步：稀释样品



3. 样品引入：通过 S2 泵送的载体溶液，将制得的样品引入 ICP-MS/MS 中。S2 可提供精确的流速，适用于各种样品类型。同时对 V1 定量环进行清洗

第 3 步：样品引入



4. 阀清洗：利用 UPW 或酸化的 UPW 对 V1 和 V2 之间的管线进行清洗

第 4 步：清洗阀

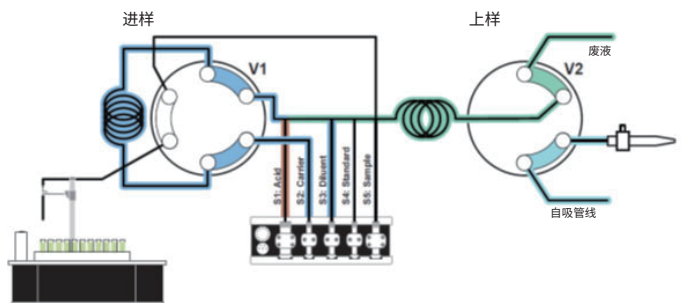


图 1. ESI prepFAST S 系统示意图，示出四个不同的步骤：雾化室清洗过程中的载样、样品前处理、样品引入和清洗

prepFAST S 使分析人员无需干预半导体级化学品的分析，降低了样品污染的风险。该集成式系统为半导体样品中超微量元素的分析提供了以下优势：

1. 自动稀释样品
2. 自动创建外标或 MSA 校准
3. 自动酸化样品
4. 以精确的流速引入样品
5. 高速清洗 ICP-MS 样品引入系统

结果与讨论

图 2 和图 3 分别显示了去离子水中 Na、K、Si、P 和 S 的校准曲线以及 H₂O₂ 中 Ca、Zn 和 As 的校准曲线。使用 prepFAST S 自动制得 MSA 校准标样，对所有元素进行测量。这些元素以低浓度存在时难以分析，因为其背景较高。通常不采用传统的单四极杆 ICP-MS 来测量分析物 Si、P 和 S，因为其中存在强烈的多原子干扰。然而，在 MS/MS 模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 可提供受控的反应化学过程，实现对背景干扰的完美控制。MS/MS 模式使这些元素能够在 ppt 级浓度下得到校准和定量分析。

对于在两种样品基质中测量的所有元素，在 ppt 级浓度下均获得了良好的线性，尽管 Si、P 和 S 具有相对较高的 BEC（分别为 85、10 和 118 ppt）。这些元素通常以高于痕量金属的浓度存在，因为它们在实验室环境和试剂中更难控制。它们也是非关键污染物，反映在高纯度 H₂O₂ 中允许存在的 P 和 S 的浓度较高（磷酸盐和硫酸盐为 30 ppb）。然而，尽管 BEC 较高，但 Si、P 和 S 在 10 至 50 ppt 校准范围内的校准曲线仍然呈线性。所有分析物采用相同的校准浓度，因为混合标准储备液中所有元素的浓度均相同。

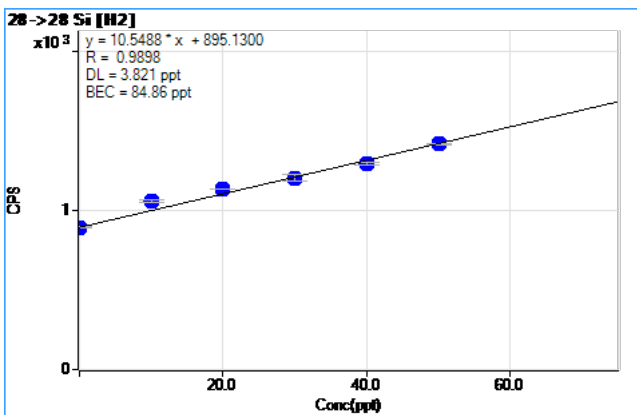
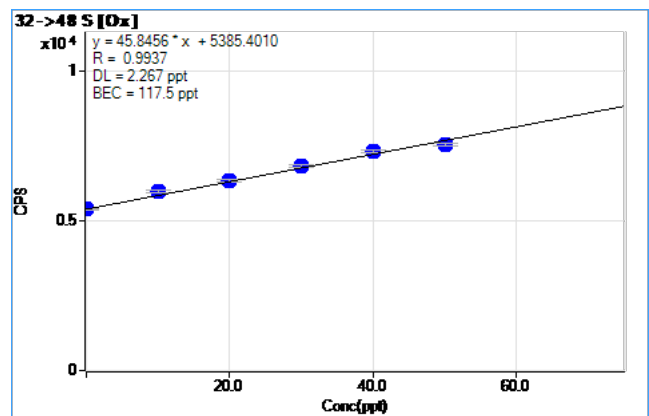
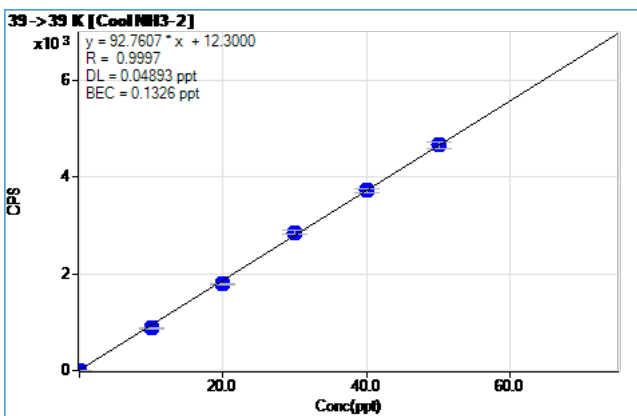
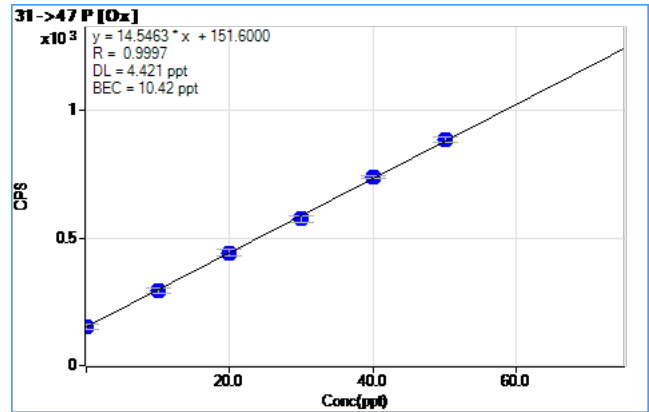
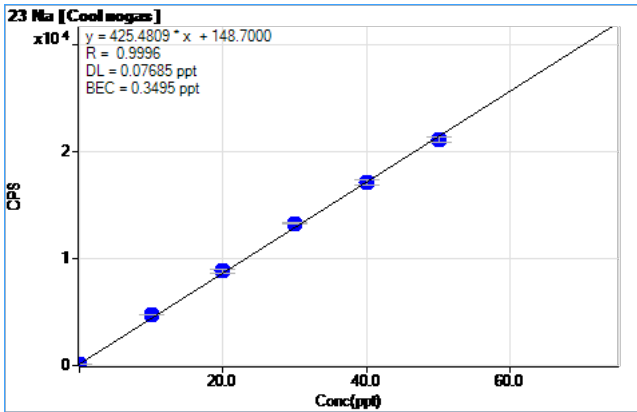


图 2. 去离子水中 Na、K、Si、P 和 S 的校准曲线。所有值的单位为 ng/L (ppt)

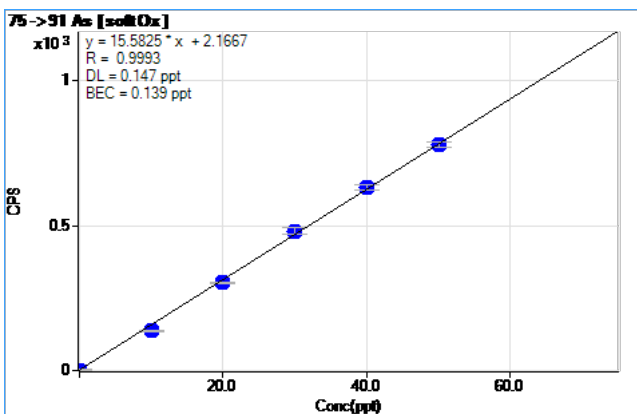
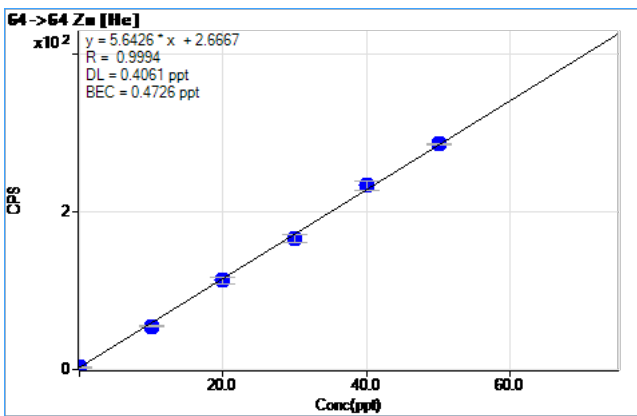
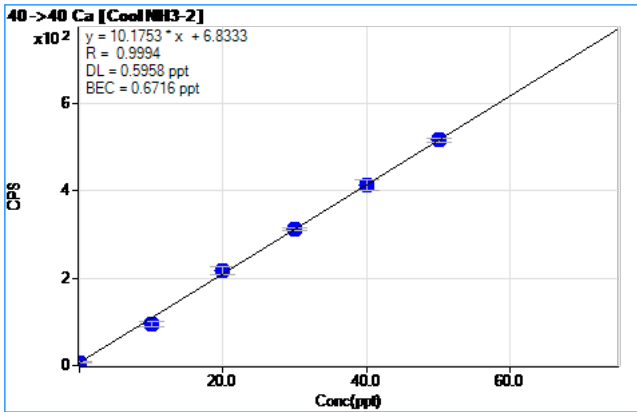


图 3. H₂O₂ 中 Ca、Zn 和 As 的校准曲线。所有值的单位为 ng/L (ppt)

检测限和定量结果

使用 8900 多重调谐模式方法，通过 MSA 对去离子水和 H₂O₂ 中的总共 49 种元素（包括 SEMI C30-1110 中列出的所有元素）进行了测量。在样品瓶的单次进样过程中，按照冷等离子体、无气体和气体模式的自动化序列采集数据。每种模式的数据将自动合并到每个样品的单个报告中。

所有分析物（包括 SEMI 规定的所有元素）的定量分析结果、DL 和 BEC 如表 2 所示。检测限是对空白去离子水或 H₂O₂ 样品进行 10 次重复测量得出，结果以 3σ 值表示。

对于去离子水中的 46 种元素，获得了低于 1 ng/L (ppt) 的检测限。其余 3 种元素 Si、P 和 S 的检测限处于个位 ppt 水平。除 B、Si、P 和 S 以外，所有其他元素的实测浓度均低于 1 ng/L 或低于检测限 (< DL)，确认了样品的纯度。该分析性能完全满足在半导体制造中监测 UPW 的要求。

在 H₂O₂ 中，45 种元素获得了低于 1 ng/L 的检测限。B、P 和 S 的检测限处于个位 ppt 水平，而 Si 的检测限为 26 ppt。在 35% H₂O₂ 中，除 B (22 ppt)、Na (1.1 ppt)、Si (500 ppt)、P (9.4 ppt) 和 S (220 ppt) 以外，所有其他元素的实测浓度均低于 1 ng/L 或低于检测限。仅 B 和 Si 的浓度超出了 SEMI 规格中规定的 10 ppt 最大值，其中仅有 B 为 SEMI 规定的元素。在 H₂O₂ 中得到的 P 和 S 的定量分析结果远低于 SEMI 规定的限值 10000 ppt。

表 2. 去离子水和 35% H₂O₂ 中痕量元素的定量分析结果。SEMI 规格中规定的元素以粗体显示

	Q1	Q2	扫描类型	调谐模式	去离子水			H ₂ O ₂		
					DL ng/L	BEC ng/L	浓度 ng/L	DL ng/L	BEC ng/L	浓度 ng/L
Li		7	SQ	冷等离子体无气体	0.003	0.001	< DL	0.025	0.022	< DL
Be	9	9	MS/MS	无气体	0.096	0.040	< DL	0.089	0.017	< DL
B	11	11	MS/MS	无气体	0.52	1.7	1.7	1.9	22	22
Na		23	SQ	冷等离子体无气体	0.077	0.35	0.35	0.11	1.1	1.1
Mg		24	SQ	冷等离子体无气体	0.015	0.009	< DL	0.040	0.053	0.053
Al		27	SQ	冷等离子体无气体	0.040	0.028	< DL	0.22	0.63	0.63
Si	28	28	MS/MS	H ₂	3.8	85	85	26	500	500
P	31	47	MS/MS	O₂	4.4	10	10	2.6	9.4	9.4
S	32	48	MS/MS	O₂	2.3	120	120	7.5	220	220
K	39	39	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (2)	0.049	0.13	0.13	0.19	0.45	0.45
Ca	40	40	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (2)	0.082	0.044	< DL	0.60	0.67	0.67
Ti	48	64	MS/MS	O₂ (2)	0.042	0.021	< DL	0.24	0.21	< DL
V	51	67	MS/MS	O₂ (2)	0.021	0.026	0.026	0.058	0.068	0.068
Cr	52	52	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (1)	0.085	0.047	< DL	0.24	0.69	0.69
Mn	55	55	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (1)	0.010	0.010	0.010	0.039	0.020	< DL
Fe	56	56	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (1)	0.070	0.076	0.076	0.29	0.17	< DL
Co	59	59	MS/MS	冷等离子体 NH ₃ (1)	0.017	0.002	< DL	0.025	0.005	< DL
Ni	60	60	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (1)	0.080	0.016	< DL	0.24	0.18	< DL
Cu	63	63	MS/MS	冷等离子体 NH₃ (1)	0.12	0.11	< DL	0.17	0.12	< DL
Zn	64	64	MS/MS	He	0.063	0.28	0.28	0.41	0.47	0.47
Ga		71	SQ	冷等离子体无气体	0.011	0.001	< DL	0.032	0.031	< DL
Ge	74	74	MS/MS	He	0.36	0.32	< DL	0.27	0.20	< DL
As	75	91	MS/MS	O₂ (2)	0.072	0.035	< DL	0.15	0.14	< DL
Se	78	78	MS/MS	H ₂	0.20	0.14	< DL	0.40	0.13	< DL
Rb		85	SQ	冷等离子体无气体	0.031	0.015	< DL	0.052	0.035	< DL
Sr	88	88	MS/MS	He	0.024	0.002	< DL	0.000*	0.000*	0.000*
Nb	93	93	MS/MS	He	0.018	0.010	< DL	0.030	0.029	< DL
Mo	98	98	MS/MS	He	0.093	0.045	< DL	0.065	0.063	< DL
Ru	101	101	MS/MS	He	0.077	0.058	< DL	0.075	0.014	< DL
Rh	103	103	MS/MS	O ₂ (2)	0.057	0.10	0.10	0.018	0.097	0.097
Pd	105	105	MS/MS	无气体	0.078	0.12	0.12	0.055	0.090	0.090
Ag	107	107	MS/MS	无气体	0.099	0.14	0.14	0.031	0.016	< DL
Cd	114	114	MS/MS	无气体	0.045	0.021	< DL	0.047	0.009	< DL
In	115	115	MS/MS	无气体	0.009	0.003	< DL	0.022	0.019	< DL
Sn	118	118	MS/MS	无气体	0.038	0.059	0.059	0.20	0.17	< DL
Sb	121	121	MS/MS	H₂	0.029	0.032	0.032	0.028	0.005	< DL
Te	125	125	MS/MS	无气体	0.18	0.043	< DL	0.000*	0.000*	0.000*
Cs		133	SQ	冷等离子体无气体	0.074	0.020	< DL	0.088	0.059	< DL
Ba	138	138	MS/MS	H₂	0.023	0.014	< DL	0.039	0.018	< DL
Ta	181	181	MS/MS	无气体	0.024	0.041	0.041	0.12	0.28	0.28
W	182	182	MS/MS	无气体	0.037	0.009	< DL	0.044	0.044	0.044
Re	185	185	MS/MS	无气体	0.040	0.037	< DL	0.062	0.056	< DL
Ir	193	193	MS/MS	无气体	0.023	0.016	< DL	0.040	0.027	< DL

表续于下页...

...续表

	Q1	Q2	扫描类型	调谐模式	去离子水			H ₂ O ₂		
					DL ng/L	BEC ng/L	浓度 ng/L	DL ng/L	BEC ng/L	浓度 ng/L
Pt	195	195	MS/MS	H ₂	0.28	0.33	0.33	0.088	0.39	0.39
Au	197	197	MS/MS	无气体	0.051	0.048	< DL	0.22	0.15	< DL
Tl	205	205	MS/MS	无气体	0.036	0.082	0.082	0.015	0.010	< DL
Pb	208	208	MS/MS	无气体	0.042	0.066	0.066	0.056	0.035	< DL
Bi	209	209	MS/MS	无气体	0.034	0.048	0.048	0.027	0.054	0.054
U	238	238	MS/MS	无气体	0.004	0.001	< DL	0.012	0.008	< DL

SQ: 单四极杆。* 在所有重复测定中得到的实测响应值为零

结论

配备 ESI prepFAST S 自动化样品引入系统的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 将优异的检测限与高自动化水平相结合，具有无与伦比的性能。该方法还可简化半导体制程化学品的元素分析。

用户对样品的操作仅限于将多元素标准储备液、用于加标的酸以及样品上样至 prepFAST S 自动化样品引入系统中。prepFAST S 将自动执行所有后续的步骤，其中包括将样品引入 ICP-MS/MS 中。该方法的优势包括：

- 自动稀释样品
- 自动酸化样品
- 自动创建 MSA 校准
- 以精确的流速引入样品
- 高速清洗 ICP-MS 样品引入系统。

使用单独的自动化 MSA 校准所实施的两种样品的完整分析在 30 分钟内即可完成。

自动完成样品处理步骤可加快分析程序，同时也更有利于分析人员执行全分析。省去样品稀释和加标等手动任务，可降低超痕量分析过程中产生污染的风险。减少对试剂和样品的处理，还降低了在实验程序中出错的可能性，从而增强了对数据质量的信心。

SEMI C30-1110 中规定的所有元素（包括 P 和 S）均在去离子水和高纯度 35% H₂O₂ 中以亚 ppt 至 ppt 级水平测得。结果完全满足现行关于 H₂O₂ 的 SEMI 5 级规格要求。

参考文献

1. SEMI C30-1110, *Specifications for hydrogen peroxide*, 2010
2. Kazuo Yamanaka, Determination of ultra trace elements in high purity hydrogen peroxide with Agilent 8900 ICP-QQQ (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯过氧化氢中的超痕量元素)，安捷伦出版物，2016，5991-7701EN
3. Kazumi Nakano, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯，安捷伦出版物，2016，5991-6852CHCN

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 6 月 6 日，中国出版
5991-9487ZHCN

 **Agilent**
Trusted Answers