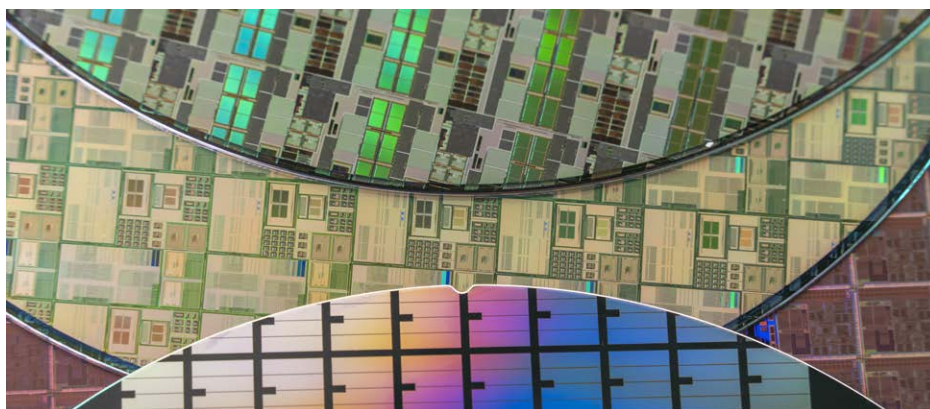


利用 spICP-MS/MS 分析半导体制程 化学品中的 50 nm 二氧化硅纳米颗粒

利用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 准确检测高纯度酸和
溶剂中的不溶性 SiO₂ NPs



作者

Donna Hsu, Brian Liao,
Katsuo Mizobuchi,
Michiko Yamanaka,
安捷伦科技有限公司

Ping-Kuei Liao,
KANTO-PPC Inc., 中国台湾

Kuo-Lin Wang,
Shiny Chemical Industrial,
中国台湾

Ching Heng Hsu,
BASF Taiwan Ltd., 中国台湾

前言

制造体积更小、密度更高、高效能、高性能的集成电路 (ICs) 需要优质的超高纯度材料和试剂^[1]。虽然在 IC 制造期间通常会对制程化学品中溶解的元素进行监测，但即使是 50–60 nm 的颗粒污染也会导致电路缺陷以及器件或芯片故障。为了尽可能提高产量，一些半导体制造商和化学品供应商开始检测纳米颗粒 (NPs) 以及试剂中溶解的元素^[2, 3]。包括 NPs 在内的污染物可能来自于原料和工艺设备。二氧化硅 (SiO₂) NPs 可能会影响 IC 的性能，因为它们不溶于盐酸 (HCl) 或硫酸 (H₂SO₄) 等强酸以及异丙醇 (IPA) 等有机溶剂。这些化学品常用作 IC 制造过程中的清洁溶液，因此会与芯片直接接触。为了尽可能减少从试剂到 ICs 的交叉污染，半导体行业需要一种能够准确测量半导体级化学品中 SiO₂ NPs 的方法。将该方法整合到用于测定试剂中元

素杂质的常规质量控制/质量保证 (QC/QA) 计划中也很重要。

ICP-MS 等高灵敏度分析技术通常用于测定半导体制造中所用的高纯度化学品中的金属污染物。ICP-MS 可在单颗粒 (sp) 模式下用于分析 NPs。然而，使用 spICP-MS 分析 SiO₂ NPs 需要克服诸多挑战，包括：

- 消除 N₂ 和 CO 等对 Si (²⁸Si) 主要同位素的严重干扰
- 减少因 ICP-MS 仪器和配套设施（如氩气 (Ar) 或气体管路）中使用的材料产生的 Si 背景
- 达到测量 Si 所需的灵敏度。Si 具有相对较高的电离能 (IP)，这意味着与许多其他元素相比，等离子体中形成的离子较少，从而降低了其灵敏度

自 2012 年推出串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 以来，其已被公认为监测半导体化学品中元素污染的标准技术。Agilent 8900 ICP-MS/MS 通过位于八极杆反应池系统 (ORS⁴) 反应池两侧的两个四极杆质量过滤器 (Q1 和 Q2) 提供双重质量选择功能，通常称为 MS/MS。MS/MS 通过在 ORS⁴ 反应池中使用氢气 (H₂) 消除质量数 28 处的 N₂ 和 CO 干扰，可确保对 Si 获得优异的选择性^[4]。为了降低 Ar 气体供应产生的 Si 背景，可以使用适用于 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 的特殊气体流量系统。8900 固有的高灵敏度（低信噪比）是成功测定 SiO₂ NPs 的关键。

spICP-MS 是一种功能强大的 NP 表征工具，在半导体行业中越来越多地用于测量半导体级化学品^[2-5]。spICP-MS 可同时测定颗粒的数量、浓度和粒径，以及样品的溶解态元素浓度。Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单纳米颗粒应用模块使 8900 ICP-MS/MS 能够在 spICP-MS 模式下对 NPs 进行自动化数据分析。

在本研究中，使用在 spICP-MS 模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 测量半导体级 HCl、H₂SO₄ 和 IPA 中的 SiO₂ NPs。

实验部分

样品前处理

提供的所有样品均为超纯级。在经过清洗的 PFA 容器中处理样品。用超纯水 (UPW) 将 98% H₂SO₄ 稀释 100 倍 (100x) 或 200 倍 (200x)，具体取决于测试，用超纯水将 36% HCl 稀释 5x。IPA 在分析前不经稀释。

包含 50 nm、60 nm 和 100 nm SiO₂ NPs 的标准品购自 nanoComposix Inc (美国加利福尼亚州圣地亚哥)。100 nm SiO₂ NPs 用作计算雾化效率的标准物质。为了评估 spICP-MS 方法用于测定粒径的准确度，将 50 nm、60 nm 和 100 nm SiO₂ NP 标准品添加到经稀释的酸和未经稀释的 IPA 中。

仪器

所有测量均采用 8900 ICP-MS/MS (#200，半导体配置) 和 Agilent SPS 4 自动进样器。进样系统包括一个标准石英炬管（酸采用 2.5 mm 内径中心管，IPA 采用 1.5 mm 内径中心管）、石英雾化室和铂尖接口锥。如之前的研究所述，使用安捷伦 PFA 雾化器和 SPS 4 自动进样器自动吸取样品^[5]。

所有 Si 测量均使用在 MS/MS 模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 进行，使用 H₂ 反应池气体消除 ¹⁴N₂ 和 ¹²C¹⁶O 对 ²⁸Si 的任何多原子干扰。¹⁴N₂ 和 ¹²C¹⁶O 离子很容易与反应池中的 H₂ 反应，而 Si 离子不反应或反应速度慢得多。两个四极杆 (Q1 和 Q2) 均设置为 *m/z* 28，使 ²⁸Si⁺ 能够不受干扰地以原位质量进行测量^[6]。使用 0.1 ms 驻留时间在快速时间分辨分析 (快速 TRA) 模式下进行分析。使用 ICP-MS MassHunter 软件的可选单纳米颗粒应用模块进行数据分析。8900 ICP-MS/MS 的常规设置详见表 1。

表 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 常规操作参数

参数	数值	
	HCl、H ₂ SO ₄	IPA
RF 功率 (W)	1200	
采样深度 (mm)	9	16
雾化器气体流速 (L/min)	0.8	0.75
补偿气流速 (L/min)	0.41	0.48
可选气体 (50% O ₂ /50% Ar)	NA	12.0% (0.12 L/min)
样品提升速率 (mL/min)	0.22	0.27
驻留时间 (ms)	0.1	
轴向加速电压 (V)	2	
动能歧视电压 (V)	-8.0	
采集的质量数	Q1 和 Q2 均为 28	
反应池气体	氢气	
反应池气体流速 (mL/min)	5.0	

结果与讨论

超纯水中的 SiO₂ NP 分析

为评估 8900 spICP-MS/MS 方法用于测定 SiO₂ NPs 的效率，将约 10 ppt 的 50 nm 和 100 ppt 的 100 nm SiO₂ NPs 的混合物添加到超纯水中。图 1 显示了超纯水中混合粒径 SiO₂ NPs 的典型信号。在 100 nm SiO₂ NPs 的较大峰 (0.8 × 10⁶ 至约 1.4 × 10⁶ cps) 中可以观察到 50 nm SiO₂ NPs 的较小峰 (从 1 × 10⁵ 至约 2 × 10⁵ cps)。图 2 显示了 50 nm 和 100 nm SiO₂ NPs 的信号和粒径分布结果。粒径分布图显示 50 nm 和 100 nm 颗粒之间获得了良好的分离度。使用 spICP-MS/MS 方法在 UPW 中测量的 SiO₂ NPs 的平均粒径分别为 50 nm 和 99 nm。结果证实了该方法用于分析更复杂基质中的 SiO₂ NPs 的可行性。

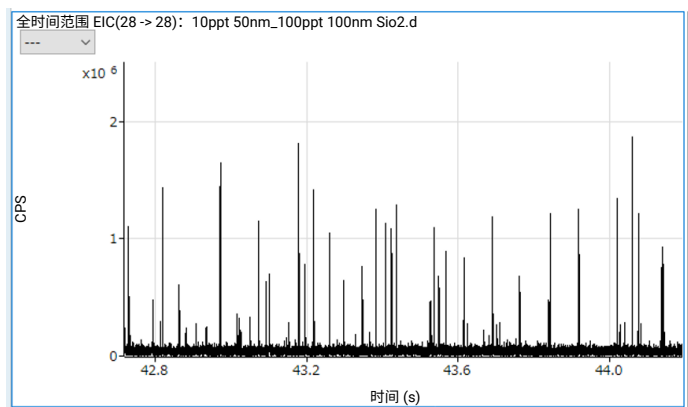


图 1. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在快速 TRA 模式下采集的 50 nm 和 100 nm SiO₂ 信号 NP 事件

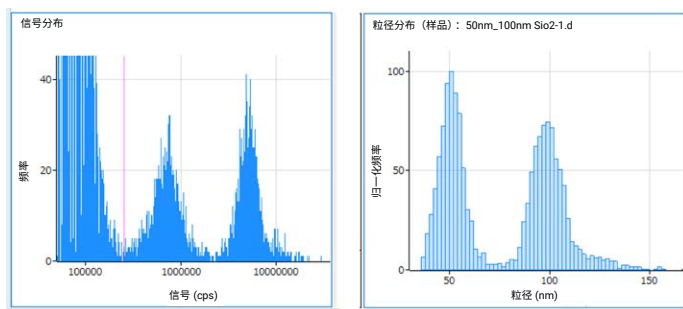


图 2. UPW 中 50 nm 和 100 nm SiO₂ NPs 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)

经稀释的 HCl 和 H₂SO₄ 中的 SiO₂ NP 分析

为了评估 8900 spICP-MS/MS 方法用于分析高纯度酸中 SiO₂ NPs 的性能，将 50 nm SiO₂ NPs 添加到 7.2% (稀释 5 倍) HCl 或 1% (稀释 100 倍) H₂SO₄ 中。

如 7.2% HCl 空白样品的信号分布图所示，未检测到 SiO₂ 颗粒 (图 3 中的左上图)。将 20 ppt 的 50 nm SiO₂ NPs 添加到 7.2% HCl 溶液中，获得了清晰的信号分布和粒径分布图，分别如图 3 左下图和右下图所示。图 3 中的红线表示将单个 NP 信号与背景或离子信号分开的阈值。阈值通过 ICP-MS MassHunter 软件自动设置。采用单纳米颗粒应用模块软件自动计算 20 ppt 7.2% HCl 加标样品中 SiO₂ NPs 的定量结果，获得的结果为 22 ppt。出色的回收率证实了可以测量 HCl 中 50 nm 的 SiO₂ 颗粒，并且 NP 粒径和浓度准确度良好。

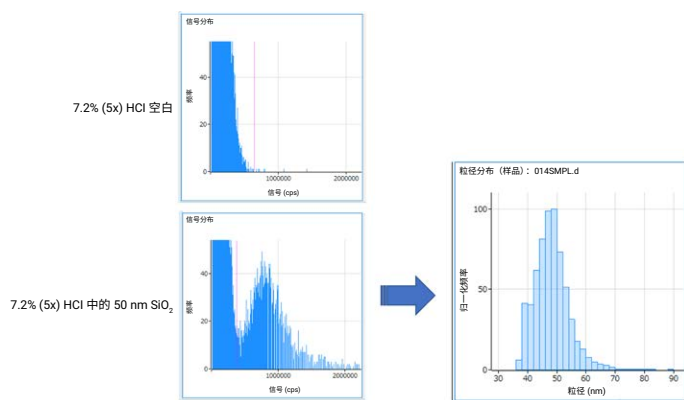


图 3. 7.2% HCl 中 50 nm SiO₂ 的分布图。左上图：HCl 空白的信号分布。左下图：HCl 中添加的 50 nm SiO₂ NPs 的信号分布。右下图：HCl 中 50 nm SiO₂ NPs 的粒径分布

图 4 显示了添加到 1% H₂SO₄ 中的 50 nm SiO₂ NPs 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)。尽管存在基质, 但来自 50 nm SiO₂ 的信号与背景信号实现了明显分离。

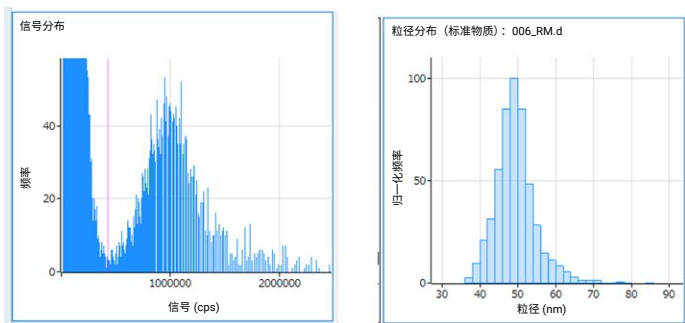


图 4. 1% H₂SO₄ 中 50 nm SiO₂ NPs 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)

H₂SO₄ 中的长期 SiO₂ NP 测量

为了测试在 H₂SO₄ 中测量 SiO₂ NPs 的稳定性, 将 40 ppb 的 100 nm SiO₂ NPs 添加到 98% H₂SO₄ 中 (在稳定性图上显示为 0 h)。然后, 每隔约 1 小时用 UPW 将溶液稀释 200 倍, 再使用 8900 spICP-MS/MS 方法进行测量。图 5 显示了 100 nm SiO₂ NPs 在稀释 200 倍的 H₂SO₄ 中 10 小时内的颗粒浓度和平均粒径的稳定性。颗粒浓度和粒径长时间保持恒定, 证明了 spICP-MS/MS 方法的稳定性。

稳定性测试还证实了 SiO₂ NPs 即使在 98% H₂SO₄ 中也不溶解。H₂SO₄ 等试剂中存在的任何 SiO₂ NPs 都可能影响半导体器件的产量和/或性能。

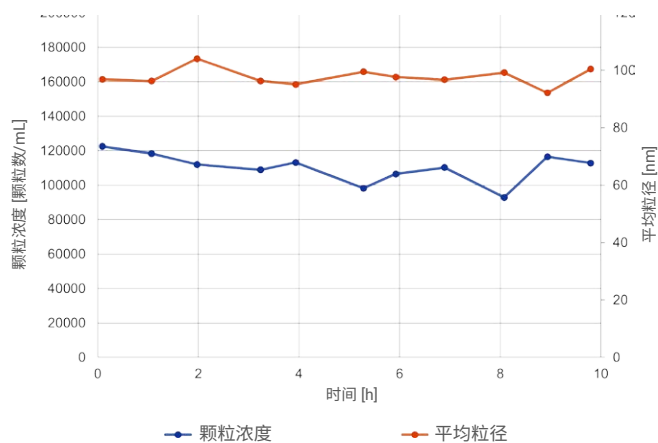


图 5. 100 nm SiO₂ NPs 在稀释 200 倍的 H₂SO₄ 中的颗粒浓度和平均粒径的长期稳定性

IPA 中的 SiO₂ NP 分析

由于碳基质会对 ²⁸Si 造成 ¹²C¹⁶O 离子干扰, 因此通过 spICP-MS 测量有机溶剂中的 SiO₂ NPs 极具挑战性。通过向未经稀释的 IPA 中加入 50 ppt 的 60 nm SiO₂ NPs, 测试了 spICP-MS/MS 方法利用 MS/MS 模式和 H₂ 反应池气体消除 CO 对 Si 干扰的有效性。

图 6 显示了 IPA 中 60 nm SiO₂ NPs 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)。由于 8900 ICP-MS/MS 的高灵敏度和有效的干扰去除性能, 使用 spICP-MS/MS 方法可在未经稀释的 IPA 中检测到 60 nm SiO₂ NPs。

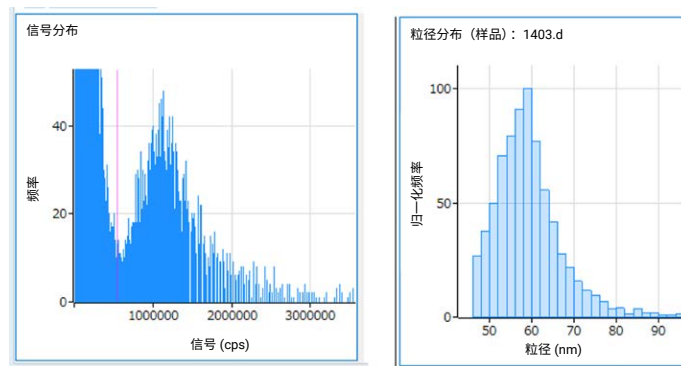


图 6. 未经稀释的 IPA 中 60 nm SiO₂ NPs 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)

结论

使用在 spICP-MS 模式下运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定和表征了半导体级 HCl、H₂SO₄ 和 IPA 中的 SiO₂ 纳米颗粒。MS/MS 在 ORS⁴ 反应池中使用 H₂ 有效地消除了 N₂⁺ 和 CO⁺ 多原子离子对 Si (*m/z* 28) 的干扰。8900 ICP-MS/MS 有效的干扰去除性能及高灵敏度，能够在所有三种超纯级试剂中检测高于背景信号的 50 nm 或 60 nm 颗粒的峰。

使用 ICP-MS MassHunter 软件的专用单纳米颗粒应用模块计算粒径和浓度，在不同的检测中，加标 NP 样品的测量均可实现良好的回收率：

- 向 7.2% HCl 中加标 20 ppt 的 50 nm SiO₂ NPs，出色的回收率证明了该方法具有高灵敏度
- 在未经稀释的 IPA 中检测到 60 nm 颗粒，表明成功消除了有机基质中 ¹²C¹⁶O⁺ 对 ²⁸Si 的干扰，以及 *m/z* 28 处的 ¹⁴N₂⁺ 干扰
- 在稀释 200 倍的 H₂SO₄ 中对 100 nm SiO₂ 颗粒进行 10 小时的研究中，spICP-MS/MS 方法是稳定的

对于半导体级酸和溶剂中 50–60 nm NPs 分析，8900 可实现低背景、高灵敏度，并消除谱图干扰。对于用于制造高性能器件的试剂，该应用有望成为越来越重要的 QC 程序。

参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质，安捷伦出版物，[5991-9495ZHCHN](#)
2. Yoshinori Shimamura, Donna Hsu, Michiko Yamanaka, 使用 spICP-MS/MS 对半导体制程化学品进行多元素纳米颗粒分析，安捷伦出版物，[5994-0987ZHCHN](#)
3. Yoshinori Shimamura, 使用 ICP-MS/MS 对 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行元素和颗粒分析，安捷伦出版物 [5994-5365ZHCHN](#)
4. Michiko Yamanaka 和 Takayuki Itagaki, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下对 SiO₂ 纳米颗粒进行高灵敏度分析，安捷伦出版物 [5991-6596CHCHN](#)
5. Donna Hsu, Yoshinori Shimamura, Brian Liao, Michiko Yamanaka, Chun-Hua Chen, Chiu-Hun Su, Ching Heng Hsu, Analysis of Nanoparticles in Organic Reagents by Agilent 8900 ICP-MS/MS in spICP-MS Mode (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下对有机试剂中的纳米颗粒进行分析)，安捷伦出版物，[5994-1306EN](#)
6. 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，[5991-6852CHCHN](#)

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/chem/8900ICP-QQQ

DE21765911

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。