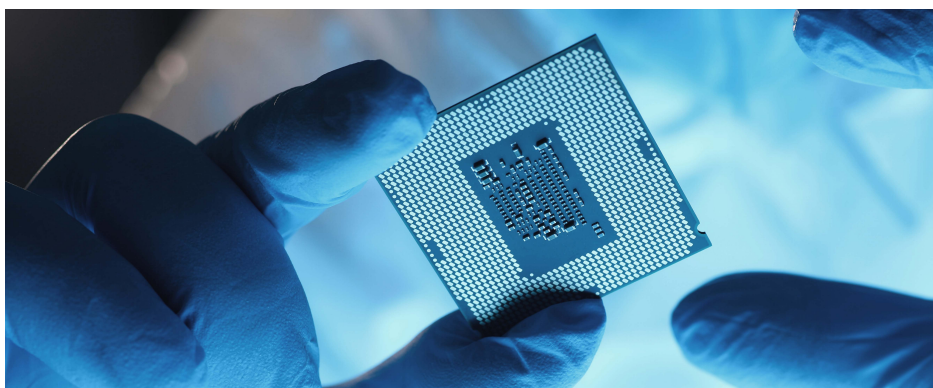


利用 ICP-MS/MS 分析前驱体材料中的痕量元素

利用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 和反应池气体，可靠测定高金属基质中的 Pt、Ag、Cd 和 Ti



作者

Donna Hsu¹, Jia-You Lin¹,
Katsuo Mizobuchi¹,
Brian Liao¹, I-Hsiang Hsu²,
Ching-Heng (Jones) Hsu³,
Chiu-Hun Su⁴

1. 安捷伦科技有限公司,
中国台湾台北市
2. Balazs Asia Co. Ltd.,
中国台湾台北市
3. BASF Taiwan Ltd.,
中国台湾台北市
4. 工业技术研究院,
中国台湾新竹市

前言

前驱体材料是集成电路 (ICs) 制造的基础。在原子层沉积 (ALD) 工艺中，它们能够控制半导体衬底上超薄薄膜的生长，这是先进器件架构微缩化的一项关键技术。但前驱体中即便仅存在痕量的金属杂质，也会降低薄膜性能与器件良率，因此供应商和制造商会对这些材料进行常规分析。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有高灵敏度与多元素分析能力，已成为半导体材料杂质元素检测的行业标准^[1]。然而，由于前驱体金属含量高（高基质），基质产生的多原子与双电荷离子 (M^{++}) 会对关键分析元素造成较大的谱图干扰，仅凭单四极杆 ICP-MS 难以实现准确分析。过去，高分辨 (HR)-ICP-MS ($m/\Delta m$ 高达 10000) 是解决这类分析问题的最佳选择，但仍不免有部分干扰所需的分辨率超过了当前 HR-ICP-MS 仪器的能力。在这种情况下，虽然可通过稀释样品降低基质元素浓度，但稀释无法完全消除干扰，且可能影响检出限。

串联四极杆 ICP-MS (ICP-QQQ 或 ICP-MS/MS) 结合碰撞/反应池 (CRC) 气体, 通过选择性地去除或避免干扰, 克服了上述问题, 且不影响灵敏度。安捷伦 ICP-MS/MS 系统采用两个四极杆 (Q1 和 Q2) 作为单位质量过滤器, 可实现 MS/MS 操作并准确控制反应池气体的使用。Q1 控制进入 CRC 的离子, Q2 则控制最终到达检测器的离子^[2-4]。

在本研究中, 我们评估了 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定三种模拟前驱体材料中关键分析元素的性能。每个样品都含有高浓度的铪 (Hf)、锆 (Zr) 或钼 (Mo) 基质, 分别会对铂 (Pt)、银 (Ag), 以及镉 (Cd) 和钛 (Ti) 造成干扰。为了证明 8900 ICP-MS/MS 系统在不牺牲灵敏度的情况下消除质谱干扰的能力, 我们采用优化的仪器操作条件, 对三种基质中的四种分析元素进行了定量。

实验部分

模拟前驱体材料前处理与校准标样配制

本研究使用的所有酸均来自 Kanto-PPC Inc. 以及巴斯夫台湾公司。样品与标样均使用预先清洗过的全氟烷氧基 (PFA) 样品瓶。这些样品瓶在使用前均采用经稀释的氢氟酸 (HF) 和硝酸 (HNO₃) 浸泡, 然后用超纯水 (UPW) 冲洗。

配制浓度为 500 ppm 的 Hf 和 Zr 基质样品: 将各元素的 10000 ppm 安捷伦标准溶液用 2% 盐酸 (HCl) 稀释。配制 Pt 和 Ag 校准标样: 用 2% HCl 稀释安捷伦标准品。

MoCl₅ 溶液采用 HF 和 HNO₃ 配制, 经 Agilent 5800 ICP-OES 测定, Mo 基质的最终浓度为 360 ppm。配制 Cd 和 Ti 校准标样: 用 2% HNO₃ 稀释安捷伦标准品。

仪器

所有测量均使用配备可选 m 透镜的 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS (#200) 进行。8900 #200 配备一套惰性 (耐氢氟酸) 进样系统, 其中包括 200 µL/min MicroFlow PFA 雾化器、PFA 雾化室、端盖和连接管, 以及带有 2.5 mm 内径 (id)

蓝宝石中心管的可拆卸炬管。接口锥包括一个铂尖采样锥和一个铂尖镍基截取锥 (用于 m 透镜)。样品采用 Agilent SPS 4 自动进样器进行自吸取进样。在分析高基质样品时, 采用热等离子体条件 (CeO⁺/Ce⁺ < 1%)。

所有测量均使用 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下进行。为消除基质干扰, 使用氨气 (NH₃) 作为反应气, 氦气 (He) 作为缓冲气体, 与氧气 (O₂) 共同构成反应池气体。我们测试了各种 CRC 调谐模式和 Q1-Q2 质量设置组合, 以获得每种分析元素的最佳检测条件。表 1 详细列出了优化后的仪器操作条件。

表 1. 针对不同基质中目标元素的测定, 优化后的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 操作条件

分析元素	Pt	Ag	Cd	Ti
常量基质元素	Hf	Zr	Mo	
RF 功率 (W)	1500			
采样深度 (mm)	6	8		
雾化气流量 (L/min)	0.70	0.65		
补偿气流量 (L/min)	0.38	0.55	0.45	
池气体及流量 (mL/min)	He, 1.0			O ₂ , 0.38 (25%)
	* NH ₃ , 3.5 (35%)	* NH ₃ , 2.7 (27%)		
轴向加速电压 (V)	1.5	2.0	1.5	
动能歧视电压 (V)	-8	-10	-7	

* NH₃ 池气体为 NH₃ 与 He 的 50:50 混合气体

结果与讨论

分析 500 ppm Hf 基质中的 Pt

高 Hf 基质会导致 HfO⁺ 和 HfOH⁺ 多原子离子的形成, 可能对 Pt 的所有六种天然同位素造成显著的质谱干扰 (见表 2)。理论上, Pt-198 同位素应该能提供最可靠的数据, 因为经计算它的 HfO⁺ 和 HfOH⁺ 干扰比最低且天然丰度相对较高。

表 2. 理论上, Hf 对六种 Pt 天然同位素的干扰

Pt 同位素质量数	Pt 天然丰度 (%)	HfO ⁺ 干扰比 (%)	HfOH ⁺ 干扰比 (%)
190	0.01	0.16	0.00
191		0.00	0.16
192	0.78	5.25	0.00
193		18.56	5.25
194	32.86	27.22	18.55
195	33.78	13.64	27.23
196	25.21	35.06	13.63
197		0.04	35.05
198	7.36	0.07	0.04

采用 ICP-MS/MS “质量转移” 法测定 500 ppm Hf 基质中的痕量 Pt。NH₃ 会在碰撞池中与 Pt 离子迅速反应, 生成 Pt(NH₃)₂⁺ 反应产物离子。由于 NH₃ 不与 Hf 基多原子干扰离子 (HfO⁺ 和 HfOH⁺) 反应, 该方法可通过检测 M + 34 u 处的产物离子来检测分析元素。例如, 将 Q1 设置为 198, Q2 设置为 232, 即可将 Pt 有效转移至 m/z 232 处, 从而避开 m/z 198 处的干扰离子。

使用不含 Hf 基质的标准标样生成 Pt 校准曲线。图 1 为四种丰度最高的铂同位素的校准曲线, 这些同位素均以 M + 34 u 的 Pt(NH₃)₂⁺ 反应产物离子形式进行测定。

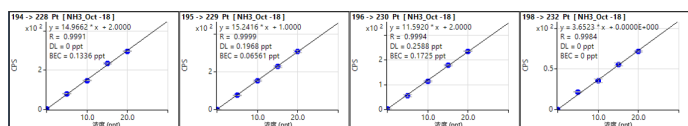


图 1. Pt 校准曲线 (非基质匹配)

在 500 ppm Hf 基质中测得四种丰度最高的铂同位素的定量结果如下: ¹⁹⁸Pt 为 2 ppt, ¹⁹⁶Pt 为 334 ppt (表 3)。这些结果从理论上支持了前述 ¹⁹⁸Pt 是此应用最合适的同位素的判断, 因为使用 NH₃ 池气体可在痕量水平实现无干扰检测。其他同位素浓度值偏高表明, 存在来自 HfO⁺ 和 HfOH⁺ 的残留信号贡献。

表 3. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS, 在 NH₃ 质量转移模式下, 对 500 ppm Hf 中的 Pt 进行定量分析获得的结果 (以 Pt(NH₃)₂ 形式进行测定)

	Q1 194 → Q2 228	Q1 195 → Q2 229	Q1 196 → Q2 230	Q1 198 → Q2 232
Pt 实测结果 (ppt)	217	172	334	2.0

分析 500 ppm Zr 基质中的 Ag

如表 4 所示, Ag 的两种天然同位素均受到来自 Zr 的基质干扰。ZrO⁺ 和 ZrOH⁺ 出现在质谱图的 m/z 106 至 115 之间, 会干扰质量数 107 和 109 处的 Ag。

表 4. 理论上, Zr 会对 Ag 的两种天然同位素 ¹⁰⁷Ag 和 ¹⁰⁹Ag 产生干扰

质量数	Ag 天然丰度 (%)	ZrO ⁺ 干扰比 (%)	ZrOH ⁺ 干扰比 (%)
107	51.84	11.21	51.33
108		17.22	11.21
109	48.16	0.03	17.22

如图 2 所示, NH₃ 池气体在碰撞反应池中与 Zr 基干扰物迅速反应, 生成 Zr-NH₃ 反应产物离子, 这些离子出现在质谱图的 m/z 140 至 144 之间。该方法能够有效地将干扰转移至更高质量数处, 从而使两种 Ag 同位素摆脱干扰, 得以在 m/z 107 和 109 处实现准确的原位质量测量。

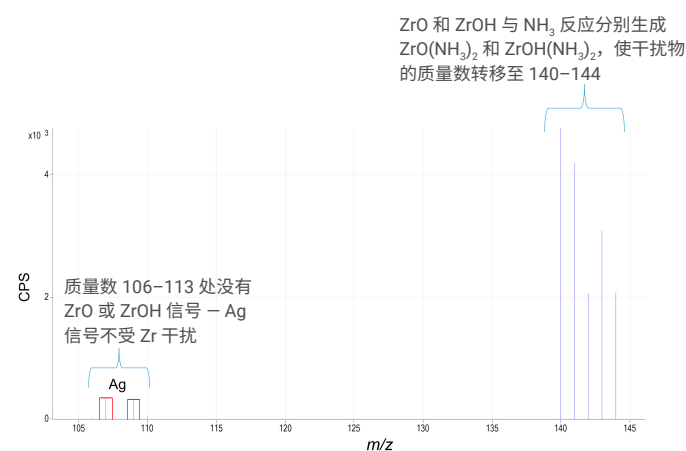


图 2. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 NH₃ 原位质量模式下去除 Zr 基质对 ¹⁰⁷Ag⁺ 和 ¹⁰⁹Ag⁺ 的干扰。干扰离子 (ZrO⁺ 和 ZrOH⁺) 形成的反应产物离子在质谱图的 140-144 u 范围内, 从而使分析离子免受干扰

表 5 中的结果证明了 500 ppm Zr 基质中 Ag 定量数据的准确性。两种 Ag 同位素的浓度测定结果吻合良好，107:109 处的信号比为 1.12，与银的天然同位素比 (1.08) 接近。此外， m/z 108 处每秒只有三次计数 (cps)，表明 ZrO^+ 和 $ZrOH^+$ 干扰已成功转移至更高质量数处。

表 5. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS，在 NH_3 原位质量模式下，对 500 ppm Zr 中的 Ag 进行定量分析获得的结果（以 $^{107}Ag^+$ 和 $^{109}Ag^+$ 进行测定）

	Q1 107 → Q2 107	Q1 108 → Q2 108	Q1 109 → Q2 109
Ag 定量结果 (ppt)	0.163	-	0.147
每秒计数 (cps)	347	3	310

分析 360 ppm Mo 基质中的 Cd 和 Ti

如表 6 和表 7 所示，大多数 Cd 同位素和所有 Ti 同位素都会受到来自高 Mo 基质的多原子离子干扰。此外， ^{106}Cd 与钯 (^{106}Pd) 存在重叠，导致其无法用于分析测定。尽管本研究未测定 ^{106}Cd ，但 8900 仪器可利用适当的反应池气体方法解决同量异位素离子干扰，即两种不同元素的同位素出现在相同的质量数处^[6]。

表 6. 理论上，Mo 对 Cd 的大多数天然同位素存在干扰，且 ^{106}Cd 受到同量异位素干扰

Cd 同位素质量数	Cd 天然丰度 (%)	MoO^+ 干扰比 (%)	$MoOH^+$ 干扰比 (%)	同量异位素干扰
106	1.25			Pd-106
108	0.89	14.50		
110	12.49	9.16	14.50	
111	12.80	15.81	9.16	
112	24.13	16.65	15.81	
113	12.22	9.62	16.65	
114	28.73	24.37	9.62	
115	7.49	0.03	24.37	

表 7. 理论上， Mo^{++} 对 Ti 的所有天然同位素存在干扰

Ti 同位素质量数	Ti 天然丰度 (%)	Mo^{++} 干扰比 (%)
46	8.25	14.53
47	7.44	9.15
48	73.72	16.67
49	5.41	24.39
50	5.18	9.82

定量结果与加标稳定性

8900 ICP-MS/MS 在 NH_3 原位质量模式下能够有效去除 MoO^+ 和 $MoOH^+$ 对 Cd^+ 的干扰，因为 $MoO/MoOH$ 与 NH_3 的反应活性高于 Cd，更易形成氨簇离子。 ^{111}Cd 和 ^{114}Cd 的定量结果分别为 0.9 ppt 和 0.6 ppt，高度吻合的结果证实了方法的有效性 (表 8)。

Ti^+ 的检测结果为个位数 ppt 级，表明 O_2 池气体模式能够有效去除 Mo^{++} 离子重叠干扰 (表 8)。Ti 与 O_2 反应生成 TiO^+ ，质量增加 16 u。例如， ^{48}Ti 从 m/z 48 转移至 m/z 64 处，避开了 $^{96}Mo^{++}$ 的干扰。47 → 63 与 48 → 64 两对质荷比数据的一致性，进一步印证了 O_2 质量转移法去除 Mo^{++} 干扰的可靠性。

表 8 还列出了对加标 50 ppt Cd 和 Ti 的 Mo 基质样品进行七次重复测量的结果。%RSDs 均 ≤ 8%，表明 8900 能够有效去除干扰，同时在高基质条件下保持稳定的分析性能。

表 8. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 和 NH_3 原位质量模式或 O_2 质量转移模式，测定 360 ppm Mo 基质中 Cd 和 Ti 获得的结果，以及加标样品七次重复测量的精密度

分析元素	反应池气体模式	Q1-Q2	分析元素浓度 (ppt)	平均加标浓度, n = 7 (ppt)	RSD (%)
Cd	NH_3	111-111	0.9	45.2	5
Cd	NH_3	114-114	0.6	46.2	2
Ti	O_2	47-63	2.8	44.2	8
Ti	O_2	48-64	3.1	46.3	4

结论

本研究利用 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS，通过 MS/MS 和反应池气体技术测定了模拟半导体前驱体材料中的四种分析元素 (Pt、Ag、Cd 和 Ti)，验证了仪器的质谱干扰去除能力。为了在热等离子体条件 ($< 1\% \text{ CeO}^+/\text{Ce}^+$) 下分析含有 Hf (500 ppm)、Zr (500 ppm) 和 Mo (360 ppm) 的复杂样品，8900 配备了可选的 m 透镜。

利用氨气在原位质量模式和质量转移模式下实现了 Pt、Ag 和 Cd 的个位数或亚 ppt 级定量分析。氧气原位质量模式能有效去除 Mo 基双电荷离子对 Ti 的干扰，从而实现个位数 ppt 浓度的准确检测。对加标浓度为 50 ppt 的 MoCl_5 样品进行重复分析，获得的 %RSDs 低于 10%，证明了该仪器在复杂基质的超痕量定量分析中具有优异的稳健性与稳定性。

8900 ICP-MS/MS 具有低背景、高灵敏度和可靠的干扰控制能力，适用于半导体材料领域的方法开发与痕量筛查应用。

参考文献

1. ICP-MS 的应用：测量半导体制造中的无机杂质，安捷伦出版物，[5991-9495ZHCHN](#)
2. Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS)，安捷伦出版物，[5991-6942EN](#)
3. Sugiyama, N.; McCurdy, E.; Woods, G. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, *Spectroscopy*, ICP Technology for Today's Spectroscopists, September **2019**
4. Sugiyama, N.; Nakano, K. Reaction data for 70 elements using O_2 , NH_3 , and H_2 gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 与 O_2 、 NH_3 和 H_2 测定 70 种元素的反应数据)，安捷伦出版物，[5991-4585EN](#)
5. Sugiyama, N. Solving Doubly Charged Ion Interferences using an Agilent 8900 ICP-QQQ (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 解决双电荷离子干扰)，安捷伦出版物，[5994-1155EN](#)
6. McCurdy, E.; Woods, G. Using Double Mass Selection and Reaction Cell Gases to Resolve Isobaric Spectral Overlaps in ICP-MS, *Spectroscopy*, Applications of ICP & ICP-MS Techniques for Today's Spectroscopists, September **2018**

本应用中使用的产品

安捷伦产品

MicroFlow 惰性 PFA 雾化器 [🔗](#)

PFA 惰性样品引入工具包，带内径 2.5 mm 的铂中心管 [🔗](#)

ICP-MS 采样锥，铂尖，带有铜基座 [🔗](#)

Pt (Ni 基) 截取锥，用于 m 透镜 [🔗](#)

提取 Omega 透镜组件，用于 8900 m 透镜 [🔗](#)

铪 (Hf) 标准品 [🔗](#)

锆 (Zr) 标准品 [🔗](#)

多元素校准标样 2A，10 mg/L [🔗](#)

多元素校准标样 3，10 µg/mL [🔗](#)

多元素校准标样 4，10 µg/mL [🔗](#)

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/8900icpqqq

DE-011006

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，2025-2026
2026 年 1 月 28 日，中国出版
5994-8841ZH-CN

