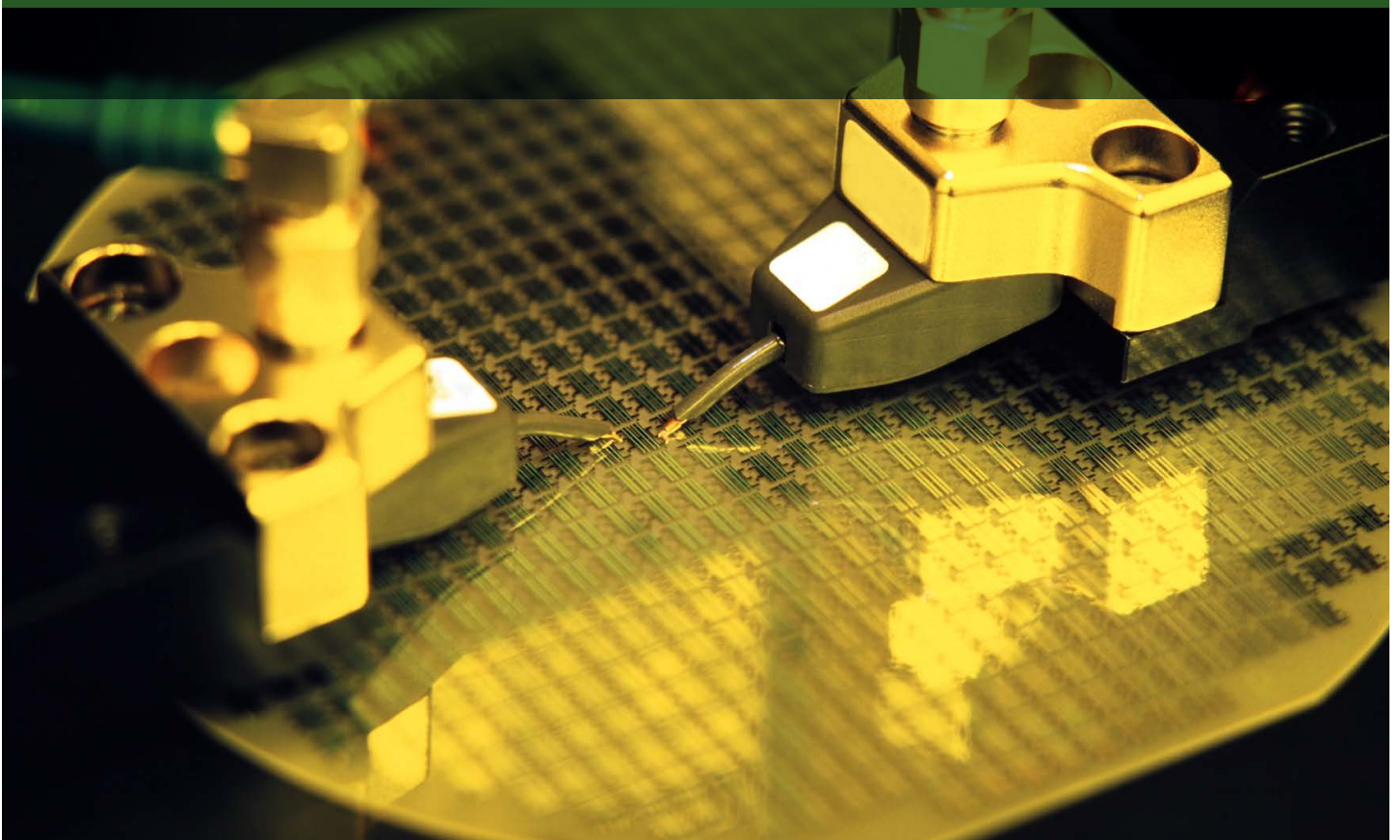


ICP-MS 的应用

# 测量半导体制造中的无机杂质

应用文集



# 目录

半导体行业中的 ICP-MS 和 ICP-MS/MS	4
安捷伦在 ICP-MS 领域的三十年经验推动着我们不断创新	7
针对半导体行业的安捷伦 ICP-MS 解决方案	8
硅片中金属污染物的自动化分析	9
针对不同样品类型的设置	11
借助附件和软件扩展分析能力	15
制程化学品中金属污染物的在线监测	16
污染控制	17
<b>ICP-MS 应用</b>	<b>18</b>
<b>清洁/蚀刻</b>	<b>19</b>
使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯度过氧化氢中的超痕量元素	20
使用 ICP-MS/MS 直接分析高纯度硝酸中的痕量金属杂质	27
使用 ICP-MS/MS 分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质	32
使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫	39
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超痕量元素	45
使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯	51
使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在冷等离子体反应池模式下测量超纯水中的超痕量钾及其他元素	57
使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 测量超纯水中的超痕量钙	62
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	66
对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测	74
利用 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质	79
利用 7700s/7900 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质	84
利用高灵敏度反应池 ICP-MS 测定半导体级磷酸中的痕量金属杂质	89
使用 Agilent 7500cs ICP-MS 分析用不同聚合物材料作为超纯水容器时超纯水中痕量金属的含量	96

<b>制程化学品</b>	<b>101</b>
使用 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 分析 NMP 中痕量的磷、硫、硅和氯	102
利用 GC-ICP-MS/MS 以亚 ppb 级检测限分析氯化物气体污染物	109
使用 Agilent 7500cs ICP-MS 直接分析光刻胶及相关溶剂	114
<b>硅及其他材料</b>	<b>120</b>
使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 提高 ICP-MS 方法对高纯硅样品中磷和钛的检测性能	121
利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 对三氯硅烷中的痕量元素进行分析	127
使用表面金属提取电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对硅片上的表面金属污染进行表征	132
利用 ICP-MS 对太阳能（光伏）级硅块进行超痕量分析	137
利用激光剥蚀 ICP-MS 对电子陶瓷进行分析	143

## 半导体行业中的 ICP-MS 和 ICP-MS/MS

当今的技术世界高度依赖集成电路 (IC)，其广泛存在于从制造机器人到智能灯泡、从移动电话到汽车和航空航天各种设备中。

硅基 IC 器件由数百万个封装在硅片芯片上的单个晶体管（或开关）制成。该器件由氧化物、多晶硅、氮化硅绝缘体和导电金属互连件的图案层构成。这些层通过“通孔”连接以形成提供所需计算或存储功能的 3D 结构。

在集成电路制造过程中（如图 1 所示），需对每个导电或绝缘层进行沉积、掩模和蚀刻。这将留下复杂的特征图案，线宽小至 10 纳米（相当于约 40 个 Si 原子）。增加掺杂区域，沉积或注入特定原子以改变硅的导电率。

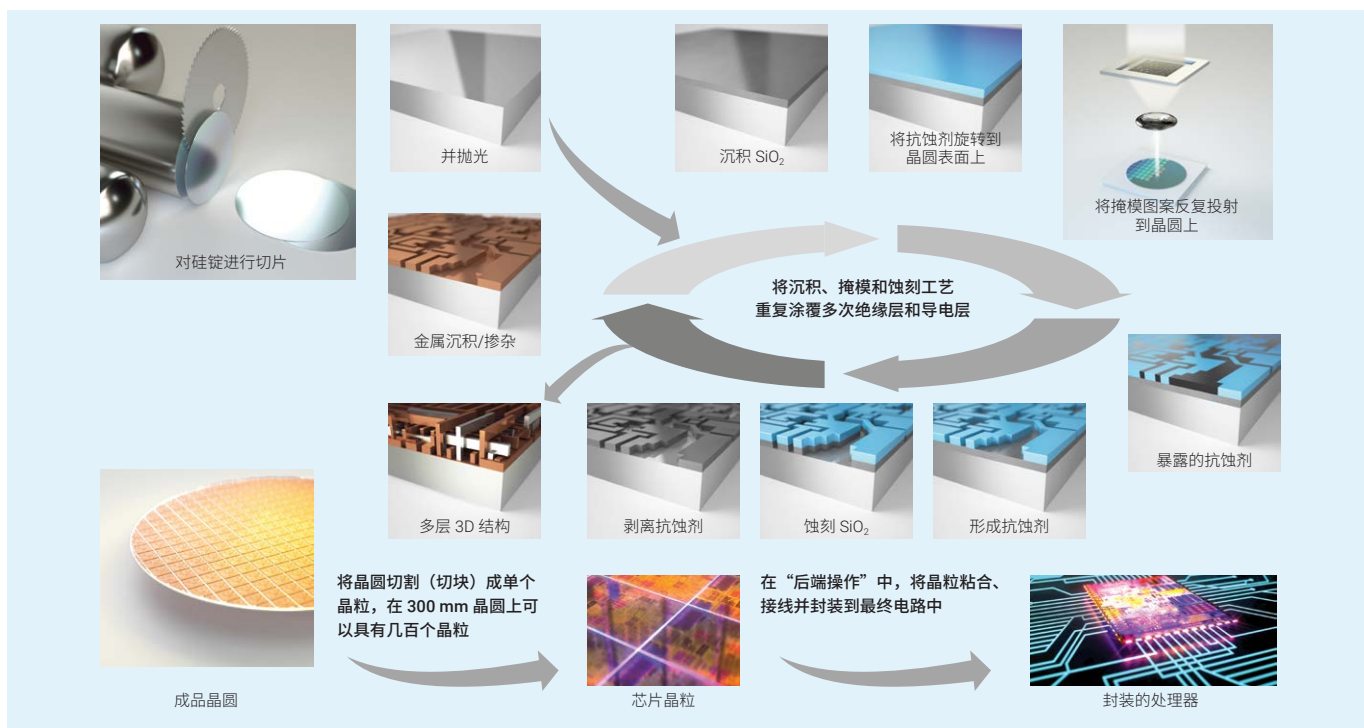


图 1. 硅片制造典型步骤的简化示意图



目前的“10 纳米”几何结构所包含的特征大小仅为 20 世纪 70 年代所制造电路的 1/1000 左右。这种尺寸的减小和密度的增加需要同时改进对污染的控制。由此产生的对更高纯度化学品的需求导致对检测金属杂质的分析仪器的性能提出了更高的要求，这一趋势很可能会持续下去。

### IC 器件制造中的痕量金属

半导体器件制造需要严格控制污染源；业内人士估计，污染造成了约 50% 的产量损失。晶圆衬底或制造过程中使用的化学品可能引入金属污染物。

监测并控制痕量元素污染始于高纯度晶圆衬底。衬底通常为硅，但也可使用其他材料，如碳化硅、氮化硅和砷化镓。高纯度电子级硅的纯度必须介于 9N 和 11N (99.9999999% 至 99.999999999%) 之间。就污染而言，9N 纯度是指固体 Si 中全部杂质元素的最大浓度为十亿分之一 (ppb)。

将 Si 溶于氢氟酸中之后，可利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测量硅块中的痕量金属污染。使用表面分析技术（如气相分解）测量切割晶圆中的痕量金属，其中将金属从 Si 衬底中提取到液滴中，然后利用 ICP-MS 进行分析。

除高纯度晶圆衬底以外，必须控制晶圆制造过程中使用的化学品的纯度，以免引入污染物。金属污染物令人关注，因为它们会通过降低介质击穿电压等原因而影响成品器件的电气性能。除溶解于制程化学品中的污染物以外，在整个制造过程中还对不溶性纳米颗粒进行监测。

### 半导体制造中的 ICP-MS

当 ICP-MS 在 20 世纪 80 年代问世时，因其高灵敏度、低检测限和多元素检测能力，半导体制造商和化学品供应商对其非常感兴趣。随着“冷等离子体”在 HP 4500 仪器上的成功开发，ICP-MS 在半导体领域的应用在 20 世纪 90 年代得到快速发展。冷等离子体使 ICP-MS 测定痕量 Na、K、Ca 和 Fe 成为可能，因此半导体制造商和化学品供应商不再需要使用石墨炉 AAS 测量这些元素。

#### SEMI 规格

SEMI 指国际半导体产业协会，负责发布制程化学品和气体的标准和规格等等。许多半导体行业制造商目前正在使用 3 级或 4 级化学品（B 级或 C 级规格，适用于 800–90 nm 之间的几何尺寸）。但是，随着尺寸更小架构的发展，他们面临着升级至 D 级或 E 级化学品规格的压力。E 级要求 DL 低于 0.1 ppt 并能够准确加标回收 0.5 ppt 的目标元素。准确分析这些低浓度元素需要具有更高性能的 ICP-MS/MS。

ICP-MS 制造商不断改进技术，一项主要突破是 2012 年推出的 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。8800 及其后续产品 Agilent 8900 ICP-MS/MS 比单四极杆 ICP-MS 提供了更高的灵敏度、更低的背景和更出色的干扰物质控制。这使得监测更多数量的低浓度污染物元素成为可能，包括 Si、P、S 和 Cl 等之前难以分析的元素。

### 硅及其他材料

硅片衬底及相关层和涂层中的金属污染可使用表面金属提取 (SME) (也称为气相分解 VPD) 进行监测。在 SME/VPD 技术中，使用 HF 蒸气溶解晶圆表层 (裸 Si 或天然/热氧化 SiO<sub>2</sub>)。通过在整个晶圆表面上“扫掠”一滴回收溶液 (通常为 HF 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，但是有时采用 HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等替代溶液) 来收集溶解态金属。然后将液滴从晶圆表面转移到 ICP-MS 中进行分析。

用于芯片制造的其他材料适合通过 ICP-MS 进行分析，包括三甲基镓 (TMG)、三甲基铝 (TMA)、二甲基锌 (DMZ)、四乙氧基硅烷 (TEOS) 和三氯硅烷 (TCS) 等金属有机化合物。此类化合物是用于在金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和原子层沉积中薄金属膜或外延晶体层生长的前体。Al、Cu、Ti、Co、Ni、Ta、W 和 Hf 等纯金属用作物理气相沉积 (PVD) 的溅射靶，以在晶圆表面上形成薄金属膜。高 k 值电介质材料包括 Zr、Hf、Sr、Ta 和稀土元素 (REE) 的氯化物及氧化物。这些材料的可接受污染物浓度各有限制，需要使用 ICP-MS 进行分析。

### 清洁/蚀刻和制程化学品

在 IC 制造过程中，晶圆经过许多制程，如图 1 所示。所用的化学品与晶圆表面接触，因此对污染的控制至关重要。一些常用化学品的示例如表 1 所示。

在控制污染方面，最关键的制程化学品包括超纯水 (UPW) 和 RCA 标准清洗 (SC) 溶液 SC-1 和 SC-2。RCA 清洗步骤除去晶圆表面的化学污染物和颗粒物杂质，而不损伤芯片。SC-1 (溶于去离子水 (DIW) 中的 NH<sub>4</sub>OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 用于除去晶圆表面的有机残留物、膜和颗粒。然后用 SC-2 (溶于 DIW 中的 HCl 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 除去离子型污染物。

表 1. 半导体制程化学品

制程	常用化学品
清洗	纯水、SC-1 (NH <sub>4</sub> OH 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )、SC-2 (HCl 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )、SPM (硫酸-过氧化氢混合物，即 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的混合物)、DHF (稀 HF)、IPA (异丙醇)、甲醇
形成	光刻胶、PGME (丙二醇单甲醚)、乳酸乙酯、NMP (N-甲基吡咯烷酮)、TMAH (四甲基氢氧化铵)
蚀刻	HF、NH <sub>4</sub> F、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、KOH、DMSO (二甲基亚砷)、MEA (单乙醇胺)
抛光	CMP (化学机械平坦化) 浆液、草酸、NH <sub>4</sub> OH

## 安捷伦在 ICP-MS 领域的三十年经验推动着我们不断创新

自 20 世纪 80 年代后期以来，安捷伦与领先的半导体制造商和化学品供应商密切合作，开发出有助于应对这一快速发展的行业所面临挑战的 ICP-MS 系统和应用。从离轴离子透镜和冷等离子体到具有 MS/MS 操作模式的独特的高灵敏度 8900 ICP-MS/MS，安捷伦一直处于对该行业至关重要的关键 ICP-MS 创新的最前沿。

### 安捷伦创新产品

自 20 世纪 80 年代推出以来，ICP-MS 便一直为半导体制造商和供应商所用。但是不断变化的行业要求导致对分析仪器性能提出了更高的要求。安捷伦与业界密切合作，推出了许多创新成果以满足这些不断变化的需求。这些创新成果满足了半导体行业的苛刻要求，并且也使 ICP-MS 的其他应用获益。创新成果包括：

- 所有安捷伦系统中的离轴离子透镜系统提供的极高灵敏度
- 在 HP 4500 ICP-MS 上全球首次实现的冷等离子体使半导体应用不再需要 GFAAS
- HP 4500 的小型台式设计使其成为当时最适合安装在洁净室中的系统
- 所有安捷伦 ICP-MS 系统采用的低流量惰性样品引入系统能够控制污染并处理非常小的样品体积（如小于 500  $\mu\text{L}$  的 VPD 液滴）
- 7700 ICP-MS 引入了适用于洁净室的全不锈钢机箱
- 在 8800 和 8900 ICP-MS/MS 上使用 MS/MS 控制反应化学过程，从而达到前所未有的干扰物质分辨率
- 8900 ICP-MS/MS 半导体（和高级应用）型仪器的低污染气路降低了 DL
- 安捷伦在高纯度和高性能材料分析方面拥有深厚的应用专业背景，为全球半导体制造商提供支持



图 2. HP 4500 是世界上首款由计算机控制的台式 ICP-MS，于 1994 年推出

## 针对半导体行业的安捷伦 ICP-MS 解决方案

安捷伦的全球销售和技术支持团队提供了专门用于满足半导体行业需求的单四极杆和串联四极杆 ICP-MS 系统。

### 单四极杆 ICP-MS

Agilent 7900 ICP-MS 在一台紧凑的台式单四极杆仪器中实现了高性能。它是一种经济有效的解决方案，适用于测量制程化学品和低纯度材料中的痕量污染。7900 具有处理大多数半导体样品类型所需的高性能和灵活性，可配备用于分析纳米颗粒、有机溶剂和高腐蚀性酸的选件和附件。它是许多半导体公司的常规分析仪器。

### 串联四极杆 ICP-MS

Agilent 8900 ICP-MS/MS 是世界上唯一一款真正的串联四极杆 ICP-MS — 支持 MS/MS 操作的串联质谱仪，可提供准确分析最高纯度半导体材料所需的灵敏度和干扰消除能力。

8900 #200 配置专门设计用于半导体应用，与安捷伦独特的冷等离子体技术相结合，能够提供极高的灵敏度。稳健的等离子体、铂尖接口锥和可选的惰性 (PFA) 样品引入系统使其能够轻松处理甚至最难以分析的半导体样品和应用。

8900 系统经过专门设计，宽度仅有 1060 mm，可节省洁净室台面空间。其半导体配置采用：

- 四个氦气管线质量流量控制器和第五条气体管线，用于增加可选气体（例如用于有机物的 O<sub>2</sub>/Ar 或用于激光剥蚀的 He 载气）
- 预设等离子体条件，保证日常每个操作人员的设置一致
- 氦气流路经过专门设计，可最大程度减小硅和硫的背景信号，保证检测限低于 50 ng/L
- 优化的接口真空设计和新型高传输率“s”型离子透镜，提供了高纯度半导体试剂超痕量分析所需的灵敏度
- 用于所有典型半导体应用的方法、调谐和采集模板，其中包括用于低基质样品（如超纯水 (UPW) 和过氧化氢）的行业标准冷等离子体模式



图 3. Agilent 7900 单四极杆 ICP-MS 非常适合用于制程化学品和材料的常规分析



图 4. Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 半导体配置专为满足半导体行业的当前及未来需求而设计

## 硅片中金属污染物的自动化分析

安捷伦 ICP-MS 系统能够与所有领先的自动化 VPD 扫描仪集成，实现对硅片表面污染的全自动化分析。

### 气相分解

清洁、蚀刻氧化物生长和离子注入过程可能会在半导体器件中引入金属污染。痕量污染物也可能来自用于生产块状多晶硅的石英岩（砂）以及切割晶圆的纯单晶硅锭。石英岩中的主要污染元素是铁、铝、钙和钛，而在将石英岩转化为 98% 纯硅的碳热还原过程中可能引入其他元素。然后利用气相纯化和化学气相沉积去除大部分杂质，得到纯度约为 8 个 9 的二氧化硅。

切割和抛光晶圆也可能引入痕量元素，例如来自化学机械平坦化（或抛光）浆液。最受关注的元素是过渡金属和碱性元素，但是它们未必均匀分布在晶圆中。铁可能通过硅块衬底扩散到表面氧化层中，而钛杂质水平可能因单晶 Si 锭熔化和冷却过程中的偏析而变化。

为确保金属污染物不会对 IC 器件产生不利影响，必须对晶圆表面中痕量金属的浓度进行测定。当暴露于大气中的氧气和水时，晶圆表面上的裸硅层迅速氧化为  $\text{SiO}_2$ 。该自然氧化层的厚度约为 0.25 nm（一个  $\text{SiO}_2$  分子）。如果 IC 设计需要绝缘膜，则在  $\text{O}_2$  或水蒸气存在下将晶圆加热到 900–1200 °C，从而在晶圆表面上形成更厚的氧化层。该热氧化层的厚度可达 100 nm (0.1  $\mu\text{m}$ )。对于天然和热氧化的  $\text{SiO}_2$ ，可使用气相分解 (VPD) 与 ICP-MS 相结合来测量氧化物层中极低浓度的痕量金属。

安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 仪器可兼容所有主流的 VPD 系统，包括：

- 日本 IAS Inc.
- 德国 PVA TePla AG
- 韩国 NvisANA Co. Ltd
- 日本 NAS GIKEN



图 5. 韩国 NvisANA 的 WCS M300 自动化 VPD 扫描仪系统

### 将 ICP-MS 与气相分解相结合

VPD-ICP-MS 是一种经过验证的测量硅片中痕量金属污染的方法。VPD 晶圆采样方法具有良好的灵敏度，因为它可将晶圆较大表面区域氧化层中的金属浓缩至单个液滴进行测量。

该过程（可实现全自动化）包括四个步骤：

1. 将硅片置于 VPD 室中，并暴露于 HF 蒸气中以溶解自然氧化物或热氧化的  $\text{SiO}_2$  表面层
2. 将提取液滴（通常为 250  $\mu\text{L}$  的 2% HF/2%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）置于晶圆上，然后以精心控制的方式倾斜，使得液滴在晶圆表面上“扫掠”
3. 随着提取液滴在晶圆表面上移动，它会收集溶解态  $\text{SiO}_2$  与所有污染物金属
4. 将提取液滴从晶圆表面上转移至 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 系统中进行分析

### ICP-MS 或 ICP-MS/MS 与 VPD 联用的优势

可手动执行 VPD，但是经验丰富的操作人员才能从  $\text{SiO}_2$  层中获得一致的溶解态金属回收率。VPD 还可以与各种元素分析技术联用，以定量分析金属污染。但是，使用 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 能够为所有必需的分析物提供高灵敏度和低检测限优势，同时自动化 VPD 过程可确保一致性并降低污染的可能性。

Agilent 7900 和 8900 ICP-MS 仪器均可与 VPD 系统集成，对硅片中的金属杂质进行全自动化分析。两种系统均可提供分析热氧化  $\text{SiO}_2$  所需的良好基质耐受性，其中提取液滴中的  $\text{SiO}_2$  基质浓度可高达 5000 ppm（取决于氧化物层的厚度）。8900 还具有 MS/MS 操作的优势，相比任何 ICP-MS，其能提供最有效的干扰去除，实现更低的检测限和更高的准确度。



图 6. 与 Agilent 8800 ICP-MS/MS 集成的由 PVA TePla 制造的 Munich Metrology 晶圆表面测量系统 (WSMS)



图 7. 与 Agilent 8800 ICP-MS/MS 集成的由 IAS Inc. 制造的全自动 VPD-ICP-MS 系统 Expert PS。图片由法国克罗勒的 ST Microelectronics 提供



## 针对不同样品类型的设置

### 处理有机化学品

半导体制造中会使用许多有机溶剂和产品，包括 IPA（异丙醇）、甲醇、TMAH（四甲基氢氧化铵）、NMP（N-甲基吡咯烷酮）、PGME（丙二醇单甲醚）、乳酸乙酯、乙酸丁酯和光刻胶。某些有机化学品可溶于水，但通常优选运行未经稀释的样品，以最大程度降低污染风险并达到尽可能低的检测限。ICP-MS 适用于直接分析水溶性和非水溶性有机样品。非水溶性有机物可直接运行，或用合适的溶剂（如二甲苯或甲苯）稀释后运行。直接分析非水溶性有机样品需要某些特定的 ICP-MS 硬件和操作条件，特别是样品引入和等离子体设置。

### 耐溶剂的样品引入

有机溶剂可能与 ICP-MS 的常规蠕动泵管不兼容。自吸式雾化避免了泵管造成的潜在样品污染或泵管损坏，同时耐溶剂的泵管可用于雾化室排废。用于分析挥发性有机溶剂（如 IPA 和 NMP）的典型样品引入配置包括：

- 玻璃或石英同心雾化器
- 石英雾化室
- 耐溶剂的排废工具包
- 可选的带有 1.5 mm 内径中心管的“有机”石英炬管（还提供带有 1.0 mm 内径中心管的炬管，其适用于最易挥发的溶剂）
- 可选的第 5 个质量流量控制器，用于向载气中添加氧气
- 铂尖采样锥和截取锥

### 蒸气压的控制

某些溶剂的高蒸气压可能使等离子体不稳定甚至熄灭。所有安捷伦 ICP-MS 系统都配备帕尔帖冷却的雾化室，以控制溶剂蒸气压。安捷伦 ICP RF 发生器极其稳定，在 -5 °C 的雾化室温度下便可耐受最易挥发的溶剂（如丙酮）的蒸气压。某些 ICP-MS 系统需要极低的温度（例如 -20 °C）才可耐受此类溶剂。

## 碳的去除

在分析有机类样品时，样品气溶胶中的高浓度碳会导致碳（烟灰）沉积在采样锥上，从而导致不稳定和信号漂移。为防止碳沉积，将氧气添加到载气中以氧化等离子体中的碳。使用第 5 个（可选气体）质量流量控制器添加氧气（为安全起见，氙气混合物中包含 20% 氧气），该质量流量控制器是 Agilent 8900 半导体（和高级应用）ICP-MS/MS 型系统的标配，也可作为其他系统的选件。将氧气添加到等离子体中时，等离子体环境的反应活性显著提高，因此应安装铂尖接口锥而不是标准镍接口锥。铂尖截取锥使用不同的（黄铜）截取锥基座。

## 氧气流速的优化

只要操作人员能够清楚地观察到等离子体（所有安捷伦 ICP-MS 系统都配有观测窗口），针对特定有机溶剂确定适当的氧气水平将是一个简单的过程。将初始氧气流加入载气流中（例如，使氧气含量占总氙气载气流量的 5%），并以适当的流速吸取有机溶剂。缓慢减小氧气流速，直至在采样锥上观察到碳沉积。然后提高氧气流速，直到碳沉积物分解，并且等离子体中心通道中可见的绿色  $C_2$  发射，在采样锥孔口之前较远处便停止。这表明有机基质成功分解。

当吸取有机溶剂时，等离子体外观的差异如图 8 中的照片所示。

上图显示了吸取水溶液时的正常等离子体外观。下图显示了吸取有机基质 (NMP) 时的等离子体，其中氧气不足以完全分解碳。绿色 ( $C_2$ ) 发射区一直延伸到采样锥尖部，随着时间的推移将导致碳沉积。当增加  $O_2$  添加量时，碳发射区从采样锥尖部缩回。在存在足够（过量）氧气的情况下，绿色发射区完全消失，并且等离子体看起来与吸取水溶液时几乎相同。但是，应当注意，添加过量氧气的操作将导致锥寿命缩短。

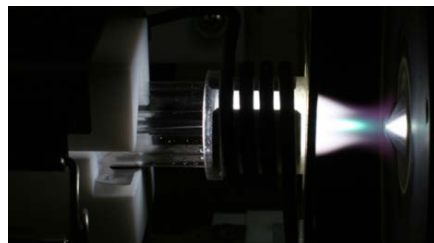
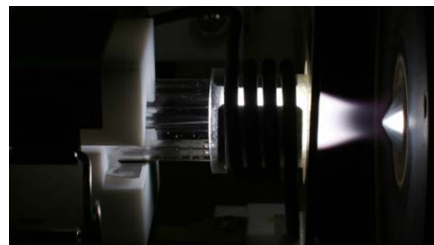


图 8. 在吸取水溶液（上图）和有机溶剂（下图）时，ICP-MS 等离子体的外观

针对各种溶剂确定最佳氧气含量后，可将其保存在采集方法设置中，以便将来针对该样品类型自动设置正确的流速。对于给定的溶剂类型、样品提升速率和载气流速，氧气添加量保持恒定，无需日常进行调节。表 2 为已建立了常规方法的一系列溶剂的典型氧气流速和样品引入配置。

表 2. 用于分析各种有机溶剂的推荐条件

有机溶剂	*样品管内径 (mm)	炬管中心管内径 (mm)	**O <sub>2</sub> 流速 (占载气的百分比)	**O <sub>2</sub> 流速 (mL/min)
乙醇	0.3	1.5	3	35
PGMEA	0.3	1.5	3	35
乳酸乙酯	0.3	1.5	3	35
煤油	0.3	1.5	5	60
甲基异丁基甲酮	0.3	1.5	8	100
二甲苯	0.3	1.5	10	120
甲苯	0.3	1.5	12	150
丙酮	0.16	1	5	60

\* 假设管线长度为 50–70 cm

\*\* 出于安全原因，以氩气中含 20% 氧气的预混物形式添加 O<sub>2</sub>，因此 O<sub>2</sub>/Ar 混合气体所需的流速是显示的 O<sub>2</sub> 流速的 5 倍

### 用于非常规样品或腐蚀性样品的样品引入选件

安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 系统能够准确分析各种化学品和材料中的痕量元素。大多数样品都可以使用 7900/8900 半导体配置所标配的样品引入系统进行分析。但是，某些样品类型与标准样品引入系统不兼容，因此提供可选的工具包和组件以便成功分析此类化学品。

Agilent 7900 和 8900 半导体配置的标准样品引入系统和接口包含 PFA 微流雾化器、石英雾化室、带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管、铂尖接口锥和 s 透镜。配置汇总于表 3 中，完整详情请参见出版号 5991-7009EN (Agilent 8900 ICP-MS/MS 半导体配置的规格) 和 5991-3780EN (Agilent 7900 ICP-MS 半导体配置的规格)。

表 3. 7900 ICP-MS 和 8900 ICP-MS/MS 半导体型系统的标准配置

标准主机配置	Agilent 7900 (#200)
雾化器 (同心)	微流 MFN 100 (PFA)
雾化室 (Scott 双通道)	石英
炬管 (带有屏蔽炬系统)	石英, 2.5 mm 内径中心管
等离子体质量流量控制器 (Ar)	4
可选气体管线**	选件
冷等离子体功能	支持
接口锥	铂 (黄铜截取锥基座)
离子透镜	s 透镜
ORS <sup>4</sup> 池气体管线	2 (He 和 H <sub>2</sub> )
第 3 条池气体管线 (低流速或高流速选件)	选件
EM 探测器动态范围	11 个数量级
TRA 模式下 EM 探测器最短驻留时间	0.1 ms (100 μs)

标准主机配置	Agilent 8900 (#200)
雾化器 (同心)	微流 MFN 100 (PFA)
雾化室 (Scott 双通道)	石英
炬管 (带有屏蔽炬系统)	石英, 2.5 mm 内径中心管
等离子体质量流量控制器 (Ar)	4 (支持超痕量 S 和 Si)
可选气体**	不适用 (包括)
冷等离子体功能	支持
接口锥	铂 (黄铜截取锥基座)
离子透镜	s 透镜
ORS <sup>4</sup> 池气体管线	4 (He 管线以及 2 条高流速管线和 1 条低流速管线)
第 3 条/第 4 条池气体管线 (低流速或高流速选件)	不适用 (包括)
EM 探测器动态范围	11 个数量级
TRA 模式下 EM 探测器最短驻留时间	0.1 ms (100 μs)

\*\* 用于替代载气或补偿气，例如用于有机物的 20% O<sub>2</sub>/Ar 或用于激光的 He

需要特殊样品引入硬件的几种样品类型的分析要求如下文所述。

### 氢氟酸

标准石英雾化室和炬管能够在短时间内耐受痕量 (< 0.1%) 氢氟酸 (HF)。但是，当分析高浓度 HF (通常为 38% w/w) 或湿蚀刻槽或清洗溶液中的 HF 时，将发生对石英的侵蚀。这将导致部件损坏和样品污染。标准 PFA 雾化器能够耐受高浓度 HF，但标准石英雾化室、传输管线和炬管必须更换为耐 HF 型。

我们提供全套 PFA 惰性样品引入工具包 (如图 9 所示)，并且有两种不同的炬管中心管材料 (铂或蓝宝石) 可供选择。铂中心管通常是半导体应用的首选，但是蓝宝石中心管成本较低，并且不会明显提高痕量元素背景。每种类型的中心管都有两种不同的内径，即 2.5 mm (标准) 或 1.5 mm (用于有机溶剂和纳米颗粒分析)。



图 9. 无需 O 形圈的惰性 (耐 HF 腐蚀) PFA 样品引入系统

### 硫酸

硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 用于半导体清洗过程。与过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 混合为硫酸-过氧化物混合物 (SPM)，用于脱脂并清洗晶圆表面的有机残留物。安捷伦标准石英样品引入系统适用于分析硫酸。但是，浓  $H_2SO_4$  在室温下具有高达 27 厘泊的粘度和较高的比重 (1.84)。这意味着浓硫酸 (98%) 非常粘稠并且无法高效地吸取或雾化。因此，用超纯水将  $H_2SO_4$  稀释 10 倍用于分析，得到浓度为 9.8% 的酸。此外，必须将标准铂尖接口锥替换为带有更大的 18 mm 铂内插管的铂尖接口锥\*。这非常有必要，因为 9.8%  $H_2SO_4$  气溶胶会在采样锥的尖锥周围形成凝胶状沉积物，可能腐蚀采样锥的铂尖锥和 Cu 基座之间的连接点。使用具有较大直径的铂内插管的采样锥可避免此类腐蚀。

### 磷酸

室温下，磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 的粘度为 65 厘泊，比  $H_2SO_4$  的粘度高 2.4 倍，且比重为 1.74。 $H_3PO_4$  的高粘度意味着需要用超纯水稀释 100 倍才能成功吸取以进行 ICP-MS 分析。与  $H_2SO_4$  一样，在分析  $H_3PO_4$  时，需要采用具有较大铂内插管的铂尖采样锥，以免锥尖部周围受到腐蚀。

\* 安捷伦部件号 G3280-67056

## 借助附件和软件扩展分析能力

### 纳米颗粒分析

为满足对集成电路 (IC) 更高性能的需求并提高器件产量，必须在制造过程中控制晶圆衬底和器件表面上的污染。鉴于器件的纳米级特征（当前线宽为 10 nm），显然非常需要对化学品以及晶圆加工和清洁浴槽中的金属纳米颗粒 (NP) 和溶解态金属进行监测。

铁 (Fe) NP 污染尤其令人关注，因为 Fe 是工艺设备（例如不锈钢槽和管道）中的常见元素。制程化学品和浴槽中 Fe NP 的测定逐渐成为优先考虑的问题。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 为半导体应用中 Fe NP 的检测提供了最高性能，背景低，灵敏度高，且质谱干扰得到有效控制。快速时间分辨分析 (TRA) 采集能够检测和表征单个 NP，同时能够在同一次运行中实现对溶解态物质的定量分析。对于关注多种元素的应用，安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件的快速时间程序功能支持在一次样品运行中采集多达 16 种元素的 NP 数据。

可用于 ICP-MS MassHunter 的单纳米颗粒分析软件模块可提供方法设置、分析和数据解析工具，以简化单 NP 分析。安捷伦的 NP 解决方案产品组合还支持用于对含多种纳米颗粒尺寸和类型的样品进行批量表征的场流分离 (FFF)-ICP-MS。

### 集成式无污染自动进样器

安捷伦的 I-AS 集成自动进样器（如图 11 所示）可兼容 7900 和 8900 ICP-MS 仪器。它具有用于样品探针和臂的惰性部件、用于自吸的短管线、可最大程度减小洁净室污染的不锈钢和塑料部件以及可最大程度降低样品污染风险的集成式盖板。

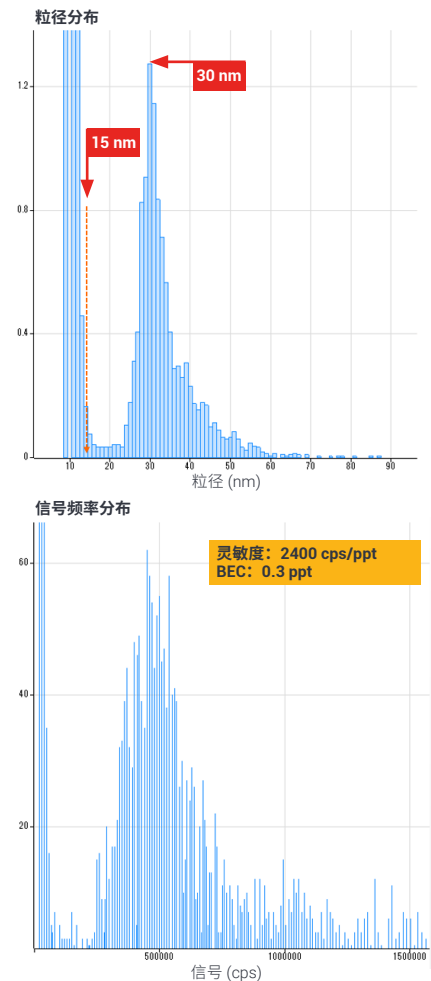


图 10. 乙酸丁酯中 Fe 纳米颗粒 (30 nm, 6 ppt) 的分析

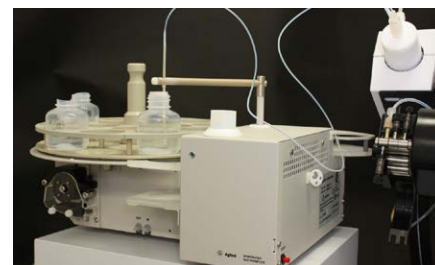


图 11. 安捷伦 I-AS 集成自动进样器

## 制程化学品中金属污染物的在线监测

安捷伦 ICP-MS 系统可与 IAS Inc.、ECI Technology 和 ESI 等供应商的自动化在线半导体制程化学品监测系统集成。

通常在交付时（作为合格标准的一部分）、在化学品供应中心、在分配过程以及使用过程中，对制程化学品中的金属杂质进行监测。实时在线监测能够在工艺的所有阶段立即检测到金属污染。继而，能够快速制定针对过程控制和 QA/QC 目的的决策，并快速评估正等待从贮罐卸载的化工产品的质量。

安捷伦的 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 系统已成功与日本 IAS Inc 生产的 CSI（连续化学样品检测）在线监测系统集成（图 12）。CSI 能够对多个远程液体化学品流、浴槽或容器（例如贮罐或桶）进行取样。

样品通过稀释模块输送到 CSI。对样品流速进行测量，然后微量注射泵添加标准品以自动进行标准加入法 (MSA) 校准。MSA 标准品被添加到连续流动的样品中，因此分析速度非常快。系统可以在多个样品流之间进行切换，并在样品之间采用适当的冲洗时间。

可以将紧急样品（例如，来自输送罐）插入队列中，并作为下一个样品进行分析。CSI 系统与安捷伦 ICP-MS 仪器集成，提供了适用于高纯度化学品的在线监测系统。该设计最大程度减小了泄漏或污染的可能性，并且与自吸或泵送样品流兼容。

ESI scoutDX\* 在线化学品监测系统（如图 13 所示）可控制多达 20 个远程采样模块。每个模块可采集少量的化学品或样品流，并将其转移到用于 ICP-MS 分析的中心 scoutDX 系统。通过一系列注射泵和切换阀进行样品稀释和加标，制备用于输送到 ICP-MS 雾化器的样品。

除了能够快速鉴定痕量元素污染以外，在线制程化学品分析系统还可减少人员与危险化学样品的接触、提高安全性并减少人工处理错误和污染。



图 12. ASAS 自动化标准加入设备，日本 IAS Inc. 的 CSI 在线监测系统的一部分



图 13. ESI scoutDX 自动化在线过程监测系统

\* 在 2017 年 7 月份的安捷伦 ICP-MS 期刊第 69 期中有详细描述



## 污染控制

洁净的工作区域和样品处理技术是使用 ICP-MS 成功进行痕量和超痕量元素分析的关键。在分析的所有阶段实现良好的污染控制，对 ICP-MS 数据质量具有直接影响。

### 实验室环境

安捷伦 ICP-MS 仪器可对各种高纯度化学品中的低浓度元素进行分析，但是实现低检测限也取决于对元素背景的控制。许多半导体制造商投资建造专用的洁净室以适应 ICP-MS 分析的要求。

根据每立方英尺实验室空气中  $\geq 0.5 \mu\text{m}$  的颗粒的数量，对洁净室进行分级。1 级 (ISO3) 最多具有 1 个颗粒，10000 级 (ISO7) 最多具有 10000 个颗粒。1 级和 10 级洁净室的建造和维护成本很高，并且只能通过严格控制工作方法来保持其规定的级别。在某些实验室中，ICP-MS 可能安装在 10000 级实验室内的 10 级封闭空间中。有时，仅 ICP-MS 的样品引入区域用洁净罩进行保护。这些封闭空间可保持工作区域洁净，同时降低建立和维护主实验室的成本。

### 试剂

高纯度试剂的污染控制对于确保后续分析的完整性至关重要。需要制定明确的化学品储存和处理方案，以防止实验室中的试剂污染。

### 惰性实验室器皿清洗程序

一般情况下，使用与分析所用的酸/试剂相同的酸/试剂来清洗实验室器皿。或者，可以使用工业标准清洗溶液 (SC2) 清洗实验室器皿，该清洗溶液用于去除晶圆表面的离子型污染物。清洗方法应适合所需的分析浓度。

### 仪器清洗程序

在 ICP-MS/MS 或 ICP-MS 系统上执行低浓度 (ppt) 分析之前，必须彻底清洗样品引入系统。多步冲洗可确保最大程度减小背景。

建议使用 PTFE 样品提升管来分析高纯度样品。蠕动泵管可能导致痕量元素污染，因此自吸通常用于最高纯度的试剂。

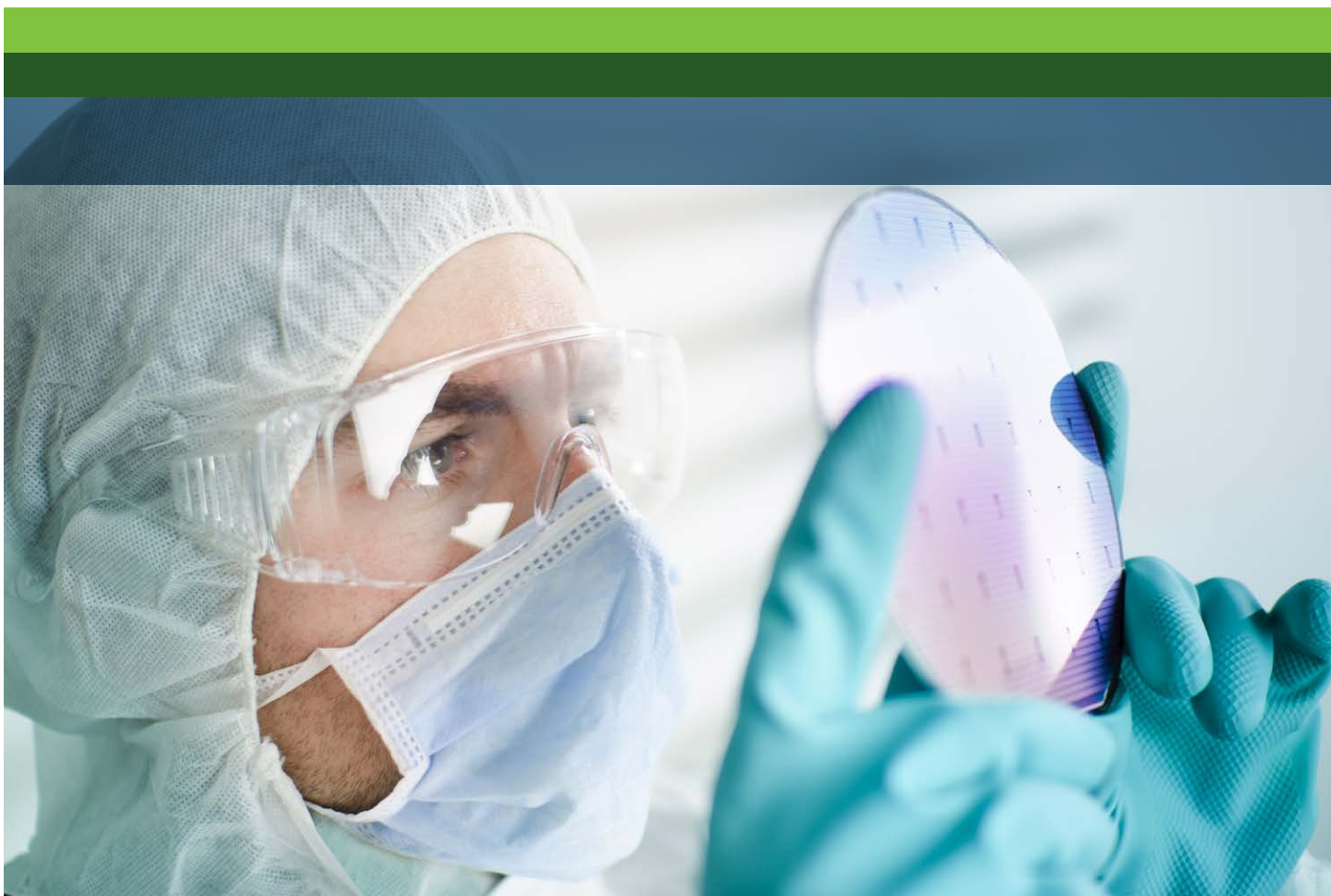
### 常见污染源

- 去离子水
- 高浓度酸和试剂
- 烧瓶和样品瓶
- 移液枪头
- ICP-MS 样品引入系统
- 实验室外围设备和装备：PC、打印机、冷却器等.....
- 操作人员的衣服和个人物品

## ICP-MS 应用

安捷伦在不断发表针对 ICP-MS 在半导体行业中的应用的论文。  
后续内容是目前已发表的论文。

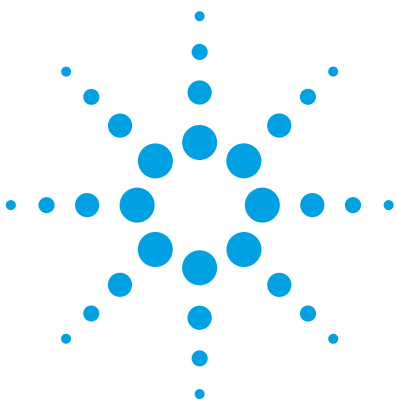
有关最新出版物，请参阅[安捷伦网站](#)，或订阅[安捷伦 ICP-MS 期刊](#)了解最新信息。



## 清洁/蚀刻

ICP-MS 可用于监测清洗和蚀刻硅片过程中使用的化学品中的痕量污染物。

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯度过氧化氢中的超痕量元素	20
使用 ICP-MS/MS 直接分析高纯硝酸中的痕量金属杂质	27
使用 ICP-MS/MS 分析高纯盐酸中的痕量金属杂质	32
使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫	39
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	45
使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯	51
使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在冷等离子体反应池模式下测量超纯水中的超痕量钾及其他元素	57
采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪对超纯水中的钙进行超痕量检测	62
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	66
对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测	74
利用 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质	79
利用 7700s/7900 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质	84
安捷伦 7500cs ICP-MS 在测定半导体级磷酸中痕量金属杂质的应用	89
使用 Agilent 7500cs ICP-MS 分析用不同聚合物材料作为超纯水容器时超纯水中痕量金属的含量	96



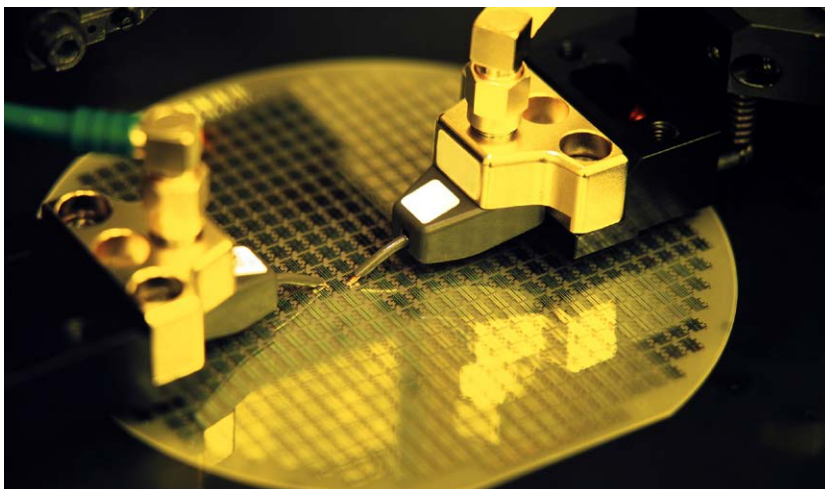
# 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯度过氧化氢中的超痕量元素

## 应用简报

半导体

### 作者

Kazuo Yamanaka  
安捷伦科技公司，日本



## 前言

过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 是半导体设备制造过程中采用的最重要的制程化学品之一。 $H_2O_2$  作为强氧化剂，可用于清洗硅片、去除光刻胶，并在印刷电路板上蚀刻金属铜。当化学品与硅片直接接触时，必须尽可能地将痕量金属污染控制在最低浓度，以保持器件的性能和产量。

国际半导体设备与材料产业协会 (SEMI) 发布了有关半导体制程化学品 (包括  $H_2O_2$ ) 性能指标的标准 (SEMI C30-1110 – Specifications for Hydrogen Peroxide)。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。半导体行业用于监测痕量元素污染物的标准方法是四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)，但对于更小的器件架构和更高的器件性能的追求致使需要监测大量更低浓度的污染物元素。因此，当前行业要求分析方法能够在 ppt 或亚 ppt 级别的背景等效浓度 (BEC) 下分析各种痕量元素。



Agilent Technologies

SEMI 标准 C30-1110 包括高纯  $H_2O_2$  中允许的硫酸盐和磷酸盐最大浓度的性能指标，其限值为 30 ppb。该限值相当于元素浓度为 10 ppb 的硫和磷，当前这两种污染物无法通过 ICP-QMS 进行测量。而近期发展起来的串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 能够获得更低的硫、磷检测限，使其可以监测所有的 SEMI 元素。

本应用简报介绍了使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定  $H_2O_2$  中 ppt 至亚 ppt 级杂质的结果。测定了所有 SEMI 规格中规定的元素和几个其他元素。此外，通过测量硫和磷元素浓度来评估硫酸盐和磷酸盐是否符合 SEMI 规格。

继 2012 年推出的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 大获成功之后，8900 ICP-MS/MS 是安捷伦的第二代 ICP-MS/MS。8900 采用串联质谱仪布局，配有两个四极杆质谱仪，可在 MS/MS 模式下运行。本研究使用的 8900 型号具有更高灵敏度，配备轴向加速的新型 ORS<sup>4</sup> 碰撞/反应池 (CRC) 以及专用氦气流路可提供更低的硫和硅背景。

与传统 ICP-QMS 相比，ICP-MS/MS 是一种用于解决光谱干扰问题的更可靠、一致的方法，因为 ICP-MS/MS 在 CRC 之前还增加了一个额外的四极杆质量过滤器 (Q1)。在 MS/MS 模式中，Q1 控制可进入反应池的离子，确保池中的反应过程是一致的，从而最大程度降低基质元素或其他分析物离子形成非目标产物离子的风险。对反应过程的控制不仅可以确保得到更一致的结果，还可使用反应性强的池气体，且不存在形成元素间产物离子重叠的风险。

使用 ICP-QMS 时，非目标离子进入反应池并可能穿过反应池，出现在谱图中与目标分析物产物离子发生重叠，也可能与池气体反应形成新的干扰产物离子。无论是在哪种情况下，非目标离子或产物离子都有可能出现在谱图中，造成误差。当 ICP-MS/MS 用于这类应用时，可降低或消除该风险，因此 ICP-MS/MS 适用于复杂基质样品中的准确多元素测定。ICP-MS/MS 使用高选择性反应化学过程还能更有效地去除背景干扰，因此对于分析高纯度试剂（如半导体级  $H_2O_2$ ）中的超痕量污染物，性能更加卓越，如本简报所述。

## 实验部分

采用标准 Agilent 8900 #200 半导体配置 ICP-MS/MS 仪器。该 8900 #200 配备 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，能够最大程度减小蠕动泵管线引起样品污染的可能性。

在高级半导体应用中，关键要求是达到每种分析物绝对最低的检测限。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。本研究使用了几种适合多种分析物测定的反应池气体 ( $He$ 、 $H_2$ 、 $O_2$  和  $NH_3$ )。由于  $H_2O_2$  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 BEC。调谐参数如表 1 所示，其他采集参数如表 2 所示。表 3 和表 4 中显示了 Q1 和 Q2 设置以及定量分析结果。

使用 TAMAPURE-AA-10 过氧化氢 (35%，Tama Chemicals, Japan) 作为样品基质。为稳定加标元素，将超纯硝酸 (TAMAPURE-AA-10) 加入到  $H_2O_2$  样品中，所用比例为 1 份 70%  $HNO_3$  对 1000 份样品，最终得到的酸浓度为 0.07%。作为高纯度半导体样品分析的典型方法，采用标准加入法 (MSA) 进行校准。配制混合多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, NJ, US)，并将其以 10、20、30、40、50 ppt 的浓度加标至空白  $H_2O_2$  基质中，形成标样添加校准溶液。样品溶液在临分析前进行配制。

所有样品前处理和分析均在 10000 级洁净室中进行。



表 1. ICP-MS/MS 调谐参数

调谐	冷等离子体无气体	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	无气体	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub> (1)	O <sub>2</sub> (2)
采集模式	单四极杆			MS/MS				
RF (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				-70
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 <sub>3</sub> 流速 (mL/min)*	-	2.0 (20%)**		-	-	-	-	-
He 流速 (mL/min)	-	1.0		-	-	5.0	-	-
H <sub>2</sub> 流速 (mL/min)	-	-	-	-	7.0	-	-	-
O <sub>2</sub> 流速 (mL/min)	-	-	-	-	-	-	0.3 (30%)**	
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% NH<sub>3</sub> 用 90% He 平衡

\*\* 括号中的值是气体控制器最大流速的百分比，如 ICP-MS MassHunter 软件的调谐窗格中所示

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 (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

几个 SEMI 规格元素的校准曲线以及校准方程、相关系数、检测限和 BEC 如图 1 所示。在使用的所有调谐模式中，所有 SEMI 目标元素（包括磷和硫）均获得了良好的线性。

SEMI 元素的定量分析结果和检测限如表 3 所示。SEMI 标准中未规定的其他元素结果如表 4 所示。各个检测限是对空白 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 样品进行 10 次重复测量计算得出，结果以 3σ 值表示。为便于比较，还显示了所有上述元素在纯水中的定量分析结果和检测限。

通过测量加标 10 ppt 多元素和 100 ppt 硫元素的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 样品，来评估长期稳定性。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来运行，总分析时间为 3 小时 40 分钟。加标样品的分析结果如图 2 所示，13 个分析结果的 RSD 分别列于表 3 和表 4 中（稳定性 RSD%）。结果证明获得了良好的稳定性，RSD 介于 1.0%（无气体模式中的铅）和 8.1%（无气体模式中的硼）之间。在运行期间，硼和硫的加标样品浓度逐渐增大，可能是由于洁净室空气和空气过滤系统中的硼和硫污染所导致。



表 3. 高纯 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和纯水中痕量元素的定量结果及 SEMI 规格元素的稳定性测试结果

	Q1	Q2	采集模式	调谐	过氧化氢			纯水	
					浓度 (ppt)	DL (ppt)	稳定性测试* RSD (%)	浓度 (ppt)	DL (ppt)
Li		7	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.003	4.7	< DL	0.004
B	11	11	MS/MS	无气体	7.7	0.69	8.1	4.6	0.57
Na		23	单四极杆	冷等离子体	0.39	0.031	3.3	0.50	0.069
Mg		24	单四极杆	冷等离子体	0.017	0.017	4.1	< DL	0.012
Al		27	单四极杆	冷等离子体	0.39	0.071	2.9	0.11	0.11
P	31	47	MS/MS	O <sub>2</sub> (1)	4.2	0.89	3.3	3.4	0.91
S	32	48	MS/MS	O <sub>2</sub> (1)	190	5.1	7.8**	41	3.8
K	39	39	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	0.21	0.11	2.2	0.20	0.088
Ca	40	40	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	< DL	0.23	1.9	< DL	0.10
Ti	48	64	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	0.097	0.045	2.6	< DL	0.028
V	51	67	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	0.067	0.027	2.6	< DL	0.023
Cr	52	52	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	0.13	0.075	3.5	< DL	0.031
Mn	55	55	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	< DL	0.012	2.7	< DL	0.004
Fe	56	56	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	0.13	0.074	3.3	< DL	0.027
Ni	60	60	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	0.16	0.14	3.7	< DL	0.030
Cu	63	63	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	< DL	0.048	5.0	0.19	0.18
Zn	64	64	MS/MS	He	0.22	0.14	4.5	0.35	0.17
As	75	91	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	< DL	0.087	3.5	< DL	0.081
Cd	114	114	MS/MS	无气体	< DL	0.020	2.3	< DL	0.017
Sn	118	118	MS/MS	无气体	0.088	0.063	2.0	< DL	0.037
Sb	121	121	MS/MS	H <sub>2</sub>	< DL	0.015	1.6	< DL	0.022
Ba	138	138	MS/MS	H <sub>2</sub>	0.061	0.033	1.2	< DL	0.004
Pb	208	208	MS/MS	无气体	0.081	0.053	1.0	0.056	0.035

SEMI C30-1110 5 级, 所列元素的最高浓度: 10 ppt

\* 分析物元素加标浓度为 10 ppt

\*\* 硫加标浓度为 100 ppt

表 4. 高纯 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和纯水中痕量元素的定量结果及其他（非 SEMI 规格）元素的稳定性测试结果

	Q1	Q2	采集模式	调谐	过氧化氢			纯水	
					浓度 (ppt)	DL (ppt)	稳定性测试* RSD (%)	浓度 (ppt)	DL (ppt)
Be	9	9	MS/MS	无气体	< DL	0.037	4.7	< DL	0.036
Si**	28	28	MS/MS	H <sub>2</sub>	260	25		120	5.9
Sc	45	61	MS/MS	O <sub>2</sub> (1)	< DL	0.006	2.4	< DL	0.004
Co	59	59	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	< DL	0.045	3.6	< DL	0.012
Ga		71	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.017	4.1	< DL	0.000
Ge	74	74	MS/MS	He	0.16	0.14	4.4	< DL	0.21
Se	78	78	MS/MS	H <sub>2</sub>	< DL	0.26	3.5	< DL	0.15
Rb		85	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.012	2.2	< DL	0.008
Sr	88	88	MS/MS	He	< DL	0.015	3.5	< DL	0.006
Zr	90	106	MS/MS	O <sub>2</sub> (1)	0.031	0.027	1.3	0.15	0.047
Nb	93	93	MS/MS	He	0.18	0.061	2.8	< DL	0.005
Mo	98	98	MS/MS	He	0.10	0.10	3.4	< DL	0.053
Ru	101	101	MS/MS	He	0.76	0.35	4.2	0.27	0.16
Rh	103	103	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	0.29	0.054	1.7	0.066	0.03
Pd	105	105	MS/MS	无气体	0.08	0.052	2.1	0.039	0.037
Ag	107	107	MS/MS	无气体	< DL	0.01	2.2	0.14	0.037
In	115	115	MS/MS	无气体	< DL	0.004	1.8	0.004	0.004
Te	125	125	MS/MS	无气体	< DL	0.16	5.0	< DL	0.19
Cs		133	单四极杆	冷等离子体	< DL	0.014	2.4	< DL	0.016
Hf	178	178	MS/MS	无气体	0.035	0.032	1.6	< DL	0.12
W	182	182	MS/MS	无气体	0.048	0.03	1.9	< DL	0.011
Re	185	185	MS/MS	无气体	< DL	0.049	1.4	< DL	0.011
Ir	193	193	MS/MS	无气体	0.041	0.038	1.6	< DL	0.033
Pt	195	195	MS/MS	H <sub>2</sub>	1.7	0.55	2.1	0.85	0.33
Au	197	197	MS/MS	无气体	0.22	0.097	1.5	0.095	0.065
Tl	205	205	MS/MS	无气体	0.017	0.015	1.1	0.03	0.024
Bi	209	209	MS/MS	无气体	< DL	0.008	1.2	< DL	0.007
Th	232	232	MS/MS	无气体	< DL	0.007	1.3	< DL	0.013
U	238	238	MS/MS	无气体	< DL	0.003	1.2	< DL	0.002

\* 分析物元素加标浓度为 10 ppt

\*\* 混合加标液中的硅浓度 (10 ppt) 过低, 无法在空白 (260 ppt) 的基础上进行可靠定量分析

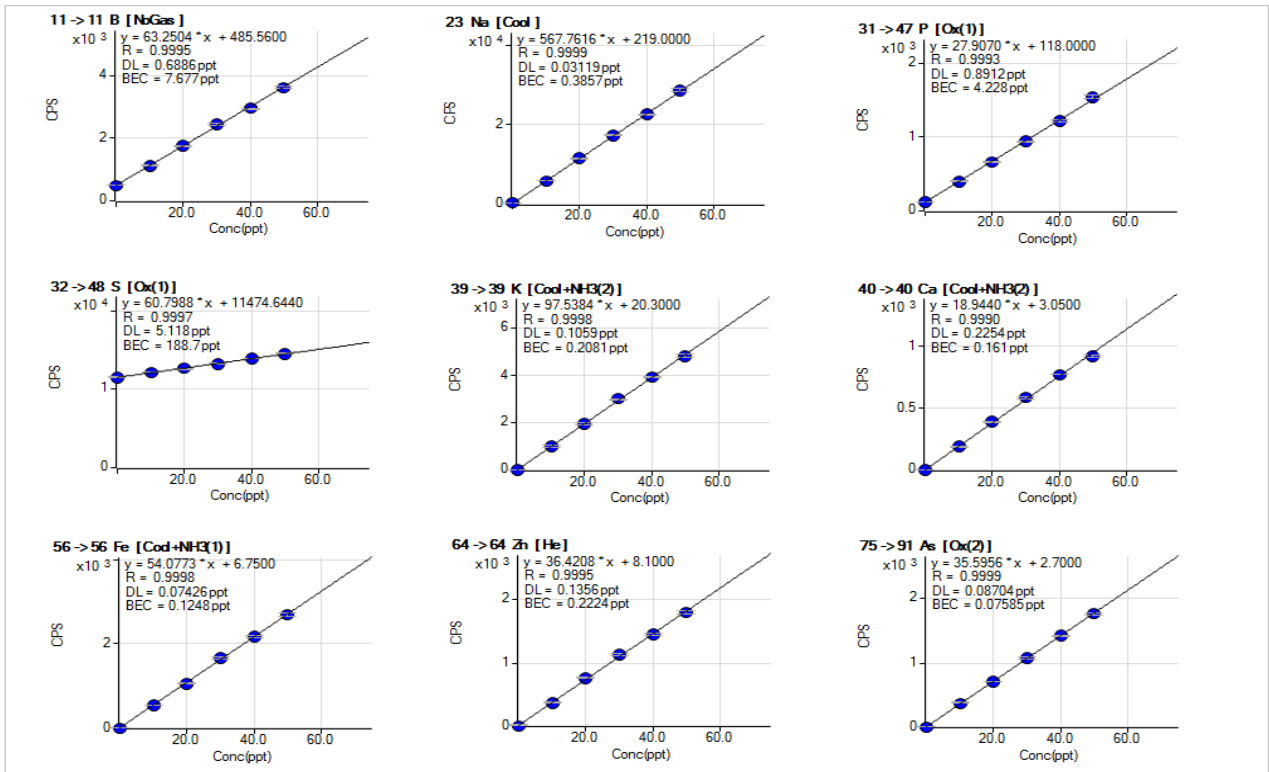


图 1. 高纯度 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

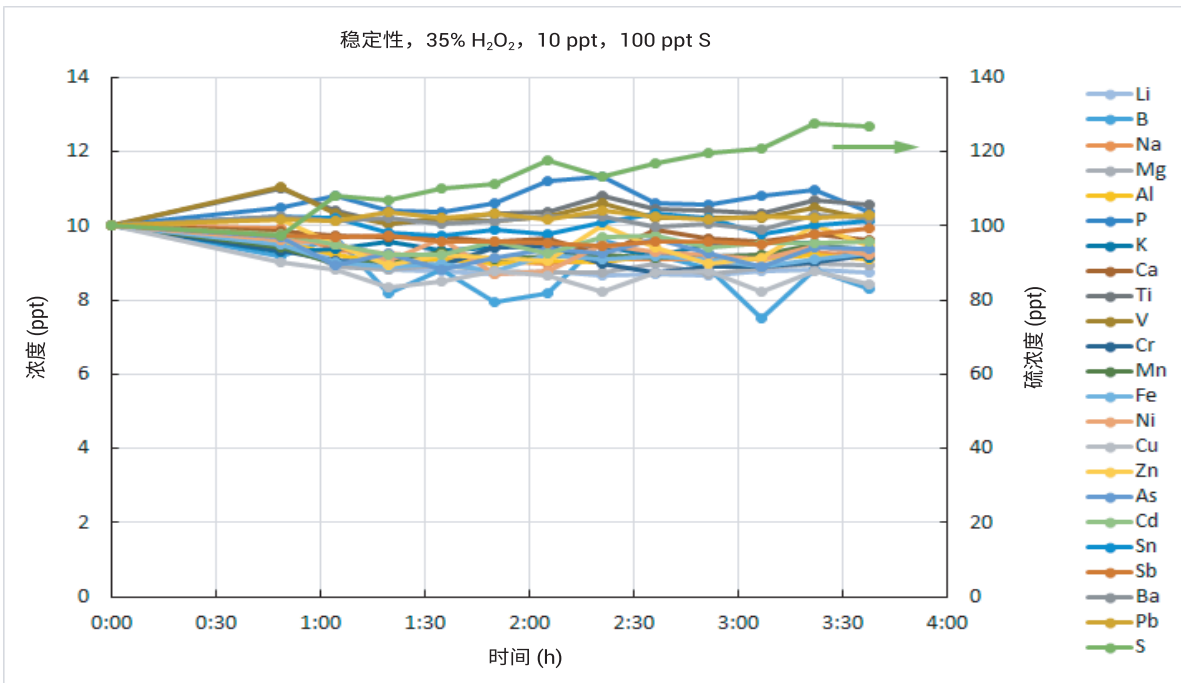


图 2. 高纯度 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的 10 ppt 加标分析物 (和 100 ppt 硫) 的稳定性测试结果。初始校准标样后的总分析时间为 3 小时 40 分钟。  
注: 混合加标液中的硅浓度 (10 ppt) 过低, 无法在空白 (260 ppt) 的基础上进行可靠定量分析

## 结论

采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 可使多种元素（包括 SEMI C30-1110 中规定的所有元素以及其他痕量元素）在高纯 35% 过氧化氢中均以亚 ppt 至 ppt 级测出。在 0 ppt 至 50 ppt 浓度范围获得了出色的线性校准曲线。几乎所有元素均获得了亚 ppt 级定量结果，其余元素具有几个 ppt 的检测限（除 Si 以外，其检测限为 25 ppt）。在持续 3 小时 40 分钟的高纯 35% 过氧化氢样品分析序列中，加标分析物在 10 ppt（S 为 100 ppt）浓度下获得了 1.0%–8.1% RSD 的重现性。结果证明 Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 仪器适用于高纯半导体级试剂和制程化学品的常规分析。

## 参考文献

1. SEMI C30-1110, Specifications for hydrogen peroxide (2010)

## 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 (HNO<sub>3</sub>) 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。HNO<sub>3</sub> 还与磷酸及乙酸混合用于湿法蚀刻铝。HNO<sub>3</sub> 还可作为试剂用于制备其他半导体材料。

HNO<sub>3</sub> (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)<sup>[1]</sup>。工业级 HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub>。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 HNO<sub>3</sub> 样品:

- 样品 1: 68% HNO<sub>3</sub> (高纯级)
- 样品 2: 61% HNO<sub>3</sub> (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 HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 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, 可以最大程度避免内部 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 (H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>) 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 <sub>3</sub>	无气体	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 流速 (mL/min)	-	-	7.0	-	-	-
*NH <sub>3</sub> 流速 (mL/min)	2.0 (20%)**	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> 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% NH<sub>3</sub> 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 的调谐窗格中所示

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% HNO<sub>3</sub> (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% HNO<sub>3</sub> 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 <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	23	23	0.53	2.3	93	3.1
Mg	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	24	24	0.085	0.049	93	2.0
Al	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	27	27	0.10	0.16	93	3.6
P	O <sub>2</sub>	31	47	8.1	83	95	—**
S	O <sub>2</sub>	32	48	2.6	65	93	—**
K	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	39	39	0.38	0.73	93	2.9
Ca	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	40	40	0.54	0.38	93	1.2
Sc	O <sub>2</sub>	45	61	0.007	0.013	93	0.5
Ti	O <sub>2</sub> 软等离子体	48	64	0.039	0.081	93	3.3
V	O <sub>2</sub> 软等离子体	51	67	0.041	0.17	93	1.5
Cr	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	52	52	0.42	0.25	93	3.0
Mn	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	55	55	0.084	0.014	93	2.5
Fe	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	56	56	0.75	1.1	92	4.7
Co	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	59	59	0.21	0.075	93	4.3
Ni	O <sub>2</sub> 软等离子体	60	60	0.067	0.38	93	2.0
Cu	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	71	71	0 cps	0 cps	92	2.5
Ge	H <sub>2</sub>	74	74	0.060	0.10	93	1.4
As	O <sub>2</sub> 软等离子体	75	91	0.082	0.081	93	1.8
Se	H <sub>2</sub>	78	78	0.78	0.41	93	5.5
Rb	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	85	85	0.089	0.030	93	3.0
Sr	He	88	88	0.014	0.012	93	0.8
Zr	O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	121	121	0.056	0.028	93	1.6
Te	H <sub>2</sub>	125	125	0.57	0.45	93	5.2
Cs	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	133	133	0 cps	0 cps	93	2.4
Ba	H <sub>2</sub>	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 HNO<sub>3</sub> 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% HNO<sub>3</sub> 和电子级 61% HNO<sub>3</sub> 中所有 SEMI 规格元素<sup>[1]</sup> 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 (硝酸通常约为 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 HNO<sub>3</sub> 最大限量<sup>[1]</sup>。

表 4. 高纯 68% HNO<sub>3</sub> 和电子级 61% HNO<sub>3</sub> 中 SEMI 规格元素<sup>[1]</sup> 的定量结果

元素	高纯级 68% HNO <sub>3</sub> , ng/L	电子级 61% HNO <sub>3</sub> , 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

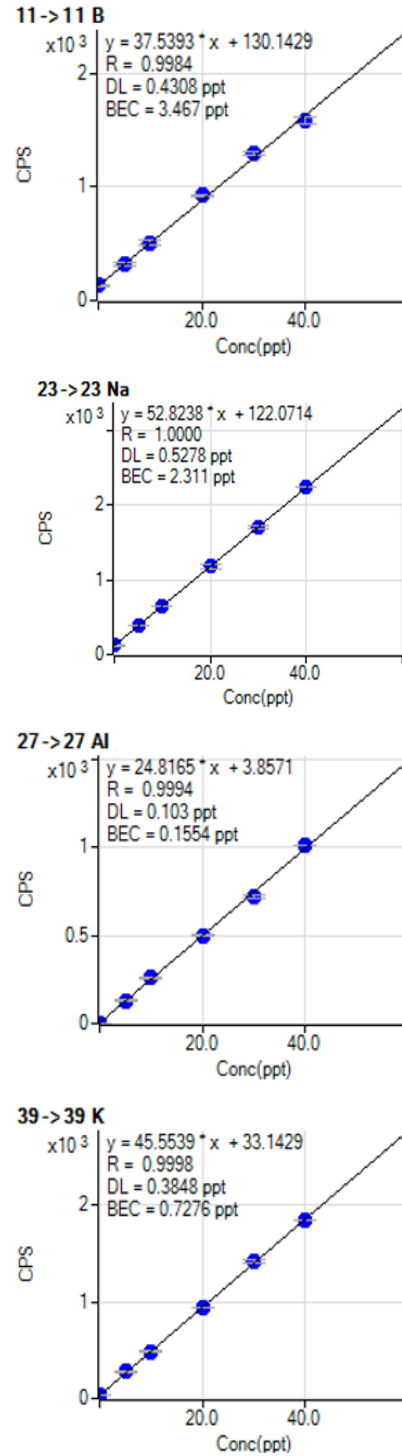


图 1. 高纯度 68% HNO<sub>3</sub> 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

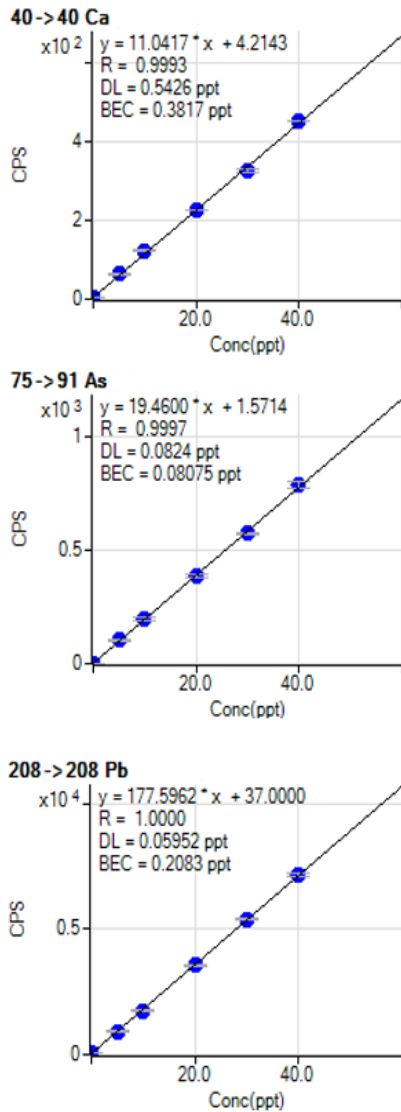


图 1. (续) 高纯度 68% HNO<sub>3</sub> 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

### 长期稳定性

通过测量所有元素加标浓度为 30 ppt 的 68% HNO<sub>3</sub> 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% HNO<sub>3</sub> 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% HNO<sub>3</sub> 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% HNO<sub>3</sub> 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)

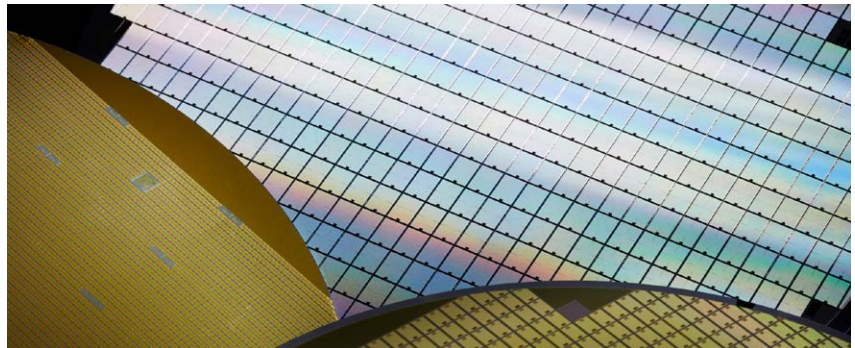
### 更多信息

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](http://www.agilent.com/chem/icpms)

在常规分析 61%–68% HNO<sub>3</sub> 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

## 使用 ICP-MS/MS 分析高纯盐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

### 前言

盐酸 (HCl) 是标准 RCA 清洗过程中的一种组分，用于去除半导体生产中使用的硅片表面的有机和金属残留与杂质。清洗步骤在氧化和化学气相沉积 (CVD) 等高温处理过程之前进行。RCA 标准清洗 2 (SC-2) 可去除晶圆表面的离子污染物。SC-2 在 SC-1 之后进行，可去除有机残留物和颗粒。SC-2 中含有 HCl 与过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 以及去离子水 (DIW)。鉴于清洗溶液与硅片表面直接接触，这些溶液需要是超高纯试剂。

HCl 的半导体标准 C27-0708 C 级方案规定每种元素的最大污染物浓度为 100 ppt (HCl 37.0%–38.0%)<sup>[1]</sup>。工业级 HCl 的浓度通常为 20% 或 35%，具体取决于生产方法。Cl 基质导致若干多原子离子的形成，对一些关键元素造成显著的光谱干扰。例如， $H_2^{37}Cl^+$  对  $^{39}K^+$  的干扰、 $^{35}Cl^{16}O^+$  对  $^{51}V^+$  的干扰、 $^{35}Cl^{16}OH^+$  对  $^{52}Cr^+$  的干扰、 $^{37}Cl^{16}O^+$  对  $^{53}Cr^+$  的干扰、 $^{35}Cl^{37}Cl^+$  对  $^{72}Ge^+$  的干扰、 $^{37}Cl_2^+$  对  $^{74}Ge^+$  的干扰和  $^{40}Ar^{35}Cl^+$  对  $^{75}As^+$  的干扰。由于这些多原子干扰的存在，使用传统单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 很难在所需浓度下测定相应元素。即使配备碰撞/反应池 (CRC) 或带通滤质器的 ICP-QMS 仪器也只能有限地减少 Cl 基质产生的光谱干扰。因此，一些使用 ICP-QMS 分析高纯 HCl 的方法推荐在样品前处理步骤中去除氯基质，但这样又会导致分析物的损失和/或样品污染。

在本研究中，采用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 分析 HCl 中的 50 种元素，使用 MS/MS 模式来解决多原子干扰问题。所有分析物（包括 K、V、Cr、Ge、As 等难分析的元素）都可以直接在未稀释的 HCl 中测定，检测限可达到个位数 ppt 级。

## 实验部分

### 仪器

本研究采用半导体配置的 Agilent 8900 ICP-MS/MS。该仪器配备 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，能够最大程度减小蠕动泵管线引起样品污染的可能性。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最高灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。在本研究中，针对大量被测分析物相应采用了多种反应池气体 ( $H_2$ 、 $O_2$  和  $NH_3$ )。He 在  $NH_3$  反应气体模式中用作缓冲气体。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	冷等 离子体 $NH_3$	无气体	$H_2$	$O_2$	$NH_3$	$O_2$ 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)	0.90		0.48				
提取电压 1 (V)	-150.0		4.2	4.7	4.5		3.5
提取电压 2 (V)	-18.0	-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	10.5		4.0
Q1 入口电压 (V)	-15.0		-50.0				
He 流速 (mL/min)	-	1.0	-	-	-	1.0	-
$H_2$ 流速 (mL/min)	-	-	-	7.0	-	-	-
$NH_3$ 流速 (mL/min)	-	2.0 (20%)	-	-	-	2.0 (20%)	-
$O_2$ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	0.45 (30%)	-	0.45 (30%)
轴向加速 (V)	0.0	1.5	0.0		1.0	0.2	1.0
动能歧视电压 (V)	15.0	-5.0	5.0	0.0	-7.0		

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 (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

### 样品和标样

本研究中使用的 HCl 样品包括：

- 样品 1：20% HCl (高纯级)
- 样品 2：36% HCl (非高纯级)
- 样品 3：20% HCl (用 DIW 将 34% 高纯级稀释至 20%)

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。如果常规分析未稀释的 HCl，建议安装大尺寸 (18 mm) 内插铂采样锥。安装干泵选件，可以最大限度避免内部 ICP-MS 组件的长期腐蚀。

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 HCl 样品类型中, 配制加标浓度为 10、20、30、40 ppt 的标准溶液。然后, MSA 校准在 ICP-MS MassHunter 数据分析表中自动转换为外部校准。这种转换可用于定量分析同类型 (HCl 浓度) 的其他样品, 而无需在每个样品中单独进行 MSA 加标。所有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。

## 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 50 种元素, 包括所有 SEMI 规格分析物。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 中列出了 20% HCl 的检测限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC)。

表 3. 高纯 20% HCl\* 的 DL 和 BEC

元素	反应池气体模式	Q1 质量数	Q2 质量数	DL, ng/L	BEC, ng/L
Li	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	7	7	0.032	0.016
Be	无气体	9	9	0.022	0.021
B	无气体	11	11	0.55	4.1
Na	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	23	23	0.064	0.15
Mg	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	24	24	0.077	0.056
Al	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	27	27	0.20	0.19
P	O <sub>2</sub> 软等离子体	31	47	1.1	2.6
K	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	39	39	0.087	0.17
Ca	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	40	40	0.44	0.68
Sc	O <sub>2</sub> 软等离子体	45	61	0.014	0.012
Ti	O <sub>2</sub> 软等离子体	48	64	0.051	0.074
V	NH <sub>3</sub>	51	51	0.11	0.19
Cr	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	52	52	0.18	0.12
Mn	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	55	55	0.016	0.006
Fe	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	56	56	0.24	0.27
Co	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	59	59	0.10	0.038
Ni	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	60	60	0.66	0.26
Cu	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	63	63	0.10	0.12
Zn	NH <sub>3</sub>	66	66	0.14	0.097
Ga	NH <sub>3</sub>	71	71	0.015	0.026
Ge	NH <sub>3</sub>	74	107	0.90	3.0
Ge	NH <sub>3</sub>	74	107	0.32	0.77
As	O <sub>2</sub>	75	91	1.4	48
As	O <sub>2</sub>	75	91	0.73	6.2
Se	H <sub>2</sub>	78	78	0.44	0.52
Rb	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	85	85	0.041	0.013

Sr	NH <sub>3</sub>	88	88	0.003	0.001
Y	O <sub>2</sub> 软等离子体	90	106	0.010	0.006
Zr	O <sub>2</sub> 软等离子体	93	125	0.012	0.004
Nb	O <sub>2</sub>	93	125	0.004	0.005
Mo	He	98	98	0.13	0.57
Ru	He	101	101	0.016	0.003
Pd	He	105	105	0.010	0.001
Ag	He	107	107	0.032	0.014
Cd	He	114	114	0.090	0.10
In	He	115	115	0.035	0.021
Sn	He	118	118	0.57	3.3
Sb	He	121	121	0.66	1.5
Te	H <sub>2</sub>	125	125	0.37	0.31
Cs	NH <sub>3</sub>	133	133	0.008	0.019
Ba	NH <sub>3</sub>	138	138	0.005	0.005
Hf	无气体	178	178	0.005	0.004
Ta	He	181	181	0.013	0.010
W	无气体	182	182	0.039	0.062
Re	无气体	185	185	0.12	0.50
Ir	无气体	193	193	0.017	0.012
Au	He	197	197	0.027	0.022
Tl	无气体	205	205	0.007	0.004
Pb	H <sub>2</sub>	208	208	0.028	0.023
Bi	无气体	209	209	0.024	0.030
Th	无气体	232	232	0.017	0.021
U	无气体	238	238	0.009	0.005

\* Ge 和 As 的阴影行表示样品 3 中测得的结果, 因为样品 1 疑似受到这两种元素的污染

### 定量结果

表 4 显示通过 MSA 测得的高纯 20% HCl 和非高纯 36% HCl 中所有 SEMI 规格元素的定量数据。结果表明, 8900 ICP-MS/MS 能够测量 HCl 中浓度远低于 SEMI 规格中最大限值 100 ppt 的污染物。值得注意的是, SEMI 规定的 HCl 浓度为 37%–38%, 而本文采用的 HCl 浓度数据为 20% 和 36%。即使考虑到这一差异, 8900 ICP-MS/MS 仍然能够清晰测量浓度远低于当前行业要求污染物限值的高纯 HCl 中的污染物。



表 4. 高纯 20% HCl (样品 1) 和非高纯 36% HCl (样品 2) 中 SEMI 规格元素的定量分析结果

元素	反应池气体模式	Q1	Q2	样品 1 20% HCl, ng/L	样品 2 36% HCl, ng/L	DL, ng/L
Li	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	7	7	< DL	< DL	0.032
B	无气体	11	11	4.1	15	0.55
Na	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	23	23	0.15	6.4	0.064
Mg	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	24	24	< DL	6.5	0.077
Al	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	27	27	< DL	23	0.20
K	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	39	39	0.17	1.5	0.087
Ca	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	40	40	0.68	13	0.44
Ti	O <sub>2</sub> 软等离子体	48	64	0.074	1.4	0.051
V	NH <sub>3</sub>	51	51	0.19	4.6	0.11
Cr	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	52	52	< DL	0.55	0.18
Mn	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	55	55	< DL	0.071	0.016
Fe	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	56	56	0.27	7.6	0.24
Ni	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	60	60	< DL	< DL	0.66
Cu	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	63	63	0.12	0.57	0.10
Zn	NH <sub>3</sub>	66	66	< DL	1.1	0.14
As	O <sub>2</sub>	75	91	48	39	0.73*
Cd	He	114	114	0.10	0.34	0.090
Sn	He	118	118	3.3	2.3	0.57
Sb	He	121	121	1.5	0.95	0.66
Ba	NH <sub>3</sub>	138	138	0.005	< DL	0.005
Pb	H <sub>2</sub>	208	208	0.023	0.13	0.028

\* 样品 3 中 As 测得的 DL，因为样品 1 疑似受到该元素的污染

### Cr 和 K 测定

冷等离子体是一种成熟的技术，用于消除基于等离子体的干扰。虽然冷等离子体技术已经在很大程度上被 CRC 方法取代，但其仍然是对某些基质中的某些元素最有效的分析模式。实践证明，将冷等离子体与 CRC 技术相结合即可成为一种强大的干扰去除模式<sup>[2]</sup>。由于铬的主要同位素 (<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>) 受到高纯 HCl 中 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH<sup>+</sup> 的干扰，因此采用冷等离子体和氨气池气体测定 Cr。<sup>52</sup>Cr 的校准曲线显示 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH<sup>+</sup> 干扰已成功去除，BEC 达到 0.12 ng/L (ppt)，检测限为 0.18 ppt (图 1)。ICP-MS MassHunter 校准曲线中显示的 DL 和 BEC 基于未加标的高纯 20% HCl 样品的 10 次重复测定得出。

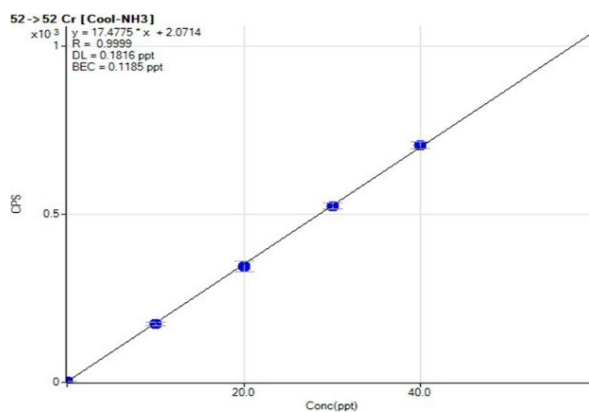


图 1. 使用冷等离子体和 NH<sub>3</sub> 池气体获得的 <sup>52</sup>Cr 校准曲线，表现出低 BEC 和良好的线性

同一个方法对于测定其他受干扰元素 (如 K) 同样有效。图 2 显示使用冷等离子体和 NH<sub>3</sub> 池气体可抑制 H<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> 对 <sup>39</sup>K<sup>+</sup> 的干扰，得到 K 的 BEC 和 DL 分别为 0.17 ppt 和 0.09 ppt。

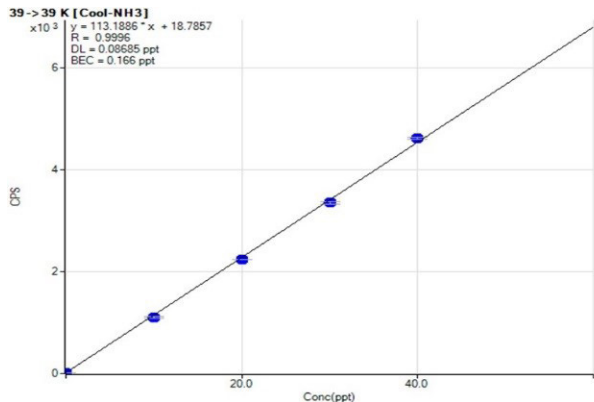


图 2. 使用冷等离子体和 NH<sub>3</sub> 池气体获得的 <sup>39</sup>K 校准曲线

### V 和 Ge 测定

配备 CRC 的 ICP-QMS 使用氦气碰撞池气体和动能歧视 (KED)，在氦气碰撞模式下运行可成功去除多种多原子离子<sup>[3]</sup>。然而，当在 CRC 中使用高反应性池气体（如 NH<sub>3</sub>）时，ICP-QMS 具有一些严重的局限性。ICP-QMS 在反应池之前没有设置质量选择步骤，因此所有离子都进入 CRC。因此，CRC 中可能生成新的反应产物离子，该离子可能与目标分析物质量重叠。带通 ICP-QMS 仪器在目标分析物特定质量范围（通常约 10 u）内的所有离子都可能进入反应池并发生反应，在使用高反应性池气体控制反应化学方面与传统 ICP-QMS 存在类似的局限性。

ICP-MS/MS 与 MS/MS 模式相结合可以突破这一限制，因为位于 CRC 前的第一个四极杆过滤器 (Q1) 能够精确选择允许进入池中的离子特定质量数。这种额外的质量选择步骤确保反应池的反应过程可控，从而避免了非目标产物离子重叠的可能性，并显著提高了分析物离子的可检测性。

采用以 NH<sub>3</sub> 作为反应池气体的 MS/MS 采集模式进行 V 和 Ge 痕量测定。使用 NH<sub>3</sub> 原位质量模式去除 <sup>51</sup>V 中的 ClO<sup>+</sup> 干扰。反应池中可能生成 <sup>14</sup>NH<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 并在 *m/z* 51 处干扰 V。但是，8900 ICP-MS/MS 上 Q1 的单位质量分辨率确保只有 *m/z* 51 的离子才能进入反应池。<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 等所有其他基质和分析物离子被阻止进入反应池，因此不会对分析物质量数的信号产生影响。这种简单方法可避免对 <sup>51</sup>V 形成任何新的产物离子干扰。

通过在质量转移模式下测量质量数 107 处的 Ge 氨簇离子 <sup>74</sup>Ge[<sup>14</sup>NH<sub>2</sub>(<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>，避免了 ClCl<sup>+</sup> 对 <sup>74</sup>Ge 的干扰。Q1（设置为 *m/z* 74 以便 <sup>74</sup>Ge<sup>+</sup> 母离子进入反应池）可剔除所有非目标质量，包括与 Ge-NH<sub>3</sub> 产物离子质量数重叠的 <sup>107</sup>Ag<sup>+</sup>。Q1（与带通滤质器相反）还可剔除其他所有邻近的分析物离子，包括 <sup>70</sup>Zn<sup>+</sup>、<sup>71</sup>Ga<sup>+</sup>、<sup>73</sup>Ga<sup>+</sup>、<sup>75</sup>As<sup>+</sup>、<sup>78</sup>Se<sup>+</sup> 等，避免它们在目标产物离子质量上形成可能重叠的氨簇。

V 和 Ge 的代表性校准曲线如图 3 所示，再次证明了使用 8900 在 MS/MS 模式下以 NH<sub>3</sub> 作为反应池气体，可获得低 BEC (V 为 0.19 ppt, Ge 为 0.77 ppt) 和 DL (V 为 0.11 ppt, Ge 为 0.32 ppt)。

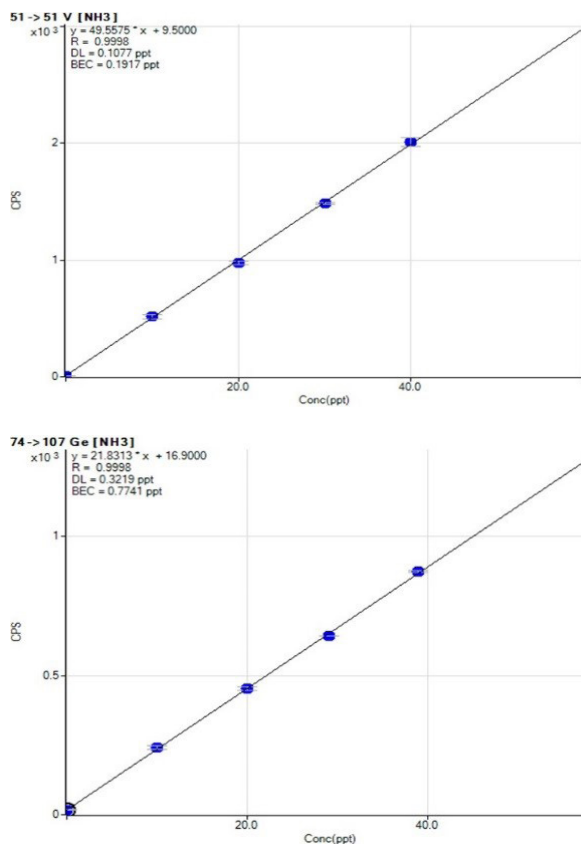


图 3. 使用 NH<sub>3</sub> 池气体获得的 <sup>51</sup>V 和 <sup>74</sup>Ge 的校准曲线

### As 测定

砷具有  $m/z$  75 的单一同位素，而此处受到多原子离子  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  的干扰。由于  $\text{ArCl}^+$  容易在氯化物基质中形成，因此多原子干扰影响了采用 ICP-QMS 测定浓 HCl 中超痕量水平的砷。可使用氧气作为反应池气体来避免这种重叠，其中对 As 以  $\text{AsO}^+$  产物离子形式在  $m/z$  91 处进行测量。而采用 ICP-QMS 时，质量数 91 处的  $\text{AsO}^+$  产物离子受到  $^{91}\text{Zr}^+$  的干扰。安捷伦 ORS 反应池中的氦气碰撞模式可有效降低  $\text{ArCl}^+$  的含量，使 ICP-QMS 获得的 BEC 小于 20 ppt<sup>[9]</sup>。但随半导体行业要求的日益严格，这种灵敏度可能不足以达到超痕量分析的最低浓度。

使用具有 MS/MS 模式的 8900 ICP-MS/MS， $^{91}\text{Zr}^+$  离子可通过 Q1 去除，将 Q1 设为  $\text{As}^+$  母离子质量数 75。MS/MS 模式可成功使用  $\text{O}_2$  反应池气体，As 在  $m/z$  91 处以  $\text{AsO}^+$  产物离子的形式得到测量，不与  $^{91}\text{Zr}^+$  发生重叠。 $\text{O}_2$  反应池气体的另一好处是测量  $\text{AsO}^+$  时具有更高的灵敏度，可在 He 模式中直接测量  $\text{As}^+$ 。

图 4 显示了 20% HCl (样品 3) 中 As 的校准曲线，结果表明 BEC 为 6.17 ppt，DL 为 0.73 ppt。虽然这一 BEC 低于行业对高纯 HCl 的要求，但该 BEC 并不代表 8900 ICP-MS/MS 可获得的最佳性能，故进一步研究了背景相对较高的原因。

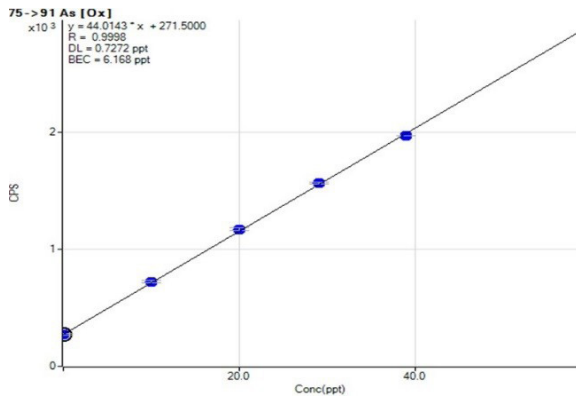


图 4. 使用  $\text{O}_2$  反应池气体在样品 1 中获得的  $^{75}\text{As}$  MSA 校准曲线

### 对砷污染的研究

由于高纯 HCl 样品 1 (表 4) 中的 As 测量结果相对较高，因此进一步研究了  $m/z$  91 处 (产物离子  $\text{AsO}^+$  的质量数) 的信号计数。在高 Cl 基质中，在等离子体中和离子提取过程中生

成多原子离子  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 。该多原子离子具有与  $^{75}\text{As}^+$  目标产物离子相同的标称质量数，因此能够通过 Q1 进入反应池。虽然从热力学角度不易生成，但  $\text{ArCl}^+$  仍可能与  $\text{O}_2$  反应池气体反应生成  $\text{ArClO}^+$ ，因此  $m/z$  91 处仍存在对  $\text{AsO}^+$  的干扰。可通过比较质谱图中观察到的 Cl 型产物离子的同位素特征，来检查是否存在干扰。鉴于氯有两种同位素 (35 和 37)，这两种同位素的天然丰度比例 (75.78%: 24.22%) 可用于确认产物离子是否为 Cl 型。

使用 MS/MS 模式的 ICP-MS/MS 测量质量对 75/91 和 77/93 的信号，这两对信号分别代表可能的 Cl 干扰  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  和  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 。测量中性获得扫描谱图 (其中 Q1 和 Q2 同步扫描，二者具有固定质量数差异)，扫描结果如图 5 所示。对于该中性获得扫描，在 74-78 u 的质量数范围内扫描 Q1 以将所有母离子传递至 CRC，且在 Q1 + 16 处同步扫描 Q2，监测添加 O 原子后生成的任意产物离子。质量对  $m/z$  75/91 处的峰清晰可见，该峰使样品 1 中的 As 产生相对较高的 BEC。然而，如果 75/91 处的信号由  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  的干扰引起，那么在质量对 77/93 处也会有来自  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  的相应信号。由于在 77/93 处没有观察到信号，我们可以得出结论， $m/z$  75/91 处的信号不是由  $\text{ArClO}^+$  的干扰引起，且样品 1 中高报告浓度的 As 由污染导致。

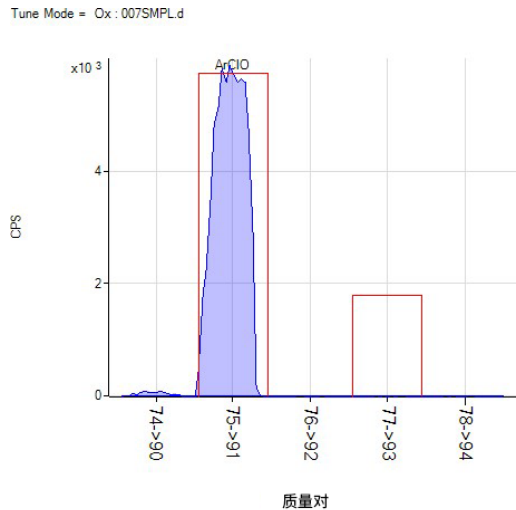


图 5. 20% 高纯 HCl 的中性获得扫描谱图，显示  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  和  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  的理论同位素模板。Q1 从  $m/z$  74 扫描到 78，而 Q2 设置为 Q1 + 16

## 结论

前文已介绍采用安捷伦 ICP-MS/MS 系统分析浓 HCl 中的痕量金属杂质具有高性能<sup>[4]</sup>。现在，Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 具有灵活的反应池气体支持、独特的 MS/MS 功能和无与伦比的冷等离子体性能，进一步提高了高纯酸中各种痕量金属污染物分析的检测限。8900 ICP-MS/MS 支持的高级反应池方法允许测定氯化物基质中浓度比以往更低的 SEMI 元素，包括可能有基质干扰的元素，如 K、V、Cr、Ge 和 As。

## 参考文献

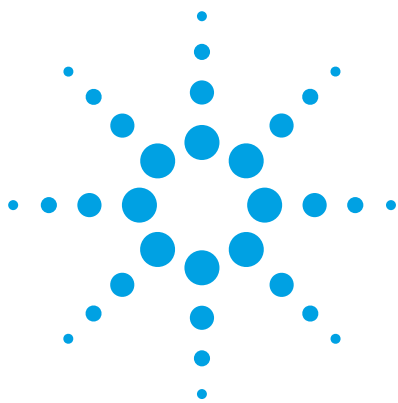
1. SEMI C27-0708, Specifications and guidelines for hydrochloric acid (2008)
2. Junichi Takahashi and Katsuo Mizobuchi, Use of Collision Reaction Cell under Cool Plasma Conditions in ICP-MS, 2008 Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy
3. Junichi Takahashi, Direct analysis of trace metallic impurities in high purity hydrochloric acid by Agilent 7700s/7900 ICP-MS (使用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯盐酸中的痕量金属杂质)，安捷伦出版物，2017，5990-7354EN
4. Agilent 8800 和 8900 ICP-MS/MS 应用手册，安捷伦出版物，2017，13-14 页，5991-2802CHCN

## 更多信息

在常规分析 20%-36% HCl 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

由于盐酸具有腐蚀性，请勿将打开的样品瓶放置在靠近仪器的位置。



# 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫

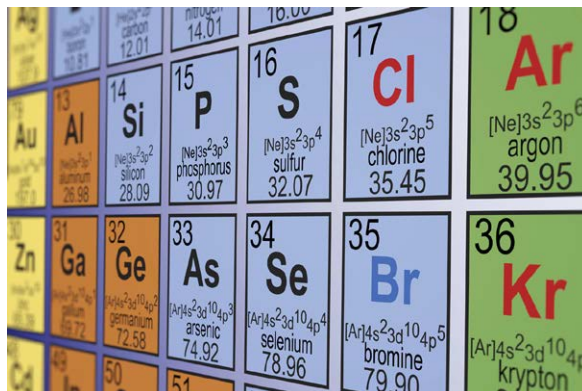
## 应用简报

半导体分析； 金属组学； 能源与燃料

### 作者

Emmett Soffey, Bert Woods and Steve Wilbur

Agilent Technologies  
Bellevue, WA, USA



## 前言

有机溶剂中痕量元素的分析对 ICP-MS 来说存在着一些挑战，其中许多难题借助安捷伦的 7700 系列四极杆 ICP-MS 系统的先进技术如 Peltier 冷却雾室，快速变频阻抗匹配固态 RF 发生器以及八极杆碰撞反应池 (ORS<sup>3</sup>) 已得到了不同程度的解决。然而，即便有了这些先进技术，有机溶剂中某些元素的分析仍然十分困难，尤其是硅、磷和硫。这三个元素都会受到来自碳、氮和氧的多原子离子的严重干扰，而这些干扰是常规 ICP-MS 很难完全消除的。比如 CO、COH、N<sub>2</sub> 和 NO 对 Si 28、29 和 30 的干扰，COH、NOH、N<sub>2</sub>H、NO 和 CO 对 P 31 的干扰，以及 O<sub>2</sub>、NO、NOH 和 NOH<sub>2</sub> 对 S 32 和 34 的干扰。此外，磷和硫的第一电离能 (IP) 很高，分别为 10.5 eV 和 10.4 eV，因此灵敏度比其它一般元素要差（一般元素的 IP 大约为 6-8 eV）。



硅、磷和硫都是半导体制造业中所用的有机溶剂中重要的分析元素，硅是主要基底元素。磷是晶片制造中的常用掺杂剂，六氟化硫气体被用作蚀刻剂。晶片的污染物主要是痕量元素 P 和 S，即使是超痕量级，也会导致芯片作废。因此在半导体制造中，严格控制与晶片表面接触的水、酸和有机溶剂中的这些元素至关重要。

除了半导体工业，有机溶剂中的硫和磷也是其它许多应用中重要的痕量分析元素，比如烃加工业，尤其是生命科学研究中的一些应用。ICP-MS 是一种元素检测器，无论硫以什么样的化合物形式存在，对于相同的硫浓度都会给出相同的响应，ICP-MS 分析硫，可以对含硫的蛋白质或多肽进行定量，不需要化合物特定的校准标样。该技术被称为化合物无关校准 (CIC)，它是 ICP-MS 在生命科学中的一个重要优势。其它一些开发中的 ICP-MS 应用包括基于磷含量的核苷酸 (DNA 和 RNA) 定量分析。此外，通过磷酸化调控酶活性是生物研究的一个重要方面，需要高灵敏度和特异性的磷检测。生物分子的形态分析通常用 HPLC 进行分离，然后用 ICP-MS 分析。由于液相色谱流动相通常含有甲醇，因此，本实验测试了新型 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪对甲醇中痕量硅、硫和磷的测定能力。

## 实验部分

超纯甲醇用超纯水以 1:5 的比例稀释，并加标 1、5、10 和 50 ppb 的硅、磷和硫。用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在不同操作模式测量这些标样，用以评价三个元素同时分析的最佳条件。

8800 结合了两个四极杆质量过滤器，Q1 位于八极杆反应池系统 (ORS<sup>3</sup>) 之前，Q2 位于其后 (图 1)，呈串联质谱仪 (MS/MS) 结构。8800 的常规操作模式是 MS/MS 模式，其中第一个四极杆作为单位质量过滤器，限制某一时刻进入 ORS<sup>3</sup> 池的离子具有设定的单一质荷比 ( $m/z$ )。这样，就可以准确控制进入碰撞反应池的离子，由此精确控制池内发生的化学反应，即使样品组成发生变化亦如此。这与传统的四极杆反应池仪器不同，后者不能有效控制哪些离子进入池内并与池气体发生反应。MS/MS 支持直接的“相同质量数” (on-mass) 测量以及间接的“质量数偏移” (mass shift) 模式。当分析物离子不发生化学反应时，采用相同质量数 (On-mass) 测量，即以其原始质量数进行测量，而干扰物通过反应被排除。当分析物是反应离子时，采用质量数偏移模式测量，使分析物离子通过反应形成一

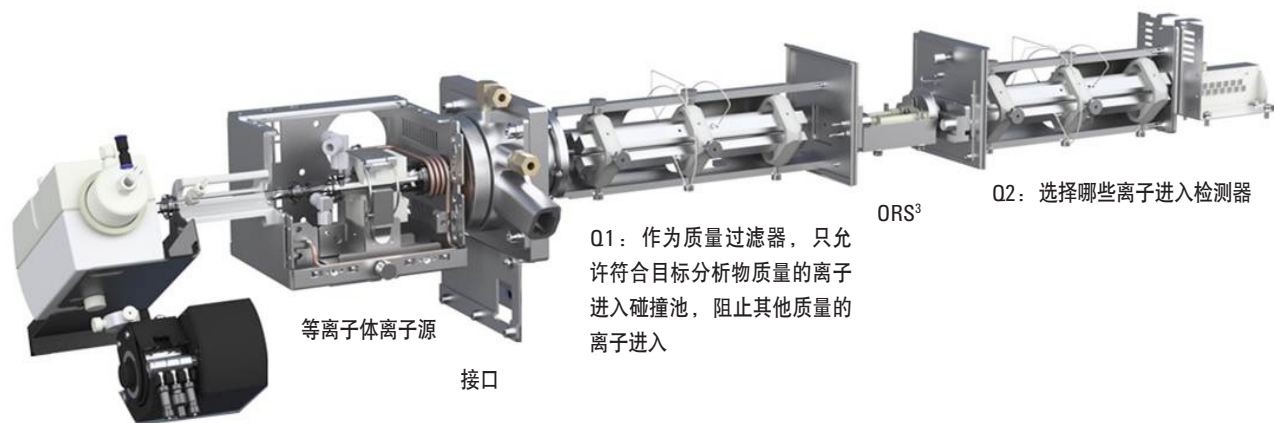


图 1. Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪图解



一个新质量数的产物离子，借此将分析物离子与在原始  $m/z$  上重叠的干扰离子分开。8800 也可以在单四极杆模式下操作，此时第一个四极杆作为低质量截止过滤器，基本上将高于指定质量数的所有离子传输到 ORS，而第二个四极杆用于质量分析。在单四极杆模式中，8800 的操作与传统四极杆 ICP-MS 类似。本实验中，对氢气和氧气两种反应气体进行了评价，其中氢气池气体用于单四极杆和 MS/MS 模式。此外，也对氦碰撞气在单四极杆和 MS/MS 模式进行了研究，以确定 MS/MS 模式对使用非反应性池气体的影响。

所用仪器条件概括于表 1，其中包括所评价的 5 种分析模式。用 He 或 H<sub>2</sub> 池气体对两种单四极杆模式进行了测试，以模拟常规四极杆 ICP-MS 的能力。另外，用 H<sub>2</sub>、He 或 O<sub>2</sub> 作为池气体，对三种 MS/MS 模式进行了测试。注意，等离子体和离子光学（提取透镜设置）条件对所有这五种模式都是相同的，以便在各个模式之间快速简单地切换。

## 结果与讨论

通过五种分析模式获得的硅、磷和硫的背景等效浓度 (BEC) 和检出限 (DL) 结果列于表 2-4 中。为了便于比较，单四极杆和最佳的 MS/MS 结果用黑体表示。在 MS/MS 模式中，列于“监控的  $m/z$ ”列下方的两个质量数分别是 Q1 和 Q2 的设置。比如，表 2 给出的在 O<sub>2</sub> MS/MS 模式中检测硅的两个质量数分别是 28 和 44。当 Q1 设置为  $m/z$  等于 28 时，只有 Si 28 和其它任意相同质量数的干扰离子可以进入 ORS<sup>3</sup> 池内。池内的 Si 28 和氧气反应气生成产物离子 <sup>28</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>+</sup>，而 Q2 设置为在 Q1 + 16 ( $m/z = 44$ ) 处测量这种反应产物离子，确保只有 +<sup>16</sup>O 的反应转化物才能被测量。这种独特的质量数偏移监测功能是 MS/MS 模式所独有的性能，意味着分析物离子的同位素模式得到了保持，因为可能的同位素重叠，比如 <sup>28</sup>Si<sup>18</sup>O<sup>+</sup> 对 <sup>30</sup>Si<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 的干扰不可能出现。在 Si 直接测定 ( $m/z = 28$ ) 中造成干扰的多原子离子不会与氧气反应形成  $m/z = 44$  的产物离子，因此被 Q2 所排除。

表 1. 测试的 Agilent 8800 ICP-MS 采集条件，包括五种操作模式：两种单四极杆模式，三种 MS/MS 模式。“Q2 偏移质量数”是测量分析物反应产物离子时 Q1 和 Q2 之间的质量数差值

调谐	He 模式	H <sub>2</sub> 模式	H <sub>2</sub> MS/MS	He MS/MS	O <sub>2</sub> MS/MS
Scan 模式	单四极杆	单四极杆	MS/MS	MS/MS	MS/MS
射频功率 (W)				1550	
采样深度 (mm)				8	
载气流速 (mL/min)				1.05	
提取透镜 1 (V)				0	
提取透镜 2 (V)				-190	
反应池气体流速 (mL/min)	He / 5	H <sub>2</sub> / 7	H <sub>2</sub> / 7	He / 5	O <sub>2</sub> / 0.4
裂解电压 (V)	5	0	0	5	-7
Q2 偏移质量数 (amu)	N/A	N/A	0, 2, 3	0	0, 16, 32

表 2. 硅的检出限 (DL,  $3\sigma$ ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氦模式中, 无法测量出加标浓度的硅

模式	监控的 $m/z$	BEC (ppb)	DL (ppb)
H <sub>2</sub> 单四极杆	28	25.46	0.12
H <sub>2</sub> MS/MS	28/28	2.17	0.03
O <sub>2</sub> MS/MS	28/44	85.54	28.21
O <sub>2</sub> MS/MS	30/46	99.09	21.26

表 3. 磷的检出限 (DL,  $3\sigma$ ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氦气单四极杆模式中, 无法测量出加标浓度的磷

模式	监控的 $m/z$	BEC (ppb)	DL (ppb)
He 单四极杆	31	3.81	0.63
He MS/MS	31/31	2.99	0.72
H <sub>2</sub> MS/MS	31/33	0.56	0.07
H <sub>2</sub> MS/MS	31/34	0.58	0.67
O <sub>2</sub> MS/MS	31/47	0.40	0.05
O <sub>2</sub> MS/MS	31/63	0.41	0.02

表 4. 硫的检出限 (DL,  $3\sigma$ ) 和背景等效浓度 (BEC)。在氦气或氢模式中, 无法测量出加标浓度的硫

模式	监控的 $m/z$	BEC (ppb)	DL (ppb)
O <sub>2</sub> MS/MS	34/34	51.17	4.37
O <sub>2</sub> MS/MS	32/48	3.13	0.10
O <sub>2</sub> MS/MS	34/50	3.11	0.20

图 2 给出了单四极杆模式使用普通池气体的样品校准曲线与 MS/MS 模式在最佳条件下获得的样品校准曲线的比较。

可以看出, 在所有分析中与单四极杆模式相比, MS/MS 模式的 BEC 和检出限都得到了显著改善。改善最显著的是硫 (图 2 最下面的曲线), 在单四极杆 He 模式中, 由于来自甲醇与水基体的强烈的多原子背景干扰, 致使加标浓度 (1, 5, 10, 50 ppb) 无法测量出。由于此原因, 使用 7500 或 7700 系列四极杆 ICP-MS 测定痕量硫一般采用 Xe 反应模式, 此模式能将氧的干扰降到最低。然而, Xe 非常昂贵并且 Xe 反应模式对其它元素并不理想, 因为池内存在的大量 Xe 分子会导致低质量离子的分散, 严重降低灵敏度, 这使得在色谱应用中同时测定硫和其它分析离子非常困难。

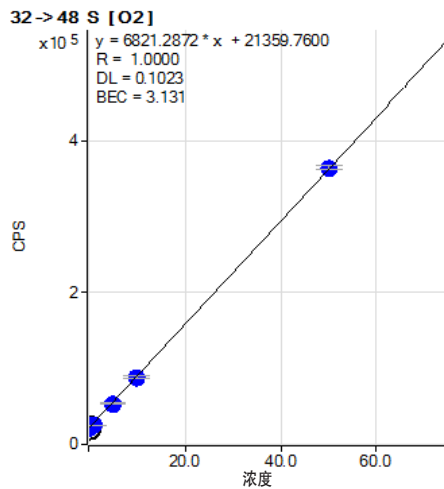
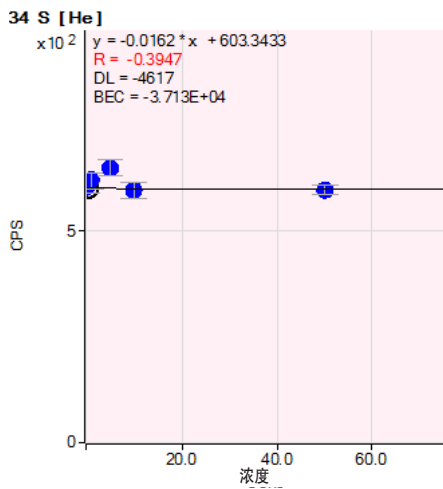
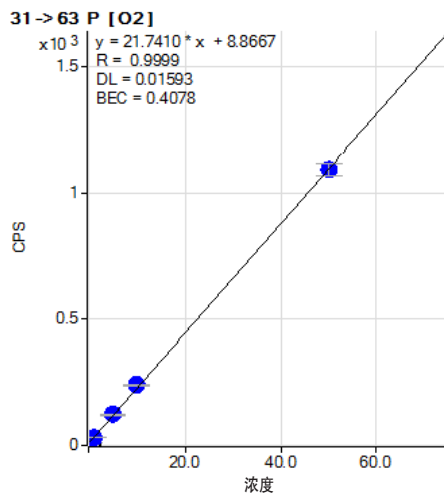
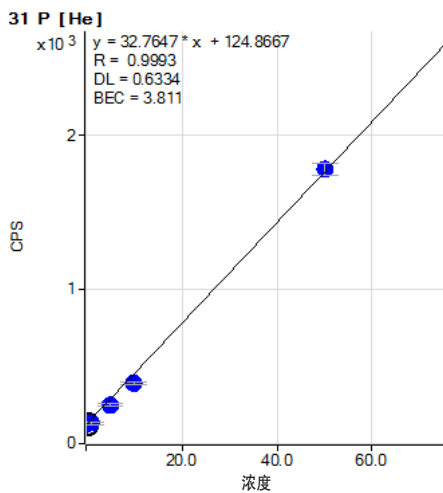
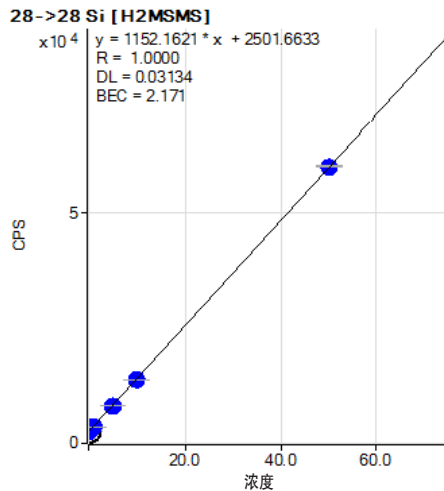
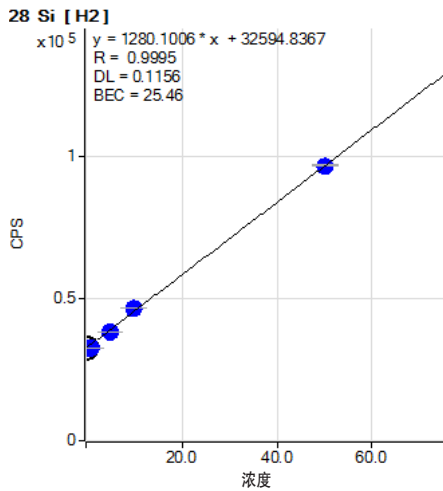


图 2. 硅、磷和硫校准曲线比较举例：左边是单四极杆的结果，右边是 MS/MS 的结果。在单四极杆模式中，由于存在着强烈的多原子干扰，甲醇中加标浓度的硫无法测量出（左图）。所有浓度单位均为 ug/L (ppb)

## 结论

实验结果表明，与常规四极杆 ICP-MS 系统相比，使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪检测有机基质中挑战性的元素硅、磷和硫具有明显的消干扰和灵敏度优势。8800 通过 MS/MS 模式实现了上述优异性能，其中第一个四极杆只允许分析物离子和其它具有相同质荷比的干扰离子通过。通过排除全部非目标质量数，使池内的反应化学高度受控并且保持一致，实现高效并可预测的干扰消除。Q1 还能排除与分析物质量数不同但可能对分析物池内反应产物离子产生重叠干扰的所有离子，从而大大改善了使用质量数偏移的反应气模式的准确度和可靠性。另外，8800 的高灵敏度和低背景使检出限比四极杆 ICP-MS 更好，即使是在单四极杆模式下操作亦是如此。



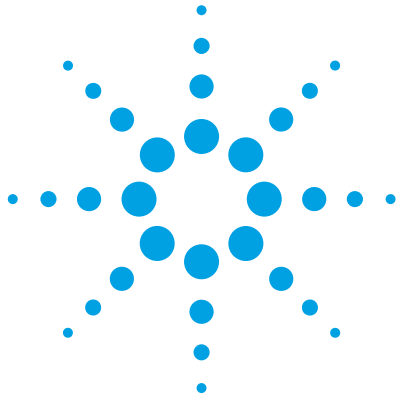
[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

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，2012

2012 年 5 月 1 日 出版  
出版号：5991-0320CHCN



# 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 (ORS<sup>4</sup>) 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 ORS<sup>4</sup> 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 ( $MO^+$ )<sup>[1]</sup>。 $NH_3$  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 <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -1 (对于 Ti 和 V)	NH <sub>3</sub> -2 (对于 Zn)	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> (对于 P)	He 模式 <sup>1</sup>
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 <sub>3</sub> 流速 <sup>1</sup> , mL/min	2	1	4.5	-	-	-
O <sub>2</sub> 流速, mL/min	-	-	-	0.7	0.2	-
He 流速, mL/min	1	9	1	-	-	9
H <sub>2</sub> 流速, mL/min	-	-	-	-	1	-

<sup>1</sup> 高能量 He 模式条件

<sup>2</sup> 10% NH<sub>3</sub> 用 90% He 平衡

### As、Se 和 Si 的 O<sub>2</sub> 质量转移模式

氧气质量转移模式将分析物离子 (M<sup>+</sup>) 转换为氧化物离子质量处的反应产物离子 (MO<sup>+</sup>) 进行检测。例如, 将 <sup>75</sup>As<sup>+</sup> 转换为 m/z 91 处的 AsO<sup>+</sup> 进行检测。当分析物离子与 O<sub>2</sub> 有效反应形成氧化物离子时使用该方法, 而干扰离子与 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 质量转移模式

在硫基质中, <sup>31</sup>P 的原位质量测量受到相邻 <sup>32</sup>S 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<sup>-7</sup>, 因此整体 AS 理论上为 10<sup>-14</sup>, 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, O<sub>2</sub> 质量转移模式可用于有效消除 NO<sup>+</sup> 或 NOH<sup>+</sup> 对 P<sup>+</sup> 的干扰, 因为 P<sup>+</sup> 的氧化为放热过程, 而 NO<sup>+</sup> 或 NOH<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 从干扰离子处转移而加以避免, 作为 PO<sup>+</sup> 产物离子在 m/z 47 处测量。有趣的是, 向 O<sub>2</sub> 中加入 H<sub>2</sub>, P 灵敏度提高了 1.5 倍。在本研究中, 将 O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 质量转移模式用于 P 分析, 以获得最大灵敏度。然而, 仅 O<sub>2</sub> 就能为半导体级 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的分析提供足够的性能。最佳气体条件为 0.2 mL/min 的 O<sub>2</sub> 和 1 mL/min 的 H<sub>2</sub>。

### 用于 Ti 的 NH<sub>3</sub> 质量转移模式

丰度最高的两种钛同位素 <sup>48</sup>Ti 和 <sup>46</sup>Ti 分别受到 <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O 和 <sup>32</sup>S<sup>14</sup>N 的干扰, 因此使用 ICP-QMS 进行分析时通常选择次要同位素 <sup>47</sup>Ti。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-NH<sub>3</sub> 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<sup>[2]</sup>。<sup>48</sup>Ti 还可能与次要 <sup>48</sup>Ca 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 O<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 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 ORS<sup>4</sup> 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铍簇离子 <sup>48</sup>TiNH(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (*m/z* = 114) 灵敏度提高 5 倍。在采用 NH<sub>3</sub> 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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的定量结果如表 2 所示。根据对空白 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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。

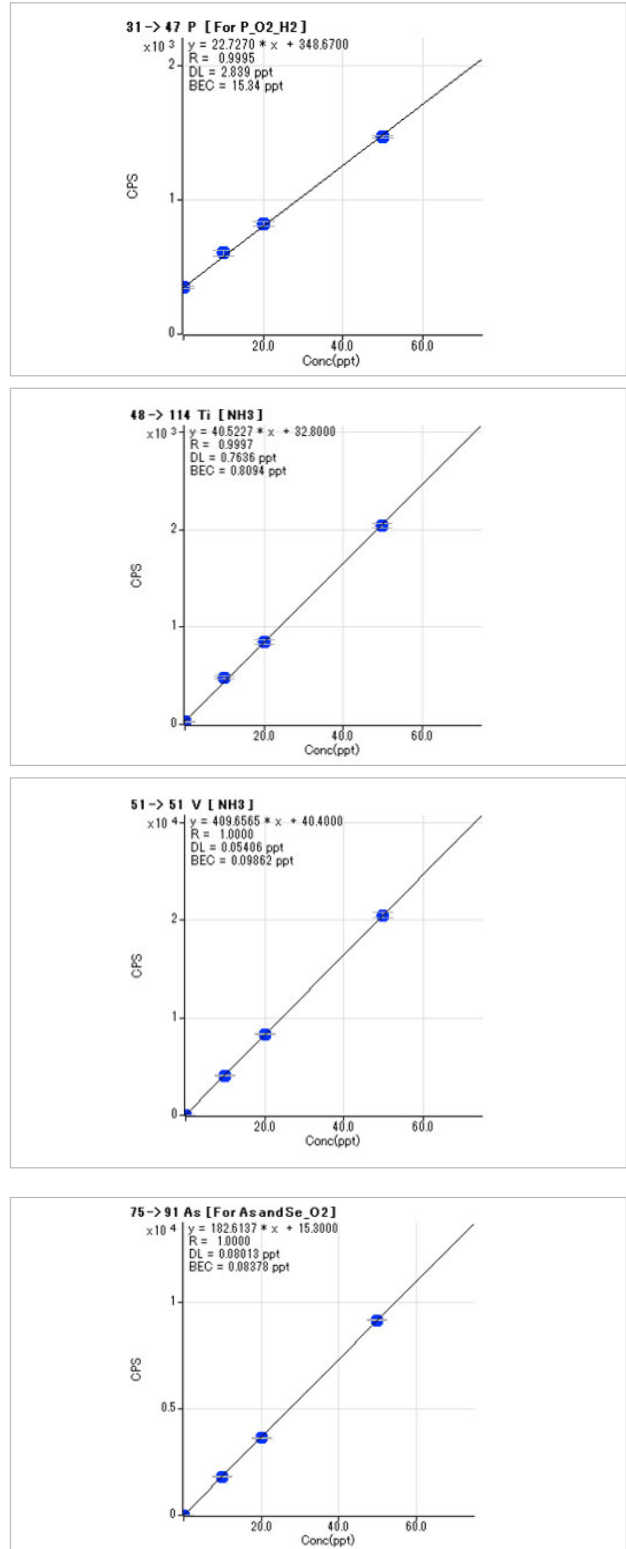


图 1. 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 P、Ti、V 和 As 的校准曲线

表 2. 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 <sub>3</sub>	7	7	0.13	0.13	104	2.1
Na	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	23	23	0.37	0.73	102	1.8
Mg	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	24	24	0.15	0.05	106	2.4
Al	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	27	27	0.18	0.09	107	1.8
Si	O <sub>2</sub>	28	44	44	480	*98	*1.7
P	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	31	47	2.8	15	96	3.5
K	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	39	39	0.36	0.66	104	2.1
Ca	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	40	40	0.57	0.18	106	1.8
Ti	NH <sub>3</sub> -1	48	114	0.76	0.81	99	2.9
V	NH <sub>3</sub> -1	51	51	0.05	0.10	101	0.5
Cr	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	52	52	0.51	0.37	106	2.8
Mn	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	55	55	0.16	0.11	103	3.0
Fe	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	56	56	0.40	0.28	101	2.7
Ni	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	58	58	0.12	0.02	100	3.6
Co	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	59	59	0.23	0.03	102	2.3
Cu	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	63	63	0.57	0.58	101	2.8
Zn	NH <sub>3</sub> -2	68	85	1.5	1.8	99	4.1
Ga	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	69	69	0.08	0.01	102	2.0
Ge	He	74	74	0.40	0.24	101	3.3
As	O <sub>2</sub>	75	91	0.08	0.08	101	1.1
Se	O <sub>2</sub>	78	94	0.14	0.22	103	2.0
Rb	冷等离子体 NH <sub>3</sub>	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  $H_2SO_4$  中超痕量水平下的 42 种元素。1/10 稀释的  $H_2SO_4$  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%  $H_2SO_4$  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



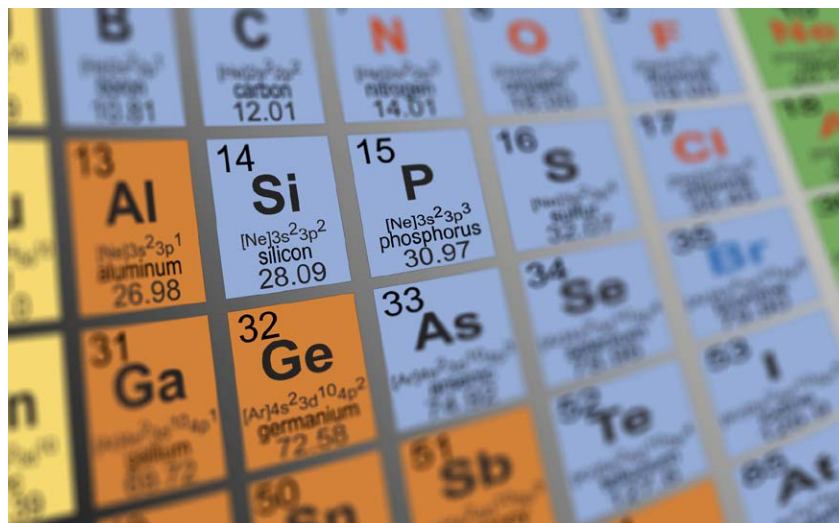
## 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯

### 应用简报

半导体

#### 作者

Kazumi Nakano,  
安捷伦科技公司, 日本



### 前言

在多种用于无机分析的仪器中，四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 是一种灵敏度极高且应用范围极广的分析工具。灵敏度接近每秒 10 亿次计数/ppm (1 G cps/ppm)，背景信号通常小于 1 cps。其最新型号对元素周期表中的大多数元素都能达到 ppq (ng/L) 级检测限 (DL)。对于质量高于 80 amu 的元素，易于实现其最低检测限；而由于多原子干扰造成的质谱重叠，一些质量较轻的元素处于痕量水平时难以被测量到。ICP-QMS 可以利用低温等离子体和碰撞/反应池等方法来解决这一背景干扰的问题，已在许多应用中取得了成功。

最近，串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 的问世显著提高了反应池方法的可靠性和性能，采用双质量过滤器 (MS/MS) 控制反应池中的化学反应。现在，分析人员能够通过可控的有效方式解决多种元素的干扰问题 [1]。

安捷伦推出第二代 ICP-MS/MS 仪器 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS，进一步改进了 MS/MS 模式下的反应池运行。本简报描述了采用 8900 ICP-MS/MS 对一些 ICP-MS 难以分析的元素：磷 (P)、硫 (S)、硅 (Si) 和氯 (Cl) 的分析性能。这些元素的第一电离势相对较高，这会降低电离度，从而削弱分析物的信号。此外，等离子体、溶剂和基质的多原子离子的干扰会导致背景信号升高，使低含量的分析测定更加困难。随着 ICP-MS 技术的发展，同时测量高纯化学品和材料内的难测元素与常规元素的需求和期望日益增长。本文展示了对四种元素相关干扰进行控制的详细方法，包括 P、S、Si 和 Cl 在超纯水 (UPW) 中的背景等效浓度 (BEC) 和检测限，以及 P、S 和 Si 在最高纯度过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 中的检测限。

## 实验部分

### 仪器

所有测量均采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#200, 半导体分析配置)。进样系统包括 PFA 同心雾化器、石英雾化室和炬管、以及铂接口锥。该款 8900 #200 ICP-MS/MS 配备了新型氩气流量控制系统，能够最大程度减少来自气路组件的硫和硅污染。

全程采用常规的热等离子体条件。采用含 Li、Y、Ce 和 Tl 的安捷伦 1 ppb 调谐溶液对提取透镜电压进行优化，使其灵敏度达到最佳。运行和调谐参数列于表 1。

表 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 运行参数

参数	单位	值
RF 功率	W	1500
取样深度	mm	8.0
载气流速	L/min	0.70
尾吹气流速	L/min	0.52
提取透镜 1	V	4.0
提取透镜 2	V	-210
Omega 透镜电压偏差	V	-80
Omega 透镜	V	8.0

### 方法和反应池调谐

基于之前的研究，使用氧气 (O<sub>2</sub>) 质量转移模式分析 P 和 S [2]，使用氢气 (H<sub>2</sub>) 原位质量模式测定 Si，使用 H<sub>2</sub> 质量转移模式测定 Cl [3]。对各个分析物分别采用以下反应去除主要干扰：

#### 在氧气质量转移模式下测定硫

<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 对 S 的主要同位素 <sup>32</sup>S<sup>+</sup> 在 *m/z* 32 处产生了强烈的多原子干扰，其去除方法是通过 O 原子的加成反应使 S<sup>+</sup> 远离干扰离子 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 进行检测。S<sup>+</sup> 与 O<sub>2</sub> 池气体很容易生成产物离子 SO<sup>+</sup>，该离子在 *M* + 16 amu 测量处不受干扰（主要的同位素产物离子 <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 为 *m/z* 48），如以下方程所示：



#### 在氧气质量转移模式下测定磷

类似的质量转移方法用于测量 P，以 PO<sup>+</sup> 的形式测量。P 的原位质量 (*m/z* 31) 会受到来自 <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>、<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 和 <sup>14</sup>N<sup>17</sup>O<sup>+</sup> 的强烈背景干扰。这些背景多原子离子干扰可通过 P<sup>+</sup> 与 O<sub>2</sub> 池气体反应加以避免，将 P<sup>+</sup> 从干扰离子处转移，作为 PO<sup>+</sup> 子离子在 *m/z* 47 处测量：



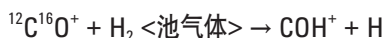


表 2. 与反应池模式相关的调谐参数

参数	单位	O <sub>2</sub> 质量转移	H <sub>2</sub> 原位质量	H <sub>2</sub> 质量转移
元素		<sup>31</sup> P, <sup>32</sup> S	<sup>28</sup> Si	<sup>35</sup> Cl
质量对	(Q1 → Q2)	(31 → 47), (32 → 48)	(28 → 28)	(35 → 37)
反应池气体		O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>
流速	mL/min	0.41		5.0
OctpBias	V	-3		-18
KED	V	-8		0
轴向加速	V	1		0
反应池出口电压	V	-90		-70
偏转电压	V	8		-6
板偏置电压	V		-60	

### 在氢气原位质量模式下测定硅

采用 H<sub>2</sub> 池气体对 Si 进行原位质量测量，这是因为在 *m/z* 28 处对主要的 Si 同位素产生干扰的 <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 容易与 H<sub>2</sub> 进行反应，但 Si<sup>+</sup> 却不与 H<sub>2</sub> 进行反应。于是，N<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 CO<sup>+</sup> 干扰通过反应被去除，而 <sup>28</sup>Si<sup>+</sup> 能不受干扰地以原位质量进行测量：



### 在氢气质量转移模式下测定氯

Cl 在低浓度时难以使用 ICP-MS 进行分析，它是一种很常见的污染物，广泛存在于实验室试剂中。此外，它的第一电离势能高达 12.967 eV，比其他任何通常测量的元素都要高，这意味着 Cl 很难被电离，所以 Cl<sup>+</sup> 测量的灵敏度极低。分析低浓度 Cl 的另一个难点是 <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> 在 *m/z* 35 处对主要 Cl 同位素产生多原子干扰。不过，这种 O<sub>2</sub>H<sup>+</sup> 重叠的干扰可以通过测量 Cl 加氢反应的子离子 ClH<sub>2</sub><sup>+</sup> 来有效去除，Cl 与 H<sub>2</sub> 反应气进行连续反应后生成子离子：



在所有这些方法中，Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下操作（其中 Q1 和 Q2 都起着质量过滤器的作用），确保只检测到目标离子或子离子。MS/MS 意味着潜在的重叠离子都被排除在碰撞/反应池之外，因此化学反应能够始终可控地、按我们预计地那样进行，哪怕样品中还存在其他基质元素或分析物。例如，在 *m/z* 48 处测量 <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 子离子时，该子离子的质量可能与其他离子例如 <sup>48</sup>Ca<sup>+</sup>、<sup>48</sup>Ti<sup>+</sup> 和 <sup>36</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup> 发生重叠，幸亏这些离子已经被 Q1 排除。这就是 ICP-MS/MS 的反应模式性能比 ICP-QMS 更出色的主要原因，而 ICP-QMS 在碰撞/反应池之前没有质量过滤这一步。

8900 #200 仪器的 ORS<sup>4</sup> 碰撞/反应池配备了专门的装置使用轴向加速电压，可有效提高在 O<sub>2</sub> 质量转移方法下测定 P 和 S 的灵敏度。通过吸取每个元素的 1 ppb 标准溶液，对每个模式的反应池参数都分别进行了优化。反应池的调谐参数列于表 2。

### 试剂

P、S 和 Si 的标准溶液使用购自 SPEX CertiPrep（美国新泽西）的单个元素标样经过超纯水依次稀释进行制备。超纯水由 ORGANO Corp（日本东京）提供。Cl 标样使用购自和光纯药工业株式会社（日本大阪）的高纯 HCl 制备。最高纯度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TAMAPURE-AA-10 购自 TAMA Chemicals Co Ltd（日本神奈川）。将校准标样直接加标到未稀释的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中。分析 Cl 时使用 1% TMAH 碱液进行冲

洗，将之前的样本彻底冲刷干净，防止交叉污染。所有的移液枪头、样品瓶和溶剂瓶都使用稀释的高纯酸彻底清洗，并在使用之前用超纯水冲洗。

## 结果与讨论

对 ICP-MS/MS 进行分析前准备，吸入 1% HNO<sub>3</sub> 溶液过夜以便彻底清洗进样系统。运行等离子体几小时也有助于消除氩气管线中的任何污染。将 P、S 和 Si 在—批中进行测量，而将 Cl 单独—批进行分析，因为要用碱性溶液冲洗仪

器之后才能准确测定 Cl。图 1 和图 2 分别展示了四种元素在超纯水中的校准曲线以及 P、S 和 Si 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的校准曲线，均采用标准加入法 (MSA) 测定。Cl 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 样本中的背景含量太高，无法精确分析到加标量水平的 Cl。

两种样本基质中的所有元素都在低 ppb 和亚 ppb 浓度范围线性良好。每个元素的检测限为对空白样品重复测量 10 次，取标准偏差的 3 倍，每个元素的积分时间为 1 秒。结果汇总在表 3 中。

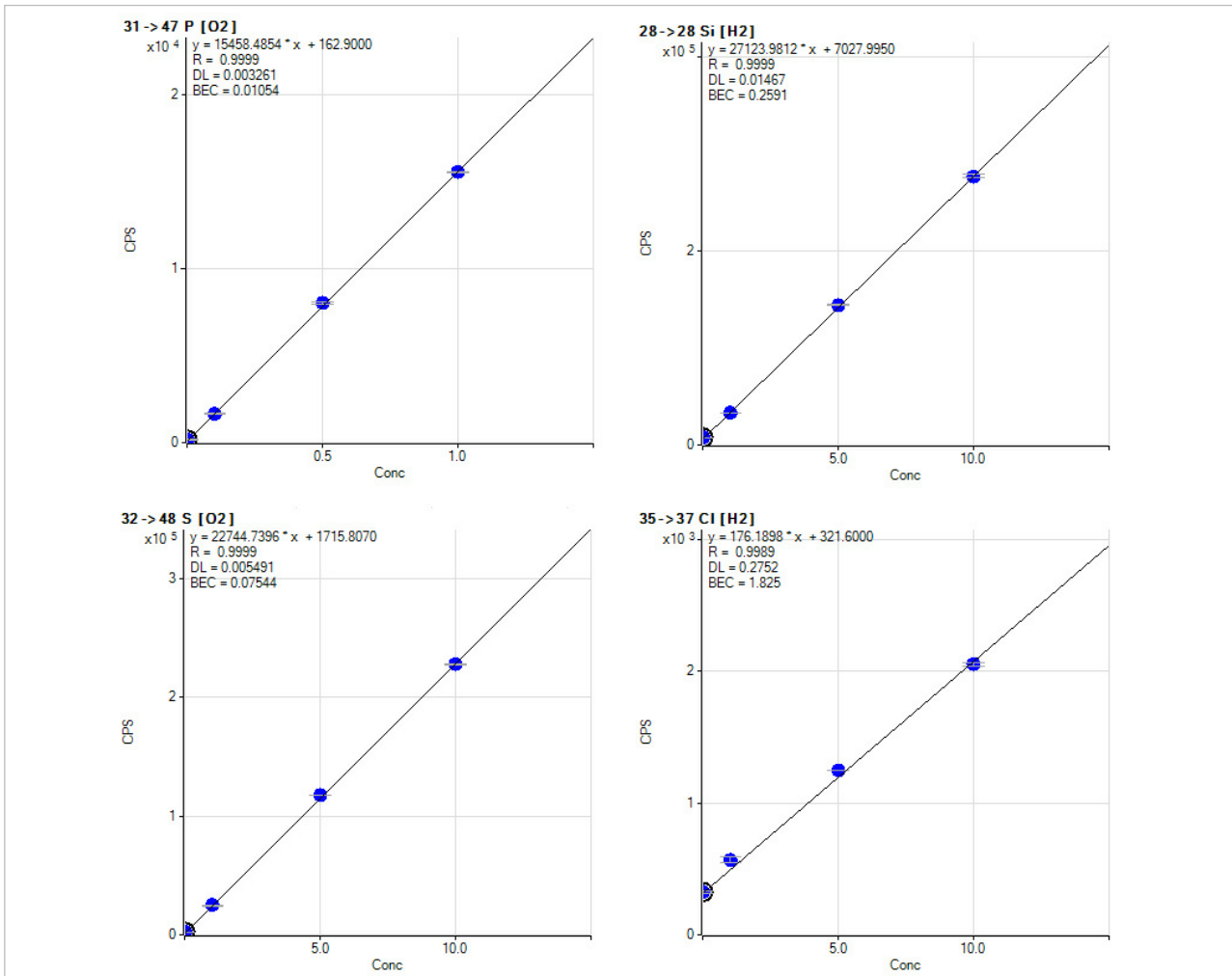


图 1. 超纯水中的 P、S、Si 和 Cl 的校准曲线。所有数值的单位为 ug/L (ppb)

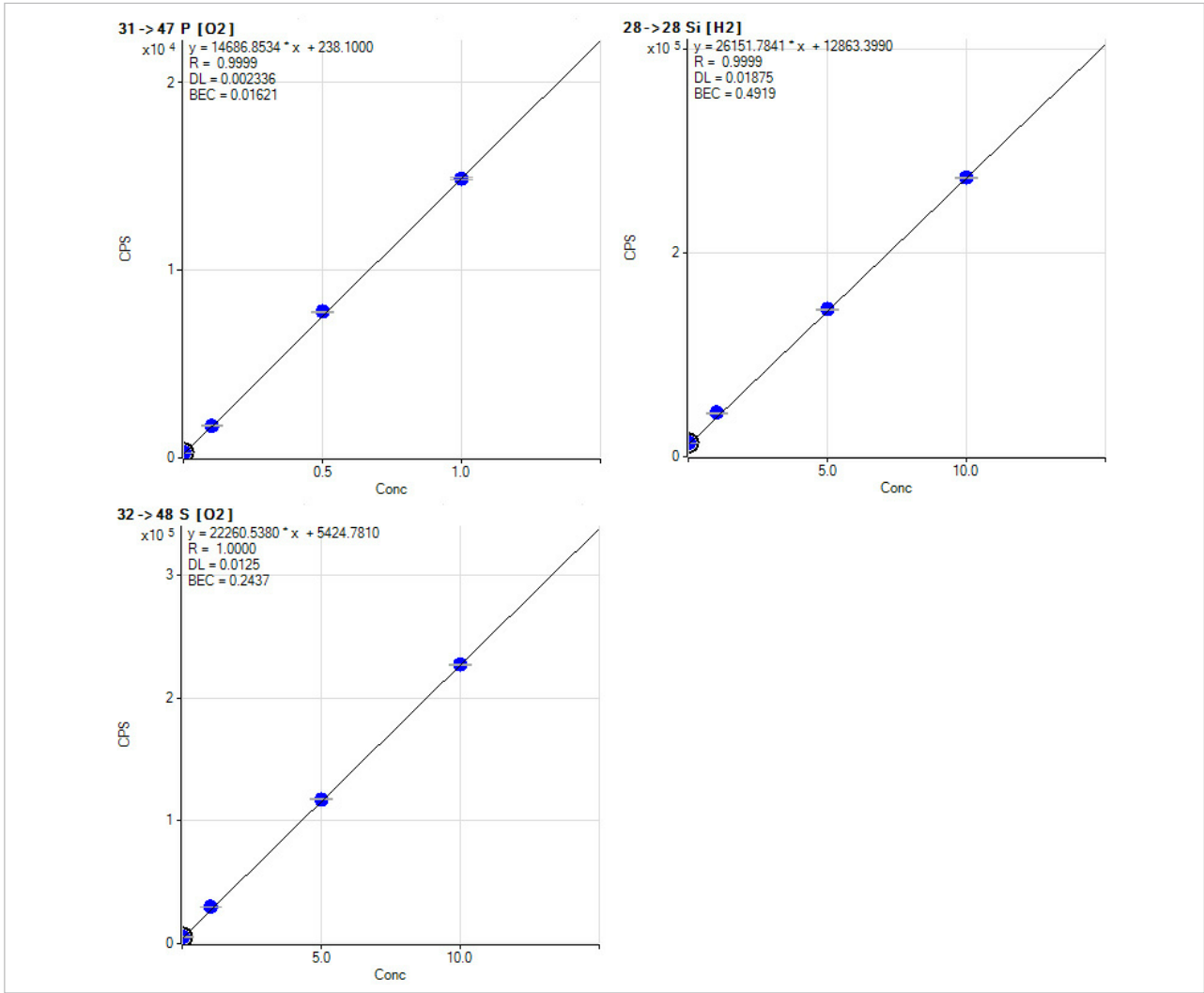


图 2. P、S 和 Si 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的校准曲线

表 3. 超纯水中的 P、S、Si 和 Cl 的 BEC 和 DL，最高纯度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的 P、S 和 Si 的 BEC 和 DL

元素	P (ppt)		S (ppt)		Si (ppt)		Cl (ppb)	
	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL	BEC	DL
UPW	10.5	3.3	75.4	5.5	259	14.7	1.83	0.28
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16.2	2.3	244	12.5	492	18.8		

## 结论

Agilent 8900 ICP-MS/MS 采用 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 池气体的 MS/MS 模式分析，成功解决了超纯水中非金属杂质 P、S、Si 和 Cl 以及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中非金属杂质 P、S 和 Si 的光谱干扰问题。该分析结果体现了第二代 ICP-MS/MS 对挑战性元素的超强分析性能，实现了超纯水中四种元素分析截至目前报道过的最低 BEC。

## 参考文献

1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 应用手册, 2015, 5991-2802CHCN
2. S. D. Fernández, N. Sugiyama, J. R. Encinar and A. Sanz-Medel, Triple Quad ICP-MS (ICP-QQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5851-5857
3. N. Sugiyama, 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪分析 NMP 中痕量的硫、磷、硅和氯, 安捷伦应用简报, 2013, 5991-2303CHCN

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

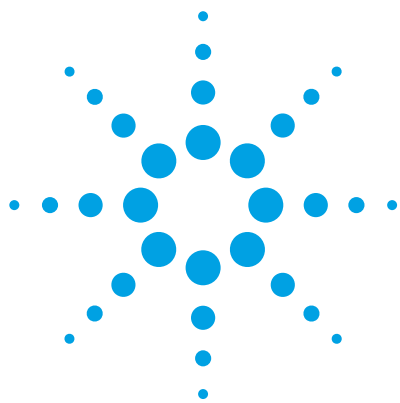
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

**[www.agilent.com](http://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, 2016  
2016年6月1日, 中国出版  
出版号: 5991-6852CHCN



# 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在冷等离子体反应池模式下测量超纯水中的超痕量钾及其他元素

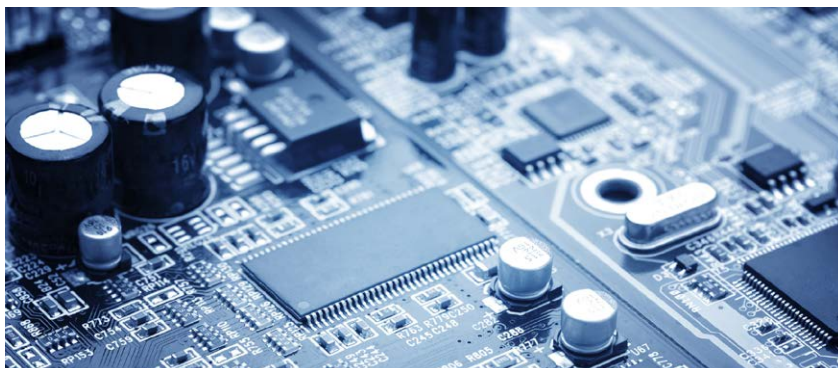
## 应用简报

半导体

### 作者

Katsuo Mizobuchi  
Masakazu Yukinari

安捷伦科技（日本）有限公司



## 前言

随着行业响应市场对更紧凑型设备、更快运行速度、更低功耗以及更低成本的需求，缩小半导体组件尺寸迫在眉睫。对更小和更高密度的器件架构的追求要求在半导体制造过程中使用更高纯度的化学品和材料，因为制程化学品中的任何杂质都可能污染表面，直接影响最终产品的性能和产量。因此，半导体应用始终需要最佳性能、顶尖技术和特定的清洁采样技术，以满足不断严苛的分析要求。

自 ICP-MS 推出以来，其在化学品和材料的元素杂质分析方面一直备受半导体行业青睐，然而，有些分析挑战仍未解决。针对四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 开发的碰撞/反应池 (CRC)，能够通过 CRC 中的化学反应去除特定干扰，使一些分析难题得以解决。然而，这些 ICP-QMS 反应模式方法无法实现行业目前所要求的极低检测限。

经验证适用于

Agilent 8900 ICP-MS/MS



Agilent Technologies

冷等离子体是一种 ICP-MS 分析模式，自其问世以来已有 20 多年历史，可用于各种难分析的受干扰元素的痕量测定，如 Na、Mg、Al、K、Ca 和 Fe<sup>[1]</sup>。在半导体器件制造工艺和化学品中需要严格控制 K、Ca 和 Fe 浓度，但由于氬化物的干扰（如 ArH<sup>+</sup> 对 <sup>39</sup>K<sup>+</sup> 的干扰、Ar<sup>+</sup> 对 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup> 的干扰、ArO<sup>+</sup> 对 <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> 的干扰），这些元素难以通过 ICP-MS 测定。冷等离子体具有更低的等离子体温度，其具有足够的能量电离分析物，同时可避免氬化物干扰。因此，分析人员可在没有干扰离子的情况下测量痕量 (ppt) 干扰元素。低温等离子体还可避免易电离元素 (EIE, 如 Li 和 Na) 的二次电离，这些元素可能沉积到 ICP-MS 的接口上。即使在引入高浓度 EIE 后，冷等离子体也能够确保这些元素获得较低的背景水平。

安捷伦 ICP-MS 系统 (7900 ICP-MS 和 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)) 有两种可选配置：标准配置适用于常规应用，“s”配置 (选项 #200) 针对半导体应用进行了优化。“s”配置包括一个专门设计的“s 透镜”以支持冷等离子体性能，对于许多高纯度化学品应用而言，这仍是半导体行业的标准技术。7900 ICP-MS 和 8800 ICP-MS/MS 仪器均支持 CRC 操作，为方法优化提供了充分的灵活性，可实现半导体行业所需的极高性能。

本简报介绍了 Agilent 8800 ICP-MS/MS 如何通过改进的冷等离子体性能以及独有的 MS/MS 模式反应池方法，实现超纯水 (UPW) 中 30 ppq 的 K 背景等效浓度 (BEC)，并使 Li、Na、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni 和 Cu 等所有其他研究元素的 BEC 达到 ppq 级。

## 实验部分

使用半导体配置的 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS。样品引入系统配备中心管内径为 2.5 mm 的石英炬管、石英雾化室和 PFA 同心雾化器。半导体配置还包括铂接口锥，适用于此次分析。利用 0.7 L/min 的载气流速自动吸取样品，吸取速度为 180  $\mu$ L/min。使用安捷伦 I-AS 自动进样器，I-AS 的其中一个清洗口位置安装有流动清洗口组件 (Organo Corp., Tokyo, Japan)。清洗口组件在分析过程中持续提供新鲜的 UPW 用于针头冲洗，从而避免了静态 (非流动) 冲洗容器中可能发生的痕量污染物积聚。



图 1. 安装在安捷伦 I-AS 自动进样器上的 Organo 流动清洗口组件

使用高纯度 HNO<sub>3</sub> (TAMAPURE-AA-10, TAMA Chemicals Co. Ltd. Kanagawa, Japan) 对空白和样品进行酸化。利用 SPEX 331 混标 (SPEX CertiPrep, NJ, USA) 通过连续稀释制得标准溶液。

整个实验均使用冷等离子体条件，等离子体参数如表 1 所示。低温等离子体可显著减少氬化物干扰物的形成，如 Ar<sup>+</sup>、ArH<sup>+</sup> 和 ArO<sup>+</sup>。为创建冷等离子体条件，增加进入等离子体的总气体流速 (载气流速 + 补偿气流速)，降低 RF 正向功率，同时采用更大的采样深度 (SD)。由于冷等离子体温度较低，推荐采用硬提取 (对提取透镜 1 施加较大的负电压)。



8800 ICP-MS/MS 采用串联 MS 配置，可在 MS/MS 模式下运行（两个四极杆均作为单位质量过滤器运行）。MS/MS 模式可确保 CRC 中的反应化学可控且可预测，因为只有目标分析物离子和直接原位质量干扰物质进入反应池。这样可确保即使使用高反应活性的池气体（如氨气），也能获得一致的反应。在本研究中，采用含有 10% NH<sub>3</sub> 的 He (99.99%) 作为反应池气体，通过 8800 ICP-MS/MS 的第三条池气体管线引入。对比了无反应池气体的冷等离子体模式和采用 NH<sub>3</sub> MS/MS 反应模式的冷等离子体的性能。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 运行参数

调谐参数	单位	冷等离子体	冷等离子体 + NH <sub>3</sub> 反应
RF 功率 (RF)	W		600
采样深度 (SD)	mm		18
载气流速 (CRGS)	L/min		0.7
补偿气流速 (MUGS)	L/min		0.8
扫描模式	-		MS/MS
提取透镜 1 (Ex1)	V		-100
提取透镜 2 (Ex2)	V		-12
Omega 偏置电压	V		-70
Omega 透镜电压	V		6.7
八极杆偏置电压	V	-20	-10
动能歧视电压	V	15	-10
反应池气体	-	不适用	含有 10% NH <sub>3</sub> 的 He
池气体流速	mL/min	不适用	1

## 结果与讨论

### 冷等离子体条件下 $m/z$ 39 处的背景信号研究

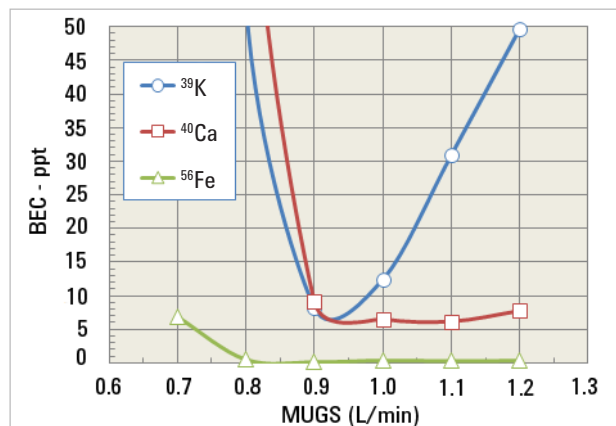


图 2. K、Ca 和 Fe 的 BEC 与补偿气 (MUGS) 流速的关系图

图 2 显示了 UPW 中 <sup>39</sup>K、<sup>40</sup>Ca 和 <sup>56</sup>Fe 的 BEC 与补偿气 (MUGS) 流速的关系。如图所示，增加 MUGS（更低的冷等离子体温度）将使每种元素的 BEC 降低。这表明与每种分析物离子质量数重叠的氯化物离子的生成（电离）减少。然而，当 MUGS 流速高于 0.9 L/min 时，<sup>39</sup>K 的 BEC 再次升高。这表明，除了 ArH<sup>+</sup> 的电离之外，还存在另一个因素影响  $m/z$  39 处的背景信号。第一个因素是，随 MUGS 流速增加（更低的冷等离子体温度），<sup>38</sup>ArH<sup>+</sup> 生成减少。而对于另一个因素，我们怀疑存在水簇离子 H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>，该簇离子可在低温等离子体条件下形成。为验证该假设，我们监测了两个信号比：R1 ( $m/z$  37 处的信号与  $m/z$  39 处的信号之比) 和 R2 ( $m/z$  41 处的信号与  $m/z$  39 处的信号之比)。如果  $m/z$  39 处的背景信号主要由 ArH<sup>+</sup> 引起，则 R2 应与 Ar 的 40/38 同位素丰度比 (<sup>40</sup>ArH<sup>+</sup>/<sup>38</sup>ArH<sup>+</sup> = 1581) 相匹配。如果  $m/z$  39 处的信号主要由水簇离子引起，则 R1 应与不同氧同位素 (<sup>16</sup>O 和 <sup>18</sup>O) 组成的水簇离子的丰度之比 (99.5/0.409 = 243) 相匹配，如表 2 所示。

表 2. 水簇离子丰度

水簇离子	质量数	丰度 (%)
(H <sub>3</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O)	37	99.5
(H <sub>3</sub> <sup>16</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O) 或 (H <sub>3</sub> <sup>18</sup> O <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O)	39	0.409

图 3 为信号比 R1 和 R2 与 MUGS 的关系图。结果表明，当 MUGS 流速较低时，R2 接近 1581，说明 *m/z* 39 处的信号在低 MUGS 流速下主要由 ArH<sup>+</sup> 产生。然而，当 MUGS 流速增加 (> 1 L/min) 后，R1 接近 243，说明 *m/z* 39 处的信号在高 MUGS 流速下主要由水簇离子产生。此结果证实，*m/z* 39 处的背景由两种干扰离子 (ArH<sup>+</sup> 和水簇离子) 共同造成。研究结果表明，仅仅采用冷等离子体条件无法完全去除 *m/z* 39 处的背景信号，因为不存在某个等离子体温度能使 <sup>39</sup>K<sup>+</sup> 的两种干扰都处于最低水平。

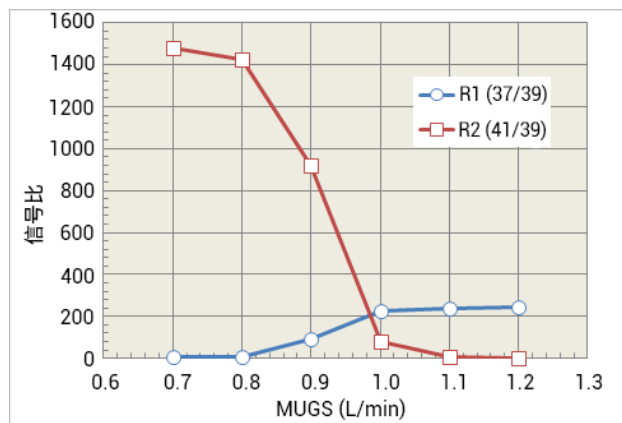
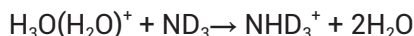


图 3. R1 和 R2 信号比与 MUGS 的关系

### 用于 K 分析的冷等离子体/NH<sub>3</sub> 反应池模式

已知水簇离子将通过如下所示的快速质子转移反应与氘代氨 (ND<sub>3</sub>) 反应<sup>[2]</sup>。



因此，可合理假设水簇离子与 NH<sub>3</sub> 的反应将以与 ND<sub>3</sub> 反应相似的速率进行，由此提供一种 NH<sub>3</sub> 反应池方法以除去水簇离子。

在冷等离子体条件下，使用氨气作为反应气体测定 UPW 中的 K。测得的 BEC 为 30 ppq。使用 7500cs ICP-QMS 在冷等离子体/NH<sub>3</sub> 反应模式下进行对比研究，获得 K 的 BEC 为 500 ppt<sup>[3]</sup>。我们将 8800 系统实现的 BEC 的改善归因于 ICP-MS/MS 技术的 MS/MS 反应功能。在 ICP-QMS 中，等离子体中形成的所有离子都将进入反应池并与 NH<sub>3</sub> 反应，形成产物离子。这些反应导致在 *m/z* 39 处形成新的产物离子。相反，MS/MS 可防止任何不需要的母离子进入反应池，从而最大程度减少意外产物离子的生成。

### 采用冷等离子体/NH<sub>3</sub> MS/MS 反应模式进行多元素分析

将采用 MS/MS 和 NH<sub>3</sub> 反应模式的新冷等离子体方法用于 UPW 的多元素分析。从表 3 中的结果可以看出，除 Ca、Fe 和 Ni 之外，所有元素的 BEC 均 < 0.05 ppt (ng/L) 或 50 ppq，并且所有元素的 BEC 均 < 150 ppq。

表 3. 采用 ICP-MS/MS 在冷等离子体/NH<sub>3</sub> 反应模式下测得的 UPW 中各元素的 DL 和 BEC

质量数/元素	灵敏度 (cps/ppt)	DL (ppt)	BEC (ppt)
7 Li	6.2	0.000	0.000
23 Na	94.0	0.014	0.035
24 Mg	44.0	0.010	0.005
27 Al	42.7	0.010	0.002
39 K	96.8	0.000	0.030
40 Ca	42.5	0.035	0.091
52 Cr	36.5	0.029	0.037
55 Mn	64.5	0.020	0.011
56 Fe	42.2	0.488	0.134
60 Ni	13.4	0.270	0.101
65 Cu	15.5	0.014	0.029

## 结论

采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 确认了水簇离子  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})^+$  的存在，其在冷等离子体条件下会在  $m/z$  39 处产生 K 的背景信号。在 MS/MS 模式下，采用  $\text{NH}_3$  作为反应池气体可成功除去该水簇离子。采用 8800 ICP-MS/MS 获得的  $^{39}\text{K}$  的 BEC 为使用常规四极杆 ICP-MS 获得值的 1/10。这一结果展示了 MS/MS 反应模式的优势，其能阻止所有非目标离子、等离子体衍生离子进入反应池，从而避免在反应池中产生可能造成干扰的产物离子。因此，Agilent 8800 ICP-MS/MS 能够使 UPW 中 K 的 BEC 低至 30 ppq，所有其他元素（包括 Ca、Fe 和 Ni）的  $\text{BEC} < 150 \text{ ppq}$ 。

## 参考文献

1. K. Sakata and K Kawabata, *Spectrochim. Acta*, 1994, 49B, 1027
2. Vincent G. Anicich, *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, 2003 (p369), JPL Publication 03-19, NASA
3. Junichi Takahashi et al., Use of collision reaction cell under cool plasma condition in ICP-MS, Asia Pacific Winter Plasma Conference 2008 (O-10)



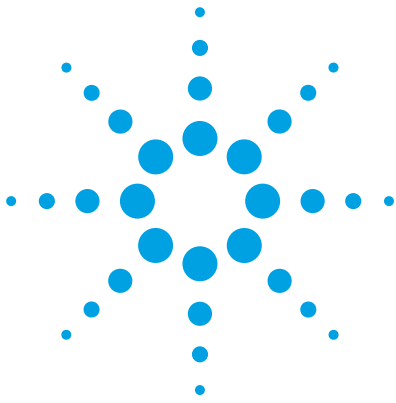
[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

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，2014

2014 年 12 月 1 日，中国出版  
出版号：5991-5372ZH-CN



# 采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪对超纯水中的钙进行超痕量检测

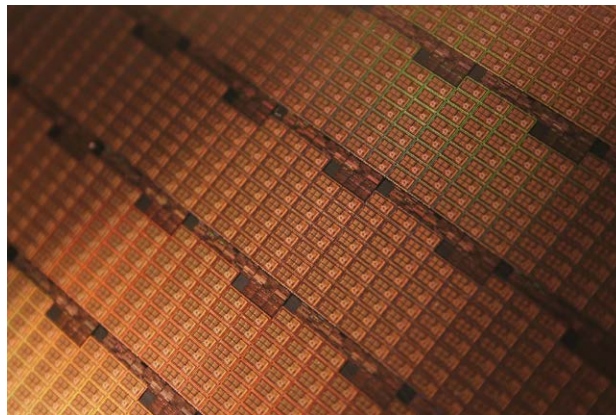
## 应用简报

半导体

### 作者

Albert Lee, Vincent Yang, Jones Hsu, Eva Wu 和 Ronan Shih  
BASF 台湾有限公司, 台北, 中国台湾

Katsuo Mizobuchi  
安捷伦科技, 东京, 日本



### 前言

在半导体工业，严格控制半导体器件生产中所使用的工艺化学品中的金属杂质，对于实现所需的产品性能和产量是非常关键的。随着半导体器件性能的持续提高，对杂质的控制要求也更加严格。例如，生产过程中所使用超纯水 (UPW) 中的金属含量必须控制在亚 ppt 水平。ICP-MS 是半导体工艺化学品和器件中痕量金属分析的标准技术。半导体工业中最常用的仪器和测试技术是带冷等离子体的单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)。开发于上世纪 90 年代中期的冷等离子体技术 [1]，可实现 ppt 水平主要污染物元素的定量分析。从 2000 年开始建立起来的碰撞和反应池 ICP-QMS，可以实现更复杂半导体基质的直接分析，但是不能改善冷等离子体的检测限或本底等效浓度 (BEC)。为实现亚 ppt 水平的检测，要求必须降低 BEC。



Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪 (ICP-MS/MS) 采用新型反应池技术, 对于 Ca 的分析可得到 100 ppq 的 BEC。本文描述了采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 分析 UPW 中亚 ppt 水平 Ca 的原理和操作。

## 实验部分

### 仪器

实验采用一个标准的 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪主机 (#200 半导体版选项)。样品引入系统由一个石英炬管和雾化室, 以及一个同心 PFA 雾化器 (自吸模式下运行) 组成。还使用了铂接口锥。实验全程使用冷等离子体条件, 等离子体参数见表 1。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 运行参数

参数	数值
RF (W)	600
载气 (L/min)	0.7
辅助气 (L/min)	1
采样深度 (mm)	18

由图 1 可见, 与常规 ICP-QMS 相比, 8800 型另有一个四极杆质量过滤器 (Q1), 置于八极杆反应系统 (ORS<sup>3</sup>) 池和四极杆质量过滤器 (Q2) 的前面。Agilent 8800 ICP-MS/MS 可在两种扫描模式下运行: 单四极杆模式和 MS/MS 模式。单四极杆模式模拟 ICP-QMS: Q1 是固定的, 运行时仅相当于一个离子导引通道。

MS/MS 模式是 ICP-MS/MS 特有的: Q1 运行时相当于一个窗口 1 amu 的质量过滤器, 可以选择进入反应池的离子。由于 Q1 可以从反应池中消除等离子体离子, 故通过反应池的离子迁移大大增加。当加入反应气时, 反应效率也大大提高, 因此使用较低反应气流速时也可以提高离子传递效率, 进而提高了检测灵敏度。

### 校准标准溶液

采用经高纯 HNO<sub>3</sub> 酸化 (0.1%) 的 UPW 制备 Ca 标准溶液。用它向高纯 HNO<sub>3</sub> 酸化 (0.1%) 的 UPW 空白中添加 50 ppt 和 100 ppt 浓度的 Ca。

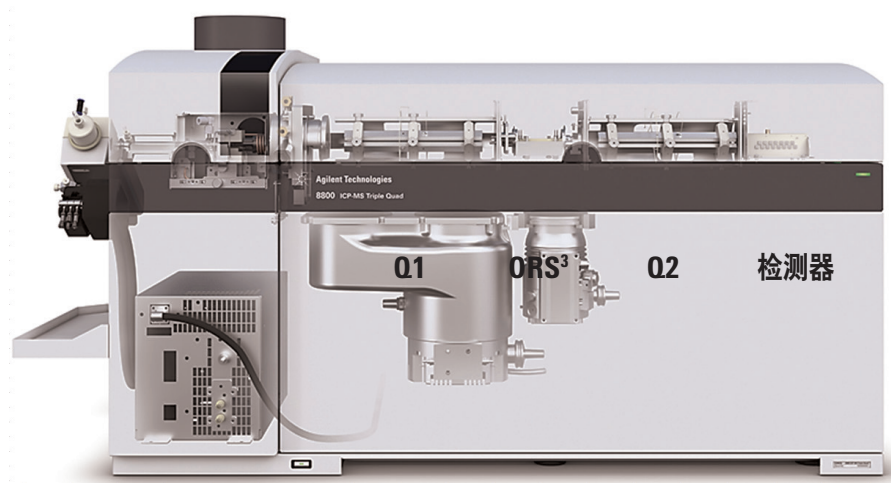


图 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 的透视图



## 结果

用 HNO<sub>3</sub> 酸化样品，浓度为 0.1%。图 2 展示了采用标准添加法 (MSA) 分析 Ca 时获得的 BEC，使用了三种不同的运行条件：无反应池气体的单四极杆模式、无反应池气体的 MS/MS 模式，以及采用流速 1 mL/min H<sub>2</sub> 反应池气体的 MS/MS 模式。第一种运行条件模拟 Agilent 7700 ICP-QMS 在冷等离子体模式下的运行。获得的 6.8 ppt BEC 与日常使用 Agilent 7700 获得的结果相似。

使用 MS/MS 模式（无反应池气体）可改善 BEC 至 1.4 ppt。使用流速 1 mL/min H<sub>2</sub> 反应池气体的 MS/MS 模式可进一步降低 BEC 至 0.041 ppt (41 ppq)。所得 MSA 曲线见图 3。使用 Agilent 8800 检测 UPW 中的 Ca，获得的 BEC 比使用常规 ICP-QMS 获得的结果低两个数量级。

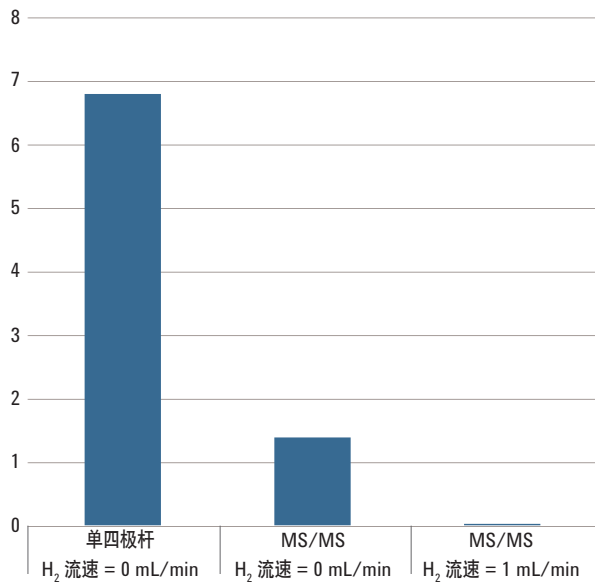


图 2. 测定 Ca 时，在无反应池气体单四极杆模式下得到的 BEC [6.8 ppt]，无反应池气体 MS/MS 模式下得到的 BEC [1.4 ppt]，以及使用流速 1 mL/min H<sub>2</sub> 反应池气体 MS/MS 模式下得到的 BEC [0.041 ppt]

## 讨论

图 4 展示了采用冷等离子体模式和单四极杆模式（无反应池气体）分析 UPW 得到的谱图。

如图所示，Ar<sup>+</sup> 在低温等离子体条件下被抑制，我们可在  $m/z = 19$  和  $30$  处观察到两个强峰。它们分别是 (H<sub>2</sub>O)H<sup>+</sup> 和 NO<sup>+</sup>。在单四极杆模式下，包括这两个强离子在内的所有在等离子体内形成的离子都移向反应池。但即使没有反应池气体，在反应池中也会发生一个意外的反应并在  $m/z = 40$  处产生一个新的干扰。这个在反应池中发生的反应可能是：



这将在检测 Ca 时使 BEC 提高几个 ppt。虽然 NO 的电离势 (IP) (IP = 9.26 eV) 低于 Ar 的电离势 (IP = 15.7 eV)，但亚稳离子 NO<sup>+</sup> 的电离势与 Ar 的接近 [2]。因此假设反应池中发生电荷转移反应是合理的。在 MS/MS 模式下，Q1 滤过了所有非目标离子，如 NO<sup>+</sup> 和 (H<sub>2</sub>O)H<sup>+</sup>，可以有效防止反应池中多余反应的发生，从而降低了 BEC。反应池中加入 H<sub>2</sub> 也可以去除任何残留的、即使在冷等离子体条件下也可以形成的 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>。

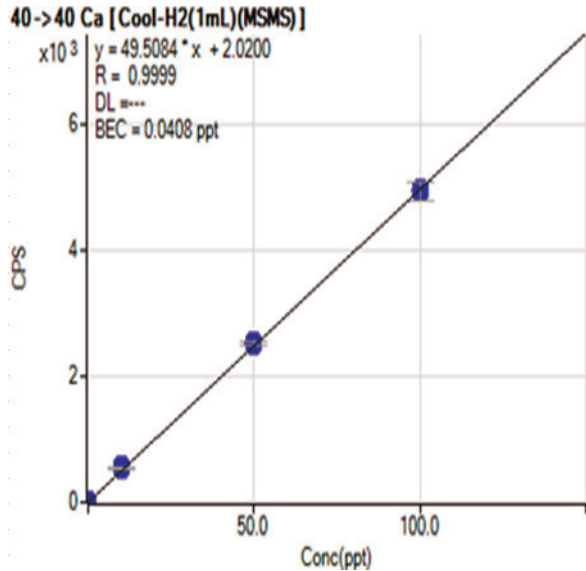


图 3. 测定 Ca 的 MSA 校准曲线，采用使用流速 1 mL/min H<sub>2</sub> 反应池气体的 MS/MS 模式



## 结论

在冷等离子体模式下形成的、等离子体衍生的多原子离子  $\text{NO}^+$ ，可通过电荷转移反应在反应池中产生少量的  $\text{Ar}^+$ ，在  $m/z = 40$  处干扰 Ca 的测定。Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 ICP-MS/MS 特有的 MS/MS 模式下运行，可以阻止等离子体衍生离子进入反应池，防止多余反应的发生。这可以使 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在检测 UPW 中的 Ca 时实现 41 ppq 的 BEC。

## 参考文献

1. K. Sakata and K. Kawabata, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, Spectrochimica Acta, Part B, 1994, 49, 1027
2. R. Marx, Y.M. Yang, G. Mauclaire, M. Heninger, and S. Fenistein, Radioactive lifetimes and reactivity of metastable  $\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+, \nu)$  and  $\text{O}_2^+(\text{a}^4 \text{II}, \nu)$ , J.Chem.Phys., Vol. 95, No. 4, 2259-2264, 1991

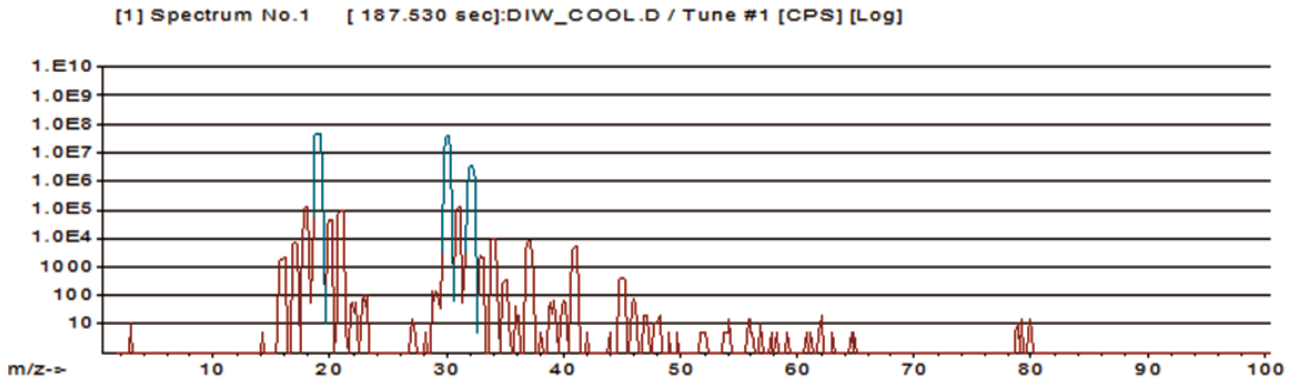


图 4. 采用冷等离子体模式和单四极杆模式（无反应池气体）分析 UPW 得到的谱图

经验证适用于  
**Agilent 8900 ICP-MS/MS**



本文件中列出的结果均由 8800 仪器获得，  
但经验证同样适用于 8900 ICP-MS/MS。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

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。

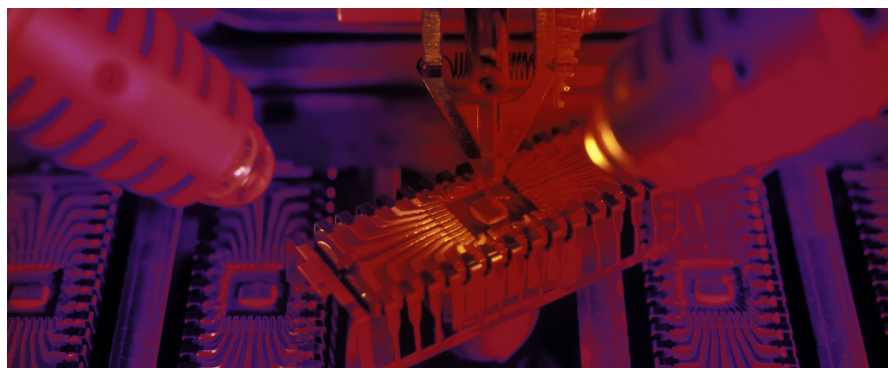
本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012 年 12 月 20 日出版  
出版号：5991-1693CHCN

## 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)<sup>[1]</sup>。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<sup>[2,3]</sup>。

### 污染控制

pp/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  $\mu$ 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 <sub>3</sub> (1)	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	无气体	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub> (1)	O <sub>2</sub> (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 <sub>3</sub> 流速 (mL/min)*	-	3.0 (30%)**		-	-	-	-	-
He 流速 (mL/min)	-	1.0		-	-	5.0	-	-
H <sub>2</sub> 流速 (mL/min)	-	-	-	-	7.0	-	-	-
O <sub>2</sub> 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% NH<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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。

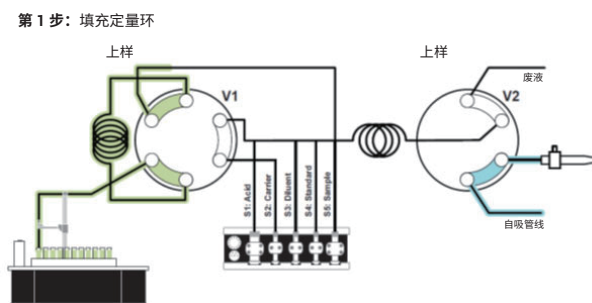
在本研究中，根据大量被测分析物的需要，在 8900 系统的碰撞/反应池 (CRC) 中使用多种反应池气体 (He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>)。由于去离子水和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 属于低基质样品，因此还要利用冷等离子体条件测量元素，该模式可提供最低的背景等效浓度 (BEC)。

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

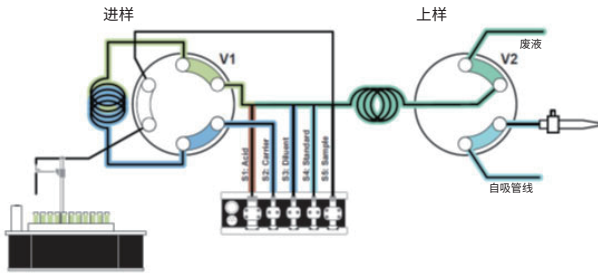
prepFAST S 自动化样品引入系统将自动进样器与超高纯度阀 (S1-5) 和一组高精度注射泵相结合。将未经稀释的化学品加载到自动进样器上，系统将执行引入 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 所需的样品前处理操作（如稀释、酸化和加标）。图 1 所示的四幅示意图概述了 prepFAST S 的操作。

**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



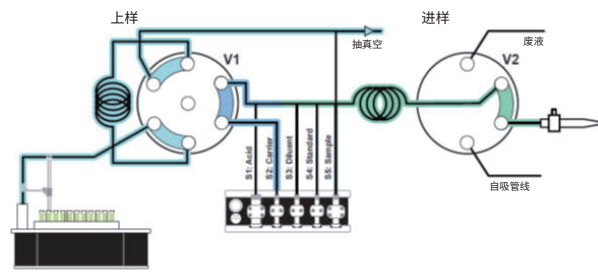
**2. 样品稀释和样品加标：**注射器 S1、S2、S3、S4 将酸、样品、稀释剂和加标溶液混合到连接 V1 和 V2 的定量环中

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

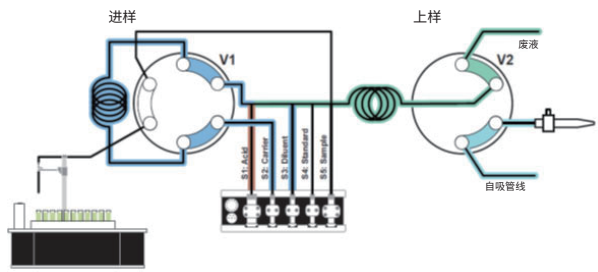


图 1. ESI prepFAST S 系统示意图，示出四个不同的步骤：雾化室清洗过程中的载样、样品前处理、样品引入和清洗

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痕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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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。

> 返回目录

> 搜索整个文档

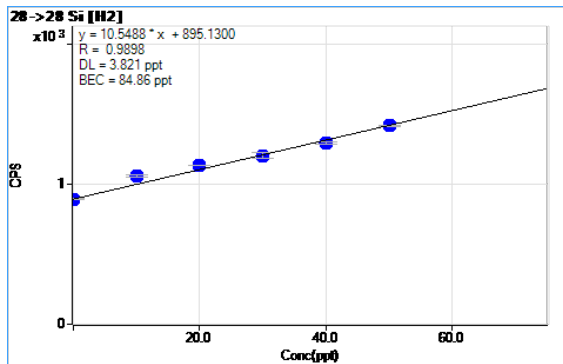
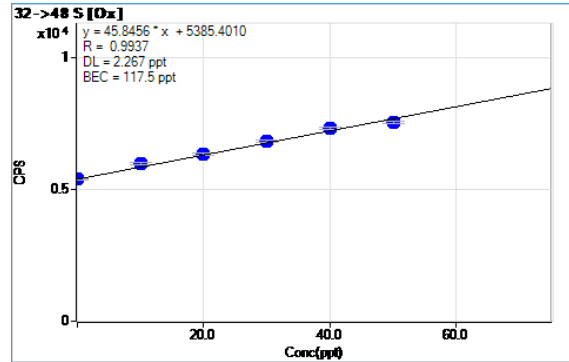
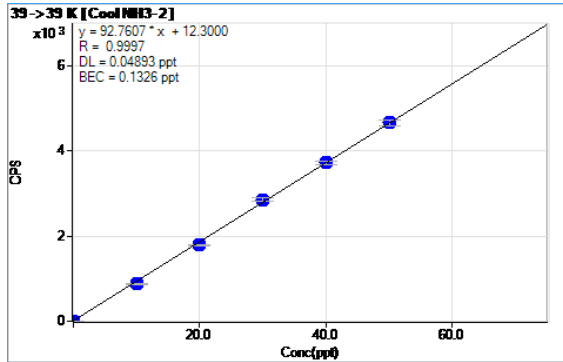
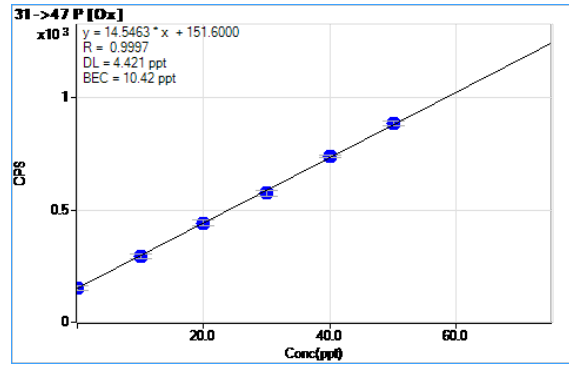
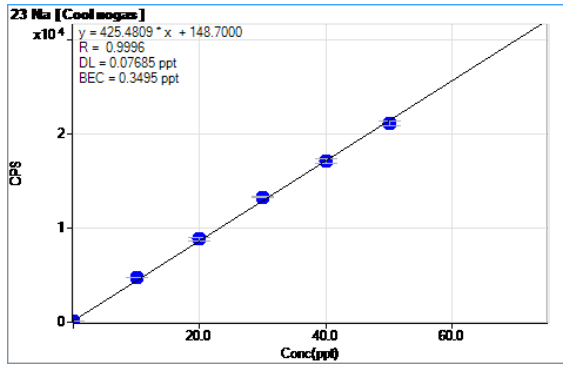


图 2. 去离子水中 Na、K、Si、P 和 S 的校准曲线。所有值的单位为 ng/L (ppt)



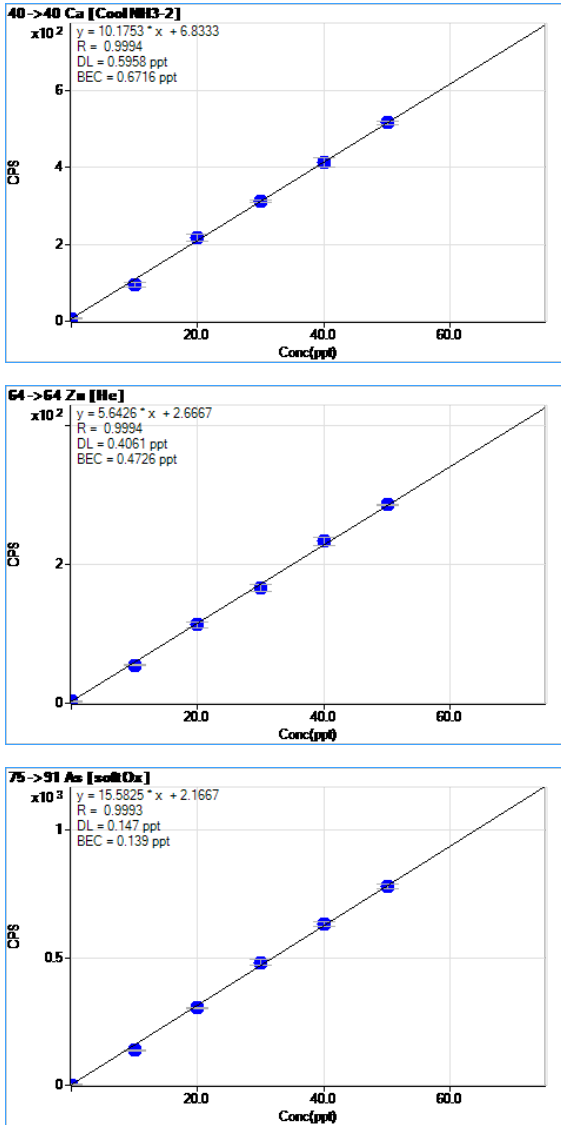


图 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中 Ca、Zn 和 As 的校准曲线。所有值的单位为 ng/L (ppt)

### 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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。在样品瓶的单个进样过程中，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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
					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	<b>0.003</b>	<b>0.001</b>	< DL	<b>0.025</b>	<b>0.022</b>	< 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	<b>0.52</b>	<b>1.7</b>	<b>1.7</b>	<b>1.9</b>	<b>22</b>	<b>22</b>
Na		23	SQ	冷等离子体无气体	<b>0.077</b>	<b>0.35</b>	<b>0.35</b>	<b>0.11</b>	<b>1.1</b>	<b>1.1</b>
Mg		24	SQ	冷等离子体无气体	<b>0.015</b>	<b>0.009</b>	< DL	<b>0.040</b>	<b>0.053</b>	<b>0.053</b>
Al		27	SQ	冷等离子体无气体	<b>0.040</b>	<b>0.028</b>	< DL	<b>0.22</b>	<b>0.63</b>	<b>0.63</b>
Si	28	28	MS/MS	H <sub>2</sub>	3.8	85	85	26	500	500
P	31	47	MS/MS	O <sub>2</sub>	<b>4.4</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>2.6</b>	<b>9.4</b>	<b>9.4</b>
S	32	48	MS/MS	O <sub>2</sub>	<b>2.3</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>7.5</b>	<b>220</b>	<b>220</b>
K	39	39	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	<b>0.049</b>	<b>0.13</b>	<b>0.13</b>	<b>0.19</b>	<b>0.45</b>	<b>0.45</b>
Ca	40	40	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (2)	<b>0.082</b>	<b>0.044</b>	< DL	<b>0.60</b>	<b>0.67</b>	<b>0.67</b>
Ti	48	64	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	<b>0.042</b>	<b>0.021</b>	< DL	<b>0.24</b>	<b>0.21</b>	< DL
V	51	67	MS/MS	O <sub>2</sub> (2)	<b>0.021</b>	<b>0.026</b>	<b>0.026</b>	<b>0.058</b>	<b>0.068</b>	<b>0.068</b>
Cr	52	52	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	<b>0.085</b>	<b>0.047</b>	< DL	<b>0.24</b>	<b>0.69</b>	<b>0.69</b>
Mn	55	55	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>	<b>0.039</b>	<b>0.020</b>	< DL
Fe	56	56	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	<b>0.070</b>	<b>0.076</b>	<b>0.076</b>	<b>0.29</b>	<b>0.17</b>	< DL
Co	59	59	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	0.017	0.002	< DL	0.025	0.005	< DL
Ni	60	60	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	<b>0.080</b>	<b>0.016</b>	< DL	<b>0.24</b>	<b>0.18</b>	< DL
Cu	63	63	MS/MS	冷等离子体 NH <sub>3</sub> (1)	<b>0.12</b>	<b>0.11</b>	< DL	<b>0.17</b>	<b>0.12</b>	< DL
Zn	64	64	MS/MS	He	<b>0.063</b>	<b>0.28</b>	<b>0.28</b>	<b>0.41</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>
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	O <sub>2</sub> (2)	<b>0.072</b>	<b>0.035</b>	< DL	<b>0.15</b>	<b>0.14</b>	< DL
Se	78	78	MS/MS	H <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (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	<b>0.045</b>	<b>0.021</b>	< DL	<b>0.047</b>	<b>0.009</b>	< 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	<b>0.038</b>	<b>0.059</b>	<b>0.059</b>	<b>0.20</b>	<b>0.17</b>	< DL
Sb	121	121	MS/MS	H <sub>2</sub>	<b>0.029</b>	<b>0.032</b>	<b>0.032</b>	<b>0.028</b>	<b>0.005</b>	< 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	H <sub>2</sub>	<b>0.023</b>	<b>0.014</b>	< DL	<b>0.039</b>	<b>0.018</b>	< 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
					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 <sub>2</sub>	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
<b>Pb</b>	<b>208</b>	<b>208</b>	<b>MS/MS</b>	<b>无气体</b>	<b>0.042</b>	<b>0.066</b>	<b>0.066</b>	<b>0.056</b>	<b>0.035</b>	<b>&lt; DL</b>
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% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中以亚 ppt 至 ppt 级水平测得。结果完全满足现行关于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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

[www.agilent.com](http://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  
5991-9487ZH-CN

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

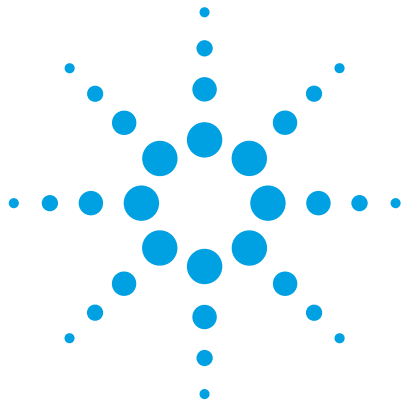
联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)





# 对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测

应用简报  
石油化工，半导体

## 作者

William M. Geiger,  
Blake McElmurry,  
Jesus Anguiano  
CONSCI, Ltd., Pasadena,  
Texas, USA



## 前言

一氧化碳 (CO) 气体广泛应用于许多行业和应用中。例如，半导体行业使用它来调节硅片的蚀刻速率并提高选择性以更好地控制工艺。在药理学中，CO 已用于减轻器官移植患者的排斥反应。此外，它也是热电联产气体或合成气的主要成分。然而，CO 在与各种金属（包括铬、钼、铁、镍、钴等）接触时可形成金属羰基化合物。羰基铁  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  和羰基镍  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  是最常见的例子<sup>[1]</sup>。

金属羰基化合物具有高毒性，一氧化碳的治疗用途可导致人体暴露于羰基化合物，由此产生的危害比 CO 本身的危害更大。在蚀刻过程中，如果在晶圆表面上形成金属羰基残留物，将导致电子器件失效。类似地，如果合成气中 CO 浓度过高，则羰基化合物在燃气轮机风扇叶片上的沉积可能导致涡轮机出现严重故障。由于金属羰基化合物



带来的危害，在使用气体前了解或控制 CO 混合气体中的金属羰基化合物浓度十分重要。

气相色谱联用电子捕获检测 (ECD) 可用于分析羰基镍和羰基铁，具有出色的灵敏度<sup>[2]</sup>。然而，该方法需要繁琐复杂的校准策略，在样品处理和分析过程中引入的误差导致结果准确度差。一种新方法将气相色谱与串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 联用，并在 MS/MS 模式下操作，为分析 Ni、Fe 和其他金属羰基化合物提供了一种高效完美的替代方法。

实现成功的 GC-ICP-MS/MS 分析需要解决几个挑战。由于难以获得金属羰基气体标准品，因此必须开发校准策略。在一氧化碳基质中，钢表面极易形成或沉积镍和铁的羰基化合物，因此必须使用流路中无金属的色谱系统来避免分析出错。最后，为获得最佳性能，ICP-MS/MS 需采用两种调谐条件，在 ORS 碰撞/反应池中使用氦气时可获得镍的最佳性能，而采用氢气作为反应池气体时铁的性能最佳。

## 实验部分

### 仪器

Agilent 7890B 气相色谱仪联用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS，采用气/液引入组合接口，如图 1 所示。

所有样品润湿部件均由 PEEK 组成，包括管线、取样管和 Valco 10 通气体进样阀 (GSV)。GSV 用于向气相色谱柱引入两种体积的气体 (图 2)。采用 280  $\mu\text{L}$  样品定量环引入校准标样或一氧化碳样品，70  $\mu\text{L}$  加标定量环用于内标校准/校验标样。

GC-ICP-MS/MS 组合接口 (配备有气相色谱流出物接头和常规雾化器/雾化室) 能够将液体标准溶液或空白 (通过雾化器引入) 与来自气相色谱的气体流出物混合，然后输送至等离子体炬管<sup>[3]</sup>。气相色谱运行条件如表 1 所示。

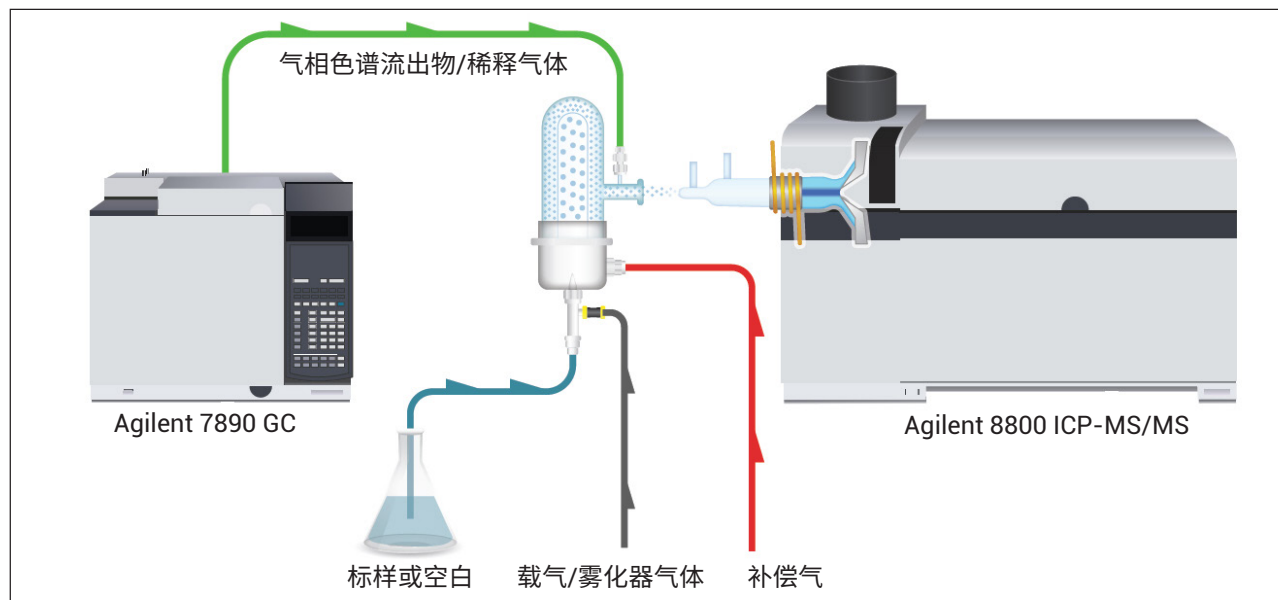


图 1. GC-ICP-MS/MS 接口，用于同时吸取液体标样或空白以及气相色谱流出物

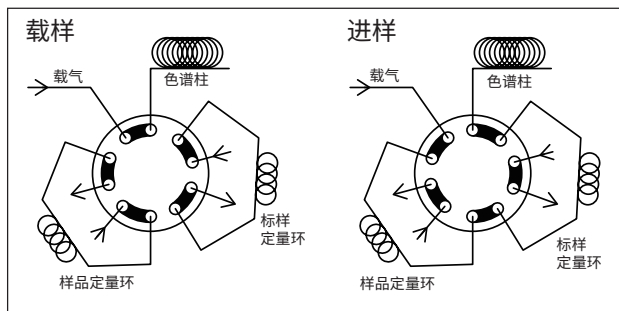


图 2. Valco 10 通 PEEK 气体进样阀 (GSV) 流路提供加标功能

表 1. Agilent 7890 气相色谱条件

载气	氦气, 13 psig
色谱柱	30 m × 0.53 mm × 1.5 μm DB-5
柱温箱	40 °C 恒温
样品量	280 μL

## 采集条件

在本研究中, 采用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下使用氦气作为碰撞气体, 用于  $m/z$  58 处镍的原位质量测量 (积分时间 0.1 秒/质量数)。氦气反应池气体模式用于  $m/z$  56 处铁的原位质量测量 (积分时间 0.5 秒/质量数)。两种模式下的调谐条件几乎完全相同, 不同之处仅为 KED 电压和反应池气体流速。采用 He 模式在  $m/z$  79 处测定溴 (积分时间 0.1 秒/质量数)。

表 2. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

	He 模式	H <sub>2</sub> 模式
RF 功率 (W)	1550	
采样深度 (mm)	8.0	
稀释气体流速 (L/min)	0.2	
提取电压 1 (V)	0.0	
提取电压 2 (V)	-165.0	-160.0
动能歧视 (V)	3.0	0.0
反应池气体流速 (mL/min)	3.30	7.00
积分时间/质量数 (秒)	Ni, Br: 0.1	Fe: 0.5

## 校准

通过吸取镍 (0.17 μmol/L)、铁 (0.18 μmol/L) 和溴 (12.8 μmol/L) 的标准溶液 (Inorganic Ventures, Christiansburg, Virginia, USA, 标准品 IV-ICPMS-71A) 进行校准。通过该校准可测定镍和铁对溴的相对响应, 图 3 所示为镍的测定结果。为测定镍或铁羰基化合物的浓度, 通过 GSV 将溴甲烷气体标样 (101 ppb) 引入气相色谱。相对响应因子用于定量分析未知物, 如图 4 所示<sup>[4]</sup>。通过动态稀释更高浓度的标准品 (认证浓度 9.90 ppm, 具有 NIST 可追溯性, 购自 United Specialty Gases (Houston, Texas, USA)) 配置溴甲烷气体标样, 浓度为 101 ppb。

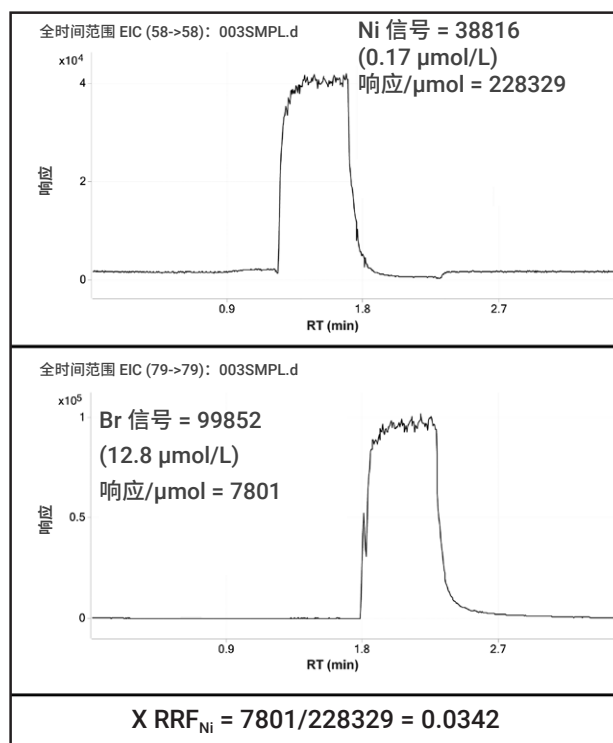


图 3. 通过吸取镍和溴的标准溶液得到的镍的相对响应因子 (RRF) 计算值



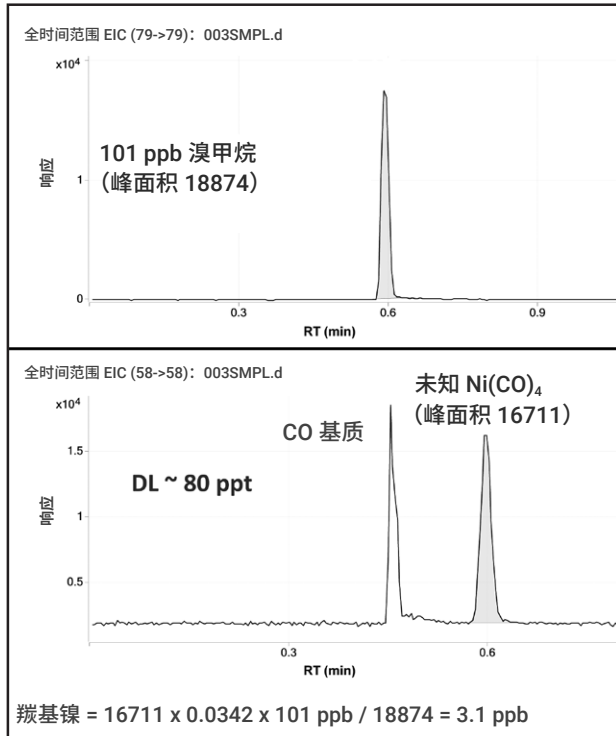


图 4. 分析浓度已知的溴气体标样作为替代标样，测定未知浓度的羰基镍化合物

ICP-MS MassHunter 软件可在单次时间分辨分析 (TRA) 采集过程中串联应用多个调谐条件。模式切换能够在分析运行过程中更改采集质量数和反应池模式，因此可在相同的分析运行中在最佳条件下（分别使用氦气和氢气作为反应池气体）测量镍和铁。由于羰基镍和羰基铁的洗脱之间存在充分的间隔，因此有足够的时间切换调谐条件，从而在单次进样中实现两种元素的测量。由于分析中使用两种调谐模式（Ni 和 Br 采用 He 模式，Fe 采用 H<sub>2</sub> 模式），切换模式（一次仅监测一个质量数可实现更好的信号平均性）时灵敏度存在虚拟增益，如图 5 所示。

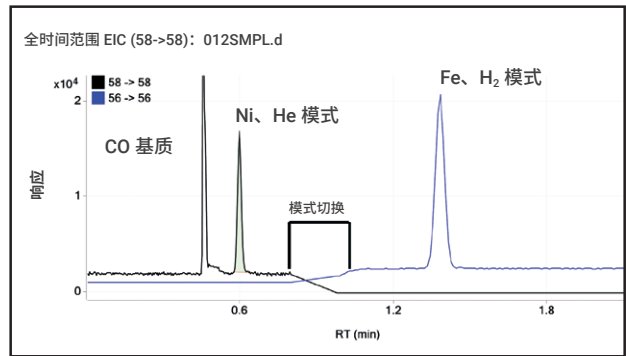


图 5. 在 TRA 采集期间切换调谐模式可获得最佳测量条件

## 检测限

根据 2 倍信噪比 (S/N)，估算得到的羰基镍检测限 (DL) 为 80 ppt。由于羰基铁的峰较宽，因此在第二次调谐中积分时间从 0.1 增加至 0.5 秒/质量数，以提高信噪比。为便于对比，采用两种不同方法获得羰基镍的检测限。简单的 2 倍 S/N 计算得出的检测限约为 70 ppt。对 8 次重复分析采用 t 检验得出更具统计学意义的检测限，该值为 140 ppt。与无气体相比，采用氦气模式，镍的检测限可降低至少一半。类似地，与使用氦气相比，使用氢气作为反应池气体，铁的检测限降至约为原来的三分之一。

对于实现极低的检测限（尤其对于羰基铁）而言，一个重要问题是空白溶液的洁净度。图 6 比较了可疑空白与五点校准的信号图。请注意，可疑空白的重量浓度超过 2 ppb，这将导致噪音水平升高，进而造成气相分析的检测限升高。

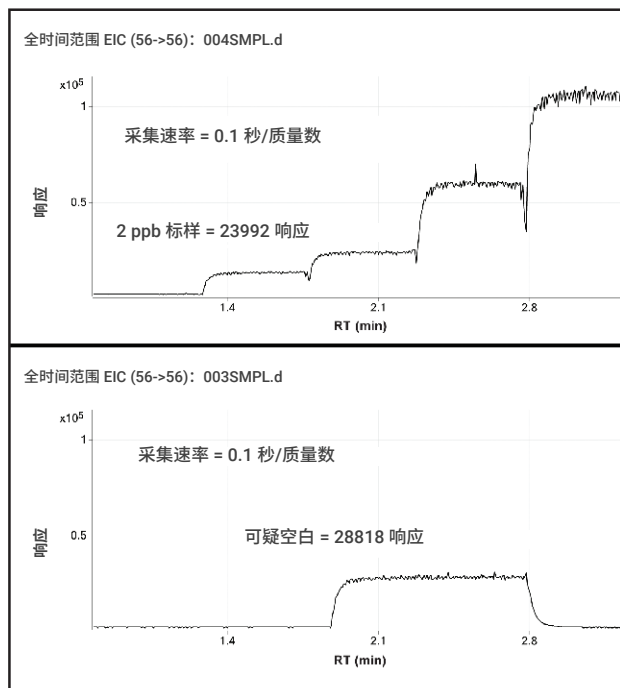


图 6. 标准溶液 (上图) 与受污染空白 (下图)

## 结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS 能够在单次色谱分析中使用多种调谐条件, 从而可对每种分析物采用最佳采集设置。这使得 GC-ICP-MS/MS 在测定羰基镍和羰基铁时可实现出色的检测限, 羰基镍和羰基铁是一氧化碳中最难分析的两种典型污染物。获得的检测限为 70–80 ppt, 与 GC-ECD 检测相当, 并且远低于各行业目前所要求的检测限。此外, ICP-MS/MS 的多元素分析能力可确保其他金属羰基化合物也可采用此方法实现成功测量, 包括  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$  和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 。

通过标准 ICP 雾化室的第二进样口将气相色谱连接至 ICP-MS/MS, 以便能够同时吸取标准溶液。由于羰基化合物通常缺少气体标样, 因此此方法对于羰基化合物的定量测定至关重要。同时吸取标准溶液还可提供充足的氧气, 防止一氧化碳在炬管或锥上形成碳积聚, 从而无需再额外添加氧气。

## 参考文献

1. D.H. Stedman, D.A. Hikade, R. Pearson, Jr., E.D. Yalvac, *Science*, 1980, 208, 1029
2. A. Harper, *Analyst*, 1991, 149-151
3. E.M. Krupp, et. al., *Spectrochimica Acta Part 56*, 2001, 1233-1240
4. W.M. Geiger, M.W. Raynor, D. Cowles, *Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases*, 2013, Wiley, Chapter 6, 182-185



查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

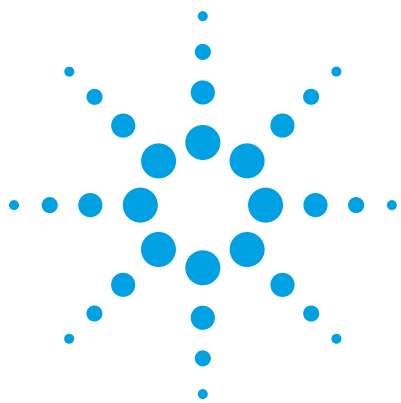
[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

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, 2016

2016 年 2 月 15 日, 中国出版  
出版号: 5991-6432ZHCN



# 利用 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质

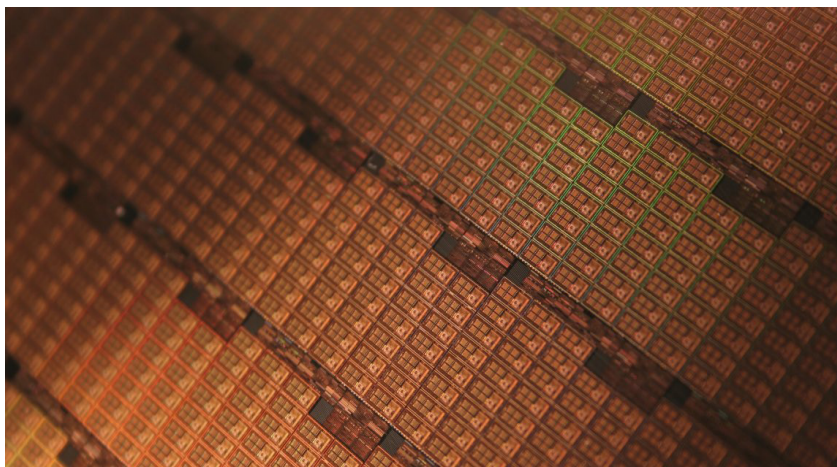
## 应用简报

半导体分析

### 作者

Junichi Takahashi

安捷伦科技公司  
日本东京



### 摘要

本应用简报展示了 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 在直接测定高纯度盐酸 (HCl) 中金属杂质方面的卓越分析性能与稳定性。7700s/7900 采用可有效去除多原子干扰的八极杆反应池系统 (ORS)，使受到严重氯类干扰的元素达到最终的检测限要求。例如，ORS 可去除多原子离子  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ，使 As 可在质量数 75 处得到直接测量，从而准确分析未稀释浓 HCl 中的痕量 As。直接分析浓酸省略了样品前处理流程中的稀释步骤，从而大大降低样品污染的可能性。



## 前言

盐酸常用于去除硅片表面的金属杂质，搭配使用的还有过氧化氢，这种清洗方法被称为 RCA 标准清洗 2 (SC-2)。制造半导体器件时，需要对 HCl 中的污染物进行常规监测，ICP-MS 就是普遍采用的一种监测工具。尽管在用于 SC-2 方法前会对 HCl 进行稀释，但工业级 HCl 的浓度通常为 20% 或 35%，具体取决于生产方法。HCl 具有极高的腐蚀性，因此通常要避免将浓 HCl 直接引入 ICP-MS 中。此外，引入高浓度 HCl 还将在 ICP 中形成大量多原子离子，对一些关键目标元素产生显著的光谱干扰，如  $H_2^{37}Cl^+$  对  $^{39}K^+$ 、 $^{35}Cl^{16}O^+$  对  $^{51}V^+$ 、 $^{35}Cl^{16}OH^+$  对  $^{52}Cr^+$ 、 $^{35}Cl^{37}Cl^+$  对  $^{72}Ge^+$ 、 $^{37}Cl_2^+$  对  $^{74}Ge^+$  以及  $^{40}Ar^{35}Cl^+$  对  $^{75}As^+$  的干扰。因此，一些使用 ICP-MS 分析高纯 HCl 的方法推荐在样品前处理步骤中去除氯基质，但这样又会导致分析物的损失和样品污染。而 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 采用稳定的耐腐蚀材料制成，意味着可直接测量未经稀释的 HCl，同时 ORS 可显著改善多原子离子的去除效率，使多种元素可在低于以往的检测限下得到测定。

## 实验部分

### 仪器

整个实验中使用配备标准碰撞气体（氦气）、反应气体（氢气）管线以及可选的第三个池气体质量流量控制器的 Agilent 7700s ICP-MS。某些特殊应用需要使用可选池气体管线，其中包括为达到最佳干扰去除效果而需采用高反应活性池气体（如氦气）的分析。使用标准 7700s ICP-MS 样品引入系统，该系统配备铂采样锥、铂截取锥、PFA 雾化器和石英炬管。

### 材料和试剂

高纯度盐酸 TAMAPURE-AA100 (20%) 购自日本 TAMA Chemicals。将未经稀释的 HCl 直接引入 ICP-MS 可省略样品前处理步骤，从而大大降低样品污染的可能性。

向酸空白中加入 10、20、50、100 ppt 的混合多元素标样 (SPEX Certiprep)，制得校准标样溶液。

## 结果与讨论

### 检测限和背景等效浓度

使用在多种调谐模式下运行的 Agilent 7700s ICP-MS 对 42 种元素进行测量。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。样品间的分析时间约为 6 分钟。每种模式的数据将自动合并到每个样品的单个报告中。检测限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC) 如表 1 所示。DL 根据酸空白 10 次测量结果的  $3\sigma$  值计算得出。

表 1. 由 20% 高纯度 HCl 获得的 Agilent 7700s ICP-MS 的 DL 和 BEC

元素	m/z	模式	DL (ppt)	BEC (ppt)
Li	7	冷等离子体	0.016	0.004
Be	9	无气体	0.13	0.11
B	11	无气体	4.5	9.7
Na	23	冷等离子体	0.44	1.3
Mg	24	冷等离子体	0.11	0.22
Al	27	冷等离子体	0.79	1.1
K	39	冷等离子体/NH <sub>3</sub>	0.40	0.50
Ca	40	冷等离子体/NH <sub>3</sub>	1.1	2
Ti	48	He	0.71	0.68
V	51	NH <sub>3</sub>	2.1	2.0
Cr	52	冷等离子体/He	4.5	12
Mn	55	He	1.57	2.84
Fe	56	冷等离子体	2.4	4.2
Co	59	He	0.20	0.13
Ni	60	He	3.03	4.43
Cu	63	冷等离子体	0.49	0.59
Zn	64	He	2.1	2.9
Ga	71	He	0.47	0.31
Ge	74	He	2.1	13
As	75	He	4.0	16
Se	78	He	5	5.5
Sr	88	He	0.21	0.061
Zr	90	He	0.11	0.03
Nb	93	He	0.34	0.43
Mo	98	He	0.52	0.67
Ru	101	He	0.05	0.01
Pd	105	He	0.57	0.51
Ag	107	He	0.056	0.033
Cd	114	He	0.41	0.52
Sb	121	He	2	2.8
Te	125	He	5.4	1.1
Ba	138	He	0.076	0.067
Hf	178	He	0.06	0.015
W	182	He	0.094	0.13
Re	185	He	0.49	0.54
Ir	193	He	0.1	0.07
Au	197	He	0.15	0.4
Tl	205	He	0.054	0.024
Pb	208	He	0.37	0.56
Bi	209	He	0.44	0.33
Th	232	He	0.01	0.003
U	238	He	0.032	0.013

### Cr 和 K 测定

冷等离子体是一种成熟的技术，用于消除基于等离子体的干扰。虽然冷等离子体技术已经在很大程度上被碰撞反应池 (CRC) 方法取代，但其仍然是对某些基质中的某些元素最有效的分析模式。此外，Agilent 7700s/7900 ICP-MS 提供增强的冷等离子体运行模式，使用新型频率匹配 RF 发生器提高可靠性和稳定性。近期将冷等离子体与 ORS 结合形成的新模式展现出强大的干扰去除能力<sup>[1]</sup>。

由于铬的主要同位素 ( $^{52}\text{Cr}^+$ ) 会受到  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  的干扰，因此采用冷等离子体和 He 模式测定铬。ClOH<sup>+</sup> 离子具有 11 eV 的高电离势 (I.P.)，因此采用冷等离子体 (低等离子体 RF 功率) 时，该离子的产生会受到抑制<sup>[2]</sup>。为进一步提高分析效率，将 He 模式与冷等离子体条件相结合，以完全消除剩余的所有  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$  离子。由此得到的  $^{52}\text{Cr}$  校准曲线如图 1 所示。

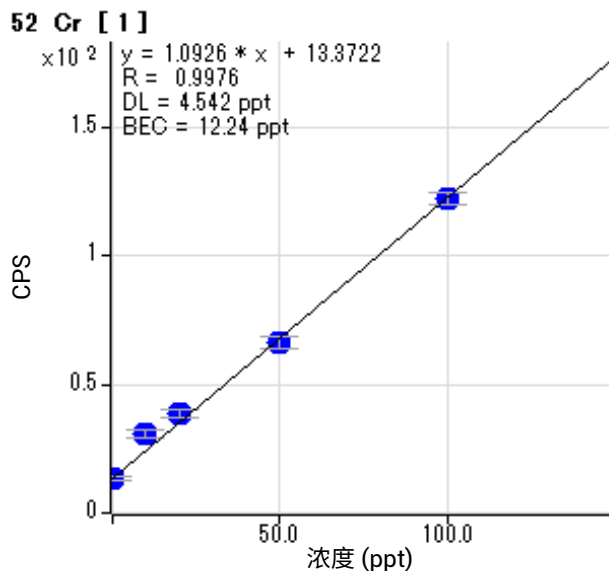


图 1. 使用 He 模式和冷等离子体得到的  $^{52}\text{Cr}$  校准曲线



结合采用 ORS 和冷等离子体的方法对钾等其他元素同样有效。为抑制  $\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$  对  $^{39}\text{K}^+$  的干扰，选择氨作为池气体，与冷等离子体结合使用。尽管只有极个别情况需要用到这类高反应活性的池气体，但还是有一些情况下使用这种气体能获得最低的 DL。在质量数 39 处对 K 产生强烈干扰的  $\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$  与  $\text{H}_2$  的反应活性并不高，因此  $\text{H}_2$  池模式无法充分去除干扰，故无法使最高纯度 HCl 达到最低 DL。在 K 校准曲线（如图 2 所示）中，K 在未稀释（20%）HCl 中的 BEC 为 0.5 ppt，DL 为 0.4 ppt，表明使用这种新采集模式可有效去除  $\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$  的干扰。

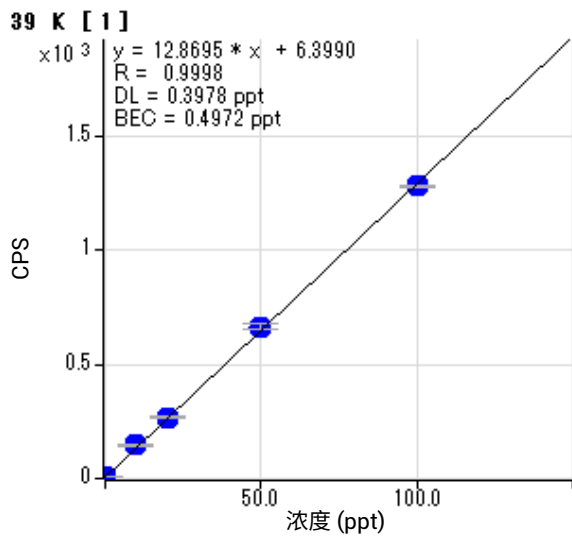


图 2. 使用  $\text{NH}_3$  模式和冷等离子体得到的  $^{39}\text{K}$  校准曲线

### Ge 和 As 的测定

Agilent 7700s/7900 ICP-MS 的 ORS 利用具有动能歧视 (KED) 的 He 模式增强了对多原子干扰的去除能力，同时促进了对结合能力相对较弱的多原子离子的碰撞诱导解离 (CID)。

锗主要具有质量数分别为 70、72、74 u 的 3 种同位素，这些同位素分别会受到  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$  这三种 Cl 类多原子的干扰。由于  $\text{Cl}_2^+$  的离解能约为 4 eV ( $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$  为 3.95 eV) [3]，而上一代 ORS 在 He 模式下仅能产生 0.9 eV 的碰撞能

量，因此  $\text{Cl}_2^+$  不太可能发生碰撞诱导解离。相比之下，新一代 ORS 的碰撞能量提升到 5 eV，可促进包括  $\text{Cl}_2^+$  在内的若干种多原子离子发生碰撞诱导解离。配备 ORS 的 7700s 在高能量 He 模式下的运行性能如图 3 所示，图中显示出 20% HCl 基质中的  $^{74}\text{Ge}$  的校准曲线、DL 和 BEC。

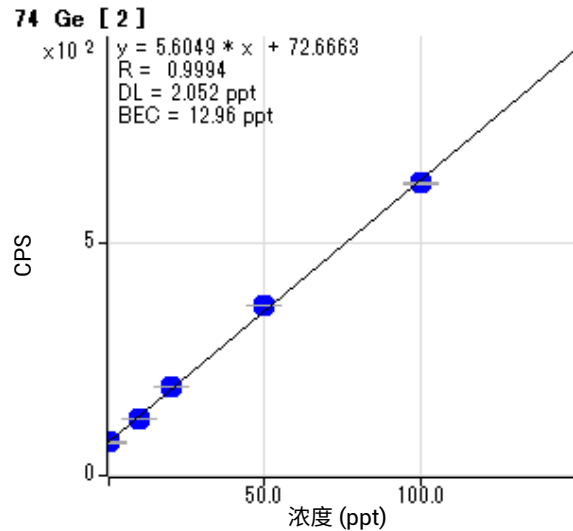


图 3. 使用高能量 He 模式获得的  $^{74}\text{Ge}$  的校准曲线

砷在  $m/z$  75 处具有单一同位素，而此处可受到氯基质中极易形成的多原子离子  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  的干扰，使低浓度的  $^{75}\text{As}$  难以在质量数 75 处得到直接测定。将 As 作为 91 u 处的  $\text{AsO}^+$  离子形式间接测量，以避免 ArCl 对 As 的干扰，在 CRC 中采用等离子体条件或使用  $\text{O}_2$  池气体即可生成  $\text{AsO}^+$ 。后一种方法采用的是热等离子体条件，但在质量数 91 处测量 As 时，仍会受到采用  $\text{O}_2$  池气体时由  $\text{CaCl}^+$  形成的  $\text{CaClO}^+$  的干扰。此外， $\text{AsO}^+$  在质量数 91 处会受到同质异位素  $^{91}\text{Zr}^+$  的干扰，而在冷等离子体条件下不会出现这种情况，因为 Zr 在冷等离子体条件下不会发生电离。但对  $\text{Cl}_2^+$  而言，7700s/7900 ORS 的 He 模式下碰撞能量更高，意味着  $\text{ArCl}^+$  离子也可由 CID 解离。这一特征使 20% HCl 中的低浓度 As 可直接在 75 u 下得到测定，无需使用冷等离子体和  $\text{O}_2$  池气体。图 4 显示了 20% HCl 中 As 的典型校准曲线。



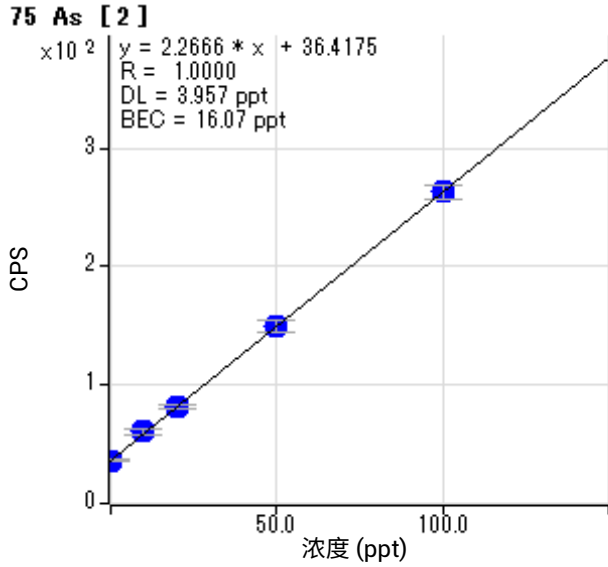


图 4. 使用高能量 He 模式获得的 <sup>75</sup>As 的校准曲线

### V 测定

使用 NH<sub>3</sub> 作为池气体时，也可消除 <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 对 <sup>51</sup>V<sup>+</sup> 的干扰，但需在常规热等离子体条件 (1600 W) 下。ORS 更大的碰撞能量提升了反应效率，同时显著改善了 DL 和 BEC，如图 5 所示。

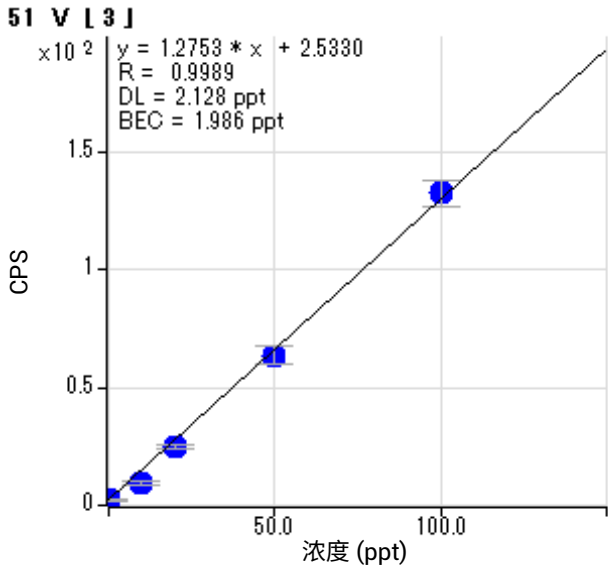


图 5. 使用 NH<sub>3</sub> 和常规等离子体模式得到的 <sup>51</sup>V 校准曲线

## 结论

安捷伦 ICP-MS 系统用于分析浓 HCl 中的痕量金属杂质已有多年历史。如今，拥有卓越冷等离子体性能和 ORS 碰撞/反应池的 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 进一步提升了高纯度酸分析的检测限。ORS 最多可配备 3 根气体管线（其中 2 根为标准管线），为碰撞模式和反应模式提供了充分的灵活性。ORS 池通过提升碰撞模式和反应模式的效率改善了几种关键元素的性能，增强了 CID 对某些多原子离子的离解能力。这些进步使现在可在比以往低得多的浓度下测定氯基质中的几种元素，如 Cr、K、Ge、As、V。

## 参考文献

1. Takahashi J.; Mizobuchi K. *Use of Collision Reaction Cell under Cool Plasma Conditions in ICP-MS*, Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy, 2008
2. Colbourne, D., Frost, D.C., McDowell, C.A., Westwood, N.P.C., *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 3574
3. Huber, K. P. and Herzberg, G., *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., 1979

经验证适用于



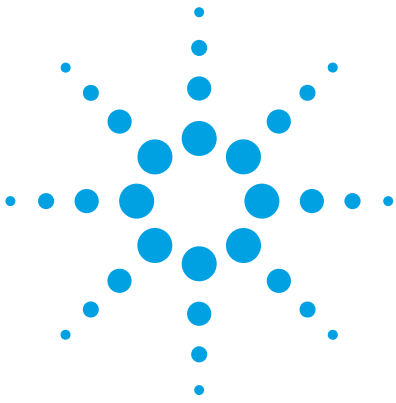
**Agilent 7900 ICP-MS**  
半导体配置

[www.agilent.com](http://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，2017  
2017 年 10 月 2 日，中国出版  
出版号：5990-7354ZHCN



## 利用 7700s/7900 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质

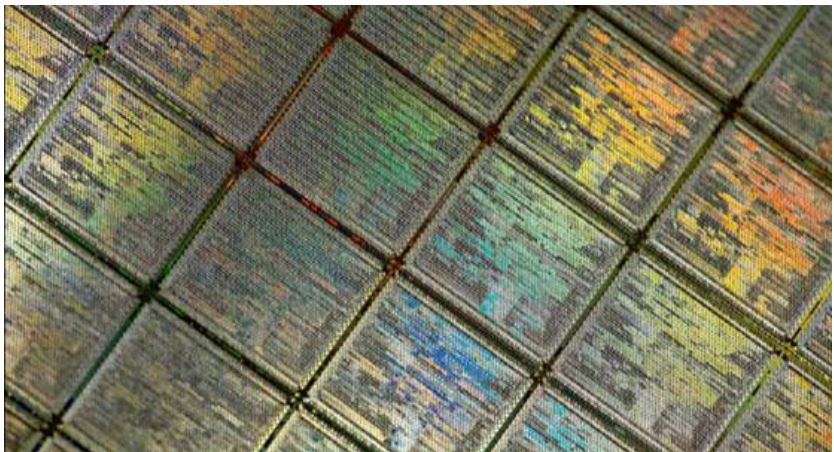
应用简报  
半导体

### 作者

Junichi Takahashi

安捷伦科技公司

日本东京



### 摘要

氢氧化铵 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 是制造半导体器件时用到的一种化学品, 因此必须对其进行痕量金属杂质分析。氢氧化铵具有较高的蒸气压, 会导致等离子体不稳定, 因此采用 ICP-MS 直接分析未经稀释 (20%) 的  $\text{NH}_4\text{OH}$  极具挑战性。而样品稀释后检测限又会变差, 因此仪器具备直接分析 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  的能力很重要。Agilent 7700s/7900 ICP-MS 采用独特的高速频率匹配 ICP RF 发生器, 即使吸取 20% 的  $\text{NH}_4\text{OH}$  也能维持稳定的等离子体。7700s/7900 还采用高效技术, 能去除高纯度化学品的光谱干扰, 极其适用于半导体化学品的分析。Agilent 7700s 采用惰性样品引入系统, 可用于测量 20% 高纯度  $\text{NH}_4\text{OH}$  中的痕量元素。48 种元素的检测限都达到了个位数 ppt 级或在亚 ppt 范围内, 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  中的加标浓度为 100 ppt 时, 长期 (约 7 小时) 稳定性可达到 5% RSD 左右, 表明 7700s 能够对 20% 高纯度  $\text{NH}_4\text{OH}$  中的痕量污染物进行常规测量。

经验证适用于  
Agilent 7900 ICP-MS  
半导体配置



## 前言

半导体器件的整个制造过程中会用到多种化学品。所用化学品和化学品混合物中的金属杂质会造成污染，导致最终产品出现缺陷，因此必须严格控制这些金属杂质的含量。ICP-MS 是用于测定半导体化学品中金属杂质的标准技术。在所有工艺化学品中，用于硅片清洗过程的化学品尤为重要，因为它们会直接接触晶圆，从而将杂质引至晶圆表面。在典型半导体器件的整个制造过程中，会有 100 多个清洗步骤，清洗晶圆时所用的一个典型溶液就是 RCA 开发的化学品混合物，通常称为标准清洗 1 (SC-1)。SC-1 是  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 和超纯水 (UPW) 按 1:1:5 的比例配制而成的混合溶液，可用于轻微腐蚀晶圆，以去除表面颗粒。需要采用高度灵敏的可靠分析方法测量配制 SC-1 的高纯度化学品中的金属杂质。

尽管 UPW 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  均为易于分析的基质，但通过 ICP-MS 分析高纯度的  $\text{NH}_4\text{OH}$  仍是困难重重，原因有两点。首先， $\text{NH}_4\text{OH}$  是一种强碱，很容易使某些金属沉淀成不溶的氢氧化物。这给使用标准加入法 (MSA) 进行测定带来了诸多困难，因为 MSA 需要依次将酸类多元素标样加入样品中。当以较高的浓度加入经稀释的  $\text{NH}_4\text{OH}$  中后，有些金属会形成沉淀，使其无法通过 MSA 得到准确的测定。而 SC-1 中采用的是高纯级  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，金属杂质的最大浓度为 100 ppt，因此，在 ICP-MS 的检测限足够低的情况下可避免高浓度加标。如果 MSA 以低 ppt 级 (< 100 ppt) 加标，出现的沉淀极少，此时就可以采用 MSA 分析未经稀释的  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。要想得到低于 100 ppt 的良好 MSA 校准结果，势必要依赖 ICP-MS 采用的干扰去除技术，并使其对所有干扰都非常有效。

配备八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 采用多项干扰去除技术。除传统的无气体模式之外，ORS 也可在碰撞 (He) 模式和反应 (如  $\text{H}_2$ ) 模式下运行，还可选择冷等离子体模式。选择哪种干扰去除方法取决于分析要求：就本应用而言，所有分析物的校准需低至 10 ppt 级，因此要求为每种分析物选择最有效的干扰去除模式。模式间的切换完全自动化，所有分

析物均通过每个样品瓶的单次进样过程来测定。小尺寸 ORS 池能够实现池气体模式之间非常快速的切换，因此最大程度缩短了多模式操作所需的额外时间。

分析未稀释  $\text{NH}_4\text{OH}$  的第二个挑战为等离子体会因未稀释  $\text{NH}_4\text{OH}$  的高蒸气压而变得不稳定，因此先前未能对未经稀释的  $\text{NH}_4\text{OH}$  进行常规的直接分析。广为接受的  $\text{NH}_4\text{OH}$  分析方法是：加热至近干去除基质，然后将残留物重新溶解于 1% 的  $\text{HNO}_3$  中，再用 ICP-MS 进行测量<sup>[1]</sup>。尽管这是一种广泛使用的方法，实验室还是更愿意通过省略样品前处理步骤来缩短分析时间并降低样品污染和挥发性分析物损失的风险。7700/7900 ICP-MS 采用带高速频率匹配功能的独特 RF 等离子体发生器，可即时调节以适应等离子体负载的变化 — 例如在从水性溶剂切换至高蒸气压溶剂时。这样就能形成非常稳定的等离子体，允许直接吸取未经稀释的  $\text{NH}_4\text{OH}$ 。

高灵敏度、有效去除干扰物和高速频率匹配 ICP RF 发生器的结合使 7700s/7900 ICP-MS 能够直接测量未经稀释的高纯度  $\text{NH}_4\text{OH}$  中的低 ppt 级金属杂质。

## 实验部分

Agilent 7700s 配备惰性样品引入系统 (安捷伦部件号 G4912-68002)，该系统包括 PFA 双通道雾化室和带 1.5 mm 内径蓝宝石中心管的可拆卸式炬管。采用标准铂接口锥和 PFA 同心雾化器。使用以 2%  $\text{NH}_4\text{OH}$  配制的 Li、Zn、Sn、Pb 溶液来调谐仪器。选择这些元素是因为它们能形成两性氧化物或氢氧化物 (既表现出酸性又表现出碱性)，因此在  $\text{NH}_4\text{OH}$  中很稳定。也可使用含 Li、Y、Ce、Tl 的 2% 硝酸溶液的常规调谐溶液，但在分析之前需用 UPW 彻底冲洗，以防残留酸与  $\text{NH}_4\text{OH}$  标样和样品混合。建好调谐条件后，需依次用 UPW 和 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  冲洗系统 1 小时，以确保样品引入系统不含酸。运行参数列于表 1 中。采用多重调谐模式方法，通过每个样品瓶进样一次的方式采集数据，然后将每种模式 (冷等离子体、无气体、He 模式和  $\text{H}_2$  模式) 的数据自动合并到每个样品的单个报告中。包括提升和冲洗在内，每个样品的总运行时间为 8 分 20 秒。

采用高纯级 NH<sub>4</sub>OH (以 NH<sub>3</sub> 计为 20%) (TAMAPURE-AA100, TAMA Chemicals, Kawasaki, Japan), 加入混合多元素标样 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 配制成 MSA 校准标样溶液。加至未经稀释的空白 NH<sub>4</sub>OH 中的校准浓度依次为 10、20、50、100 ppt。

## 结果与讨论

### DL 和 BEC

表 2 中列出了高纯度 NH<sub>4</sub>OH 中 48 种元素的 3 $\sigma$  检测限 (DL) 和背景当量浓度 (BEC)。Se 和 Te 采用 H<sub>2</sub> 模式获得了最低检测限, 而 Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 则采用冷等离子体模式获得了最低检测限。剩余元素中除 Be 和 B 之外, 均采用的是 He 模式, Be 和 B 则采用无气体模式运行。DL 根据酸空白的 10 次测量结果计算得出。所有 DL 中除 Ca 为 11 ppt 外, 其他均为个位数 ppt 级或更低, BEC 同样如此。这表明 7700s 能够去除光谱干扰, 还证明了该 NH<sub>4</sub>OH 产品的高质量。任何一种单独的分析模式都无法使所有元素获得最佳 DL, 7700s 可使用户将分析方法自动切换为无气体模式、He 模式、H<sub>2</sub> 模式和冷等离子体模式, 为半导体化学品分析提供了卓越的性能。这种灵活性与预定义方法和简单的自动优化程序相结合, 使 7700s/7900 成为了半导体分析中功能最强大的单四极杆 ICP-MS。

表 1. ICP-MS 运行参数

	冷等离子体	无气体	He	H <sub>2</sub>
RF 功率 (W)	600	1600		
载气流速 (L/min)	0.8			
补偿气 (L/min)	0.5	0.1		
采样深度 (mm)	18	7		
He 气流速 (mL/min)	-	-	5	-
H <sub>2</sub> 气流速 (mL/min)	-	-	-	6
动能歧视电压 (V)	-	3		
提升时间 (s)	60			
采集时间 (s)	350			
冲洗时间 (s)	90			

表 2. 20% NH<sub>4</sub>OH 中 7700s ICP-MS 的 DL 和 BEC

元素	m/z	模式	DL (ppt)	BEC (ppt)
Li	7	冷等离子体	0.014	0.003
Be	9	无气体	0.33	0.1
B	11	无气体	2.6	16
Na	23	冷等离子体	0.43	0.38
Mg	24	冷等离子体	0.17	0.32
Al	27	冷等离子体	0.26	0.67
K	39	冷等离子体	0.25	0.38
Ca	40	冷等离子体	1.9	11
Ti	48	He	2.4	1.4
V	51	He	0.67	0.31
Cr	52	冷等离子体	0.3	0.4
Mn	55	冷等离子体	0.078	0.026
Fe	56	冷等离子体	1.5	2.1
Co	59	冷等离子体	0.23	0.052
Ni	60	冷等离子体	0.88	0.42
Cu	63	冷等离子体	3	1.8
Zn	66	He	1.7	0.8
Ga	71	He	1.7	0.68
Ge	72	He	4.3	1.6
As	75	He	6.5	3.8
Se	78	H <sub>2</sub>	8.4	4.6
Rb	85	He	0.022	0.028
Sr	88	He	0.86	0.29
Zr	90	He	0.35	0.2
Nb	93	He	0.057	0.076
Mo	98	He	0.24	0.16
Ru	101	He	0.26	0.1
Rh	103	He	0.41	1.4
Pd	105	He	0.18	0.092
Ag	107	He	0.11	0.12
Cd	111	He	0.66	0.35
Sn	118	He	2.3	1.5
Sb	121	He	2.3	0.92
Te	125	H <sub>2</sub>	1.3	1.3
Cs	133	He	0.41	0.21
Ba	138	He	0.27	0.13
Hf	178	He	0.24	0.086
Ta	181	He	0.047	0.036
W	182	He	0.16	0.071
Re	185	He	0.14	0.061
Ir	193	He	0.15	0.16
Pt	195	He	0.39	0.48



表 2 (续)

元素	m/z	模式	DL (ppt)	BEC (ppt)
Au	197	He	0.4	0.17
Tl	203	He	0.21	0.27
Pb	208	He	0.75	1.1
Bi	209	He	0.16	0.15
Th	232	He	0.085	0.025
U	238	He	0.064	0.013

### 校准线性

图 1a 和图 1b 展示出元素在两种不同模式下的校准曲线：V (He 模式) 和 Fe (冷等离子体模式)。每种情况都在 ppt 级下实现了出色的线性，证实了 7700s 在两种模式下的干扰去除能力。

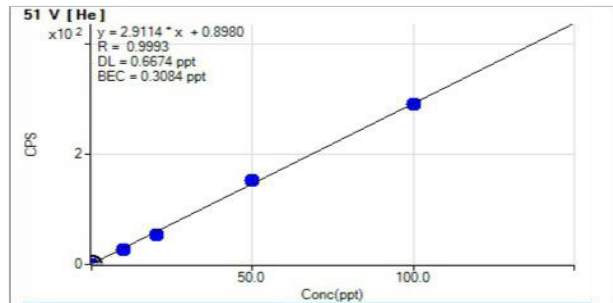


图 1a. 20% NH<sub>4</sub>OH 中加标浓度为 0、10、20、50、100 ppt 的 V 校准曲线

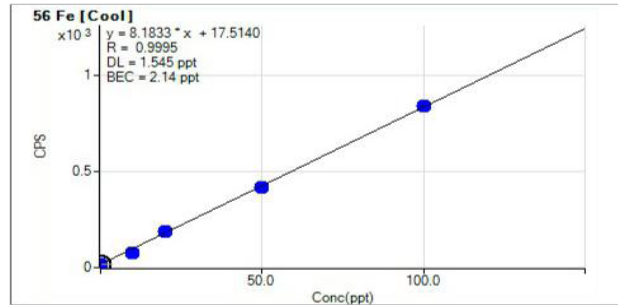


图 1b. 20% NH<sub>4</sub>OH 中加标浓度为 0、10、20、50、100 ppt 的 Fe 校准曲线

### 长期稳定性

如果在碱性溶液中的浓度足够高，许多金属就会形成不溶的氢氧化物，这些氢氧化物很容易形成沉淀或吸附到容器壁表面，随着时间的推移，形成沉淀或吸附的可能性还会增加。维持较低金属浓度（最大 100 ppt）可降低沉淀风险，在较长时间内监测信号稳定性是确认分析物化学稳定性的一种有效方式。以 100 ppt 的浓度向 20% NH<sub>4</sub>OH 加标 22 种元素进行长期（不到 7 小时）稳定性测试。每隔 45 分钟测量一次信号强度，同时每个加标样测量之间引入 20% NH<sub>4</sub>OH 的空白样品。图 2 展示出测试期内加标样的出色稳定性（约 5% RSD），确认 20% NH<sub>4</sub>OH 中加标浓度最高 100 ppt 的 MSA 适用于直接分析。

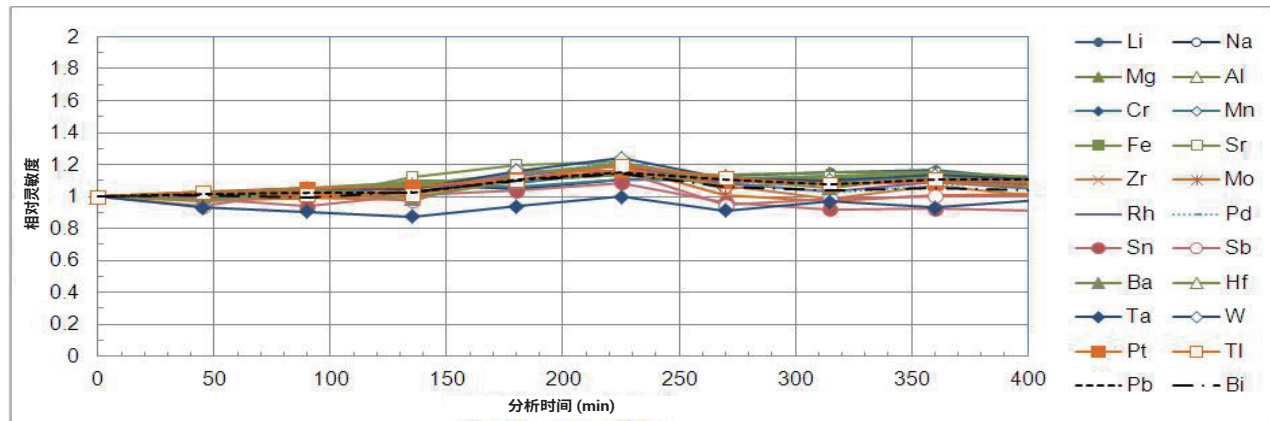


图 2. 以 100 ppt 的浓度向 20% NH<sub>4</sub>OH 加标 22 种选定代表性元素后，这些元素信号的稳定性

## 结论

使用 Agilent 7700s ICP-MS 成功对 20% NH<sub>4</sub>OH 进行了直接分析。ICP-MS 的高速频率匹配 RF 发生器在吸取 20% NH<sub>4</sub>OH 后能产生稳定的等离子体，同时多干扰去除技术确保被测的所有 48 种元素均实现较低的 DL 和 BEC。将加标浓度限制在 100 ppt 可避免碱性基质形成沉淀，也证实了 MSA 可用于常规的直接测量。因此，在用 ICP-MS 分析 20% 高纯度的 NH<sub>4</sub>OH 时，实验室不必去除基质，可以直接进行常规分析。

## 参考文献

1. Takeda K., Ikushima S., Okuzaki J., Watanabe S., Fujimoto T., Nakahara T., *Anal. Chim. Acta* 426, 1, 2001, pp 105-109



查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

**www.agilent.com**

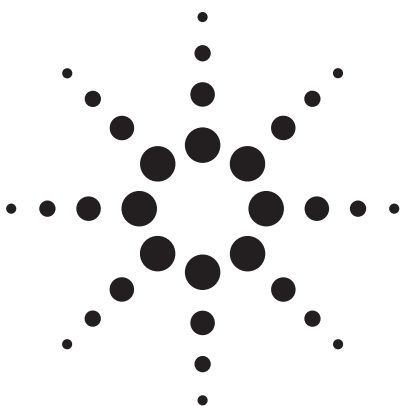
安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

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，2017  
2017 年 10 月 2 日，中国出版  
出版号：5990-7914ZHCN



# 安捷伦 7500cs ICP-MS 在测定半导体级磷酸中痕量金属杂质的应用



## 半导体

### 作者

Junichi Takahashi  
Kouichi Youno  
Agilent Technologies  
9-1 Takakura-Cho, Hachioji-Shi  
Tokyo, 192-0033  
Japan

### 摘要

采用新型高灵敏度碰撞 / 反应池电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定了半导体级磷酸中的金属杂质。将 85% (W/W) 磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 稀释 100 倍, 安捷伦 7500cs ICP-MS 仪器分析了磷酸规范和指南 (SEMI C36-0301) 中所规定的所有元素, 该仪器采用可消除多原子离子干扰的八极杆反应池系统 (ORS) 为特色的。通过在碰撞 / 反应池内加入简单的气体, 如氢气或氦气, 可以容易地消除所有等离子体本身和样品基体所产生的多原子离子对诸如 Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 等目标元素的干扰, 同时对那些不采用池气体模式测定的其它所有元素仍保持很高的灵敏度。安捷伦 7500cs 所具有的屏蔽炬系统 (STS) 和新的离子透镜系统对样品中所有元素具有卓越的信号/背景比, 从而得到杰出的方法检出限 (0.06-28ppt)。0.85%  $H_3PO_4$  中 50ppt 多元素标准加入所得到的优秀回收率证明了安捷伦 7500cs ICP-MS 测定磷酸中 SEMI 所规定的痕量元素的适用性和准确性。

### 引言

由于半导体元件的临界尺寸 (CD) 越来越小, 所以其制造工艺中的污染控制也越来越重要。特定的污染问题可导致半导体器件缺陷, 所以在生产工艺的各个阶段都必须将污染降低到最小。对生产过程所用的各种化学品中的杂质水平必须进行严密控制和监测。磷酸用于氮化硅膜 ( $Si_3N_4$ ) 的湿法化学蚀刻。过程中至关重要是硅晶片表面不能被酸里的任何金属杂质所污染, 因为 IC 制造业中 50% 的产率损失是有微量杂质污染导致 [1]。为了减少这种风险, 工艺上用的化学品, 包括磷酸, 在上生产线前都要监测其化学纯度, 而且对于刻蚀槽内的磷酸也要定期取样分析。

### 干扰消除

在许多半导体应用中, 等离子体和基体引起的多原子离子对一些关键目标元素的重叠干扰是传统四极杆 ICP-MS 的固有问题。自从 1994 年屏蔽炬接口 (STS) 与新颖的 HP4500 推出以来, ICP-MS 在半导体工业中的应用发生了革命性变化, STS 冷等离子体技术被认可为超痕量半导体元素分析的标准技术。这是因为 STS 冷等离子体具有独特的消除等离子体产生的多原子离子对一些关键目标元素如 K (ArH), Ca (Ar), 和 Fe (ArO) 的干扰的能力。然而, 现在专门为半导体应



用设计的7500cs碰撞/反应池ICP-MS的推出,使分析者有了可采用碰撞/反应池技术消除基体干扰的灵活性。7500cs具有最新的离子提取透镜设计,在高功率热等离子体条件下,可将易电离元素(EIE)的背景等效浓度值(BECs)降低到接近STS冷等离子体的水平。所有测定可以在1500W正向功率时进行,仍然可获得安捷伦STS冷等离子体所具有的那些优点。

分析人员完全可以灵活选择分析模式:常规(normal),氦气(He),氢气(H<sub>2</sub>),或冷等离子体(Cool plasma),并且可将这些模式任意组合在一个样品分析过程中。7500cs ChemStation 软件会自动采集数据并将结果合并为一个分析报告。

### H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分析

磷酸是高粘度酸(20℃时,粘度为65cP),因此,样品分析之前必须用超纯水稀释100倍。而且,由于磷酸无法通过蒸馏提纯,所以金属杂质通常超过1ppb。表3给出的是SEMI C36-0301规范和指南中对于磷酸中金属杂质的最大允许浓度(ppb)。

采用ICP-MS分析磷酸对传统ICP-MS的挑战是存在着各种各样的分子离子对半导体目标元素的干扰问题。除了等离子体产生的离子对<sup>39</sup>K(<sup>38</sup>Ar1H),<sup>40</sup>Ca(40Ar),以及<sup>56</sup>Fe(40Ar<sup>16</sup>O)的干扰外,由于磷酸基体引起的多原子离子对一些重要元素如Ti, Co, Ni, Cu和Zn的干扰而使更具有挑战性(见表1)。

尽管采用7500s的冷等离子体操作时这些等离子体和基体所产生的干扰可以减少,但从表2给出的数据可以看出,采用7500cs八极杆碰撞/反应池(ORS)的ICP-MS还大大改善了半导体关键元素Ti, Zn和Cu的背景等效浓度值(BECs)。

**表 1 磷酸的多原子离子对 Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 的干扰**

多原子离子	质量	分析元素
PNH	46	Ti
PO	47	Ti
POH	48	Ti
POH <sub>2</sub>	49	Ti
PCO, PN <sub>2</sub>	59	Co
PN <sub>2</sub> H	60	Ni
PO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> H	63	Cu
PO <sub>2</sub> H	64	Zn
PO <sub>2</sub>	65	Cu
PO <sub>2</sub> H	66	Zn

**表 2 ORS-7500cs 与无反应池 -7500s 的比较**

分析元素	7500cs-ORS ICP-MS		7500s- 无反应池 ICP-MS	
	模式	BEC ppt	模式	BEC ppt
Ti(46)	氦气	36	常规	170
Co(59)	氦气	0.47	冷等离子体	0.4
Ni(60)	氦气	21	冷等离子体	23.7
Cu(65)	氦气	3.9	冷等离子体*	2700*
Zn(66)	氦气	9.6	常规	36

\* <sup>63</sup>Cu 的测量结果

## 仪器

本工作采用安捷伦的 7500cs ICP-MS 仪器, 该仪器配有八极杆碰撞 / 反应池 (ORS), 屏蔽炬系统 (STS) 以及一个 PFA 惰性配件包 (安捷伦备件编号 G3139A)。该配件包含有一个 PFA-100 高效自吸微量雾化器, 一个 35mm PFA 末端帽, 一个 35mm PFA 雾室以及一个可拆卸石英炬管, 其中心注入管的内径为 2.0mm, 并且无 O 型密封圈, 无可能的污染。为了避免酸对锥的腐蚀, 本工作使用的是低流量雾化器和铂接口锥。

通过往碰撞 / 反应池内加入氢气或氦气可消除氩等离子体以及样品基体产生的多原子离子对关键目标元素如 Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Cu 以及 Zn 的干扰。文献 [3] 提供了利用 ORS 消除干扰的一些方法。用氦气作为反应池气体提供了碰撞理解过程和能量歧视效应 (这就使得 ORS 将目标离子和较大的多原子干扰离子分离)。安捷伦屏蔽炬 (STS) 使进入池的离子具有很低且均衡的能量, 由此大大提高了碰撞 / 反应模式的有效性。氢反应气体可引起离子-分子反应, 可以有效消除等离子体产生的  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ , 以及  $\text{Ar}_2^+$  的强干扰峰。

7500cs ChemStation 软件控制调谐和数据采集, 自动合并不同采集模式, 数据分析以及分析报告等所有仪器操作。

## 分析方法

### 样品制备

由于磷酸粘度大 (比硫酸高 2.4 倍), 样品必须用高纯水稀释 100 倍后测定。样品分析采用标准加入法 (MSA)。校准曲线的浓度范围为 20 到 500ng/L (ppt)。先用任一磷酸样品完成一个 MSA 校准曲线, 然后将它转换成外标法曲线应用于其他磷酸样品。一旦用 MSA 曲线确定了外标法校准曲线, 所有其它样品的浓度都可以用外标法曲线求得, 这样就不需要对所有样品进行标准加入。为了减少样品被污染的风险, 本工作没有使用内标法。接下来的定量分析中, 磷酸样品中加入 50ppt (ng/L) 多元素标准用以评价测量的准确性。

## ICP-MS 分析

样品以 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  流速自提升吸入。为了演示仪器的多种操作模式, 本研究同时采用 ORS 和冷等离子体两种消除基体干扰的模式采集数据。比较数据见第四页表 4。除了 Si 和 Sb, 表 4 给出了所有 SEMI 规定元素的分析数据。磷酸中 Sb 的浓度很高, 其 BEC 和检出限 (DL) 显著增加, 50ppt 的标准加入不可能获得准确回收。ICP-MS 准确测定磷酸中超痕量级 Si 还需要进一步进行方法研究。

## 结果和讨论

表 3 所列举的是 3-sigma 检测限 (ppt), BECs (ppt) 以及在 0.85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中一组半导体分析元素的标准加入回收数据。这些数据表明, 本方法对于那些受等离子体和基体干扰的元素如 K, Ca, Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 都具有卓越的分析性能。尤其是 Ti, Co, Ni, Zn 和 Cu 的结果突出证明了 7500cs 消除磷酸基体干扰的有效性 (见表 1), 可以直接测定磷酸中这些元素。Cr 和 Fe 的结果提示样品中存在一定量的杂质。Sb 超出校准曲线高点, 未列出结果。其它所有元素的结果都远低于 SEMI 规范和指南中规定的最大允许水平 (ppb), 其回收率也在 SEMI 规定的认可范围: 75%-125%。

**表 3 0.85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中所有 SEMI 元素的检测限(3 sigma) 和 BECs 以及加标回收率**

元素 (质量)	等离子 体功率	氢气流速 mL/min	氦气流速 mL/min	DL 3sigma N = 10 (ppt)	BEC (ppt)	* SEMI Tier C Spec-Max level	50ppt 加入回收率% (*200 ppt)
Li (7)	常规	4.5	—	0.58	0.44	10	99*
B (11)	常规	—	—	28	110	50	79*
Na(23)	常规	4.5	—	3.4	34	250	97*
Mg(24)	常规	4.5	—	2.3	15	50	99*
Al(27)	常规	4.5	—	3.4	7.0	50	100*
K(39)	常规	4.5	—	3.0	19	150	101*
Ca(40)	常规	5.0	—	5.7	24	150	92
Ti(46)	常规	—	4.5	10	36	50	104
V(51)	常规	—	4.5	0.50	0.31	—	97
Cr(52)**	常规	—	4.5	10**	55**	50	113
Mn(55)	常规	5.0	—	0.80	3.4	50	98
Fe(56)**	常规	5.0	—	22**	180**	100	95
Co(59)	常规	—	4.5	0.40	0.47	50	98
Ni(60)	常规	—	4.5	4.5	21	50	90
Cu(65)	常规	—	4.5	1.7	3.9	50	96
Zn(66)	常规	—	4.5	5.3	9.6	50	90
As(75)	常规	—	4.5	5.3	9.5	50	93
Sr(88)	常规	—	—	0.07	0.13	10	100
Cd(111)	常规	—	—	2.2	5.0	50	107
Sb(121)	常规	—	—	—	>500	1000	—
Ba(138)	常规	—	—	0.20	0.45	50	102
Au(197)	常规	—	—	0.70	1.8	50	99
Pb(208)	常规	—	—	1.4	7.0	50	101

常规等离子体功率 = 1500W; \* 未稀释磷酸中最高可接受水平; \*\* 磷酸中的杂质。

表 4 是 1500W 和冷等离子体 (600W) 对于易电离元素 (EIE) 的结果比较。7500cs 新的离子透镜系统限制了当使用高功率等离子体时接口处 EIE 二次污染的提取, 由此降低了背景, 允许在高等离子体功率 (1500W) 时对超痕量 Li, Na, Mg, Al 和 K 的测定。虽然在高功率条件下, 一些 EIE 的 BEC 和检测限值略高于冷等离子体的数据, 但优于以前采用其他反应池类型的 ICP-MS 分析 1% 磷酸中所获得的结果 [4]。

图 1 是几个代表性的校准曲线。所有元素都获得了极好的相关系数。

**表 4 冷等离子体和常规等离子体功率对于 0.85% 磷酸中 EIEs 的检测限 (3 sigma) 和 BECs 比较 (氢气加入流速为 4.5mL/min)**

元素 (质量)	检测限(ppt)		BEC(ppt)	
	冷等离子	常规 +H <sub>2</sub>	冷等离子	常规 +H <sub>2</sub>
Li(7)	0.10	0.58	0.070	0.44
Na(23)	6.7	3.4	28	34
Mg(24)	2.8	2.3	13	15
Al(27)	1.1	3.4	4.1	7.0
K(39)	1.3	3.0	2.4	19

检出限的计算是根据未加标的磷酸溶液测定原始计数的标准偏差 (n = 3) 的 3 倍再除以校准曲线的斜率。所得到的检测限都很优秀,磷酸样品中的痕量金属本底浓度对检测限有很大影响,如果有更纯的磷酸的话,检出限应该比现有数据还有进一步改善的余地。0.85% 磷酸中所有元素的检出限在 0.1-28ppt (ng/L) 范围之内。

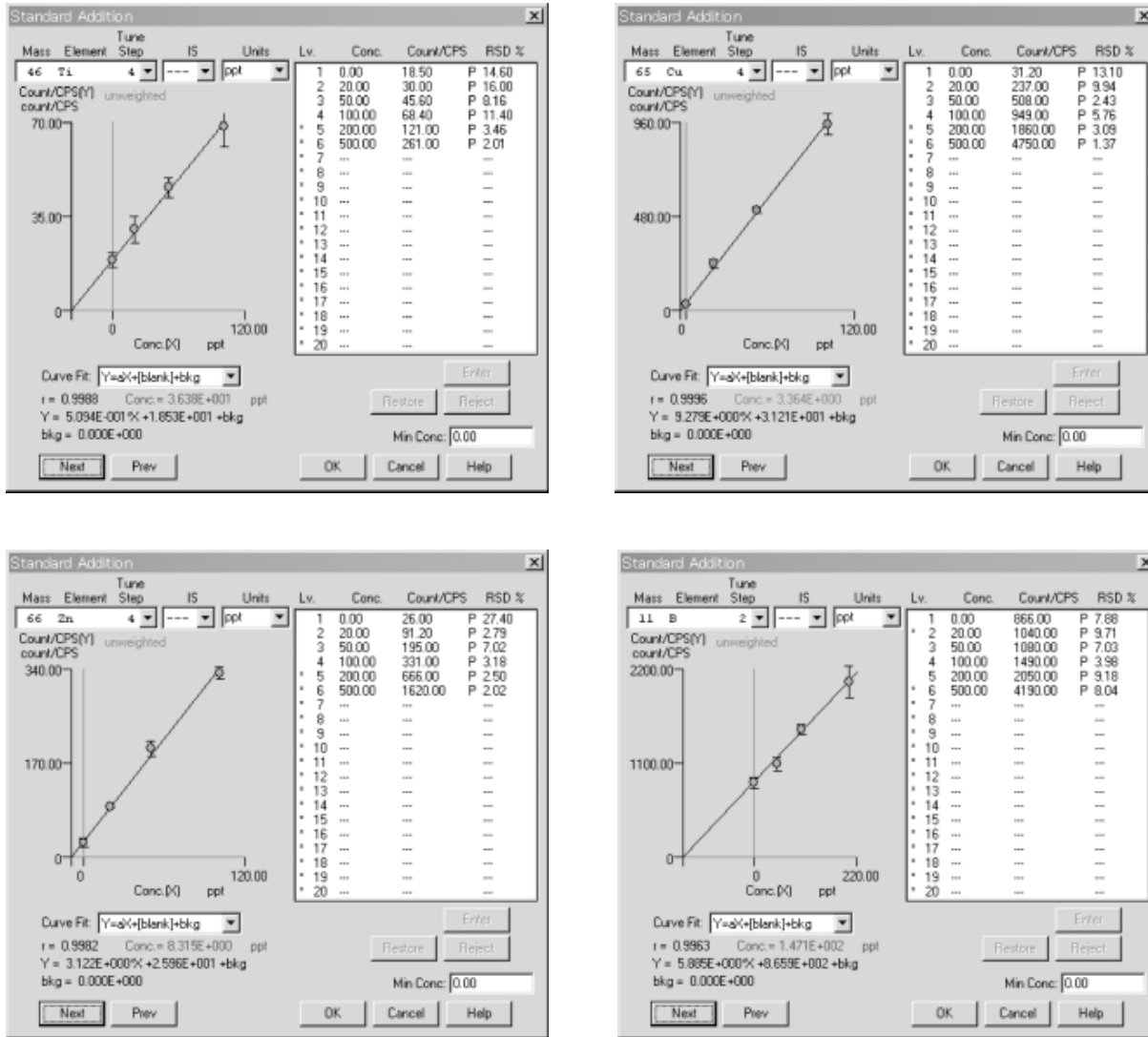


图 1 Ti, Cu, Zn 和 B 标准加入法校准曲线 (空白, 20, 50, 100, 200, 500ppt)

在0.8%的磷酸中加入100ppt标准，在3小时内测定其短期稳定性。此期间内测定稳定性很好，RSD一般小于15%。图2是一些元素的稳定性曲线。

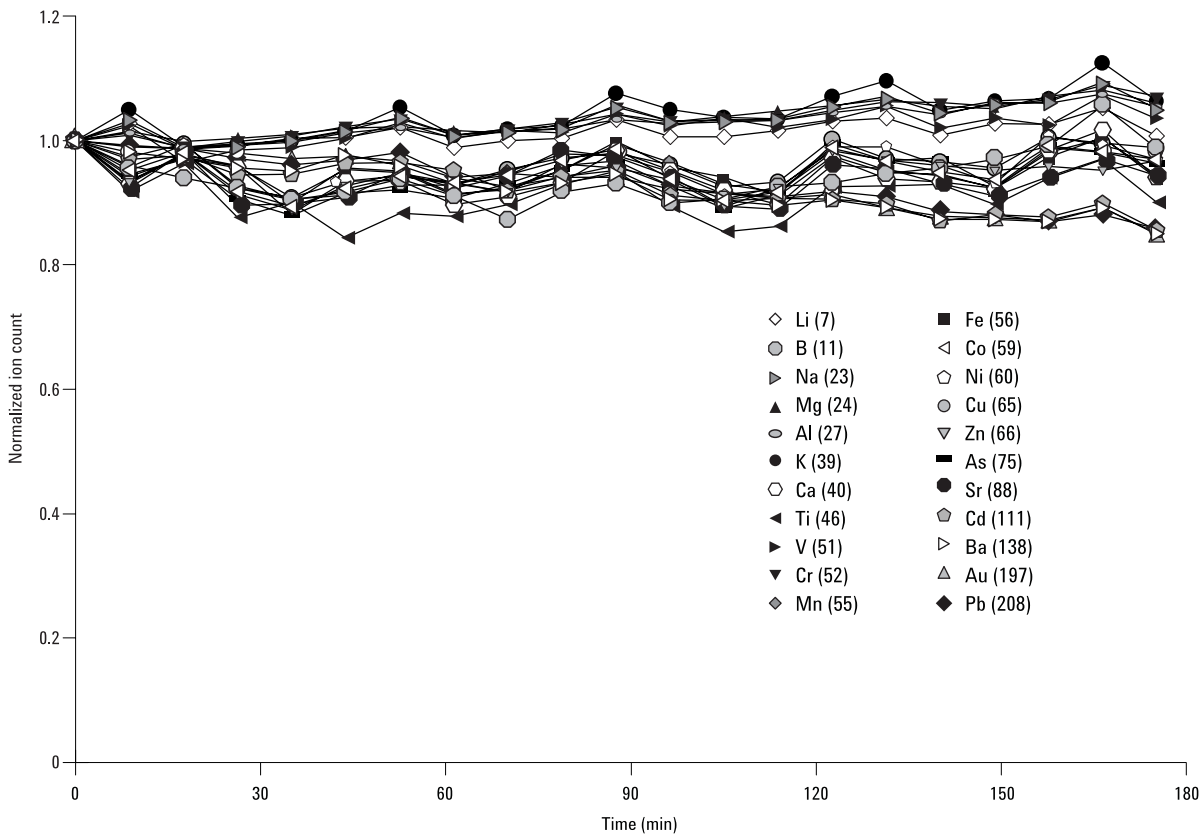


图2 0.85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中加入100ppt多元标准溶液在3小时内的测定稳定性，每个样品的分析时间包括60秒的提升时间共185秒（积分时间除了Ti为1秒外，其它为0.33秒，重复测量3次。）



## 结论

采用新型高灵敏度碰撞/反应池电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 将 85% (w/w) 磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 稀释 100 倍, 分析了磷酸规范和指南 (SEMI C36-0301) 中所规定的所有元素。安捷伦 7500cs 的新离子透镜系统具有高离子传输效率, ORS 碰撞/反应池可消除干扰。往池内加入简单的气体, 氢气或氦气, 就可以除去 Ar 基或磷基的多原子离子干扰, 从而可以直接测定磷酸中 ppt 级的 Ti, Cu, 和 Zn。

新的离子提取透镜设计也降低了易电离元素 (EIE) 的背景等效浓度值 (BECs), 即使在 1500W 或 1600W 射频功率操作, 也可以达到与冷等离子体相当的水平。所有元素的分析在高功率条件下操作就可获得安捷伦冷等离子体所具有的那些优点。尽管在高功率时系统的 BEC 和检测限比在冷等离子体条件时略高一些, 但适用于磷酸中痕量杂质的测定, 其分析性能优于其他采用反应池类型的 ICP-MS 仪器分析 1% 磷酸的结果 [4]。

本工作报道的检测限、BEC、回收率以及稳定性数据突出了安捷伦 7500cs 分析磷酸中 ppt 级杂质 (所有重要的 SEMI 规定元素) 的适用性和准确性。所有分析都是直接在目标元素同位素质量上测定, 池和等离子体参数自动切换, 一次分析就可完成所有目标元素的测量。一个样品的总分析时间一般为 4 分钟。所有数据自动合并成一个报告。

样品分析采用标准加入法 (MSA)。只需将第一个样品进行标准加入并建立其标准加入回归曲线, 该回归曲线将可转换成外标校准曲线。采用这种方法避免了对所有分析样品进行加标的程序, 从而提高了仪器的分析效率。

## 参考文献

1. Werner Kern. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology. William Andrew Publishing; 1993. Chap 2, section 2.3, p.8.
2. K.Sakata, and K.Kawabata. Reduction of Fundamental Polyatomic Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Spectrochim. Acta. 1994; (49B):1027.
3. N. Yamada, J.Takahashi and K.Sakata. The Effects of Cell-gas Impurities and Kinetic Energy Discrimination in an Octopole Collision Cell ICP-MS under Non-Thermalized Conditions. JAAS 2002; 17:1213-1222.
4. K.Kawabata, Y. Kishi, and R.Thomas. The Benefits of Dynamic Reaction Cell ICP-MS Technology to Determine Ultratrace Metal Contamination Levels in High-Purity Phosphoric and Sulfuric Acid. Spectroscopy 2003 Jan; 18 (1):16-31.

## 更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问:

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

有关半导体分析应用请访问:

[www.agilent.com/chem/semicon](http://www.agilent.com/chem/semicon)



安捷伦对本文中存在的错误, 以及因使用本材料造成的任何损失和后果不承担法律责任。

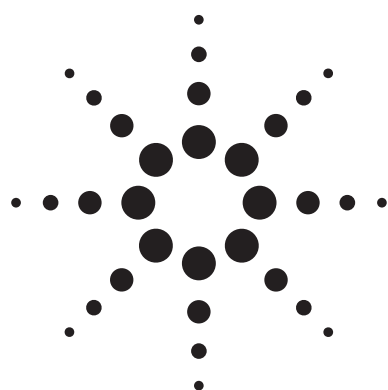
安捷伦科技公司 ©, 2004

2004 年 3 月中国印刷  
5988-8901CHCN

# 使用 Agilent 7500cs ICP-MS 分析用不同聚合物材料作为超纯水容器时超纯水中痕量金属的含量

## 应用

半导体



## 作者

Brad McKelvey, Shelley McIvor 和 Bill Wiltse  
Seastar Chemicals Inc.  
10005 McDonald Park Rd. PO Box 2219  
Sidney, BC, Canada V8L 3S8  
www.seastarchemicals.com

## 摘要

本研究的目的是找到一种经济有效的超纯水 (UPW) 储存方法。目标是找到一种低成本材料, 该材料不在储存期间可能会渗入 UPW 的污染金属。本文展示了在短期和长期储存的 UPW 中分析特定金属时获得的结果。将低密度聚乙烯 (LDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 与 PTFE 全氟烷氧基聚合物树脂 (PFA) 和 PTFE 氟化乙丙烯 (FEP) 进行了比较。

## 前言

储存容器对样品或高纯度试剂的阳离子污染是分析实验室采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行超痕量金属分析时的关键考虑因素和主要挑战。通常, 较高的仪器空白和后续较高的检测限 (LOD) 和背景当量浓度 (BEC) 值都可以追溯到试剂/溶液杂质。

Seastar Chemicals Inc. (加拿大) 作为实验室市场的高纯度酸和氨生产商, 拥有 30 多年的丰富经验, 专

业从事 ppt 和亚 ppt 级多元素分析测定, 以用于高纯度试剂的质量控制。超纯水 (UPW) 的生产和储存是我们开展试剂蒸馏、实验室溶液/稀释液和痕量金属洁净室工作的关键基础。因此, Seastar 的研发重点主要包括材料浸出和分析, 用以改善产品储存。保持我们的产品在痕量金属方面的可靠品质需要化学惰性的工程材料, 这些材料应不含痕量金属或浸出的浓度在可接受水平。最近, 我们购置了 Agilent 7500cs, 得以继续研究 ICP-MS 分析的更低检测限, 以在全球范围内提供用于痕量金属分析的最高纯度的酸。

Seastar 的高纯度酸产品具有腐蚀性, 因此需要更昂贵的 PTFE 全氟烷氧基聚合物树脂 (PFA) 或 PTFE 氟化乙丙烯 (FEP) 进行储存和运输, 而聚乙烯已不适用。由于 UPW 相对惰性, 本研究重点展示了短期和长期储存后 UPW 中特定金属的分析结果, 对低成本的低密度聚乙烯 (LDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 与 PTFE PFA 和 PTFE FEP 进行了比较。

## 仪器与样品前处理

所有样品均采用 Agilent 7500cs ORS ICP-MS 进行分析。该仪器位于 1000 级洁净室内, 自动进样器直接置于超高效空气过滤器 (ULPA) 过滤的空气氛围中。分析前的所有样品处理均在 100 级或更高洁净标准的条件下进行。使用的所有试剂均为 Seastar Chemicals



Baseline 品质。我们的许多客户在半导体应用中都会使用我们的产品；因此，Seastar 的质量控制洁净室处理和认证符合 SEMI 分析和回收指南。

ICP-MS 操作参数见表 1。

**表 1. 7500cs ORS ICP-MS 操作参数**

参数	冷等离子体模式	无气体和气体模式
RF 功率 (W)	640	1500
采样深度 (mm)	18	10
载气流速 (L/min)	0.7	0.8
补偿气流速 (L/min)	0.75	0.32
反应气流速 (mL/min)	0	0 (H <sub>2</sub> 为 6, He 为 5.2)
提取电压 1 (V)	-120	6
提取电压 2 (V)	-6	-50
QP 偏置电压 (V)	-5	-3 (H <sub>2</sub> 为 -12, He 为 -14)
Oct P 偏置电压 (V)	-20	-6 (H <sub>2</sub> 为 -17, He 为 -16)

本研究中所用的容器瓶为 Nalge Nunc International (Rochester, NY) 制造。容器瓶由原生树脂制成，不含颜料、添加剂或稳定剂。PTFE FEP 和 PTFE PFA 容器瓶使用 Seastar Chemicals Inc. 特有的树脂和条件制造。

用于分析的所有容器瓶均为 1 升容量，用于获得相当的表面积浸出。在本研究中，所有容器瓶都用肥皂和水清洗，以去除制造过程产生的表面灰尘，然后用去离子水彻底冲洗。预浸容器瓶采用稀释的高纯度酸填充，并在 50 °C 下储存两周，然后用去离子水彻底冲洗。所有样品前处理和数据采集均在 100 级或更高标准的洁净室条件下进行。

用 UPW 将每种聚合物容器瓶各填充六瓶（三瓶经预浸处理和三瓶未经浸出处理），并在室温下直立储存

21 天。从每个容器瓶中倾倒入 10 毫升试样，用硝酸酸化至 2% (v/v)，通过外部校准进行分析。然后将每个容器瓶用硝酸酸化至 2% (v/v)，并使其在室温下浸出 24 小时。通过外部校准再次分析少量试样。

## 结果与讨论

在初步研究中，储存在经预浸处理和未经浸出处理的容器瓶中的未酸化 UPW 具有与 2% v/v 高纯度硝酸相当的 BEC。这表明，在超纯水的 pH 下 (pH 5.2) 没有从聚合物中浸出金属。为了测试 pH 的影响，将相同的容器瓶用硝酸酸化至 2% (v/v) 并再次储存 24 小时。表 2 中的数据汇总了每种聚合物类型的平均结果。最常萃取出的元素为 Ca、Fe、Mg、Al 和 Cu。所有经预浸的 PTFE 容器瓶都不含可检测到的萃取物。经

预浸的 LDPE 仅检测出四种元素，均小于 10 ppt。经预浸的 HDPE 检测出了六种元素，其中 Ca 和 Al 含量较高。对于大多数应用，经预浸的 LDPE 容器是 UPW 和稀酸溶液的最具性价比的选择。

表 2. 超纯水酸化至 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> 时未经浸出处理和经预浸处理的聚合物比较

H <sub>2</sub> 模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Ca 40	160	70	< 20		600	600	30	20	440	150	< 20		70	60	< 20	
Cr 52	< 3		< 3		< 3		< 3		< 3		< 3		< 3		< 3	
Fe 56	110	60	4	3	110	140	< 3		45	13	< 3		22	8	< 3	
Se 78	< 6		< 6		< 6		< 6		< 6		< 6		< 6		< 6	
Tl 205	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3	
Bi 209	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	

He 模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Ti 48	< 0.8		< 0.8		4	3	2	2	1.3	0.3	< 0.8		< 0.8		< 0.8	
V 51	0.2	0.2	< 0.05		3	0.5	5	5	< 0.05		< 0.05		< 0.05		< 0.05	
Ni 58	< 4		< 4		< 4		< 4		7	9	< 4		6	2	< 4	
Co 59	0.2	0.1	< 0.07		0.1	0.1	0.08	0	1	0.2	< 0.07		6	2	< 0.07	
Zn 64	8	3	< 3		9	6	< 3		< 3		< 3		< 3		< 3	
Ga 71	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3	
Ge 72	< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4		< 0.4	
As 75	< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8	
Sr 88	0.5	0.2	< 0.09		2	2	< 0.09		4	2	< 0.09		0.3	0.1	< 0.09	
Zr 90	< 0.2		< 0.2		< 0.2		< 0.2		5	1	< 0.2		< 0.2		< 0.2	
Nb 93	< 0.005		< 0.005		< 0.005		< 0.005		0.02	0	< 0.005		0.04	0	< 0.005	
Mo 98	< 0.2		< 0.2		< 0.2		< 0.2		1.4	0.8	< 0.2		1.2	0.6	< 0.2	
Cd 114	< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09	
Sn 120	< 0.5		< 0.5		2	2	< 0.5		< 0.5		< 0.5		< 0.5		< 0.5	
Sb 121	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	
Ba 138	2	2	0.3	0.3	8	5	< 0.1		2	1	< 0.1		0.7	0.5	< 0.1	
W 182	< 0.3		< 0.3		< 0.3		< 0.3		4	4	< 0.3		0.6	0.2	< 0.3	

表 2. 超纯水酸化至 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> 时未经浸出处理和经预浸处理的聚合物比较 (续)

常规模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Be 9	0.6	0.5	< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1		< 0.1	
B 11	< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30		< 30	
Au 197	< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5		< 5	
Pb 208	3	1	< 0.2		3	1	< 0.2		1.8	0.5	< 0.2		0.9	0.6	< 0.2	
Th 232	< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09		< 0.09	
U 238	< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08		< 0.08	
冷等离子体模式	LDPE				HDPE				PTFE PFA				PTFE FEP			
	未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸		未经浸出		经预浸	
同位素	均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt		均值/SD/ppt	
Li 7	< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01	
Na 23	< 5		< 5		86	24	< 5		8	6	< 5		< 5		< 5	
Mg 24	15	5	4	4	27	25	2	1	26	8	< 1	12	15	< 1		
Al 27	70	30	9	8	120	130	40	40	9	2	< 3	5	2	< 3		
K 39	< 7		< 7		9	10	< 7		< 7		< 7		< 7		< 7	
Mn 55	4	1	< 0.2		3	2	< 0.2		0.8	0.3	< 0.2		0.5	0.4	< 0.2	
Cu 63	36	30	1.0	0.8	21	2	< 0.9		10	2	< 0.9		5	3	< 0.9	
Ag 107	< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1		< 1	

为了定量分析经预浸的 LDPE 在储存 UPW 时，随时间推移在痕量金属方面保持高品质的能力，在一年、两年和三年后对三个单独的容器瓶进行了分析。数据汇总于表 3 中。所有元素均未检出。

表 3. 单独的超纯水样品在经预浸的低密度聚乙烯中储存一年、两年和三年

H <sub>2</sub> 模式同位素	经预浸的 LDPE			He 模式同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt		1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Ca 40	< 20	< 20	< 20	Ti 48	< 0.8	< 0.8	< 0.8
Cr 52	< 3	< 3	< 3	V 51	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fe 56	< 3	< 3	< 3	Ni 58	< 4	< 4	< 4
Se 78	< 6	< 6	< 6	Co 59	< 0.07	< 0.07	< 0.07
Tl 205	< 0.3	< 0.3	< 0.3	Zn 64	< 3	< 3	< 3
Bi 209	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Ga 71	< 0.3	< 0.3	< 0.3
				Ge 72	< 0.4	< 0.4	< 0.4
				As 75	< 0.8	< 0.8	< 0.8
				Sr 88	< 0.09	< 0.09	< 0.09
				Zr 90	< 0.2	< 0.2	< 0.2
				Nb 93	< 0.005	< 0.005	< 0.005
				Mo 98	< 0.2	< 0.2	< 0.2
				Cd 114	< 0.09	< 0.09	< 0.09
				Sn 120	< 0.5	< 0.5	< 0.5
				Sb 121	< 0.1	< 0.1	< 0.1
				Ba 138	< 0.1	< 0.1	< 0.1
				W 182	< 0.3	< 0.3	< 0.3

表 3. 单独的超纯水样品在经预浸的低密度聚乙烯中储存一年、两年和三年 (续)

常规模式 同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Be 9	< 0.1	< 0.1	< 0.1
B 11	< 30	< 30	< 30
Au 197	< 5	< 5	< 5
Pb 208	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Th 232	< 0.09	< 0.09	< 0.09
U 238	< 0.08	< 0.08	< 0.08
冷等离子体模式 同位素	经预浸的 LDPE		
	1 年 ppt	2 年 ppt	3 年 ppt
Li 7	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Na 23	< 5	< 5	< 5
Mg 24	< 1	< 1	< 1
Al 27	< 3	< 3	< 3
K 39	< 7	< 7	< 7
Mn 55	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Cu 63	< 0.9	< 0.9	< 0.9
Ag 107	< 1	< 1	< 1

## 结论

所有用于超痕量金属分析的实验室器皿在使用酸性溶液之前必须进行预浸处理。在未经浸出处理的容器瓶中检测到的元素标准偏差较大，表明不同容器瓶之间具有明显差异。在可能的情况下，应对所有容器瓶和实验室器皿进行唯一标识并进行空白测试。可萃取物的元素特征随后可用于确定污染问题的来源。根据本

实验室的经验，每个聚合物容器瓶和实验室器皿制造商都具有独特的元素特征，且可萃取物值可能与本研究中报道的不同。

对于稀硝酸溶液和长期储存的 UPW，经预浸的 LDPE 容器瓶保持低于 10 ppt 的元素浓度。从痕量金属的角度来看，对于 UPW 和稀酸溶液，经预浸的 LDPE 是 PTFE PFA 和 FEP 的出色且经济有效的替代品。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。



[www.agilent.com](http://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。

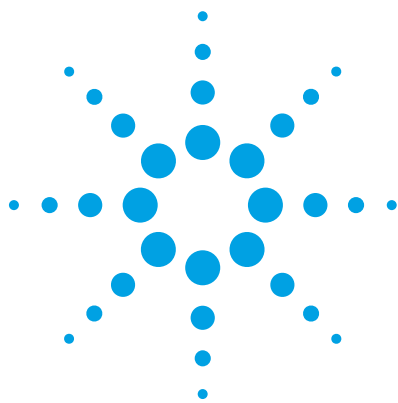
© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2012  
2012 年 5 月 10 日, 中国出版  
5989-5782ZH-CN



# 制程化学品

ICP-MS 可用于监测晶圆/IC 制造过程中使用的化学品中的污染物。

使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪分析 NMP 中痕量的硫、磷、硅和氯	102
利用 GC-ICP-MS/MS 以亚 ppb 级的检测限分析氢化物气体污染物	109
使用 Agilent 7500cs ICP-MS 直接分析光刻胶及相关溶剂	114



## 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪分析 NMP 中痕量的硫、磷、硅和氯

### 应用简报

半导体

#### 作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技有限公司，日本东京



### 前言

N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)，化学分子式为  $C_5H_9NO$ ，是一种化学性质稳定的水溶性有机溶剂，广泛应用于制药、石化、高分子科学，特别是半导体行业中。电子级 NMP 通常被半导体生产商用作晶片清洗剂和光刻胶剥离剂，以及用作和晶片表面直接接触的溶剂。这就要求 NMP 中金属（和非金属）污染物的含量尽可能地低。ICP-MS 是测定半导体工艺化学品中痕量金属杂质的首选技术。但对 ICP-MS 技术而言，测定 NMP 中的非金属杂质如硫、磷、硅和氯却是个挑战。这些元素较低的电离效率大大降低了分析信号的强度，与此同时，由 NMP 基质中的 N、O 和 C 元素形成的多原子离子造成的高背景信号（计为背景等效浓度，BEC）使这一痕量检测更加雪上加霜。

经验证适用于

Agilent 8900 ICP-MS/MS



Agilent Technologies

电感耦合等离子体串联质谱仪的高灵敏度和强大的消干扰能力使它特别适合于应对这一应用的挑战。本应用介绍了 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪 (ICP-MS/MS) 在 MS/MS 模式下，测定 NMP 中的 S、P、Si 和 Cl。

### 应用注意事项

正如上文所述，因为待测元素的电离效率很低，或者同时受到来自 NMP 基体中多原子离子的严重干扰，这一应用极富挑战性。如表 1 中所示，应用 ICP-MS 非反应池模式测得的 BEC 都在 ppm 级范围内。S、P 和 Cl 的离子化效率很低（其中 Cl 的离子化率不足 1%），而 Si (BEC > 100 ppm) 的峰形和高强度的 N<sub>2</sub> 及 CO 峰相重叠。虽然传统的四极杆 ICP MS (ICP-QMS) 在反应池模式下可以在某种程度上减少这种干扰，但 BEC 的水平仍保持在几百 ppb 到几 ppm，无法满足半导体工业测量水平的要求。

表 1. ICP-QMS 测定 NMP 中特定分析物的 BEC（非反应池模式）

元素	m/z	电离势 (eV)	离子化率 (%)	非反应池模式下的 BEC (ppm)	干扰离子
Si	28	8.152	87.9	>100	<sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
P	31	10.487	28.8	0.39	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> , COH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
S	32	10.360	11.5	9.5	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Cl	35	12.967	0.46	0.26	<sup>16</sup> O <sup>16</sup> OH <sup>+</sup>

## 实验

### 试剂和样品制备

半导体级 NMP 购自 Kanto Chemical 公司（Kusaka-shi, 日本），经过 120 °C 亚沸蒸馏进一步纯化后，将 NMP 样品用高纯 HNO<sub>3</sub>（Tamapure 100 纯度级别，购自 TAMA Chemicals 公司，Kawasaki-shi, 日本）酸化，配成 1%（质量浓度）的 HNO<sub>3</sub> 溶液。经过酸化的 NMP 直接用于分析（无需进一步的处理或稀释），用标准加入法 (MSA) 测定 S、P、Si 和 Cl。S、P、Si 的单元素标准品购自 Kanto Chemical 公司，Cl 标准品用 NaCl（Wako Pure Chemicals Industries 公司，大阪，日本）制备。

## 仪器

采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪半导体行业专用配置（铂接口锥和高效传输离子透镜）测定。使用内径为 1.5 mm 的有机专用炬管 (G3280-80080) 代替 2.5 mm 标准口径的 ICP 石英炬管，降低了有机基质产生的等离子体负载。采用 C-flow 200 PFA 雾化器 (G3285-80000) 在载气 (CRGS) 流量 0.50 L/min 下以自吸模式进行雾化。可以选择在载气中通入 20% 的 O<sub>2</sub>，以防止在接口锥形成积碳。

然后对等离子体和反应池的参数进行优化，以获得适于该应用的最佳性能。

### 等离子体调谐—参数优化

图 1 为 1ppb Co 分别加标到水溶液和 NMP 中得到的信号图，二者均预先经 1% HNO<sub>3</sub> 酸化，以 Co 信号对补偿气 (MUGS) 流量的变化绘制曲线。

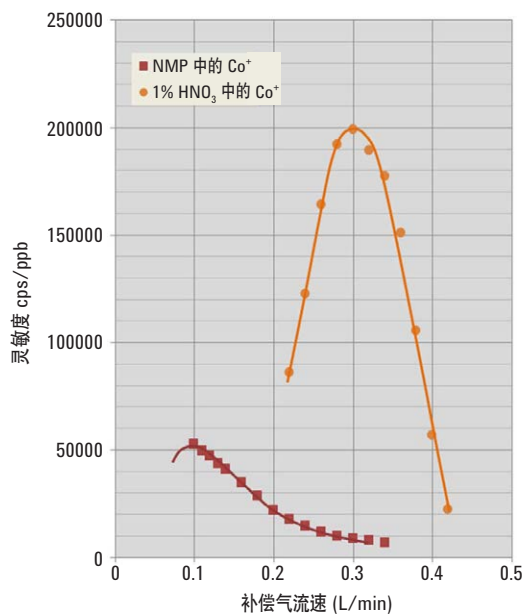


图 1. 1 ppb Co 在 1% HNO<sub>3</sub> 中和酸化 NMP 中的信号强度随 MUGS 流速变化的曲线

适合 NMP 基体分析的最佳 MUGS 流量为 0.20L/min，低于适合 1% HNO<sub>3</sub> 基体的最佳流量，且 NMP 样品中 Co 的灵敏度大约比 1% HNO<sub>3</sub> 中低 4 倍。这是因为 NMP 中的严重的有机基质吸收了等离子的能量，从而降低了其离子化性能。表 2 汇总了分析 NMP 所选的等离子体条件。

表 2. NMP 分析的等离子体条件

参数	单位	数值
RF	W	1550
采样深度	mm	8.0
载气流量	L/min	0.50
补偿气流量	L/min	0.10
选择气流量	L/min	0.12 (占满量程的 12%)
雾化室温度	°C	0

### 反应池调谐 — 参数优化

在八极杆反应池 (ORS<sup>3</sup>) 中，氢气 (H<sub>2</sub>) 和氧气 (O<sub>2</sub>) 均被用作反应气。除非另有说明，分析均采用 MS/MS 模式，也就是将位于碰撞/反应池前的第一个四级杆 (Q1) 作为质量过滤器，只允许某一个质荷比的离子通过并进入反应池。表 3 中总结了反应池的各调谐参数（气体流量和电压）。“原位质量”表示直接对分析物的原始质量进行测量，“质量转移”表示使分析物在反应池中与某一反应气发生反应，生成一个新质量数的产物离子，然后对这个新的产物离子进行测量，通过质量转移的方法，避开原质量数的干扰。

表 3. 反应池调谐参数

参数	单位	O <sub>2</sub> 反应池		H <sub>2</sub> 反应池	
		原位质量	质量转移	原位质量	质量转移
测量模式	-	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移
反应池气体	-	O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	
气体流量	mL/min	0.30		4.0	
八极杆偏转透镜	V	-14		-10	
八极杆 RF	V	180			
KED	V	-5	-5	0	-5

## 结果和讨论

### NMP 中的 P 和 S

使用 O<sub>2</sub> 反应气的质量转移模式测定 NMP 中的 P 和 S 非常有效。P 和 S 与 O<sub>2</sub> 之间的反应为放热反应，ΔH 为负值，如下面的公式所示 [1]，因此，P<sup>+</sup> 和 S<sup>+</sup> 可以很高效地 [2] 转化成它们的氧化物离子 PO<sup>+</sup> 和 SO<sup>+</sup>，可以通过测量这些产物离子测定 P 和 S，从而避开了在原始质量数 m/z 31 和 m/z 32 上的干扰。



$$kr = 4.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{分子量}$$



$$kr = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{分子量}$$

图 2 和图 3 为使用 O<sub>2</sub> 反应气的质量转移模式测定 NMP 中的 P 和 S 的校准曲线。为了验证 ICP-MS/MS 所特有的 MS/MS 模式的优势，研究分别采用单四级杆 (SQ) 和串联 MS/MS 两种模式进行。在 SQ 模式中，Q1 仅起到离子导杆的功能，模拟传统的单四级杆 ICP-MS (ICP-QMS)。在 MS/MS 模式中，将 Q1 固定在某待测质量数处 (P 为 m/z 31，S 为 m/z 32)，只有此待测离子和原位质量的干扰离子（那些与分析物具有相同质荷比的离子）可以通过并进入反应池。

图 2 为 SQ 模式下 P 和 S 的校准曲线，图 3 为 MS/MS 模式下 P 和 S 的校准曲线。正如我们所看到的，P 和 S 在 MS/MS 模式的 BEC 明显低于 SQ 模式。采用 MS/MS 模式，以 O<sub>2</sub> 为反应气，通过质量转移方法测定 NMP 中的 P 和 S，BEC 分别为 0.55 ppb 和 5.5 ppb。

MS/MS 模式中，P 的 BEC 比 SQ 模式低 1 个数量级，而 S 的 BEC 比 SQ 模式低 2 个数量级，使用 MS/MS 模式对 S 的分析效果提高得更为显著，这是因为在 SQ 模式下，等

离子体气体衍生出的离子 ArC<sup>+</sup> 在 m/z 48 处会和 SO<sup>+</sup> 形成重叠，而 MS/MS 模式中，ArC<sup>+</sup> 离子在进入反应池前就被 Q1 阻挡，从而消除了对 SO<sup>+</sup> 的干扰。这充分证明了 ICP-MS/MS 中 MS/MS 模式的独特性能，能够充分利用反应化学的全部潜能进行干扰消除。MS/MS 模式中获得的低 BEC 和良好的线性曲线同时也表明，在 MS/MS 模式下，来自基质的干扰不会和 O<sub>2</sub> 发生反应，从而能将分析物和干扰分离。

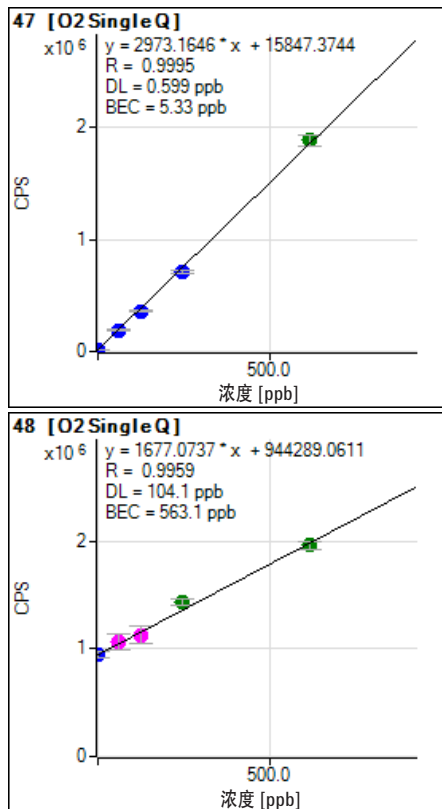


图 2. 模拟传统 ICP-QMS 单四级杆扫描，O<sub>2</sub> 质量转移模式测定 NMP 中 P (上图) 和 S (下图) 的校准曲线

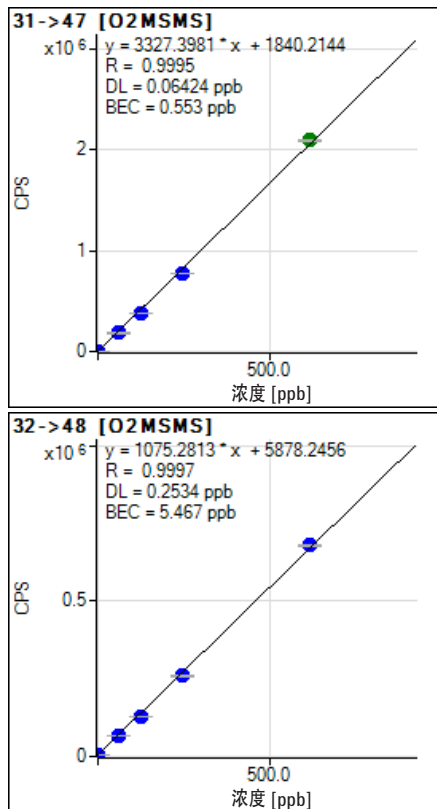
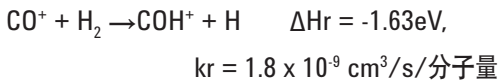
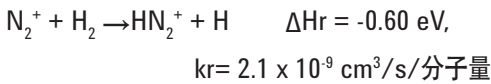
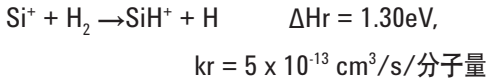


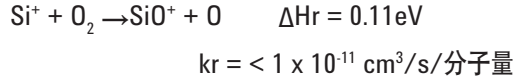
图 3. MS/MS 扫描，O<sub>2</sub> 质量转移模式测定 NMP 中 P (上图) 和 S (下图) 的校准曲线

### NMP 中的 Si

测定 NMP 中的 Si 时，同时采用了 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 作为反应气体。Si 及其主要干扰物与 H<sub>2</sub> 发生反应的反应动力学方程如下所示。反应速率的数据表明，Si 不与 H<sub>2</sub> 发生反应 (ΔH 值为正，即为吸热反应)，因此可以通过原位质量的方法直接对 Si 进行测量。虽然 Si<sup>+</sup> 与 H<sub>2</sub> 的反应是吸热反应，但在质量数 28 上 Si 的主要干扰离子 (N<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 CO<sup>+</sup>) 与 H<sub>2</sub> 的反应是放热反应，因此这些干扰离子可以被中和或通过反应消除掉。



同样，对氧气作为反应气的模式进行了测试。如下所示，Si<sup>+</sup> 和 O<sub>2</sub> 形成 SiO<sup>+</sup> 的反应是吸热反应。然而反应池中的碰撞过程为该反应提供了额外的能量，从而可以进行 O<sub>2</sub> 反应气的质量转移模式测定。



但不利的是，在 m/z 28 处会对 Si 造成主要干扰的 CO<sup>+</sup> 同样也会和 O<sub>2</sub> 发生反应，所以，O<sub>2</sub> 质量转移模式下以 SiO<sup>+</sup> 代替 Si (Q1 = 28, Q2 = 44) 进行测定得到的 BEC 并不理想。但幸运的是，反应还生成了的另一产物离子 (SiO<sub>2</sub><sup>+</sup>)，可以在 m/z 60 (Q1 = 28, Q2 = 60) 的质量数下进行测量，结果令人满意，如图 4 所示。

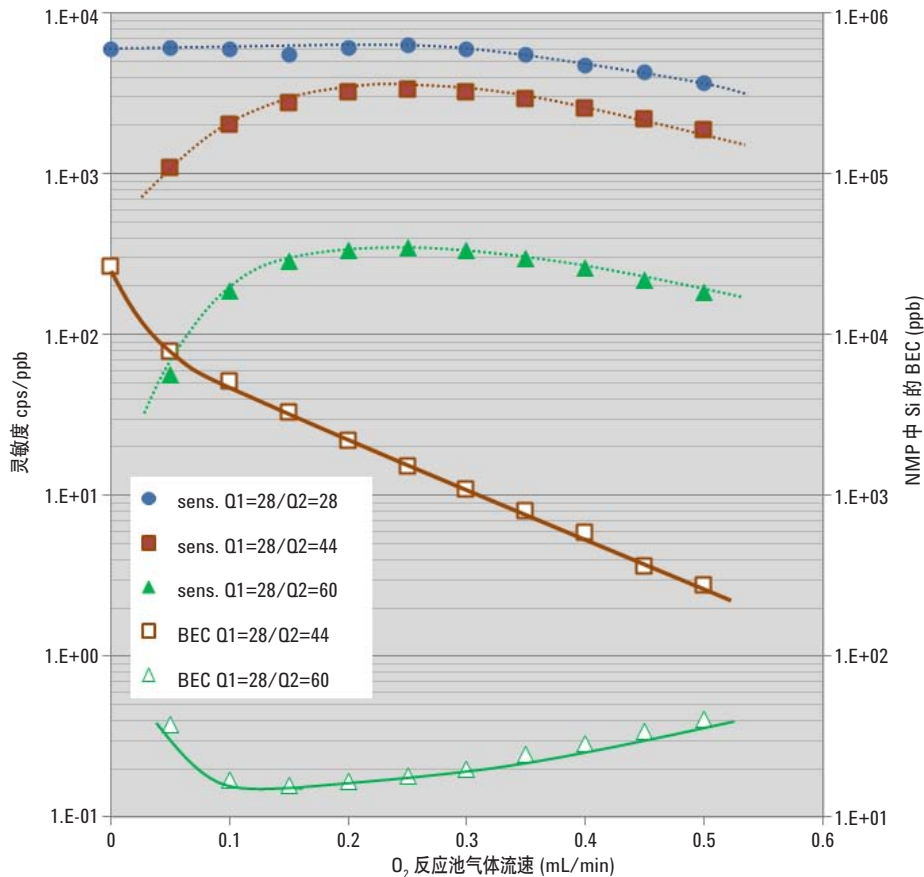


图 4. 通过产物离子 SiO<sup>+</sup> 和 SiO<sub>2</sub><sup>+</sup> 测量 NMP 中 Si 得到的 BEC 随 O<sub>2</sub> 反应气流速变化的曲线



实验结果见图 5 (上图)。H<sub>2</sub> 原位质量方法测定 NMP 中的 Si 得到的 BEC 为 15.8 ppb, O<sub>2</sub> 质量转移方法通过 SiO<sub>2</sub><sup>+</sup> 测定 NMP 中的 Si 得到的 BEC 为 11.9 ppb (图 5, 下图)。

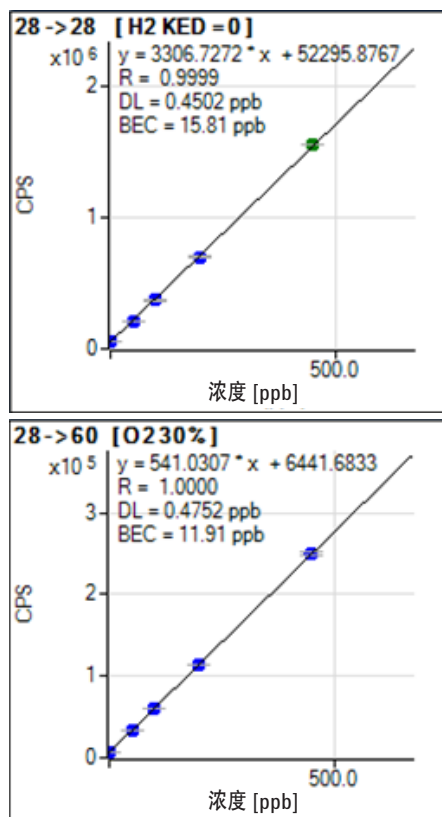


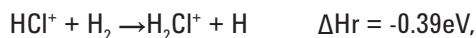
图 5. NMP 中 Si 的校准曲线。上图: H<sub>2</sub> 原位质量方法 (Q1=Q2=28); 下图: O<sub>2</sub> 质量转移方法 (Q1=28, Q2=60)

### NMP 中的 Cl

Cl<sup>+</sup> 与 H<sub>2</sub> 通过放热反应生成 HCl<sup>+</sup>, 如下所示。HCl<sup>+</sup> 继续进行链式反应生成 H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>。初步实验的结果表明, 相对于与 O<sub>2</sub> 反应生成 ClO<sup>+</sup>, 与 H<sub>2</sub> 的反应生成 H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> 的效率更高, 因此, 在测定 NMP 中的 Cl 时, 采用了 H<sub>2</sub> 质量转移的方法 (Q1 = 35, Q2 = 37)。



$$k_r = 9.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{分子量}$$



$$k_r = 1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}/\text{分子量}$$

图 6 (上图) 为使用 H<sub>2</sub> 质量转移的方法测定 NMP 中 Cl 的校准曲线。同时还绘制了 O<sub>2</sub> 质量转移方法下的曲线 (图 6, 下图) 以便进行比较。使用 H<sub>2</sub> 质量转移的方法测定 NMP 中 Cl 得到的 BEC 为 34.2 ppb, 略优于 O<sub>2</sub> 质量转移方法。

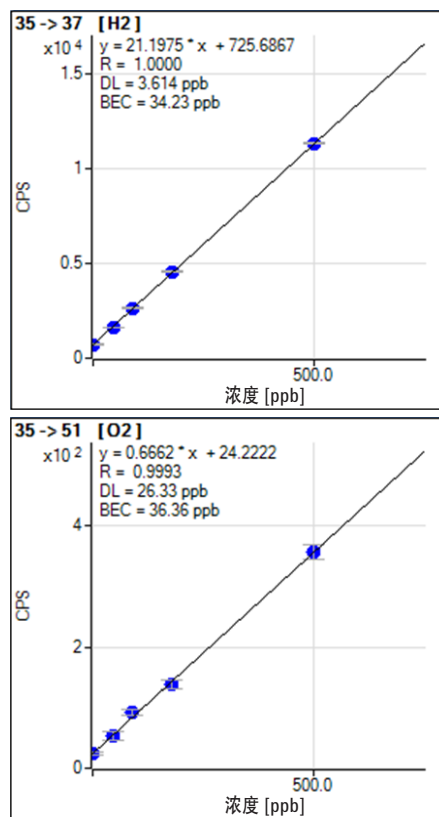


图 6. NMP 中 Cl 的校准曲线。上图: H<sub>2</sub> 质量转移方法 (Q1=35, Q2=37); 下图: O<sub>2</sub> 质量转移方法 (Q1=35, Q2=51)

表 4 总结了不同方法下测定各分析物的 BEC，但仅列出了每个分析物 BEC 数值最低的方法。对于每个分析物，质量转移方法得到的结果都优于原位质量方法的结果，并且除 Cl 外，都采用 O<sub>2</sub> 作为反应池反应气。除 Cl 外，所有分析物的检出限均在几十到几百个 ppt 之间。Cl 元素检测的局限在于它的离子化程度非常低，但还是获得了几个 ppb 的检出限。在日常分析中，可以通过设定自动化的方法，一次进样，就可同时测定多种元素。

表 4. NMP 中分析物的 BEC 和 DL 结果汇总

元素	方法	Q1	Q2	产物离子	BEC ppb	DL ppb
P	O <sub>2</sub> 质量转移	31	47	PO <sup>+</sup>	0.55	0.06
S	O <sub>2</sub> 质量转移	32	48	SO <sup>+</sup>	5.47	0.25
Si	O <sub>2</sub> 质量转移	28	60	SiO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.9	0.48
Cl	H <sub>2</sub> 质量转移	35	37	ClH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	34.2	3.61

## 结论

S、P、Si 和 Cl 对四级杆 ICP-MS 分析都是极具挑战性的元素，而对 NMP 这样的有机基质，这些元素的检测会更加困难。使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪，在其独特的 MS/MS 模式下采用质量转移方法，对所有分析物都获得了很低的 BEC，充分展示了 ICP-MS/MS 在应对 ICP-MS 领域最具挑战的应用中表现出的灵活性和优越的性能。

## 参考文献

1. Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪：认识 ICP-MS/MS 的氧气反应模式），安捷伦出版号 5991-1708CHCN。
2. Gas phase ion-molecule reaction rate constants through 1986, Yasumasa Ikezo, Shingo Matsuoka, Masahiro Takebe and Albert Viggiano, Maruzen Company Ltd.

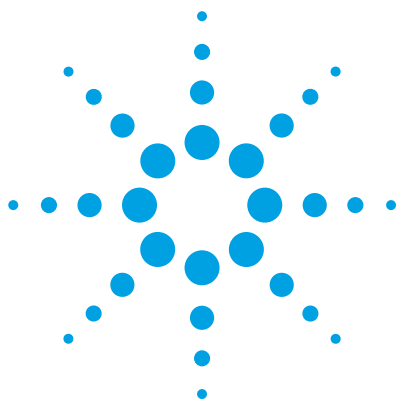


[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

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，2013  
中国印刷，2013 年 4 月 19 日  
5991-2303CHCN



# 利用 GC-ICP-MS/MS 以亚 ppb 级的检测限分析氢化物气体污染物

## 应用简报

半导体和石化

### 作者

William Geiger

CONSCI, Ltd., Pasadena,  
Texas, USA

Emmett Soffey, Steve Wilbur,  
Chris Scanlon

安捷伦科技有限公司, 美国



## 前言

磷化氢和砷化氢等氢化物气体是石化和半导体行业中使用的工艺化学品中的重要污染物。例如，聚合物级乙烯或丙烯中磷化氢、砷化氢、硫化氢和羰基硫的存在对于聚丙烯塑料生产过程中所用的催化剂具有不利影响。这些痕量污染物的准确浓度数据有助于预测催化剂寿命，最大程度缩短生产停机时间。

在半导体行业中，磷化氢可用作 III-V 族化合物半导体沉积的前体以及二极管和晶体管等半导体器件生产过程中的掺杂剂。对于 III-V 族化合物材料，例如磷化铟 (InP)，不含其他氢化物杂质（例如硅烷、锆烷、水分或硫化氢）至关重要，因为这些杂质可能会对最终器件产品产生重大影响。由硫化氢和羰基硫掺入的硫尤其有可能影响器件的



电气性能，例如载流子浓度和电子迁移率。砷化氢用于生产高电子迁移率晶体管 (HEMT) 和场效应晶体管 (FET)，锆烷会对产品性能产生不利影响。

迄今为止，检测 ppb 级浓度的这些污染物已经可以满足要求，但随着行业内竞争日益激烈和性能标准不断提升，指标要求越来越低。此外，高纯气体制造商往往需要分析检测限仅为报告指标的 1/10–1/5。上一代四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 检测器可以检测 10 ppb 浓度水平的硫和硅类物质。最近，Agilent 7900 ICP-MS 对这些物质的测量水平达到了 1–2 ppb。随着行业对更低检测限的需求不断增加，针对这类应用开发出一种全新的高灵敏度 GC-ICP-MS 方法，采用的仪器为 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。

## 实验部分

### 仪器

通过安捷伦 GC-ICP-MS 接口实现 Agilent 7890 气相色谱仪与 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的联用。表 1 中列出的气相色谱操作参数也用于通过 Agilent 7900 ICP-MS 进行的 GC-ICP-MS 平行研究。

表 1. 气相色谱操作参数

参数	设置
色谱柱	100 m × 0.53 mm × 5.0 μm DB-1
流速	压力控制，等压，20 psig
色谱柱出口压力	4 psig
温度	恒定室温
气体进样阀和进样量	带 400 μL 定量环的 6 通阀

8800 ICP-MS/MS 特有两个四极杆质量过滤器 (Q1 和 Q2)，位于八极杆反应池系统 (ORS<sup>3</sup>) 碰撞/反应池 (CRC) 的两侧。在 MS/MS 模式下，Q1 作为质量过滤器运行，仅允许目标分析物质量数进入池中，而排除所有其他质量数。由于 Q1 排除了等

离子体、基质和非目标分析物离子，ORS<sup>3</sup> 内的反应过程可以得到精准的控制，并可保持一致性。因此，即使对复杂的高基质样品也可以实现准确的测量，同时显著提高灵敏度。ORS<sup>3</sup> 池可以使用碰撞气体加压，通过动能歧视 (KED) 或碰撞诱导解离 (CID) 除去多原子离子，也可以使用反应气体与干扰离子或者目标离子选择性反应，以实现无干扰测定，或者还可以将二者结合使用。

在本研究中，8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下运行，使用氧气作为反应气体测定 Ge、As、P 和 S。氢气池气体模式用于在 *m/z* 28 处对 Si 的主要同位素进行原位质量测定。两种模式下的调谐条件几乎完全相同，不同之处仅为 KED 电压和反应池气体流速。

表 2. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作条件

	O <sub>2</sub> 模式	H <sub>2</sub> 模式
RF 功率 (W)	1350	
采样深度 (mm)	8.4	
氦气载气 (补偿气) 流速 (L/min)	0.85	
提取电压 1 (V)	-150	
提取电压 2 (V)	-190	
Omega 偏置电压 (V)	-120	
Omega 透镜电压 (V)	2.2	
池入口电压 (V)	-50	
池出口电压 (V)	-60	
动能歧视电压 (V)	-4	0
池气体流速 (mL/min)	0.35	5.0

### 试剂

硅烷、磷化氢、锆烷、砷化氢（均以 H<sub>2</sub> 作为平衡气）以及硫化氢和羰基硫（以 Ar 作为平衡气）的气体标准品由 Custom Gas Solutions 提供，标称浓度为 10 ppmv。使用 Merlin MicroScience 提供的基于压力/固定限流器的稀释器在氦气中对这些标准品进行动态稀释。

## 结果与讨论

### 低浓度磷化氢分析

本实验的目的在于确定 GC-ICP-MS/MS 在理想条件下对磷化氢 (PH<sub>3</sub>) 的检测限。将 Q1 和 Q2 分别设定为  $m/z$  31 (母离子 <sup>31</sup>P<sup>+</sup>) 和  $m/z$  47 以测定反应产物离子 <sup>31</sup>P<sup>16</sup>O<sup>+</sup>。由于洗脱峰相对较窄, 持续时间不超过 12 秒, 因此总扫描时间最多设定为 1 秒。对于磷化氢 (以 PO<sup>+</sup> 形式测定) 的单元分析, 积分时间为 1.0 秒。最终生成浓度为 8.2、18.8 和 50.8 ppb 的 PH<sub>3</sub> 多点校准曲线 (图 1)。此校准曲线涵盖了测定这种污染物所需的代表性浓度范围。

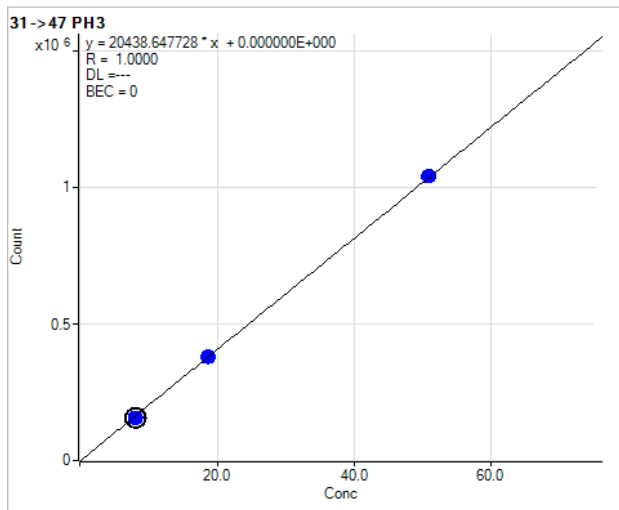


图 1. 磷化氢校准曲线, 整个浓度范围内的 R 值为 1.000

我们还配制了低浓度磷化氢标样 (约 0.42 ppb), 用于计算检测限 (DL)。实验中采用了两种不同的 DL 计算方法:

- i. 根据“峰-峰”噪音方法, 以低浓度标样中磷化氢浓度除以色谱峰信噪比 (S/N) 的结果的 2 倍作为 DL
- ii. 对低浓度标样进行七次重复分析, 将测得的浓度标准偏差作为 DL

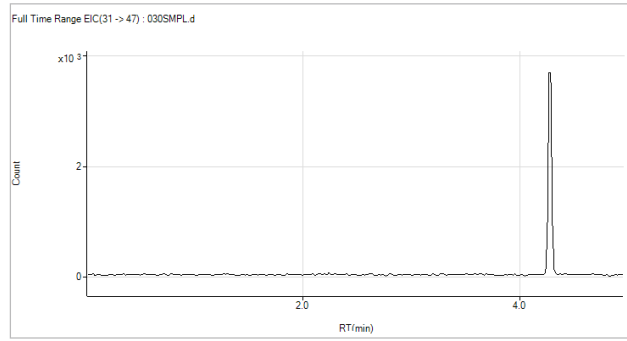


图 2. 0.42 ppb PH<sub>3</sub> 标样的色谱图。S/N: 96.9

在图 2 所示的色谱图中, 测得磷化氢色谱峰的信噪比为 96.9。使用公式  $DL = 2 \times (\text{标样浓度}/\text{信噪比})$  计算得出检测限约为 8.67 ppt ( $2 \times (0.42 \text{ ppb}/96.9)$ )。而对低浓度标样进行多次重复分析, 通过标准偏差方法计算得出的检测限为 19 ppt。

### 锆烷、砷化氢和磷化氢的多元素分析

为了检查在单次分析中测量多个质量数时的方法性能, 同时分析 Ge、As 和 P, 调整积分时间使其不超过 1 秒的扫描时间限值。Ge 和 As 通过它们与 O<sub>2</sub> 的反应产物离子 (GeO<sup>+</sup> 和 AsO<sup>+</sup>) 进行测量, P (PO<sup>+</sup>) 也作同样处理。所有三个质量数对的总积分时间为 0.908 秒, 如表 3 所示。

表 3. P、Ge 和 As 的采集参数

元素	Q1 -> Q2	积分时间/质量数 (s)
P	31 -> 47	0.5000
Ge	74 -> 90	0.2000
As	75 -> 91	0.2000

由 4.1、8.8 和 18.3 ppb 的磷化氢、锆烷、砷化氢标样生成线性多点校准曲线。使用低浓度校准标样测量 S/N, 计算得到的所有三种分析物的检测限如表 4 所示。

表 4. P、Ge 和 As 的 GC-ICP-MS/MS 检测限

	校准 R 值	4.1 ppb 标样的 S/N	使用 S/N 得到的 DL (ppb)
PH <sub>3</sub>	1.0000	671	0.012222
GeH <sub>4</sub>	1.0000	2111	0.00388
AsH <sub>3</sub>	1.0000	6373	0.00129

### 硫化氢和羰基硫分析

实验中还使用 O<sub>2</sub> 质量转移模式，根据硫的 ICP-MS/MS 测定结果（即 m/z 48 处的 <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 反应产物离子）对硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 和羰基硫 (COS) 进行了分析。选择的积分时间为 0.75 s，使用 4.28、7.49 和 17.04 ppb 的标样生成校准曲线。4.28 ppb 标样的色谱图如图 3 所示。我们还配制了低浓度标样（约 2.3 ppb），用于计算 DL。根据 2.3 ppb 标样的信噪比分析和低浓度标样的 7 次重复测定分析，得出 H<sub>2</sub>S 和 COS 的 DL 如表 5 所示。

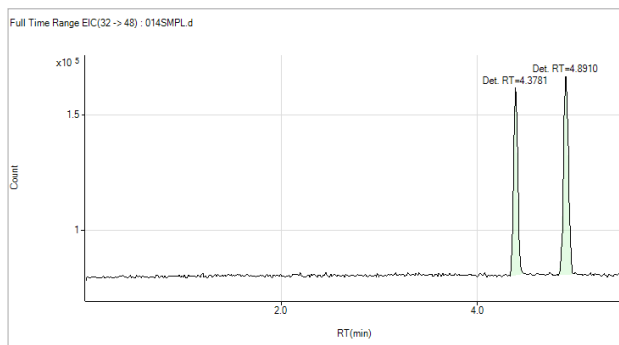


图 3. H<sub>2</sub>S 和 COS 4.28 ppb 标样的色谱图

表 5. H<sub>2</sub>S 和 COS 的 MDL 计算值

	校准 R 值	2.3 ppb 标样的 S/N	使用平均 S/N 得到的 DL (ppb)	基于 7 次重复分析的 DL (ppb)
H <sub>2</sub> S	1.0000	46	0.10602	0.20506
COS	1.0000	44.8	0.1085	0.11893

### 硅烷分析

<sup>28</sup>Si<sup>+</sup> 的主要多原子干扰为 <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 和 <sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>，这是由于氩气中存在 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>，此外也会挟带少量空气进入等离子体。由于 CO<sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 干扰物均易与 H<sub>2</sub> 池气体发生反应，因此应选择 H<sub>2</sub> 作为反应气体进行 Si 分析。由于 Si<sup>+</sup> 不发生反应，因此可在无干扰的情况下对其初始质量进行测定。

使用原位质量 MS/MS 模式采集数据，Q1 和 Q2 均设为质量数 28，积分时间为 0.75 s。使用 4.2、7.8 和 18.1 ppb 的标样得到硅烷校准曲线，此浓度范围内的 R 值为 1.00。根据 4.2 ppb 标样的信噪比分析和低浓度标样的七次重复测定分析，得出 SiH<sub>4</sub> 的 MDL 如表 6 所示。

表 6. 基于 4.2 ppb 标样的硅烷 MDL

	校准 R 值	使用平均 S/N 得到的 DL (ppb)	基于 7 次重复分析的 DL (ppb)
SiH <sub>4</sub>	1.0000	0.196764	0.141877

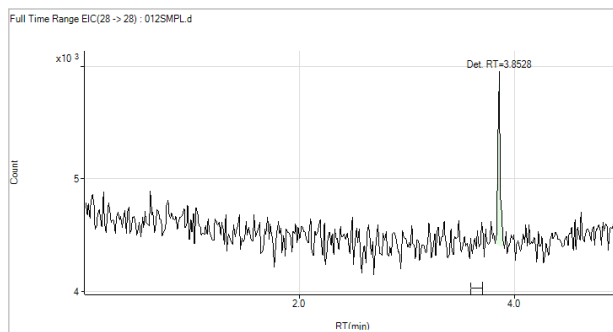
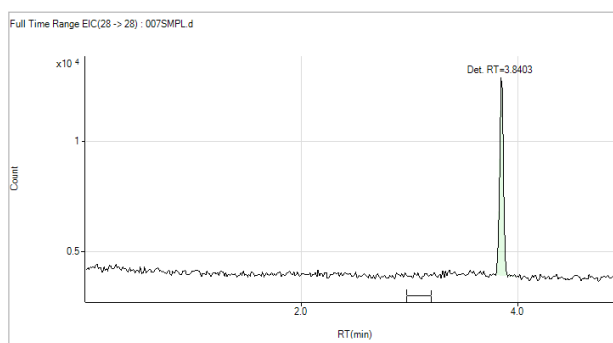


图 4. 4.2 ppb 硅烷标样（上图）和约 0.4 ppb 的硅烷（下图）的色谱图

需要说明的是，图 4 所示硅烷色谱图在质量数 28 处背景增大，最可能的原因是实验使用的厚膜 DB-1 色谱柱（甲基硅氧烷固定相）流失。使用多孔聚合物型色谱柱有可能减小这一 Si 背景信号。



## GC-ICP-MS/MS 与 GC-ICP-MS 的 DL 比较

为便于对比，利用 8800 ICP-MS/MS 通过 GC-ICP-MS/MS 方法以及利用 Agilent 7900 常规四极杆 ICP-MS 通过采用相同气相色谱条件的 GC-ICP-MS 方法对 H<sub>2</sub>S、COS、PH<sub>3</sub>、GeH<sub>4</sub>、AsH<sub>3</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 进行分析。两种技术的检测限 (DL) 汇总于表 7 中。对于背景噪音极低的分析物 (Ge-74 和 As-75) 而言，使用 GC-ICP-MS 或 GC-ICP-MS/MS 均可轻松获得几个 ppt 级的检测限。然而，对于容易产生较高背景的分析物 (P-31 和 S-32) 而言，使用配备 O<sub>2</sub> 反应池气体的 MS/MS 并在质量转移模式下测定氧气加成反应产物离子 PO<sup>+</sup> 和 SO<sup>+</sup> 能够获得明显更低的检测限。此外，配备 H<sub>2</sub> 反应池气体的 MS/MS 模式能够有效去除质量数为 28 的背景干扰，从而实现 Si 主要同位素的原位质量测定。

表 7. GC-ICP-MS/MS 与 GC-ICP-MS 的检测限对比

氢化物 气体	8800 ICP-MS/MS		7900 ICP-MS	
		DL, ppb		DL, ppb
H <sub>2</sub> S	32->48 (O <sub>2</sub> )		32 (无气体)	
	MDL: 7 次重复分析	0.21	MDL: 7 次重复分析	0.62
	MDL: 2 × S/N	0.11	MDL: 2 × S/N	0.22
COS	32->48 (O <sub>2</sub> )		32 (无气体)	
	MDL: 7 次重复分析	0.12	MDL: 7 次重复分析	0.51
	MDL: 2 × S/N	0.11	MDL: 2 × S/N	0.21
PH <sub>3</sub>	31->47 (O <sub>2</sub> )		31 (无气体)	
	MDL: 7 次重复分析	0.019	MDL: 7 次重复分析	0.139
	MDL: 2 × S/N	0.009	MDL: 2 × S/N	0.077
GeH <sub>4</sub>	74->90 (O <sub>2</sub> )		74 (无气体)	
	MDL: 7 次重复分析	NA	MDL: 7 次重复分析	0.013
	MDL: 2 × S/N	0.0038	MDL: 2 × S/N	0.0013
AsH <sub>3</sub>	75->91 (O <sub>2</sub> )		75 (无气体)	
	MDL: 7 次重复分析	NA	MDL: 7 次重复分析	0.016
	MDL: 2 × S/N	0.0013	MDL: 2 × S/N	0.006
SiH <sub>4</sub>	28->28 (H <sub>2</sub> )		28 (H <sub>2</sub> )	
	MDL: 7 次重复分析	0.14	MDL: 7 次重复分析	1.09
	MDL: 2 × S/N	0.196	MDL: 2 × S/N	1.18

NA = 无数据

## 结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS 具有极低的背景和更高的灵敏度，因此 GC-ICP-MS/MS 方法在测定高纯气体中的各种污染物时具有明显的优势，能够实现行业所要求的低检测限。与采用传统四极杆 ICP-MS 的 GC-ICP-MS 相比，GC-ICP-MS/MS 对硅烷、磷化氢、硫化氢和羰基硫的检测限低 5–10 倍，其中硅烷的检测限为 200 ppt 左右，而磷化氢检测限为 15 ppt 左右。

## 更多信息

如需了解有关 CONSCI 的更多信息，请访问 [www.consci.com](http://www.consci.com) 或发送电子邮件至 [bill@conscicorp.com](mailto:bill@conscicorp.com) 联系 William Geiger



[www.agilent.com](http://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。

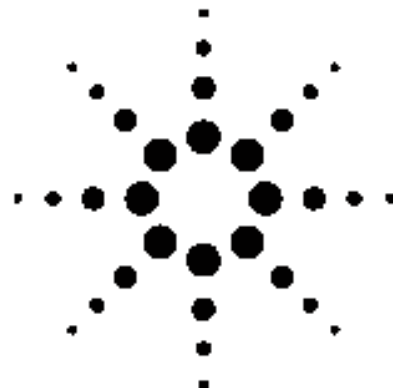
本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2015  
2015 年 6 月 9 日, 中国出版  
出版号: 5991-5849ZHCN

# 使用 Agilent 7500cs ICP-MS 直接分析 光刻胶及相关溶剂

应用

半导体



## 作者

Junichi Takahashi  
Kouichi Youno  
安捷伦科技有限公司  
9-1 Takakura-Cho, Hachioji-Shi  
Tokyo, 192-0033  
Japan

## 摘要

本文介绍了一种使用反应池电感耦合等离子体质谱分析光刻胶的简单方法。利用配备高灵敏度八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cs ICP-MS 分析光刻胶中的所有元素。ORS 消除了 B、Mg、Al、K、Ca、Ti、Cr、Fe 和 Zn 等元素测量时的所有等离子体和基质多原子离子干扰，否则这些干扰物质将限制标准四极杆 ICP-MS 在本应用中的操作。在样品前处理过程中，只需用合适的溶剂将光刻胶样品（30% 树脂）稀释 10 倍，然后即可利用 7500cs 直接进行分析。

## 前言

集成电路 (IC) 的制造是一个复杂的过程，需在数周内完成许多步骤。在缺少持续检测的情况下，可能在制

造过程的任何步骤中（特别是重要的光刻阶段）无意间引入金属污染物。一旦在硅片表面上生长或沉积了一层材料（例如氧化物层），即可施加光敏液体光刻胶层。固化后，光刻胶可防止其覆盖的区域受到蚀刻或电镀。抗蚀剂有多种不同类型。在本应用简报中，介绍了对正性抗蚀剂（p 型）的分析，这类抗蚀剂暴露于紫外 (UV) 光时变为可溶状态。利用正性抗蚀剂处理晶圆时，具有所需模板的掩模在 UV 光源和晶圆之间对准。UV 光照射透过掩模的透明部分，从而使模板暴露在光敏抗蚀剂上。曝光的抗蚀剂变得可溶于显影剂（例如，四甲基氢氧化铵，TMAH，2.38%），并从晶圆表面上除去。然后，使用湿法或干法蚀刻工艺将“掩模图案”蚀刻到晶圆上，除去剩余的未显影/硬化的光刻胶，并重复该过程。

光刻胶中的金属杂质可能导致最终半导体器件的电气性能和可靠性下降。因此，对于这些杂质的可接受限值在不断降低。目前，光刻胶中各种金属杂质（如 Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 和 Zn）的可接受含量在 10–30 ppb 范围内，并将很快降至 10 ppb 以下。因此，监测光刻胶中超痕量水平的这些元素至关重要，并且通常由光刻胶供应商和某些集成电路制造商进行。



通常利用酸消解或干法灰化对光刻胶样品进行前处理，然后利用石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS) 进行分析。尽管这种方法非常耗时并存在潜在危险，但是仍然得到广泛应用。另外，使用酸消解或干法灰化进行样品前处理可能导致挥发性元素（如硼和砷）损失。此方法的其他局限性包括，可能由装置、酸混合物及其他试剂引入污染物，并且 GFAAS 的样品通量也较低。最近开发出一种不同的方法。该方法利用适当溶剂进行简单稀释，然后使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 直接分析光刻胶中的多种元素。许多溶剂都适合作为光刻胶稀释剂，其中包括 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、丙二醇单甲醚 (PGME) 和乳酸乙酯。溶剂中的杂质含量会极大地影响对光刻胶中杂质的检测能力。尽管如此，市面上很难找到超高纯度溶剂。本报告介绍了利用 PGME 进行简单稀释后，使用 ICP-MS 对光刻胶进行分析。在分析之前，在实验室中对溶剂进行了纯化。

## 仪器

Agilent 7500cs ICP-MS 仪器配备八极杆反应池系统 (ORS)，用于去除可能干扰某些元素测量的多原子物质，如表 1 所示。本研究中使用配备有机溶剂引入工具包（部件号 G1833-65038）的 7500cs。该工具包包括具有锥形头的石英窄径中心管炬管（内径 1.5 mm）以及用于有机溶剂的雾化室废液管接头。安捷伦石英同心雾化器（部件号 G1820-65138）以 68  $\mu\text{L}/\text{min}$  的样品提升速率自吸进样。安捷伦独有的经过专门设计的锥形中心管炬管（部件号 G1833-65424）特别适合用于分析光刻胶，因为该炬管需要较窄的中心管且不易发生堵塞。石英雾化室的温度保持在  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 碳的去除

光刻胶的高碳含量（通常由载体溶剂、光活性化合物和聚合物组成）可能导致碳沉积到采样锥上，最终导致孔口堵塞和灵敏度下降。为防止这种情况，在氦气

管线中加入少量氧气以燃烧碳。通过炬管之前的 T 型接头加入氧气。出于安全原因，氧气不应与雾化室中的氦气混合，建议使用经氦气稀释的氧气 (20%)。使用铂尖接口锥代替镍接口锥，因为加入氧气后会产生反应性更高的等离子体，在此环境中镍接口锥会快速劣化。

## 质谱干扰的去除

本研究中使用的光刻胶不仅包含碳、氢和氧，还包含以磺酸形式存在的硫，从而引起潜在的基质多原子离子干扰，如表 1 所示。随着高灵敏度 7500cs 反应池 ICP-MS 的推出，可使用 ORS 反应池内的受控环境或利用安捷伦冷等离子体技术来减少这些质谱背景离子的干扰。本报告展示了使用 7500cs ORS 在氦气和氦气模式下获得的数据。

表 1. 对首选分析物同位素的潜在干扰

分析物	质量数	多原子离子
B	10, 11	$^{12}\text{C}$
Mg	24	$^{12}\text{C}_2$
Al	27	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}$
K	39	$^{40}\text{ArH}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{CH}$
Ca	40	$^{40}\text{Ar}$
Ti	46,	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
Ti	46, 47, 48	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$
Ti	48, 49	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}$
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Zn	64	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

## 实验部分

利用简单的分析方法对光刻胶样品进行分析，所用的操作参数如表 2 所示。将可选的氧气 (20%) 与氦气混合气体流速设置为 0.2 L/min，并将炬管采样深度设置为 8 mm。

使用空白 PGME 和 1 ppb 调谐溶液（含有  $^7\text{Li}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{89}\text{Y}$  和  $^{205}\text{Tl}$  的 PGME），对离子透镜参数和 ORS 气体流速进行优化。在无气体模式下，通过最大程度提

高 Li、Y 和 Tl 的响应，对操作条件进行调谐。在氢气模式下，最大程度提高了 <sup>59</sup>Co 的每秒计数 (cps) 信号响应，并最大程度减小了质量数为 40 的 Ar 和质量数为 52 的 ArC 的信号响应。在氦气模式下，最大程度提高了 <sup>59</sup>Co 的响应，并最大程度减小了质量数 63 和 64 处的背景计数。ICP-MS ChemStation 软件具有多重调谐功能，能够将不同的调谐条件自动组合到一次分析运行中。所有元素的结果均列于一份报告中。

由于光刻胶与水接触后会发生沉淀，因此确保 ICP-MS 进样系统中不含水非常重要。使用水溶液时，在等离子体点火后，需要引入 PGME 溶液至少 10 分钟以除去水。在此过程中，将氧气加入等离子体气体中。

表 2. 7500cs 操作条件

RF 功率	1600 W
采样深度	8 mm
载气流速	0.6 L/min
补偿气流速	0 L/min
可选气流	含 20% 氧气的氦气
雾化室温度	-5 °C

样品前处理

样品前处理仅包括用 PGME 按 1:10 的比例稀释光刻胶样品。

定量方法

由于光刻胶和 PGME 之间存在粘度差异，因此单独分析各个样品，并从光刻胶数据中扣除 PGME 的结果以得到净分析值。使用基质匹配的 PGME 和光刻胶标准品对每个样品进行校准。首先，在 PGME 中加入多元素标准品 (SPEX)，使最终加标浓度分别为 0.5、1.0 和 2.0 ppb。根据此外部校准法来测定溶剂中的分析物浓度。未加入内标 (ISTD)，以避免污染风险。外部校准法避免了耗时的标样加入过程（需要对每个样品加标）。针对光刻胶重复该过程。以 0、0.2、0.5、1.0 和 2.0 ppb 的最终加标浓度对光刻胶

(用 PGME 稀释至树脂为 3%) 进行加标。所有其他光刻胶样品浓度均根据此外部校准来测定。同样不使用 ISTD。用稀释倍数对获得的浓度进行校正。由校准曲线获得各种元素的检测限。

通过对光刻胶样品加标 0.5 ppb 的多元素标准品并计算回收率，来判定外部基质匹配校准法的有效性。图 1 示出了基质匹配溶液中 Ti 和 Zn 的代表性校准曲线。观察到获得了优异的线性和卓越的精密度。

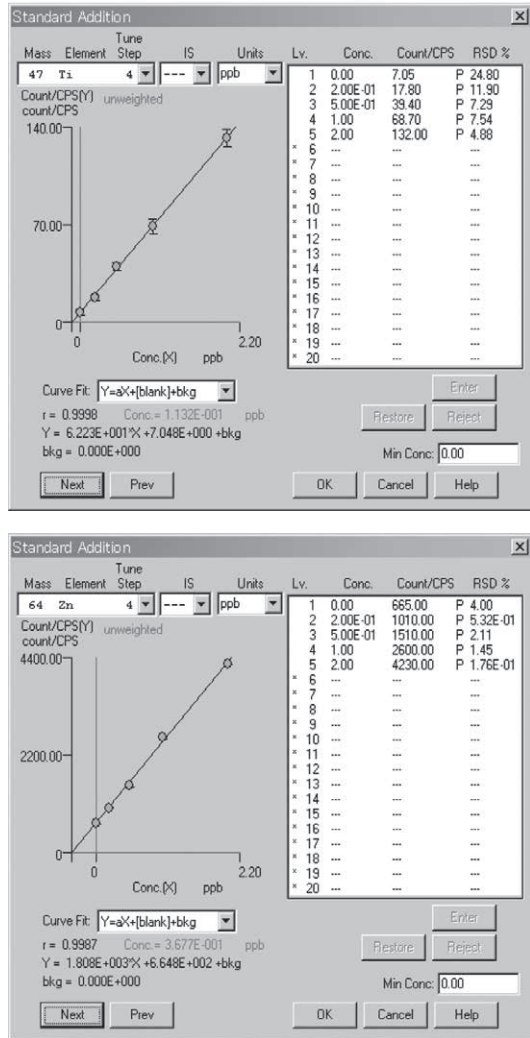


图 1. <sup>47</sup>Ti 和 <sup>64</sup>Zn 的光刻胶基质匹配校准曲线。两种测量均使用氦气模式

## 数据采集

使用集成自动进样器 (I-AS) 的 0.3 mm 标准毛细管将光刻胶样品自动吸入 ICP-MS 中, 该自动进样器 (产品编号 G3160A) 是一种专门设计的干净的自动进样器, 可避免在进样阶段造成污染。除 Ti 的积分时间为 3 s 以外, 其他各种元素的积分时间为 1 s, 重复测量三次。对于每个样品, 分析一组共 35 种元素, 每个样品所需的分析时间为 3.5 min。然而, 强烈建议在样品之间使用 PGME 进行清洗, 以防止光刻胶沉淀引起的信号漂移。

## 结果

表 3 显示了本研究获得的稀释 10 倍的光刻胶样品的检测限 (DL)。使用光刻胶的原始响应的三倍标准偏差 ( $n = 7$ ) 除以校准曲线的斜率来计算 DL。使用校准曲线的斜率而不是由标样获得的响应进行计算, 可考虑进任何基质抑制效应。报告的 DL 主要受溶剂空白 (B, 即 PGME) 中金属杂质的限制。

表 3. 光刻胶中的  $3\sigma$  DL 以及加标浓度为 0.5 ppb 的各元素的加标回收率

元素 (质量数)	等离子体 功率 (W)	氢气流速 (mL/min)	氦气流速 (mL/min)	光刻胶 DL (ppb)*	光刻胶 (A) (ppb)*	PGME (B) (ppb)	A - B (ppb)	加标回收率 (%) 0.5 ppb
Li (7)	1600	—	—	0.01	0.029	0.007	0.022	97
Be (9)	1600	—	—	0.004	0.003	0.003	< 0.004	95
B (10)	1600	5	—	0.2	0.279	0.123	< 0.2	87
Na (23)	1600	5	—	0.07	2.677	0.027	2.650	82
Mg (24)	1600	5	—	0.03	0.366	0.003	0.364	94
Al (27)	1600	5	—	0.03	0.217	0.019	0.198	93
K (39)	1600	5	—	0.04	1.220	0.059	1.201	93
Ca (40)	1600	5	—	0.02	0.328	0.023	0.269	96
Ti (47)	1600	—	4.5	0.1	0.113	0.008	< 0.1	104
V (51)	1600	—	4.5	0.009	0.017	0.004	< 0.009	99
Cr (52)	1600	5	—	0.04	0.732	0.001	0.728	97
Mn (55)	1600	5	—	0.004	0.025	0.019	0.024	94
Fe (56)	1600	5	—	0.07	2.317	0.051	2.298	98
Co (59)	1600	—	4.5	0.003	0.020	0.002	0.019	97
Ni (60)	1600	—	4.5	0.06	0.330	0.002	0.281	93
Cu (63)	1600	—	4.5	0.03	0.262	0.001	0.211	97
Zn (68)	1600	—	4.5	0.02	0.369	0.001	0.366	89
As (75)	1600	—	—	0.008	0.010	0.004	0.008	93
Sr (88)	1600	—	—	0.001	0.004	0.040	0.003	91
Zr (90)	1600	—	—	0.007	0.090	0.001	0.089	91
Nb (93)	1600	—	—	0.002	0.010	0.003	0.006	93
Mo (95)	1600	—	—	0.04	0.679	0.005	0.639	96
Ag (107)	1600	—	—	0.001	0.003	0.002	0.002	92
Cd (111)	1600	—	—	0.005	0.008	0.001	0.006	90
Sn (118)	1600	—	—	0.008	0.064	0.001	0.059	89
Sb (121)	1600	—	—	0.003	0.027	0.001	0.025	87
Ba (138)	1600	—	—	0.001	0.007	0.003	0.007	88
Ta (181)	1600	—	—	0.05	0.015	0.002	< 0.05	89
W (182)	1600	—	—	0.006	0.032	0.002	0.029	87
Au (197)	1600	—	—	0.003	0.004	0.003	< 0.003	86
Tl (205)	1600	—	—	0.001	0.005	0.002	0.003	88
Pb (208)	1600	—	—	0.005	0.019	0.002	0.016	87
Bi (209)	1600	—	—	0.001	0.001	0.003	< 0.001	87
Th (232)	1600	—	—	0.0009	0.002	0.001	< 0.0009	85
U (238)	1600	—	—	0.0006	0.000	0.001	< 0.0006	86

\* 用 PGME 将光刻胶样品稀释 10 倍, 得到 3% 的溶液

表 3 还列出了稀释 10 倍的光刻胶样品中加标浓度为 0.5 ppb 的 35 种元素的加标回收率。所有数据均在常规等离子体操作条件（即，RF 正向功率 1600 W）下采集得到。加标回收率良好，特别是 B、Mg、Al、K、Ca、Ti、Cr、Fe 和 Zn 等受到基质和氩气干扰的难以分析的元素。结果突出显示了 ORS 防止多原子离子到达检测器的效率。

通过将 0.5 ppb 标样加入稀释 10 倍的光刻胶（3% 树脂）样品中，并在 2 小时内重复分析加标样品，进行 2 小时的稳定性研究。尽管基质复杂，但是在此期间获得了优异的仪器稳定性，大多数元素的 %RSD 值小于 3%。所有元素的稳定性曲线汇总于图 2 中。

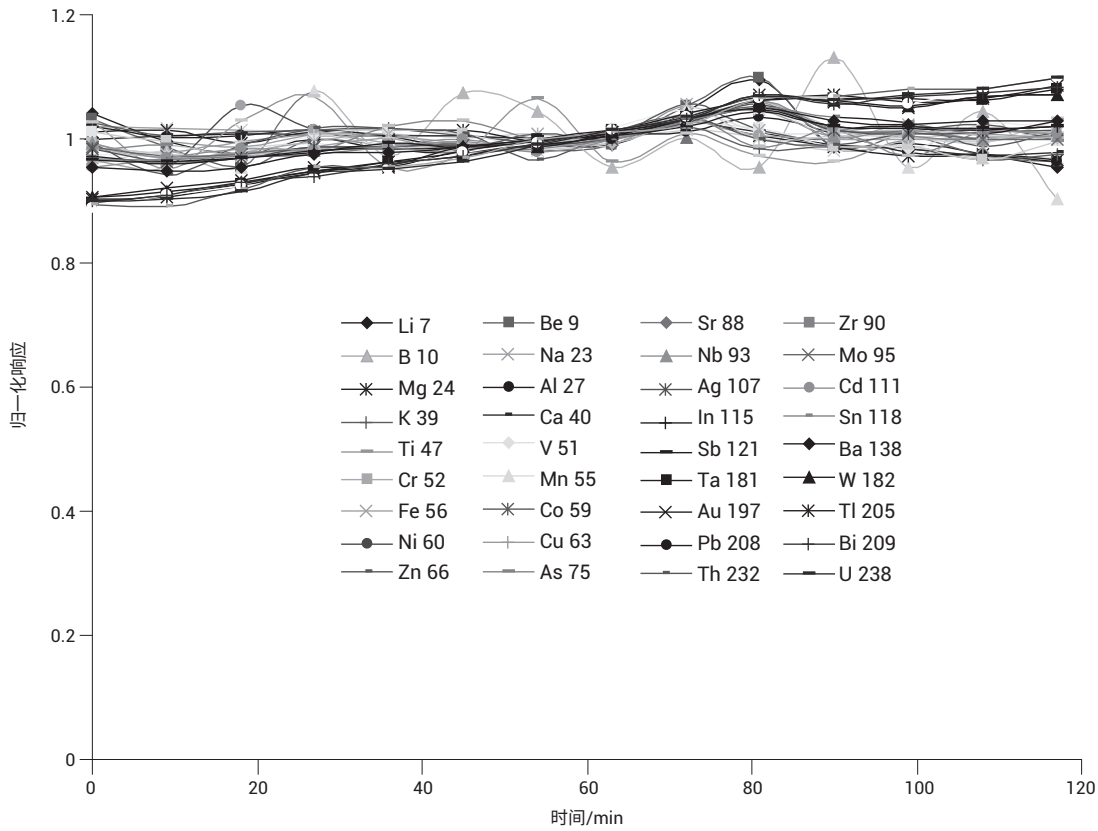


图 2. 3% 光刻胶样品中 35 种元素的两小时稳定性曲线



## 结论

只要 ICP-MS 满足多项关键的设计考虑因素，样品在合适的溶剂中进行稀释后，即可实现可靠的光刻胶分析：

- 进样系统经过优化，能够长时间处理高基质样品。其中包括使用低流量雾化器、冷却雾化室和使用设计用于最大程度减小样品沉积的炬管中心管
- 提供灵活的气体控制机制，以满足分析有机溶剂时添加氧气的需要
- 采用反应池有效去除多原子干扰，同时保持足够高的灵敏度进行痕量分析

配备 ORS 的 Agilent 7500cs ICP-MS 符合上述所有设计标准。本应用简报中概述的结果表明：

- 7500cs 中经优化的进样系统可有效分解复杂的抗蚀剂基质（所分析的样品为 3% 树脂）
- ORS 消除了对 B、Mg、Al、Ti、Cr 和 Zn 的基质干扰以及对 K、Ca 和 Fe 的氦相关干扰

这两种强大功能相结合，可在行业要求的浓度水平下实现对关键分析物的可重现测量。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

如需了解半导体测量功能的更多信息，请访问 [www.agilent.com/chem/semicon](http://www.agilent.com/chem/semicon)。



查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

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。

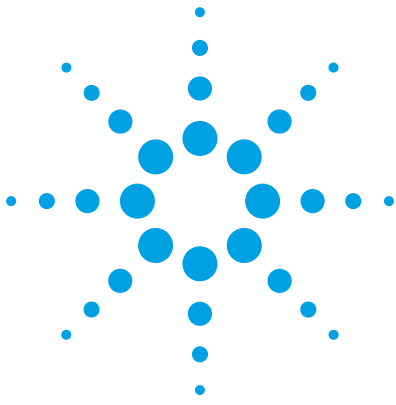
本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2004  
2004 年 2 月 24 日，中国出版  
5989-0629ZHCN

## 硅及其他材料

ICP-MS 可用于评估硅片衬底及用于硅的相关层和涂层中的金属污染。

使用 Agilent 8800 三重四极杆 ICP-MS 提高 ICP-MS 方法对高纯硅样品中磷和钛的检测性能	121
利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 对三氯硅烷进行痕量元素分析	127
采用表面金属提取电感耦合等离子体质谱 (SME-ICP-MS) 表征硅片表面的金属污染物	132
利用 ICP-MS 对太阳能（光伏）级硅块进行超痕量分析	137
激光剥蚀 ICP-MS 分析电瓷	143



# 使用 Agilent 8800 三重四极杆 ICP-MS 提高 ICP-MS 方法对高纯硅样品中磷和钛的检测性能

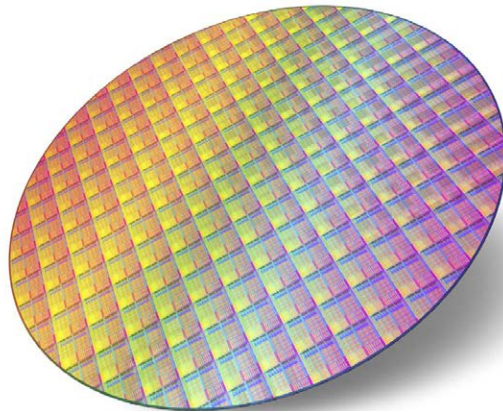
## 应用简报

半导体

### 作者

Junichi Takahashi

安捷伦科技公司，日本东京



## 前言

在过去的三十年里，对半导体元件生产过程中金属杂质的监控变得越来越重要。在 1983 到 1985 年间，第一代商用 ICP-MS 问世。此类第一代 ICP-MS 系统的灵敏度已经高到足以测定很多种不受干扰的痕量元素，例如稀土元素、铀和钍；但无法测定受多原子离子高背景信号干扰的低浓度重要元素，例如钾、钙、铬和铁。

1994 年，惠普（安捷伦）推出了 4500 系列 ICP-MS，这是冷等离子体技术的首次可靠商业化应用，使 ICP-MS 能够对痕量碱金属和过渡金属元素进行测定。事实上，借助冷等离子体技术可以完全消除氫和含氫多原子离子的干扰，使 ICP-MS 可以分析高纯度半导体化学品中通常需要监测的所有金属元素。由于冷等离子体 ICP-MS 获得了巨大成功，它已经成为半导体制造业中不可或缺的分



析仪器。冷等离子体技术的主要缺点在于对高基质样品的耐受性差，因为与常规的“热”等离子体相比，低能等离子体受电离抑制效应的程度更高。冷等离子体并非高基质样品常规分析的理想选择，因为基质的分解效率较低，会在接口锥和离子透镜处形成较多的沉积物。四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 碰撞/反应池 (CRC) 技术的发展提供了一种消除高强度多原子背景干扰的替代技术。将氢气和氦气作为反应气通入反应池中，用以中和氩和含氩的多原子离子，这样一来，即使在热等离子体条件下，也可以测定痕量的 Ca 和 Fe。此外，氦气碰撞模式可以用来减少或消除其他（基质中）的多原子离子，消除含硫和含氯的离子对其他关键半导体分析物的干扰。

然而，碰撞/反应池技术的性能仍然不足以解决某些对 ICP-QMS 而言最严重、最难处理的分析物干扰问题。富硅样品中磷和钛的分析就是这样一个需要改进和提高性能的案例。磷是单一同位素元素， $m/z$  为 31，而富硅基质中的多原子离子  $^{30}\text{SiH}^+$  会对  $^{31}\text{P}^+$  形成干扰。通常使用 HF 蒸汽蚀刻（称为 VPD，气相分解）方法对硅片的表层污染物进行测量，以该方法制备的样品通常含有 Si 和 HF。在此基质中，Si 会形成多原子离子  $\text{SiF}^+$  和  $\text{SiO}^+$ ，由于存在以下干扰而基本上无法分析 VPD 样品中的痕量 Ti：

- $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  干扰  $^{46}\text{Ti}^+$
- $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}^+$  干扰  $^{47}\text{Ti}^+$
- $^{29}\text{Si}^{19}\text{F}^+$  和  $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}^+$  干扰  $^{48}\text{Ti}^+$
- $^{30}\text{Si}^{19}\text{F}^+$  干扰  $^{49}\text{Ti}^+$

反应气模式的 ICP-QMS 并非此类干扰的可靠解决方案，因为来自样品的所有离子都会进入反应池，包括样品中存在的所有基质组分和其他（可变）分析物产生的多种多原子离子。如果样品中的任何成分发生变化，反应池中产物离子也会随之变化，从而产生新的不可预知的干扰。

但随着三重四极杆 ICP-MS 技术的不断进步，这些难题最终都得到了解决，因为 MS/MS 模式可以控制碰撞池中的反应过程，从而得以可靠、常规地使用反应气体。磷和氢反应生成  $^{31}\text{PH}_4^+$ ，可由第二个四极杆质量分析器 (Q2) 于  $m/z$  35 处检测。在此之前，所有  $m/z$  35 离子均已为第一个四极杆 (Q1) 所排除，因为第一个四极杆设置为仅允许  $m/z$  31 的离子通过。另外一种测量高硅基质中磷含量的方法是以氧气作为反应气体。将 Q1 设置为  $m/z$  31 以允许  $^{31}\text{P}^+$  进入反应池。在反应池中与  $\text{O}_2$  反应生成  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$  产物离子，然后由 Q2（设置为  $m/z$  47）进行检测。 $^{30}\text{SiH}^+$  的  $m/z$  也为 31，因此也能通过 Q1 并进入反应池，但是在反应池中  $\text{SiH}^+$  不与氧气反应，因此不会生成  $\text{SiOH}^+$  产物离子而对  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$  形成干扰。利用相同的反应原理，在钛的测定过程中同样可以使用氧气作为反应池气体。Q1 将允许  $^{48}\text{Ti}^+$  和任何  $m/z$  48 的干扰离子通过，例如  $\text{SiF}^+$ 。只有钛离子会与氧气反应生成  $\text{TiO}^+$ ，从而避开重叠干扰，由 Q2（设置为  $m/z$  64）进行检测。本报告阐明了使用 Agilent 8800 三重四极杆 ICP-MS（具有 MS/MS 功能）对富硅样品中金属杂质进行分析时所具备的方法和数据优势。

## 实验部分

### 样品制备

在 VPD 扫描仪中，利用溶液液滴对硅片表面进行完整扫描，收集由 HF 蒸汽从硅基质中溶解出来的表面污染物。扫描液滴中通常含有 HF 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，还有溶解的硅基质，其浓度取决于硅片上氧化层的性质。自然氧化硅片的硅氧化层厚度低于 1 nm，因此扫描溶液中最多含有 20 到 30 ppm 的硅。相比之下，受热氧化的硅片具有更厚的硅氧化层，VPD 扫描液滴中的最终硅含量可达 2000 ppm。我们在制备溶液时，将硅块溶解以模拟这两种类型的 VPD 样品。从硅片上剪下大约 3 g 样品，以 1:1 HCl/HNO<sub>3</sub> 进行彻底清洗。在使用超纯水 (UPW) 进行冲洗之后，再以 HF 清洗，然后以超纯水重新进行冲洗。重复执行此过程两次。将硅块置入 PFA 瓶中，加入 38% 的 HF 和 68% 的 HNO<sub>3</sub> 各 40 ml 进行溶解，轻轻盖上瓶盖。加入超纯水以制备 3% 的硅储备溶液，以便进一步用超纯水稀释以制备 30 ppm 硅和 2000 ppm 硅的最终基质溶液。因此，除了 Si 及其杂质以外，样品溶液中还含有高浓度的硝酸和氢氟酸。

### 仪器

下文介绍了仪器、外围设备和主要的运行参数。因为 VPD 扫描液滴的样品体积一般低于 0.5 mL，所以使用了超低流量进样雾化器。同时将调谐模式的次数降至最低以缩短总体运行时间。

- ICP-MS: Agilent 8800 三重四极杆 ICP-MS
- 雾化器: C-flow 50 PFA 雾化器 (进样体积: 45 µL/min)
- 惰性样品导入系统: PFA 雾化室、端盖和连接管; 可拆卸炬管, 带有内径为 2.5 mm 的蓝宝石导入管
- 接口: Pt 采样锥和 Pt/Ni 截取锥
- 碰撞池气体: 氧气和氢气
- 标准溶液: 购自 SPEX 公司的预混合标准溶液
- 分别使用半导体级磷酸和硫酸制备磷和硫的标准溶液

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 调谐参数

		低 Si 浓度调谐			高 Si 浓度调谐		
调谐步骤		冷等离子体	无气体	O <sub>2</sub>	无气体	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
稳定时间	秒	5	30	15	5	15	15
扫描模式		MS/MS			MS/MS		
<b>等离子体</b>							
射频功率	W	600	1600		1600		
样品深度	mm	18	8		8		
载气	L/min	0.7	0.7		0.7		
尾气气	L/min	0.95	0.56		0.58		
<b>透镜</b>							
提取电压 1	V	-180	5		0		
提取电压 2	V	-14	-250		-250	-235	-205
<b>反应池</b>							
氦气流速	mL/min	-	-	3	-	-	3
H <sub>2</sub> 流速	mL/min	0.5	-	-	-	10	-
O <sub>2</sub> 流速	mL/min	-	-	0.5	-	-	0.5
OctP 偏压	V	-18	-8	-20	-8	-25	-20
KED 电压	V	13	-20	-20	-20	-5	-20

冷等离子体条件可以成功应用于低浓度硅样品的分析，对于电离势较低的几种元素可以获得极佳的本底等效浓度 (BEC) 和检测限 (DL)。然而，如果在高浓度硅基质样品的分析过程中采用冷等离子体条件，则会加快二氧化硅晶体在截取锥上的沉积速度。因此，如果样品溶液中的硅浓度超过 50 ppm，则不推荐使用冷等离子体模式。为了提高某些元素（特别是钙）在冷等离子体模式下的检测限，会向反应池中通入少量氢气 [1]。

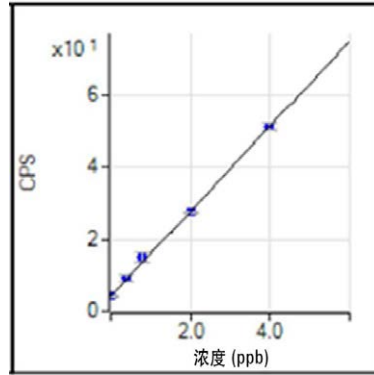
在分析高基质样品（例如 2000 ppm 硅溶液）时，需要进行稳定的调谐以实现最佳的长期稳定性。除了提高等离子体能量之外，还可以对透镜设置进行优化以提高基质耐受性，方法是向第一提取透镜施加 0 V 电压。以稍许降低灵敏度为代价，获得更少的信号抑制和更好的长期稳定性。除了表 1 中所列出的离子透镜电压以外，其它值均由仪器的自动调谐功能进行优化。

## 结果

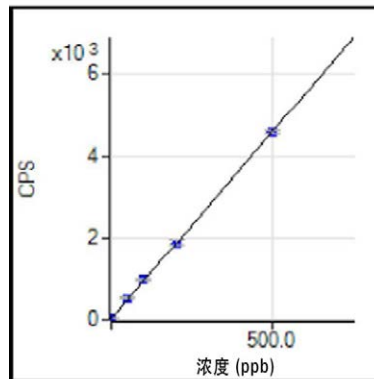
图 1 中所示为在优化 MS/MS 模式下，2000 ppm Si 样品中极难分析的 P 和 Ti 元素的校正曲线。在 H<sub>2</sub> 反应模式（产物离子 PH<sub>4</sub><sup>+</sup>，m/z 35）下测量 P；而在 O<sub>2</sub> 反应模式（产物离子 TiO<sup>+</sup>，m/z 64）下测量 Ti。也可以在 O<sub>2</sub> 反应模式（产物离子 PO<sup>+</sup>，m/z 47）下测量 P。初步测试显示，在 O<sub>2</sub> 模式下 BEC 为 5.86 ppb，而在 H<sub>2</sub> 模式下，BEC 则达到了惊人的 0.35 ppb。

除了以上讨论的两种极难分析的 P 和 Ti 元素以外，还对硅基质样品中半导体行业所关注的所有元素进行了测量。表 2 和表 3 中所示为所有分析物的 DL 和 BEC 结果。通过向 30 ppm 和 2000 ppm 硅基质溶液中加入多元素标准样品的方法，生成标准加入曲线而计算得出这些结果。所有样品中酸的浓度均为 3.8% HF 和 6.8% HNO<sub>3</sub>。值得注意的是，VPD 常规扫描溶液中只含有 2% HF 和 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，而不含 HNO<sub>3</sub>。但是在本实验中需要加入 HNO<sub>3</sub> 和 HF 以溶解硅片碎块。即使经过 UPW 稀释，酸的最终浓度仍有几

个百分点。众所周知，HNO<sub>3</sub> 会增加质量 31 处的背景计数，并且加快 SiO<sub>2</sub> 在截取锥上的沉积速度。因此，应当指出的是，本文应用的实验条件比实际 VPD 样品分析时更加苛刻。



31 -> 35 P [ H2 MMS ]  
 $y = 1.182E1 x + 4.114E0$   
 R 0.9995  
 DL 0.2132  
 BEC 0.3482



48 -> 64 Ti [ O2 MMS ]  
 $y = 9.163E0 x + 2.540E1$   
 R 0.9999  
 DL 1.945  
 BEC 2.772

图 1. 2000 ppm Si 样品中 P (MS/MS; H<sub>2</sub> 模式) 和 Ti (MS/MS; O<sub>2</sub> 模式) 的校正曲线



表 2.30 ppm Si 溶液中各元素的 DL 和 BEC (除 S 为 ppb 以外, 其余均为 ppt) 值

元素	质量	调谐	DL	BEC
Li	7	冷等离子体	0.01	0.01
Be	9	无气体	0.93	0.18
B	11	无气体	11	29
Na	23	冷等离子体	0.09	0.94
Mg	24	冷等离子体	0.47	0.17
Al	27	冷等离子体	1.7	0.63
P	31/35	H <sub>2</sub>	110	210
S	34/50	O <sub>2</sub>	2.1	34
K	39	冷等离子体	1.0	1.7
Ca	40	冷等离子体	3.0	1.1
Ti	48/64	O <sub>2</sub>	0.90	0.70
V	51/67	O <sub>2</sub>	0.34	1.7
Cr	52	冷等离子体	1.7	0.72
Mn	55	冷等离子体	0.01	0.01
Fe	56	冷等离子体	1.9	1.2
Co	59	冷等离子体	0.01	0.01
Ni	60	O <sub>2</sub>	1.0	1.0
Cu	63	O <sub>2</sub>	2.8	8.8
Zn	64	O <sub>2</sub>	5.2	19
Ga	71	冷等离子体	0.01	0.01
Ge	74/90	O <sub>2</sub>	5.3	4.1
As	75/91	O <sub>2</sub>	4.5	12
Se	78/94	O <sub>2</sub>	6.2	6.3
Rb	85	冷等离子体	0.36	0.90
Sr	88	冷等离子体	0.01	0.01

元素	质量	调谐	DL	BEC
Zr	90/106	O <sub>2</sub>	0.01	0.01
Nb	93/125	O <sub>2</sub>	0.40	0.08
Mo	98/130	O <sub>2</sub>	1.5	1.3
Ru	101	无气体	0.63	1.1
Rh	103	O <sub>2</sub>	0.64	8.1
Pd	105	O <sub>2</sub>	1.6	0.43
Ag	107	冷等离子体	0.01	0.01
Cd	114	O <sub>2</sub>	0.01	0.01
Sn	118	O <sub>2</sub>	1.1	1.1
Sb	121	O <sub>2</sub>	0.79	0.33
Te	125	O <sub>2</sub>	2.4	0.80
Cs	133	冷等离子体	0.01	0.01
Ba	138	O <sub>2</sub>	0.01	0.01
Hf	178/194	O <sub>2</sub>	0.01	0.01
Ta	181/213	O <sub>2</sub>	0.26	0.09
W	182/214	O <sub>2</sub>	1.8	0.50
Re	185	无气体	0.21	0.06
Ir	193	无气体	0.20	0.31
Pt	195	O <sub>2</sub>	1.6	1.2
Au	197	O <sub>2</sub>	0.45	0.09
Tl	205	无气体	0.36	0.21
Pb	208	冷等离子体	0.01	0.01
Bi	209	无气体	0.04	0.01
Th	232/248	O <sub>2</sub>	0.01	0.01
U	238/254	O <sub>2</sub>	0.02	0.01

以 2000 ppm Si 溶液进行稳定性实验，证实系统可在超过三小时的时间段内保持稳定。图 2 中所示为磷 (4 ppb)、硫 (40 ppb) 和钛 (500 ppt) 信号图的典型示例。

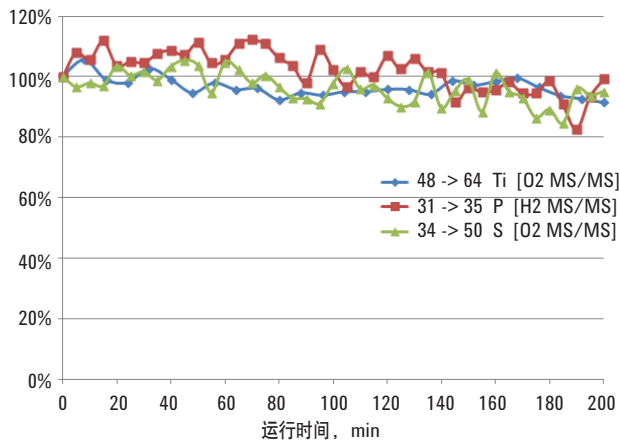


图 2. 2000 ppm Si 样品的 3 小时长期稳定性测试结果

## 结论

Agilent 8800 ICP-MS/MS (采用 MS/MS 模式) 可以准确、高效地测定不同浓度 (30 ppm 和 2000 ppm) 高纯硅基质中的 P、Ti 和其他痕量元素。所有元素的 BEC 和 DL 都非常低，MS/MS 模式可以确保将目标产物离子与其他分析物生成的潜在干扰产物离子分离。这是 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式所独有的功能。即使在使用超低流量雾化器的条件下，仍然可以获得优异的灵敏度和超低的检测限，对于 2000 ppm Si 基质样品可连续测定超过 3 小时，表明仪器具有出色的信号稳定性。

## 参考文献

1. Junichi Takahashi, Katsuo Mizobuchi and Masakazu Yukinari, 2008 Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, page 34 of Book of Abstracts, Tsukuba, Japan.



[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2013  
2013 年 6 月 17 日出版  
出版号: 5991-2466CHCN



# 利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 对三氯硅烷进行痕量元素分析

## 应用简报

### 半导体分析

#### 作者

Junichi Takahashi

安捷伦科技公司  
日本东京



#### 摘要

三氯硅烷 (TCS) 是用于生产光伏材料 (PV) 硅的中间产物，为生产出太阳能电池制造所需的高纯度 PV 硅，TCS 中的金属杂质必须受到严格控制。我们开发了一种成功的分析方法，先经过安捷伦开发的样品前处理方法，然后采用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 测定 TCS 中的杂质。加标回收率测试证明该方法对包括硼和磷在内的 33 种元素的有效性，同时还分析了两种 TCS 样品。TCS 的分析能力可让 PV 硅制造商在制造 PV 硅之前检查 TCS 中间化学品中的金属杂质。

经验证适用于

Agilent 7900 ICP-MS  
半导体配置



Agilent Technologies

## 前言

由于天然化石燃料资源的枯竭及其造成的全球变暖以及相关地质、环境和政治问题，人们在不断寻求替代能源。在许多替代发电方法中，太阳能或光伏材料 (PV) 是一个快速发展的产业，每年的产能都有大幅增加。光伏电池板通常以硅片为基础，将太阳能转换为电能，但该过程效率相对较低。提高转换效率并降低生产成本是行业内的关键目标。制造 PV 电池板晶片所用多晶硅中的金属杂质水平必须受到严格控制，因为杂质会降低转换效率。安捷伦已开发出一种有效方法，采用 ICP-MS 分析 PV 级硅<sup>[1]</sup>。为进一步提高器件效率，PV 硅制造商希望能测定多晶硅制造所用化学品中的杂质。本应用简报介绍采用配备八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 对 TCS 的分析。TCS 常用于超纯多晶硅的制造。

## 实验部分

### 仪器

Agilent 7700s ICP-MS 配备安捷伦惰性样品引入工具包。工具包中包括 PFA 同心雾化器、PFA 双通道雾化室和带 2.5 mm 内径铂中心管的可拆卸炬管。

7700s/7900 ICP-MS 采用多种干扰去除技术。除传统的无气体模式外，7700s/7900 还可以在冷等离子模式和 ORS 模式下运行，在使用惰性气体 (He) 的碰撞模式和使用反应池气体 (如 H<sub>2</sub>) 的反应模式下均能有效去除干扰。7700/7900 ICP-MS 包括一个 ORS 反应池，采用更长、内径更小的八极杆，工作频率高于之前的 ORS 型号。ORS 还可在更高的池气体流速和更高的偏置电压下运行，从而增大碰撞能量。这些功能相结合，在碰撞和反应模式下均可提高干扰去除效率。

根据分析要求选择干扰去除方法。对于本应用，所有分析物都需要最高灵敏度，因此对每种分析物/干扰都需要最有效的干扰去除模式。使用具有四个步骤的数据采集方案，表 1 列出了所有仪器操作参数。在方法开发期过程中，某些分析物以多种模式运行，并为样品基质中的每种分析物确定获得最佳检测限的模式。

表 1. ICP-MS 运行条件

	方法设置			
	步骤 1	步骤 2	步骤 3	步骤 4
等离子体	冷等离子体	正常		
RF 功率 (W)	600	1600		
样品提升速率 (μL/min)	~160 (自由吸取)			
采样深度 (mm)	16	8		
载气流速 (L/min)	0.7			
补偿气流速 (L/min)	0.8	0.5		
He 池气体流速 (mL/min)	0	5	2	
动能歧视 (V)	13	3	135	

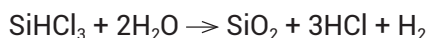
分析物： 步骤 1 <sup>7</sup>Li、<sup>23</sup>Na、<sup>24</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>39</sup>K、<sup>40</sup>Ca、<sup>55</sup>Mn、<sup>56</sup>Fe、<sup>63</sup>Cu、<sup>71</sup>Ga  
 步骤 2 <sup>10</sup>B、<sup>138</sup>Ba、<sup>178</sup>Hf、<sup>181</sup>Ta、<sup>182</sup>W  
 步骤 3 <sup>48</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>64</sup>Zn、<sup>75</sup>As、<sup>88</sup>Sr、<sup>90</sup>Zr、<sup>93</sup>Nb、<sup>98</sup>Mo、<sup>107</sup>Ag、<sup>114</sup>Cd、<sup>118</sup>Sn、<sup>121</sup>Sb、<sup>205</sup>Tl、<sup>208</sup>Pb、<sup>209</sup>Bi、<sup>232</sup>Th、<sup>238</sup>U  
 步骤 4 <sup>31</sup>P

表 1 中还列出了最终方法的每个步骤中测定的分析物。步骤 1 采用冷等离子体模式，所有剩余步骤使用正常或热等离子体。步骤 2 使用传统无气体模式，步骤 3 使用 He 碰撞模式，步骤 4 是针对磷测定优化的改进 He 碰撞模式。过去，采用冷等离子体或 O<sub>2</sub> 池气体以  $m/z$  47 <sup>31</sup>P<sup>16</sup>O 形式直接测定 P。ORS 的改进性能可以更大程度减少质量数 31 处与 P 发生重叠的 <sup>15</sup>N<sup>16</sup>O 和 <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H 干扰，将 He 碰撞模式下 P 的检测限降低至 1/50，从而可进行 P 的直接测量。模式间的切换完全自动化，所有分析物

均通过每个样品瓶的单次进样过程来测定，有助于最大程度减少样品污染。小尺寸 ORS 池能够实现模式之间非常快速的切换，因此最大程度缩短了多模式操作所需的额外时间。每个样品的总分析时间为 8 分钟。

### 样品前处理

三氯硅烷 (TCS) 是用于制造高纯度多晶硅的中间化合物。由于 TCS 是一种易于通过蒸馏纯化的挥发性液体，它可以由低级冶金级硅制得，经过纯化，然后转化为高纯度多晶硅。TCS 在室温下为液体，具有高挥发性 (沸点 31.8 °C)。它通过水解很容易在空气中分解成 SiO<sub>2</sub>，如下所示：



在生产线上对 TCS 直接采样并进行在线 ICP-MS 分析不切实际，因为 SiO<sub>2</sub> 会沉积在传输管线以及 ICP-MS 样品引入和接口组件中。此外，必须在惰性环境中对 TCS 进行冷却和处理，以避免释放 HCl 气体，因此需要在每个采样点安装一个处于洁净微环境中的 ICP-MS。因此，唯一可行的方法是将液体 TCS 转移到实验室进行分析。在本研究中，按照适当的安全预防措施将液体 TCS 转移到洁净实验室，并用以下步骤完成细致的样品前处理，然后进行分析：在惰性气氛中通过温和水解将液体 TCS 转化为 SiO<sub>2</sub>，将其溶解在 HF 溶液中通过加热干燥除去 Si (以 SiF<sub>4</sub> 气体形式存在)。然后将干燥的残留物重新溶解在 0.4% HCl 溶液中，进行 ICP-MS 分析。

### **警告** 化学危险

与所有使用 HF 的样品前处理方法一样，使用这种酸时要特别小心。穿戴适当的全套个人防护设备并遵守所有适用安全流程。

如需了解关于 TCS 安全处理的更多信息，请联系您当地的安捷伦应用团队。

### 校准标样

用 0.4% HCl 基质中的外部校准结果，对痕量元素进行定量分析。由于样品前处理过程中已去除 Si 基质，因此重新溶解在 0.4% HCl 中的样品残留物基本不含任何基质。采用 0.4% HCl 分别配制浓度为 0、1、2、5 ppb 的四种多元素校准标样溶液。不使用内标，以免增加污染的可能性。

## 结果与讨论

### 检测限

由校准空白的 3σ 值计算得到检测限 (DL)，结果如表 2 所示。V 和 As 的低 ppt 级 DL 证明 HCl 基质中 ClO (对 <sup>51</sup>V) 和 ArCl (对 <sup>75</sup>As) 的多原子干扰可得到有效去除。此外，0.1 ppb 的磷 DL 证明步骤 4 中采用的优化 He 碰撞模式参数可有效去除 NO/NOH 对 P 的干扰。乘以 7.5\* 的稀释因子计算出原始样品的 DL，原始 TCS 样品中所有 DL 均低于 1 ppb。

### 定量分析

表 2 还列出了试剂空白扣除后两个 TCS 样品的定量分析结果。样品 A 购自半导体公司，是储存在玻璃样品瓶中的高纯度 TCS 样品。样品 B 也购自半导体公司，但采用不锈钢压力容器运输。



从表 2 可清楚看出，样品 B 含有的 Fe、Ni 和 Cr 浓度明显比样品 A 更高，表明前者受到不锈钢容器的金属污染。结果显示样品 A 具有高纯度，原始样品中仅有 4 种元素高于 1 ppb。

表 2. 检测限和定量分析

m/z	元素	DL (最终溶液) (ppb)	DL (原始溶液) (ppb)	分析 - 样品 A (ppb)	分析 - 样品 B (ppb)
7	Li	0.0003	0.002	0.007	0.007
10	B	0.08	0.60	1.4	5.5
23	Na	0.002	0.01	0.53	15
24	Mg	0.001	0.010	2.5	1.4
27	Al	0.006	0.04	0.75	8.5
31	P	0.1	0.7	2.7	4.2
39	K	0.02	0.15	0.23	3.6
40	Ca	0.006	0.05	0.83	26
48	Ti	0.001	0.008	0.08	2.3
51	V	0.008	0.06	0.08	0.6
52	Cr	0.02	0.12	0.12	22
55	Mn	0.001	0.008	0.01	1.6
56	Fe	0.01	0.08	1.9	180
59	Co	0.0001	0.001	0.02	0.3
60	Ni	0.001	0.008	0.08	14
63	Cu	0.002	0.01	0.08	0.8
64	Zn	0.001	0.01	0.38	3.5
71	Ga	0.001	0.006	0.01	0.03
75	As	0.02	0.14	0.14	0.02
88	Sr	0.0001	0.0004	0.01	0.1
90	Zr	0.0002	0.001	0.08	1.0
93	Nb	0.0002	0.001	0.007	0.02
98	Mo	0.0003	0.002	0.08	1.3
107	Ag	0.004	0.03	0.03	0.02
111	Cd	0.0001	0.001	0.007	0.04
118	Sn	0.003	0.02	0.38	1.7
121	Sb	0.001	0.01	0.08	0.5
138	Ba	0.0002	0.002	0.007	1.4
181	Ta	0.0001	0.0004	0.007	0.2
182	W	0.0003	0.002	0.007	0.3
208	Pb	0.0002	0.002	0.007	0.8
232	Th	0.0001	0.001	0.007	0.007
238	U	0.0001	0.0002	0.007	0.007

### 回收率测试

为测试方法的回收效率，尤其是为检查挥发性元素在样品前处理过程中的损失，购买了高纯度 TCS 样品 (Tokyo Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japan)。将 TCS 样品分成四份，每份含有 1.5 g TCS，如上文所述进行样品前处理。在水解并加入 HF 之后、加热步骤之前除去 Si，在其中一份中加入 5 ppb 多元素标准品 (Spex, Metuchen, NJ, USA)。然后将样品蒸干，将干燥残留物溶于 0.4% HCl 中后进行分析。图 1 显示了 5 ppb 加标样品的回收率。所有元素都具有良好的回收率，包括因挥发性难以分析的 B，证明了样品前处理和分析方法的有效性。

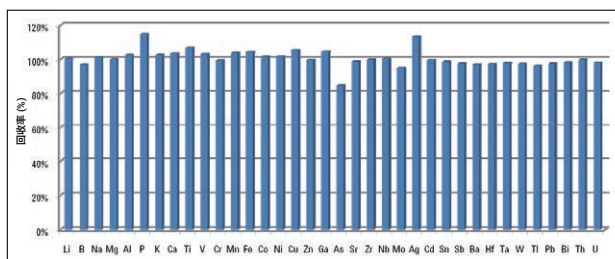


图 1. 在 TCS 中进行 5 ppb 加标回收率测试，确认挥发性元素在样品蒸发过程中没有损失，并确保所有分析物的回收率准确 (在 80% 和 120% 之间)

### 结论

三氯硅烷经过安捷伦开发的样品前处理方法，然后采用 Agilent 7700s ICP-MS 成功得到分析。ORS 池显著提高了 He 碰撞池性能，在 m/z 31 处直接测定磷可获得 0.1 ppb 的检测限。加标回收率测试证明了样品前处理和分析方法对包括硼在内的所有元素均有效。TCS 的分析能力可让 PV 硅制造商在制造 PV 硅之前检查 TCS 中间产物的金属杂质。



[> 返回目录](#)

[> 搜索整个文档](#)

## 参考文献

1. Ultratrace Analysis of Solar (Photovoltaic) Grade Bulk Silicon by ICP-MS (采用 ICP-MS 分析对太阳能 (光伏) 级散装硅进行超痕量分析), 安捷伦应用简报, 5989-9859EN, 2008 年 10 月



查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

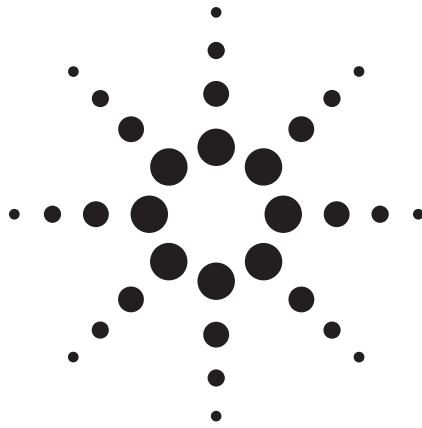
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

**[www.agilent.com](http://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, 2017  
2017 年 10 月 5 日, 中国出版  
出版号: 5990-8175ZHCN



## 采用表面金属提取电感耦合等离子体质谱 (SME-ICP-MS) 表征硅片表面的金属污染物

• • 半导体

### 作者

Tom Gluodenis  
安捷伦科技有限公司  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808-1610  
USA

### 摘要

表面金属提取 (SME) 可与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用来表征硅片表面上的痕量金属污染物。晶圆样品的前处理和分析可在 20 分钟内完成，因此可实现晶圆的实时生产监测。使用本技术获得的检测限超过了 2009 年表面金属污染规范的要求。

### 前言

当前半导体行业的发展趋势是生产具有更快运行速度、更小尺寸、更高集成度的半导体器件，以及通过提高产量和减少缺陷来降低生产成本。随着器件尺寸不断缩小以满足上述目标，对硅片表面痕量金属污染物的表征变得越来越重要。目前，半导体 IC 器件制造中超过 50% 的产量损失都是由污染引起的。

已采用表面污染浓缩技术（如 SME-ICP-MS）来测定硅片上的天然和热氧化物层纯度。该分析可提供有关金属污染物类型、来源和污染水平的有用信息，几乎覆盖半导体制造中的每个加工步骤。SME-ICP-MS 可在一个液滴中准确分析多达 40 种元素，具有出色的检测限 (ppt 和亚 ppt 级)，晶圆前处理和分析的周转时间仅需 20 分钟。SME-ICP-MS 技术的上述优点使其非常适用于进行晶圆的实时生产监测。

由于样品体积小、基质含硅量高以及需要测定的金属污染物为超痕量水平，导致 SME-ICP-MS 应用面临着较大的挑战。本应用中使用的仪器为 Agilent 7500s ICP-MS，配备有微流雾化器，运行流量为 20  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。



通过在软提取模式下操作仪器，Agilent 7500s ICP-MS 的出色灵敏度得到了进一步提高<sup>[1,2]</sup>。这种操作模式利用 7500s 独有的双提取透镜设计，对第一个提取透镜施加轻微的正电压。这种反常规的优化程序可大大降低整个质量数范围内的背景，而不会损失灵敏度。因此，大多数元素的信号-背景比提高了 10–100 倍。

使用安捷伦独有的屏蔽炬系统 (STS) 基本消除了可能存在的氩多原子离子干扰。与需要 500–550 W 等离子体功率的传统冷等离子体条件不同，Agilent 7500s 能够在更高、更稳定的等离子体条件下运行，有效消除氩相关的多原子干扰。这主要是由于 27.12 MHz 能产生温度更高的等离子体，更有效地促进样品基质解离，因此，相对于低温 40.68 MHz 发生器设计，可获得更高的灵敏度。此外，STS 能高效地将等离子体电位降低到大约 1 eV — 大大低于非屏蔽等离子体锁定装置系统。这样能实现更好的离子聚焦并更有效地去除干扰，无需样品预处理或复杂的扫描反应/碰撞池技术。

使用微流雾化器、帕尔贴冷却雾化室、宽径炬管中心管和高效的 27 MHz 等离子体发生器可确保样品基质完全电离，从而消除对分析稳定性的担忧。此外，稳定的 Omega II 离子透镜系统的平坦质量响应曲线能够使分析物离子有效传输到四极杆质量过滤器，在整个质量数范围内具有相同的高灵敏度。上述设计相结合，最大限度减少了富硅样品基质所产生的离子抑制效应，无需再使用 MSA (标准加入法)、基质匹配或内标 (可能会对进行超痕量分析的样品造成污染)。

## 方法

### 样品前处理

将硅片置于洁净的 PTFE 室中，然后暴露于 HF 中以溶解 SiO<sub>2</sub> 表面层。然后用 250 μL 提取液滴扫描晶圆表面。这一步可以手动完成，也可使用自动化晶圆扫描仪完成。提取液滴在晶圆表面上移动时将收集溶解的硅层物质。然后将提取液滴从晶圆表面转移到自动进样器中，通过 ICP-MS 进行分析。本研究用的校准空白和标样为 0、100、250 和 500 ppt 的 5% HF 和 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液。

将高纯硅在 HF 和过氧化物中清洗，然后溶于 10 g HF (49%)、18 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 和 72 g UPW 中。注意，硅中可能带有少量金属污染，其经历了从晶体生长到晶圆热处理的所有制造过程。该最终溶液含有 0.59 ppm Si (经独立验证)，作为合成的 SME 基质用于测定加标回收率。使用合成基质而不是实际 SME 液滴的原因在于，在不稀释样品基质的情况下对小样品体积进行加标存在困难。与简单地加标 Si 标准溶液相比，这种样品前处理方法提供了更严格的仪器性能测试。

### ICP-MS 分析

采用配备屏蔽炬系统和微流雾化器的 Agilent 7500s ICP-MS 进行分析。以 20 μL/min 的速率自动提升样品。仪器操作条件如表 1 所示。

表 1. ICP-MS 操作条件

参数	STS 条件	软提取条件
RF 功率	800 W	1540 W
采样深度	14.2 mm	9.2 mm
载气流速	0.8 L	1 L
补偿气流速	0.75 L	0 L
提取透镜 1	-152 V	+4 V
提取透镜 2	-22 V	-46 V

使用安捷伦的多重调谐 (Multi-tune) 软件可实现 STS 条件和软提取模式间的自动切换。多重调谐可在一次采集集中完成数据采集，一个样品瓶只需一次进样，从而能节省时间并减少潜在的样品污染。此外，所有结果数据都汇总在一份报告中。操作模式之间切换的稳定时间极短，从软提取切换至 STS 条件时仅需 20 秒。之前的研究已经证明，操作模式之间的切换具有长时间稳定性，在 8 小时内 RSD 可稳定在约 3%<sup>[3]</sup>。

使用获得的校准曲线来确定  $3\sigma$  检测限。分析含有 5% HF、6%  $H_2O_2$  和 0.59 ppm 硅（典型的天然氧化物层 — SME 最常见的应用）的合成 SME 样品基质，以评估由基质引起的任何物理或光谱干扰的程度。然后以 10 ppt 的浓度向合成的 SME 基质中加标多元素标准品。分析加标和未加标的基质液滴并计算加标回收率。

## 结果与讨论

表 2 中的结果显示了校准基质和模拟 SME 基质中一组标准半导体元素的检测限。请注意，即使对于 Ca、K 和 Fe 等非常难分析的元素，也获得了出色的性能。在

校准基质中观察到痕量 Co，这使得该元素的结果偏高；但只高出了 1.38 ppt，仍然符合行业指南要求。所有其他元素，包括高硅基质中的 Co，都获得了亚 ppt 级检测限。此外还需注意，上述结果是在 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  的样品提升速率下得到的，如果使用更常见的 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  微流雾化器，检测限将得到进一步改善。代表性校准曲线如图 1 所示。

表 2. SME 基质中的检测限 (ppt)

元素	质量数	无硅 7500 DL (ppt)	0.59 ppm 硅 7500 DL (ppt)	450 mm 晶圆 DL (原子 / $\text{cm}^2$ )	NTRS 2009 要求
Li	7	0.03	0.02	4.1 E5	< 1.0 E11
Na	23	0.20	0.27	8.2 E5	< 2.5 E9
Mg	24	0.17	1.00	6.6 E5	< 1.0 E11
Al	27	0.05	0.16	1.8 E5	< 1.0 E11
K	39	0.57	3.3	1.4 E6	< 2.5 E9
Ca	40	0.26	0.97	6.1 E5	< 2.5 E9
Cr	52	0.04	0.81	7.3 E4	< 2.5 E9
Mn	55	0.02	0.18	3.4 E4	< 2.5 E9
Fe	56	0.3	0.95	5.1 E4	< 2.5 E9
Co	59	1.4	0.58	2.2 E6	< 2.5 E9
Ni	60	0.74	1.0	1.2 E6	< 2.5 E9
Cu	63	0.25	0.14	3.7 E5	< 2.5 E9
Zn	68	0.86	3.0	1.2 E6	< 2.5 E9
Zr	90	0.22	0.27	2.3 E5	不适用
Sn	118	0.29	0.48	2.3 E5	不适用
Ta	181	0.03	0.04	1.6 E4	不适用
Au	197	0.09	0.12	4.3 E4	不适用
Pb	208	0.02	0.09	9.1 E3	不适用

比较分别由校准基质和 SME 合成基质测得的检测限，结果并无显著差异。上述结果表明，屏蔽炬接口能有效去除基质相关的多原子干扰，同时可有效电离高硅基质中具有高电离势的元素（例如 Zn）。Howard 等人

先前的报道进一步证实了屏蔽炬系统可有效去除基质相关的干扰而不损失灵敏度，在文章中作者展示了在含有 100、250、500 和 1000 ppm 硅的 SME 基质中加标 495 ppt 多元素时的定量回收率<sup>[4]</sup>。

如果 SME 样品基质导致等离子体电离能量损失，则将获得较差的加标回收率结果。具有高电离能的元素（例如 Zn）将表现出最大信号损失和最低加标回收率。表 3 中的结果表明所有元素均获得了出色的加标回收率，

从而证明了 SME 样品基质造成的等离子体电离抑制可忽略不计。定量回收率还表明不存在任何雾化或传输干扰。注意：所有回收率均在不使用内标的情况下测定，从而简化了样品前处理并消除了潜在的污染源。

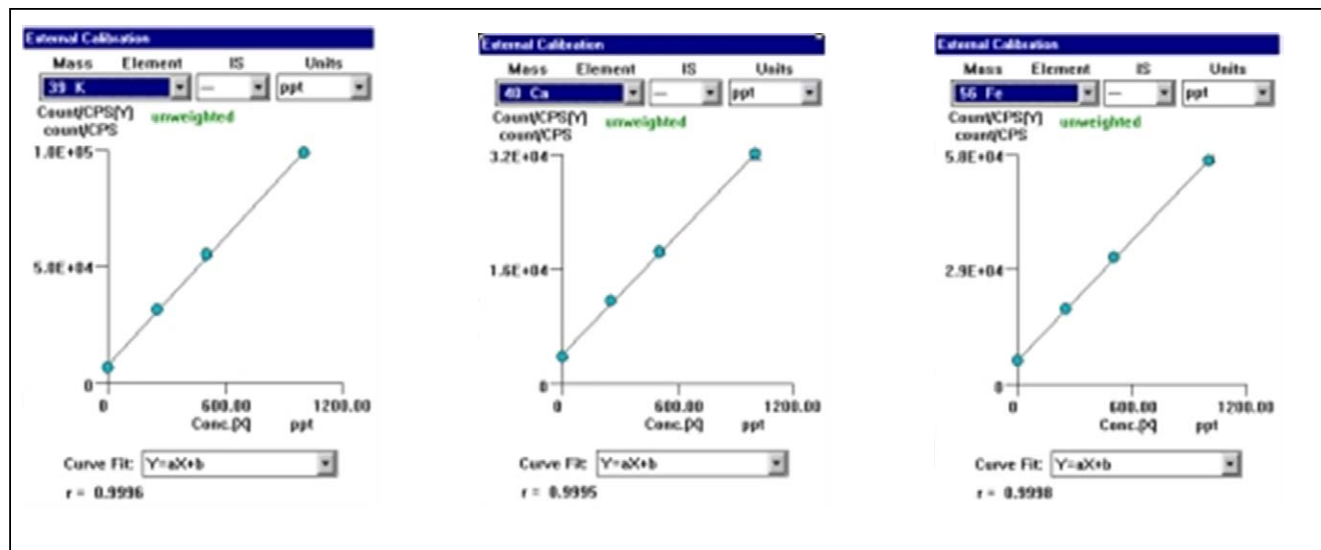


图 1. 0、250、500 和 1000 ppt 下 K、Ca 和 Fe 的代表性校准曲线

表 3. 合成的提取液滴中的加标回收率

元素	质量数	浓度 (ppt)	回收率 (%)	元素	质量数	浓度 (ppt)	回收率 (%)
Li	7	9.8	98	Cu	63	9.9	99
Be	9	11.0	110	Zn	68	11.5	115
B	11	9.5	95	Ga	69	9.9	99
Na	23	9.5	95	Ge	70	10.6	106
Mg	24	9.8	98	As	75	9.1	91
Al	27	10.3	103	Sr	88	10.2	102
K	39	9.9	99	Zr	90	10.3	103
Ca	40	9.6	96	Cd	111	9.5	95
Ti	47	10.8	108	Sn	118	10.0	100
V	51	9.9	99	Sb	121	9.6	96
Cr	53	9.4	94	Tl	205	10.0	100
Mn	55	10.0	100	Pb	208	10.0	100
Co	59	10.0	100	Bi	209	9.9	99
Ni	60	10.1	101				

使用表 2 中列出的检测限计算 450 mm 晶圆上表面金属的相应晶圆检测限 (原子/cm<sup>2</sup>)。本研究采用的 SME-ICP-MS 技术的现有性能超出了 2009 年关于 450 mm 晶圆表面污染所规定的要求。

## 结论

SME-ICP-MS 技术为硅片表面的痕量金属表征提供了一种灵敏且准确的方法。可在不到 20 分钟的时间内实现对硅片的前处理和分析, 为生产质量评估提供实时数据。使用 STS 条件可基本消除采用 ICP-MS 分析 SME 液滴基质时的潜在物理干扰。将此功能与软提取操作模式相结合, 可使检测能力超过国家技术路线图 2009 年针对 450 mm 晶圆所规定的要求。

## 参考文献

1. Sakata, K., Yamada, N., Sugiyama, N., *Spectrochim. Acta B*, 2001, 56, 1249
2. Tye, C.T., Sakata, K., *安捷伦科技公司 ICP-MS 期刊*, 2000, 8, 7
3. Tye, C. T., Gutierrez, A., *安捷伦科技公司 ICP-MS 期刊*, 2000, 7, 2000, 2
4. Lian, H., Nicoley, B., Howard, A., and Radle, M., *Semiconductor International*, July 2001



查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

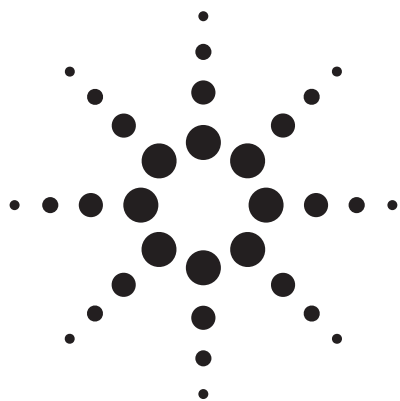
在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。  
请访问我们的网站 <http://www.agilent.com/chem/icpms>

版权所有 © 2001  
安捷伦科技 (中国) 有限公司  
2001 年 10 月, 中国出版  
出版号: 5988-4602ZHCN





# 利用 ICP-MS 对太阳能（光伏）级硅块进行超痕量分析

## 应用简报

半导体

### 作者

Junichi Takahashi  
安捷伦科技公司  
Tokyo Analytical Division  
9-1 Takakura-cho  
Hachioji, Tokyo 192-0033  
Japan

### 摘要

本文介绍了一种使用 Agilent 7500cs ICP-MS 测定光伏级硅中存在的超痕量元素杂质的新型定量方法。硼（挥发性元素）和磷（受 Si 基干扰）对该行业尤其重要；因此，为了利用 ICP-MS 分析这些元素，应特别注意样品预处理阶段。在验证样品前处理策略的过程中，所有元素均获得了良好的回收率。提供了 13 种不同 Si 样品中存在的一系列元素的示例数据，以及检测限列表。可以测定固体中低至 ppb 级的 B 和 P，并可以测量 ppt 级所研究的其他元素。



**Agilent Technologies**

## 前言

有关替代能源的研究正在不断加速推进，其中发展最快的领域之一是太阳能器件的开发。根据“宏伟太阳能计划”，到 2050 年，美国总电量中的 69% 将来源于太阳能（《科学美国人》(Scientific American)，2008 年 1 月）。对太阳能器件的需求不断增长，迫切需要高效能量转换器（主要含硅）。太阳能（或光伏）级硅的杂质（特别是硼和磷）控制对成品器件的效率至关重要。过去，利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 对磷进行分析，为获得更低的检测限 (DL)，需要采用更灵敏的方法。本研究介绍了样品前处理以及使用 Agilent 7500cs 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对硅块（用于制造太阳能硅器件）中 31 种分析物的分析。

## 分析挑战

在最新行业要求中，要求硅中的杂质含量为固体中低于 10 ppb。硼和磷特别重要，但这两者难以用 ICP-MS 进行分析。在 Si 基质中，多原子离子  $^{30}\text{Si}^+\text{H}$  会干扰  $^{31}\text{P}$ 。替代策略是通过测量质量数 47 处的  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  来间接测定 P，但此处也存在  $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$  干扰（有关更多详细信息，请参阅“回收率测试”部分）。硼是一种挥发性元素，在样品前处理阶段容易发生损失。因此，有必要采用一种新方法去除 Si 以测定 P，同时避免 B 的损失。

## 硅样品

从一块硅中采集几片硅，并对其中的以下分析物进行分析：Li、B、Na、Mg、Al、K、Ca、P、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Pb、Th、U。该方法也适用于多晶硅颗粒或芯片。

## 样品前处理

按照两种样品前处理程序进行操作：一种用于分析硼以外的所有元素，另一种程序略加修改后用于分析硼。首先，用 HF 清洁样品表面。然后将样品片溶于 HF/HNO<sub>3</sub> 中。加入一小份 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，准备用于硼分析的样品除外（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液蒸发过程中产生的较高温度会造成挥发性硼的损失）。将样品溶液加热至近干，然后溶于 0.5% v/v HNO<sub>3</sub> 中。

## 校准标样溶液

校准空白溶液含 0.34% (w/w) HNO<sub>3</sub> 和 0.33% (w/w) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。将多元素标准溶液 (Spex, Metuchen, NJ, USA) 加入空白溶液中，制得加标浓度如下的校准标样：0、0.1、0.2、0.5、1 ppb。

## 仪器

整个研究中，均使用配备八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cs ICP-MS。样品引入配置包括安捷伦微流 100 雾化器、配备蓝宝石炬管中心管的惰性 PFA 雾化室以及带有黄铜截取锥基座的铂采样锥和截取锥。利用配备 F 型样品盘的安捷伦集成自动进样器 (I-AS)。仪器运行条件见表 1。

表 1. Agilent 7500cs ICP-MS 运行参数

参数	单位	方法步骤 (稳定时间)		
		第 1 步 (5 s)	第 2 步 (45 s)	第 3 步 (30 s)
		冷等离子体	无气体	He
RF 功率	W	600	1600	1600
采样深度	mm	20	8	8
载气	L/min	0.8	0.8	0.8
补偿气	L/min	0.8	0.46	0.46
ORS 氦气	mL/min	0	0	5
分析物		$^7\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$	$^{11}\text{B}$ 、 $^{138}\text{Ba}$	$^{47}\text{Ti}$ 、 $^{52}\text{Cr}$
		$^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$	$^{181}\text{Ta}$	$^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$
		$^{39}\text{K}$ 、 $^{40}\text{Ca}$	$^{182}\text{W}$	$^{68}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$
		$^{45}\text{SiO}$ 、 $^{47}\text{PO}$		$^{88}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Zr}$
		$^{55}\text{Mn}$ 、 $^{56}\text{Fe}$		$^{93}\text{Nb}$ 、 $^{95}\text{Mo}$
		$^{63}\text{Cu}$ 、 $^{71}\text{Ga}$		$^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$
				$^{121}\text{Sb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$
				$^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$

注：所用 He 反应池气体的纯度 > 99.995%。样品提升时间为 60 s，样品之间的清洗时间为 60 s。所有元素的积分时间为 0.66 s × 3 个数据点，但下列除外： $^{45}\text{SiO}$  (1 s × 3 个数据点)、 $^{75}\text{As}$  (2 s × 3 个数据点)、 $^{47}\text{Ti}$  (3 s × 3 个数据点) 和  $^{47}\text{PO}$  (5 s × 3 个数据点)。每个样品的总分析时间（重复测定 3 次）为 9 min。

## 回收率测试

当硅溶于 HF/HNO<sub>3</sub> 中时，即使在加热之后，仍有大量的硅保留在溶液中。通常在氦气碰撞模式下，在质量数 31 处对磷进行测定。然而，溶液中存在的任何 Si 在等离子体中形成  $^{30}\text{Si}^+\text{H}$ ，它会干扰  $^{31}\text{P}$ ； $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$  也会在质量数 31 处发生重叠。用于测定 P 的另一种方法是测量

质量数为 47 的 PO 多原子离子，该离子可在冷等离子体条件（降低等离子体功率）下形成。在这种情况下，P 的背景当量浓度 (BEC) 非常低，达到 20 ppt。尽管 Ti 具有质量数为 47 的同位素，但是在冷等离子体条件下不发生电离，因此 Ti 对 PO 不存在干扰。相反，Ti 可以在正常等离子体条件下使用 He 碰撞模式进行测量，因为 PO 在热等离子体条件下无法形成。组合使用测量模式，PO 和 Ti 均可得到有效测定。值得注意的是，由于残留在 HF 溶液中的任何 Si 都会产生干扰  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  的  $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$ ，因此无论使用哪种测量模式，测定磷时都必须从样品溶液中完全消除 Si。添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可以实现这一目的。然而，在使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热样品溶液时，高温将导致硼形成  $\text{BF}_3$  而发生损失。因此，对于硼，使用略加修改的低温样品前处理方法，方法中不添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$ （无需完全去除硅基质）。执行回收率测试，对该样品前处理策略进行验证。

由于 Si 块中的 Fe、Mn、Ni 存在显著的不均匀性，因此在执行回收率测试时，通过溶解更多的样品来配制母液：在 250 mL PFA 烧杯中，将 2.0 g 样品溶于 25 mL HF 和 25 mL  $\text{HNO}_3$  中。额外添加 15 mL HF 和 15 mL  $\text{HNO}_3$ ，将烧杯加盖，并将该溶液放置过夜。将六份 10 mL 母液转移至 PFA 烧杯 A、B、C、D、E、F 中。将烧杯 G 和 H 留空（用作试剂空白）。将 0.5 mL 的 1:10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入烧杯 A、B、C、G 中。在烧杯 C 和 F 中加入 75  $\mu\text{L}$  的 1 ppm 标准溶液。将所有溶液加热约 2 小时。冷却后，将 0.5 mL 的 1:10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入烧杯 D、E、F、H 中，与酸基质相匹配。然后，将残留物溶于 1:200  $\text{HNO}_3$  中进行分析。为确认基质去除的效率，利用  $\text{H}_2$  反应模式对硅 ( $^{28}\text{Si}$ ) 进行测定。溶液中的浓度 (ppb) 如表 2 和图 1 所示。

表 2. 在添加和不添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的情况下，溶液中的浓度 (ppb) 以及加入 Si 样品中的 5 ppb 标准品的回收率数据  
(注：试剂空白是烧杯 G 和 H 的平均值。)

	试剂空白	添加 $\text{H}_2\text{SO}_4$			回收率 (%)	不添加 $\text{H}_2\text{SO}_4$			回收率 (%)
		A	B	C		D	E	F	
7 Li	0	0	0	5	100	0	0.0012	5.3	110
11 B	0.0051	0.021	0.03	0.086	1	0.083	0.06	5	99
23 Na	0.023	0.31	0.61	5.8	110	1.3	1.6	7.4	120
24 Mg	0.0011	0.52	0.95	5.6	98	0.7	0.72	5.3	92
27 Al	0.0062	0.19	0.44	5.1	95	0.62	0.37	4.8	87
28 Si	0.11	0.28	0.55	0	—	450	14000	25000	—
39 K	0.012	0.09	0.17	5.2	100	0.31	0.37	8.9	170*
40 Ca	0.0091	0.38	0.81	5	88	0.77	0.96	5.9	100
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}$	0	0.026	0.096	4.2	84	3	90	190	3000
47 Ti	0	0.056	0.14	5.4	110	0.13	0.19	5.4	100
52 Cr	0	0.003	0.0068	5.4	110	0.0048	0.016	4.8	97
55 Mn	0	0	0.0014	4.9	97	0.0023	0.0015	4.5	89
56 Fe	0.0024	0.048	0.12	4.9	96	0.31	0.12	4.7	89
59 Co	0	0	0.0011	5.4	110	0.0011	0.0011	5.2	100
60 Ni	0	0.022	0.038	5.5	110	0.035	0.036	5.2	100
63 Cu	0	0.0064	0.015	4.8	95	0.018	0.041	5.1	100
68 Zn	0.0044	0.022	0.043	5.3	110	0.048	0.047	5.5	110
71 Ga	0	0	0	5	100	0	0	5.2	100
75 As	0	0.0016	0.0029	5.1	100	0.0028	0.0024	5.1	100
88 Sr	0	0.0065	0.012	5.4	110	0.056	0.064	5.2	100
90 Zr	0	0	0	5.3	110	0.0021	0	5.2	100

\* 回收率较差可能是由于发生污染

(续)

表 2. 在添加和不添加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的情况下, 溶液中的浓度 (ppb) 以及加入 Si 样品中的 5 ppb 标准品的回收率数据 (注: 试剂空白是烧杯 G 和 H 的平均值。) (续)

	试剂空白	添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			回收率 (%)	不添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			回收率 (%)
		A	B	C		D	E	F	
93 Nb	0	0	0.0017	5.3	110	0.0045	0.0048	5.2	100
98 Mo	0	0.0018	0.0013	5.3	110	0.0006	0.046	5.2	100
111 Cd	0	0	0	5.4	110	0	0	5.5	110
118 Sn	0.0015	0.0023	0.005	5.4	110	0.0045	0.0056	5.4	110
121 Sb	0	0	0	5.3	110	0.0024	0.002	5.4	110
138 Ba	0	0.001	0.0022	5.6	110	0.0044	0.0041	5.6	110
181 Ta	0	0.043	0.075	5.5	110	0.11	0.2	4.9	95
182 W	0	0.032	0.071	5.7	110	0.053	0.063	5.6	110
208 Pb	0	0.0012	0.0021	5.6	110	0.0036	0.0032	5.8	120
232 Th	0	0	0	5.8	120	0	0	6	120
238 U	0	0	0	5.9	120	0	0	6.1	120

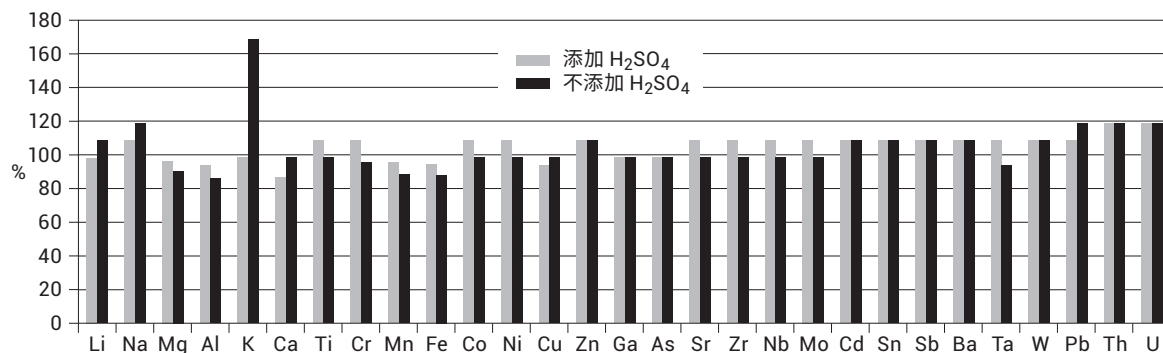


图 1. 加入样品溶液中的 5 ppb 标准品的回收率

从回收率测试结果 (表 2 和图 1) 可以得出以下结论, 由于采用高温蒸发过程以测定固体中低至 ppb 级的磷, 因此添加硫酸能够完全去除硅基质 (以及硼)。结果还表明, 不含硫酸的简单蒸发对硼的测定有效。尽管已有报道, 添加甘露醇能够使溶液中的硼稳定, 但是可以在

不添加甘露醇的情况下获得可接受的回收率, 只要避免采用较高溶液温度即可。在不添加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的情况下, 密切监测样品的蒸发非常重要。如果将样品蒸干, Ta、W、Au 就会发生损失。残留在非 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 前处理溶液中的硅浓度为 10–20 ppm。

## 检测限

由校准曲线计算得出  $3\sigma$  检测限 (DL), 结果如表 3 所示。将溶液 DL 乘以 50 (由 0.3 g 配制成 15 mL 溶液), 获得固体中的 DL。

表 3. 溶液和固体中的检测限 (3 s)。所有单位: ppt

	ng/L (溶液)	ng/kg (固体)
7 Li	0.011	0.55
11 B	20	1000
23 Na	0.78	39
24 Mg	0.16	8
27 Al	0.56	28
39 K	0.13	6.5
40 Ca	4.3	215
47 PO	17	850
47 Ti	2.2	110
52 Cr	1.3	65
55 Mn	0.067	3.35
56 Fe	0.8	40
59 Co	0.015	0.75
60 Ni	0.21	10.5
63 Cu	0.31	15.5
68 Zn	4.6	230
71 Ga	0.080	4
75 As	0.13	6.5
88 Sr	0.037	1.85
90 Zr	0.11	5.5
93 Nb	0.046	2.3
98 Mo	0.27	14
111 Cd	0.24	12
118 Sn	0.4	20
121 Sb	0.26	13
138 Ba	0.093	4.65
181 Ta	0.058	2.9
182 W	0.34	17
208 Pb	0.42	21
232 Th	0.16	8.2
238 U	0.014	0.7

## 定量分析

利用 ICP-MS 对来自 13 种不同多晶硅块的样品进行分析。不同样品中所含元素的浓度数据如表 4 所示。浓度以原固体中的 ppb 值表示。请注意 Fe、Mn、Ni 等元素的不均匀性。

## 结论

经过适当的样品预处理阶段之后, 利用 Agilent 7500cs ICP-MS 能够对太阳能级硅中的超痕量元素杂质进行定量分析。本报告中详细介绍的样品前处理相当简单且可重现。可以测定固体中低至 ppb 级的 B 和 P, 并可以测量 ppt 级所研究的其他元素。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息, 请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

表 4. 从 13 种不同多晶硅块中采集的样品的定量数据 (原固体中的 ppb)

	#A	#B	#C	#D	#E	#F	#G	#H	#I	#J	#K	#L	#M
7 Li	0.067	0.097	0.077	0.057	0.26	0.051	0.049	0	0.012	0.098	0.11	0.1	0.076
11 B	62	62	100	13	21	39	29	14	6.8	12	6.1	10	9.3
23 Na	2.8	15	2.5	6.2	450	0	2.5	28	17	0	25	61	140
24 Mg	1.9	3.8	3.1	0	0	0	0	0	0	0	1.6	0	0
27 Al	100	100	270	130	130	150	170	43	39	86	120	110	150
39 K	1.4	3.5	1.1	4.2	210	0.41	3.7	14	7.5	0.83	5.3	11	3
40 Ca	6.8	5.5	9	0	56	0	0	20	0	0	0.57	2.5	0.63
<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O	64	59	70	61	99	97	110	25	41	110	91	87	110
47 Ti	0	2.5	310	0	0	0	0	0	0	2.9	8.7	2.9	1.3
52 Cr	0.34	0.64	16	1.1	2.1	0	0	2.4	1.2	1	0.61	0.18	1.1
55 Mn	0.022	0.027	3.4	0.31	0.32	0	0	0.16	0.87	0.017	0.061	0.21	0.078
56 Fe	5.7	5.1	1700	42	29	3.5	4.9	36	140	3	3.7	32	10
59 Co	0.28	0.19	7.6	0.35	1.6	0.21	0.33	3.3	0.35	0.036	0.087	0.054	0.1
60 Ni	13	2.5	270	6.1	16	17	18	21	12	1.4	3.3	2.3	12
63 Cu	1.6	2.8	40	5.2	24	2.6	6.1	39	4.5	2.2	3.9	1.9	2.1
68 Zn	0.3	0.073	0.015	1.8	41	0	0	7.4	3.3	0	0.47	4.1	0
71 Ga	0.077	0.11	0.28	0.1	0.14	0.073	0.07	0	0.016	0.096	0.11	0.11	0.099
75 As	0.18	0.22	0.17	0.17	0.2	0.01	0	0.28	0.22	0.086	0.086	0.07	0.034
88 Sr	0.017	0.013	0.071	0.022	0.23	0	0	0.19	0.077	0.014	0.027	0.057	0.074
90 Zr	0.028	0.04	13	0.15	0.32	0	0	0.28	0.11	0	0	0.037	0.027
93 Nb	0	0.012	2	0	0	0	0	0.064	0	0.013	0.027	0.011	0.27
95 Mo	0.092	0.55	5.4	0.032	0	0	0	3.7	0.6	0	0.39	0.048	10
111 Cd	0	0.016	0	0	0	0	0	0	0	0	0.023	0.023	0
118 Sn	2.3	11	0.18	9.6	11	2.7	2.6	0.55	0.074	7.9	9	7.7	2.4
121 Sb	0.42	1.1	0.038	1	1.2	0.39	0.34	0.6	0.32	0.81	0.97	0.8	0.36
138 Ba	0.029	0.039	0.25	0	0.15	0	0	5.6	0.57	0.12	0.17	0.11	0.029
181 Ta	0	0	0.52	0	0.91	0	0	0	0	0	0	0.013	0.033
182 W	38	34	28	15	12	25	6.8	200	8.4	12	11	14	8.8
208 Pb	0	0.016	0.022	0	1.8	0	0	1	0.4	0.12	0.31	0.45	0.053
232 Th	0	0	0.049	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
238 U	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

查找当地的安捷伦客户中心：  
[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)  
 在线询价：  
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)



[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

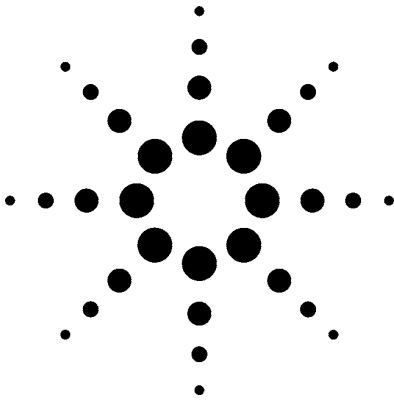
安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

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, 2008  
 2008 年 10 月 21 日  
 中国出版  
 5989-9859ZHCN



# 激光剥蚀ICP-MS分析电瓷 应用



半导体

## 作者

Masahiro Oishi and Keiichi Fukuda  
Materials Analysis Center  
Technology Group  
TDK Corporation,  
Japan

## 摘要

TDK公司是目前移动电话、计算机以及汽车电子系统所用电子元件的主要制造商之一。由于上述设备使用的电瓷芯片变得更小、更薄、更轻，因此需建立更快速、灵敏的方法以满足固体材料定量分析要求。此外，有关环境标准将日趋严格，从而对固体材料中痕量元素的可靠分析提出了挑战。为了迎接这些挑战，TDK公司的研究人员建立了激光剥蚀电感耦合等离子体法同时定量分析样品中的主次成分，该方法灵敏度高，空间分辨率可达10 μm、可靠快速。分析结果基于一种新的标准化方法，该方法可以补偿样品间或剥蚀点不同造成的样品引入速率之间的差异。该技术可应用于电瓷及其它类似产品中主微痕量元素的同时分析。

## 引言

所有陶瓷，包括电瓷，均为多晶非金属物质。通过精确控制其组成与添加剂，可将其独特的电学性质(绝缘性、压电性)、光学性质及磁性进行最佳化，从而用于通讯、电子学、自动化中的关键技术中。例如，绝缘材料用于芯片电容器，而磁性材料用于铁氧体变压器的磁芯线圈、芯片垫片、以及其它元件。

目前，为了达到更轻巧的包装，更高级的结构，更低水平的功率消耗，驱使绝缘瓷做的越来越轻，越来越紧密[1]。例如，陶瓷电容器就是一种需求量极高的绝缘瓷。这些陶瓷电容器起初是由单层组成，但随着多层与芯片技术的发展，目前普遍使用容量更大、更紧凑的电容器。制造这种更小、更轻、更薄的多层陶瓷芯片电容器的能力极大地推动了移动设备如移动电话的迅速发展。上述材料还将不断地朝更小更薄的方向发展，因此，对具有更低检出限(LOD)的成分分析方法的需求亦迅速增长。

而且，对快速、高灵敏度的分析方法的需求并不仅仅来自于生产和加工行业。电瓷主要应用于电力与电子



经验证适用于  
Agilent 7900 ICP-MS  
半导体配置

设备，而近年来，全球范围内相关的环境标准也日益严格。2006年欧盟(EU)将有两个新的环境标准出台，一个是废弃电力与电子设备规程(WEEE)，另一个是某些有害物质的限用规程(RoHS)。WEEE规程针对关于如何处置废弃电力和电子设备的问题，而RoHS限定了电力与电子设备中存在的某些有害物质的使用。RoHS规定了在电力与电子设备中限用的元素有汞、镉、铅、六价铬，以及其它有毒物质。在日本，亦有相关的法规限制电子工业采用铅及其它有毒物质。

本文采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术在分析电瓷，建立了一个快速、方便、灵敏度高的成分分析方法。详细内容可参看以前报道[2]。

## 电瓷的无机元素分析

电瓷无机元素常用的分析技术有X射线荧光法(XRF)，电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)，或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。微量无机成分分析通常采用电子探针微区分析仪(EPMA)或配有扫描电子显微镜的X射线能量散射分析仪。

XRF便于分析主成分和次成分。可分析块状样品，粒状样品及薄膜状样品。该技术用于表征未知样品极其有效；然而，该方法进行高灵敏度分析需要较大的测量直径且速度较慢。若想得到比XRF方法更低的检出限(LODs)，通常采用酸溶法或碱熔融法将样品消解，再采用ICP-AES或ICP-MS测定。上述方法的缺点在于：样品消解需要额外的时间；样品制备期间易于污染；不能对固体样品进行“局部”分析。在许多情况下，采用EPMA进行微区分析。然而，EPMA需要一些样品制备，并且由于样品池应处于真空，因此在测量之

前需要一定的时间，此外，该方法分析灵敏度不够高，一般检出限仅在ppm级。

由此可见，常规分析方法在分析速度、方便性、灵敏度、动态范围以及微区分析方面明显不足。相比较而言，LA-ICP-MS不仅具有ICP-MS的高灵敏度，而且还可对固体样品进行局部分析。ICP-MS亦提供了极宽的动态线性范围。例如，安捷伦的7500 ICP-MS可达9个数量级的线性工作范围，并具有极高的灵敏度。此外，7500系列ICP-MS的检测电路在高浓度元素检测时不影响其采集速度，保证了在如此宽的动态线性范围内测量到激光剥蚀脉冲的瞬时信号。这对于包合物中痕量与主量元素的分析是一个重要优势，因为分析元素信号极为短暂，而浓度变化极大。

本文总结了采用LA-ICP-MS法进行电瓷中的成份与杂质分析可行性研究。

## 激光剥蚀分析

### LA-ICP-MS的评价

LA-ICP-MS被广泛用于固体样品中无机元素分析。激光照射固体样品产生微粒，微粒被稳定载气流载入ICP-MS中，电离并被测量。因此，固体样品无需前处理，就可直接进行测量，元素分析灵敏度高。尽管LA-ICP-MS可用于定量分析，但它经常作为一种定性手段。其典型应用包括铁中的痕量元素测定[3]以及地质样品的表征[4,5,6]。然而，上述分析中涉及的元素均为痕量成分，同时测定主要成分和痕量元素的研究很少。

该技术的优点：

- 测量速度：样品室无需抽真空，因此测量速度快。
- 极高的灵敏度与极宽的动态范围：激光剥蚀产生的气体与微粒直接进入ICP-MS测量，因此灵敏度高。而且，ICP-MS动态线性范围极宽，可同时测量低含量的杂质元素与高含量的主成分元素，浓度范围跨度极大。
- 可进行局部分析：激光束极窄，可以和电荷耦合设备(CCD)连接，可对样品的特定部分进行局部分析。
- 改变分析区域：改变激光束的直径可改变被分析区域。
- 可分析样品种类多：几乎任何样品都可被四倍频(266 nm)或五倍频(213 nm)的Nd:YAG激光器或准分子激光器(193 nm)熔融剥蚀。
- 可测量各种形状的样品：块状样品、粒状样品、薄膜状样品以及其它形状的样品均可。但是，无凸出或隆起的较为平整的样品，其测量结果的稳定性更佳。

该技术的缺点：

- 稳定性问题：不同样品的进样效率有差异，从而造成分析结果有时不稳定。
- 难于定量分析：ICP-MS对溶液定量分析采用外标法或标准加入法进行校准，而对于LA-ICP-MS，难以将内标加入到固体样品中。若主成分浓度已知，可采用内标法，但该方法不可应用于所有样品类型。

### 半定量分析

由于采用LA-ICP-MS难于用外标法定量分析，通常对单独计算每一个分析元素的浓度换算因子，进行半定

量分析。在上述情况下，可用NIST 611、612、613、614多元素玻璃标准物质或类似待测样品组成的标准品来计算浓度换算因子(k)。若用的是NIST玻璃标准物质，可事先计算出NIST玻璃所含各种元素的浓度换算因子，然后分析实际样品，并由浓度换算因子确定实际样品的半定量结果。但是，多数情况下，采用NIST玻璃标准物质时，其进样效率与实际测量样品不同，因此增加了半定量结果的误差。标准样品的组成与实际样品类似时，亦会存在一些问题，如进样效率会随分析部位的不同而变化。

针对电瓷半定量分析的上述挑战，本文建立了一种半定量值标准化以抑制进样效率波动的方法。为减少半定量结果的误差，采用了一个与被分析样品类似的固体参考物质。然而为进行标准化，必须测量所有元素并确定其半定量值。换言之，必须计算所有元素的浓度换算因子(k)。由于固体参考物质中仅含有部分电瓷成分，因此不可能计算所有元素的浓度换算因子(k)。本文采用SPEX多元素标准溶液(XSTC-1, 7, 8, 13)计算浓度换算因子(k-aqua)。然后再将此溶液换算因子校正为固体样品换算因子(k-aqua\*)。浓度换算因子k-aqua\*值用于计算。

电瓷样品的半定量分析程序如下：

1. 用气动雾化法对SPEX XSTC-1,7,8,13标准溶液进行全质量范围测量( $m/z$  2-260 amu)。
2. 计算标准溶液中各元素的半定量因子(SF)。
3. 采用LA-ICP-MS对一个固体标准样品进行全质量范围测量( $m/z = 2-260$ )。

4. 计算固体标准样品中浓度已知的元素的半定量因子(SF)。
5. 计算标准溶液与固体标准样品中的元素的SF值，得到浓度换算因子(k)。
6. 用浓度换算因子k将标准溶液得到的SF值转换为固体标准样品的SF(用气动雾化ICP-MS得到的SF) × (浓度换算因子k)。采用这种方式，可以得到固体标准样品中没有的那些元素的SF值。
7. 将所有元素的浓度转换值换算为相应的氧化物。
8. 用所测元素的氧化物换算值的总和进行标准化，确定标准化的半定量值。表2给出了一个半定量因子计算实例。

此时要进行氧化物换算，因为电瓷主要以氧化物形式存在。

**表2. 半定量(SQ)因子计算**

<b>Case 1</b>		
	激光模式的 半定量因子	雾化模式的 半定量因子
Fe	100	200
Co	?	1000
Ni	2000	4000
<hr/>		
Fe的浓度换算因子为100/200		= 0.5
Ni的浓度换算因子为2000/4000		= 0.5
<hr/>		
Coefficient (k) of Fe and Ni is same		
Co SQ factor is 1000 × 0.5		= 500
<hr/>		
<b>Case 2</b>		
	激光模式的 半定量因子	雾化模式的 半定量因子
Fe	100	200
Co	?	1000
Ni	3000	4000
Cu	?	2000
Zn	4000	4000
<hr/>		
Fe的浓度换算因子为 100/200		= 0.5
Ni的浓度换算因子为 2000/4000		= 0.75
<hr/>		
Coefficient (k) of Zn is 4000/4000		
Co SQ factor is 1000 × ((0.5 + 0.75)/2)		= 625
Cu SQ factor is 2000 × ((0.75 + 1.0)/2)		= 1750

采用以上方法具有下列优点：

- 可测量固体参考样品中不含的那些元素。
- 标准化处理可校正样品之间或同一样品不同次测量之间的进样效率问题，减少了分析结果与真值之间的不一致与偏倚。

本工作采用上述分析方法，研究了铁氧体块状样品上面积为几个mm<sup>2</sup>的区域半定量分析的可行性。此外，我们尝试分析了一个钡钛氧化物(BaTiO<sub>3</sub>)片上的某一点，以确定该方法是否可用于面积为几十个μm<sup>2</sup>的微区分析。

### 铁氧体块状样品的半定量分析

铁氧体是用于电瓷的一种典型的磁性材料，它的应用范围很宽，从块状部件比如变压器线圈与偏转线圈到片形状部件比如芯片垫片。本工作采用的是两种组成完全不同的铁氧体样品。自制样品长为2.0 cm，宽1.0 cm，高0.5 cm。固体参考样品采用一个镍-铜-锌(NiCuZn)铁氧体样品，已计算了浓度换算因子。表1列出了实验所用测量条件。光束直径100 μm，输出能量2 mJ，重复速率10 Hz。全谱测量范围(m/z=2~260)，积分时间均为0.05 s，每次测量重复积分3次。采用XRF对同一样品进行分析，比较测定值。采用LA-ICP-MS对两种不同的铁氧体样品的分析结果分别示于图1和图2。

从上表可知，LA-ICP-MS测定主成分结果和XRF的参考值极为吻合，误差仅为百分之几。甚至痕量成分的

表1. 激光剥蚀和ICP-MS条件

激光剥蚀		ICP-MS	
New Wave Research LUV266X		Agilent 7500s	
波长:	266 nm	RF功率:	1200 W
脉冲频率:	10 Hz	载气:	1.15 L/min
激光能量:	2 mJ(对于铁氧化物样品)	等离子气:	16.0 L/min
剥蚀模式:	光栅模式, 光斑直径 100- $\mu$ m(对于铁氧化物样品)	质量范围:	$m/z = 2-260$
扫描速度:	50 $\mu$ m/s(对于铁氧化物样品)	积分时间:	0.05 s
激光预热:	10 s		

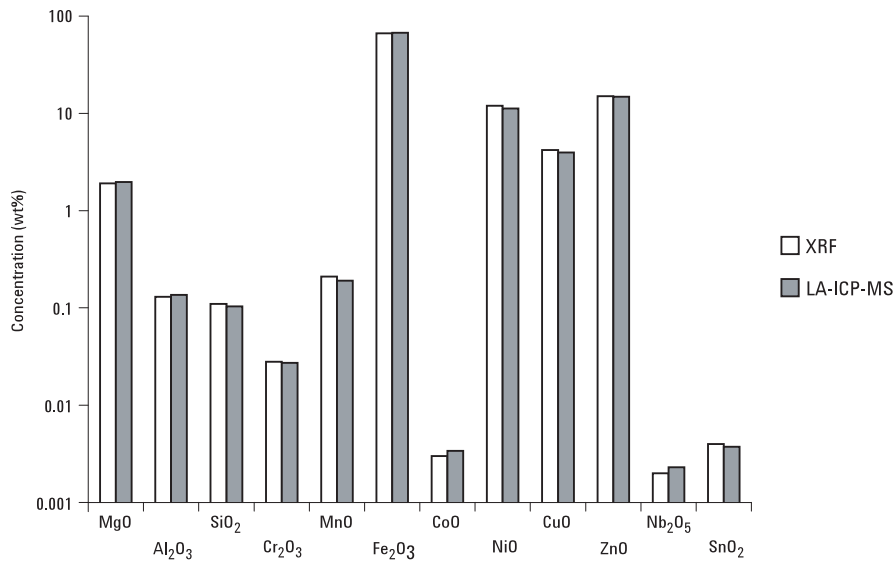


图1. 铁氧化物样品A LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较

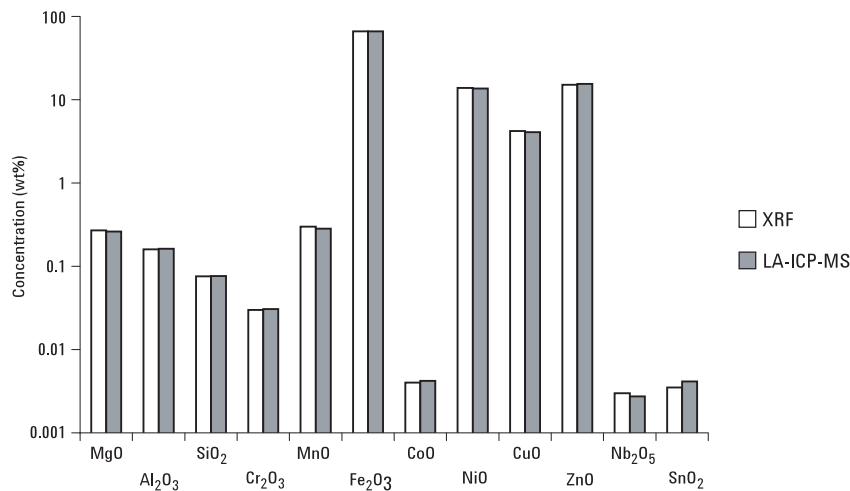


图2. 铁氧化物样品B LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较

表1. 激光剥蚀和ICP-MS条件

激光剥蚀		ICP-MS	
New Wave Research LUV266X		Agilent 7500s	
波长:	266 nm	RF功率:	1200 W
脉冲频率:	10 Hz	载气:	1.15 L/min
激光能量:	2 mJ(对于铁氧化物样品)	等离子气:	16.0 L/min
剥蚀模式:	光栅模式, 光斑直径 100- $\mu$ m(对于铁氧化物样品)	质量范围:	$m/z = 2-260$
扫描速度:	50 $\mu$ m/s(对于铁氧化物样品)	积分时间:	0.05 s
激光预热:	10 s		

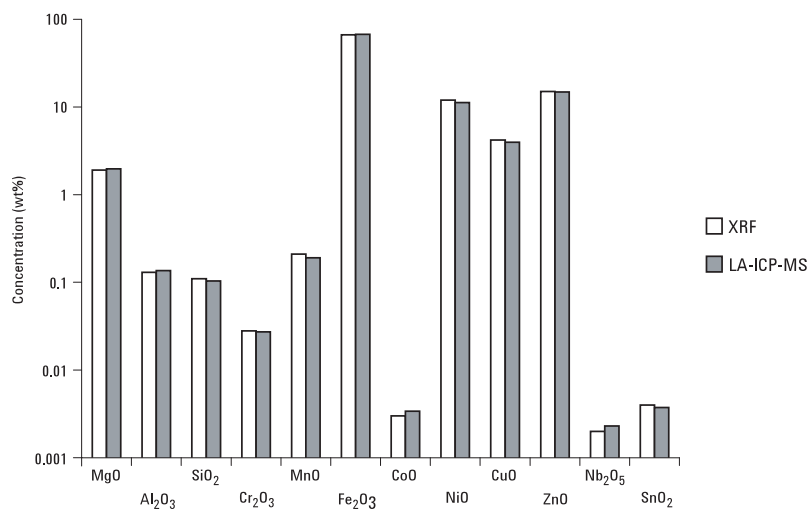


图1. 铁氧化物样品A LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较

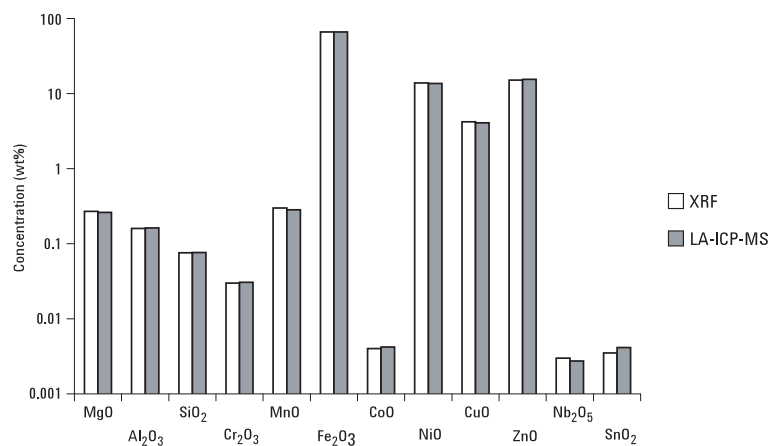


图2. 铁氧化物样品B LA-ICP-MS半定量分析结果与XRF分析结果之比较



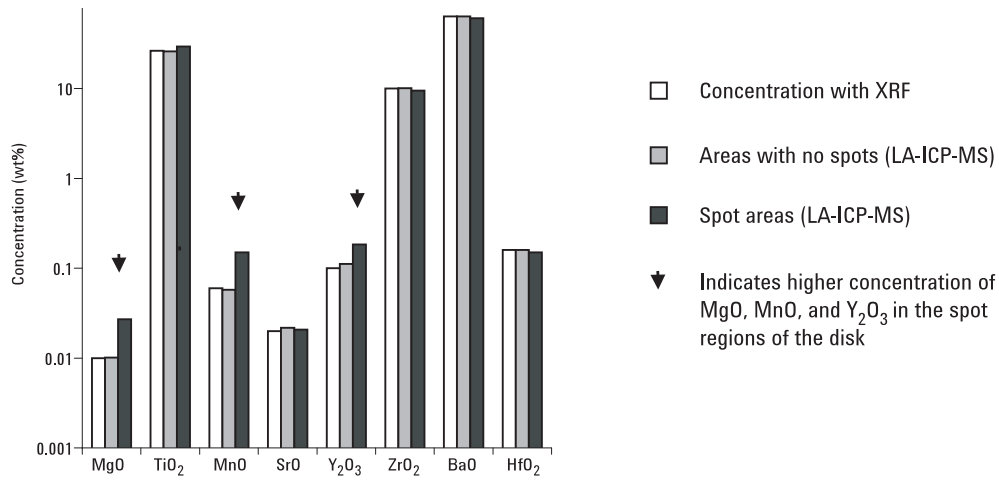


图3. LA-ICP-MS半定量分析BaTiO<sub>3</sub>片黑色斑点与正常区域以及XRF分析结果之比较

采用LA-ICP-MS对BaTiO<sub>3</sub>片正常区域的半定量计算结果与采用XRF测定的结果大致相当。样品表面黑色斑点(直径为几个微米)的分析结果表明MgO、MnO及Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在显著差异。图3显示了BaTiO<sub>3</sub>片上的黑色斑点与正常区域分析结果之比较。由此可见，BaTiO<sub>3</sub>表面的黑色斑点由MgO、MnO与Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>聚集而成。图4和

图5为BaTiO<sub>3</sub>在激光剥蚀前后的CCD图像，图像表明，激光束直径为10 μm时，样品表面的损伤近利其微。

综上所述，该研究表明：对于直径为几十微米的微区分析，LA-ICP-MS半定量分析对于直径为几十个微米是一种极为有效的手段。

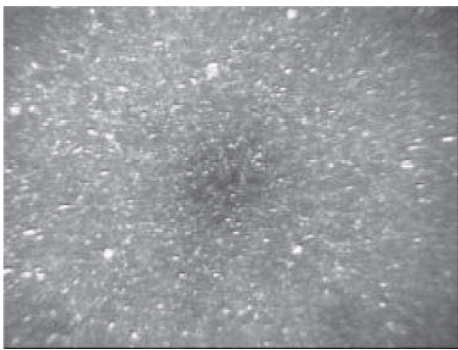


图4. 激光剥蚀之前BaTiO<sub>3</sub>片的CCD图像

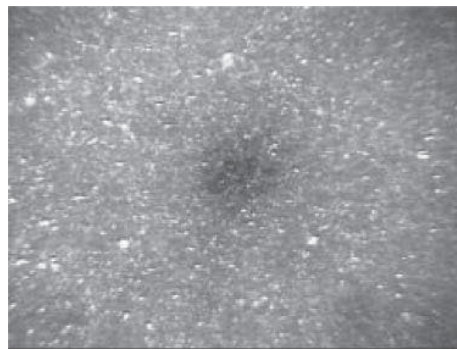


图5. 激光剥蚀后BaTiO<sub>3</sub>片的CCD图像显示样品损伤近乎其微(激光直径10 μm)

## 结论

电瓷不仅做得越来越小，层数越来越多，而且线路板本身也更为复杂，如电容器与磁性元件开始出现在同一块线路板上。因此，痕量杂质元素分析方法也应随之不断发展。此外，相关环境标准将日益严格，从而推动对固体样品中痕量元素分析的可靠方法的需求。因此，对更新、更快捷的半定量分析方法如本文讨论的LA-ICP-MS技术的需求，将持续增长。

根据由标准溶液与固体参考样品测得的浓度换算因子并测量所有元素，可知LA-ICP-MS为一种有效快速的半定量分析技术。该技术动态范围极宽，涵盖样品中全量与微量成分。该法不仅适于测定电瓷材料，还适用于其它各种材料。

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

## 参考文献

1. TDK Product Hotline Magazine, **34**, (2000).
2. M. Oishi and K. Fukuda, (2003) *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 220.
3. A. J. Campbell and M. Humayun, (1999) *Analytical Chemistry*, **71**, 939 .
4. M. D. Norman, N. J. Pearson, A. Sharma, W. L. Griffin, (1996) *Geostandard Newsletter*, **20**, 247.
5. J. S. Becker, H. J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 429 (1999).
6. H. Bratz and R. Klemd, "Analysis of Rare Earth Elements in Geological Samples by Laser Ablation ICP-MS", Agilent Technologies, publication 5988-6305EN, [www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms).

## 如需详细信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：  
[www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms).

有关半导体分析的更多信息，请登陆：  
[www.agilent.com/chem/semicon](http://www.agilent.com/chem/semicon).



Agilent shall not be liable for errors contained herein or for incidental or consequential damages in connection with the furnishing, performance, or use of this material.

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2004

中国印刷  
2004年4月8日  
5989-0321CHCN



[> 返回目录](#)

[> 搜索整个文档](#)

了解更多信息

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

<https://www.agilent.com/chem/icpms>

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

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8月21日，中国出版  
5991-9495ZHCN

