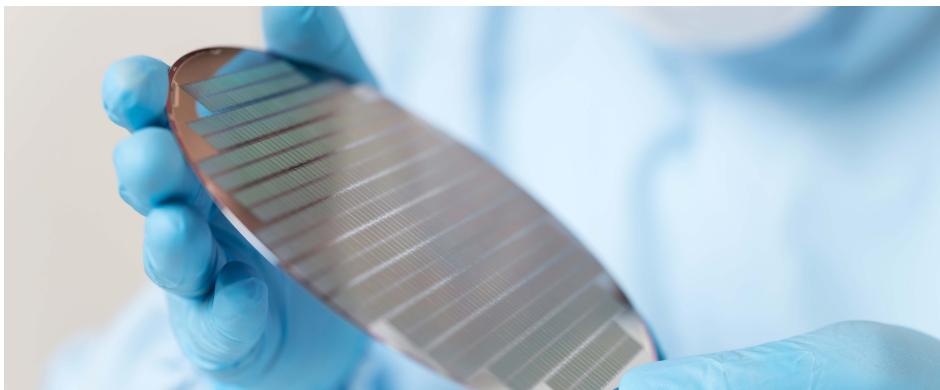


使用 ICP-MS/MS 对 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行元素和颗粒分析

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对两种等级的 NMP 中的溶解态和颗粒无机杂质进行分析



作者

Yoshinori Shimamura
安捷伦科技有限公司，日本东京
样品分析由安捷伦与日本富士胶片和光纯药株式会社的 Kakeru Usuba、Naoki Katano 和 Takao Shibasaki 合作完成

前言

理想情况下，分析质量控制 (QC) 检测程序应与其支持的技术保持同步。半导体制造厂 (fabs) 长期以来一直如此，其行业要求推动了 ICP-MS 的许多发展^[1]。2012 年开发的串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 扩展了该技术的能力，能够测量有机基质中更低含量的非金属（例如硫、磷和氯）^[2]。最近，设备制造商和化学品供应商已经开始监测化学品原料以及晶圆加工清洗液中的金属纳米颗粒 (NPs)^[3]。这一趋势表明，在半导体制造过程中控制各种类型的无机杂质对于开发线宽逐渐减小的集成电路 (ICs) 非常重要。

制程化学品的行业要求

为控制半导体行业所用试剂中元素杂质的浓度，SEMI 发布了相关规格要求以及支持这些规格要求的检测程序。目前针对最高纯度等级（3 级）的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的规格要求见表 3。这些规格要求最后一次更新是在 2013 年^[4]，因此许多用户和化学品供应商在分析低于标准中规定的含量水平的元素。

SEMI 不断开发标准，以支持先进 IC 制造的行业要求，包括超纯水^[5] 和试剂的颗粒控制。此外，一些大型 FABS 已经在使用激光颗粒计数器等技术常规监测颗粒含量。这些技术可以测定样品中的颗粒数，但无法鉴定 NPs 的金属种类。由铁、铬和镍等金属 NPs 引起的污染尤其值得关注，因为这些元素常见于 IC 加工设备中。因此，制程化学品和清洗液中多元素 NPs 的测定正迅速成为该行业的重要任务。需要采用多元素分析技术，例如在单颗粒 (sp)-ICP-MS 模式下运行的 ICP-MS，全面评估样品中多元素 NPs 的特性、数量、大小和浓度。

安捷伦 ICP-MS/MS 仪器具有高灵敏度、低背景和强大干扰消除能力，能够在 spICP-MS 模式下检测和表征单个 NPs。对于关注多种元素的应用，ICP-MS MassHunter 软件中的快速多元素纳米颗粒分析功能支持通过一次进样采集多元素 NP 数据。自 ICP-MS MassHunter 5.2 版开始，可以采集的元素数量不受限制。该软件还提供了方法设置、分析和数据解析工具，可简化单 NP 分析。

本应用简报介绍了 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 按照 SEMI C33-0213^[4] 定量测定 NMP 中的 54 种溶解元素并监测 NMP 中的 14 种元素 NPs 的性能。所分析的 NMP 等级包括电子级（EL 级）样品和新的超纯级（SP 级）样品。

实验部分

试剂和样品前处理

电子级（EL 级，最大元素浓度为 1–50 ppb）NMP 和新的更高纯度（SP 级，32 种元素的最大浓度为 < 20 ppt）NMP 样品由日本富士胶片和光纯药株式会社（日本东京）提供^[6]。SP 级 NMP 中列出的 32 种最高污染水平的元素包括 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Zr、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Os、Au 和 Pb。

为定量分析 NMP 中的溶解元素，使用标准加入 (MSA) 法直接分析样品中的 54 种元素（无需酸化或稀释）。标准溶液通过混合 XSTC-331、XSTC-7、XSTC-8 (SPEX CertiPrep, USA) 和 In (安捷伦部件号 5190-8467)、Os 和 Hg (Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 的单元素标准品进行制备。

对于 NMP 的 NP 分析，使用多元素 spICP-MS 模式直接分析（无需酸化或稀释）样品中的 14 种元素。使用 200 nm 二氧化硅 (SiO_2) NP (nanoComposix，部件号 SISI200) 标准物质 (RM) 测量雾化效率（利用 ICP-MS MassHunter 软件通过颗粒浓度法计算）。雾化效率值是计算粒径所必需的。

使用含有 25 nm 氧化铁 (Fe_3O_4) NPs 的溶液 (Sigma Aldrich，部件号 747408) 作为 NP 标准品。使用 SP 级 NMP 作为稀释溶剂，制备 SiO_2 NP RM 和 Fe_3O_4 NP 标准溶液。

仪器

在整个研究中使用 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 和安捷伦 I-AS 自动进样器。8900 配备标准 MFN-100 雾化器、标准石英雾化室和标准铜基铂 (Cu/Pt) 采样和截取锥。为减少等离子体的有机基质载量，使用 1.5 mm 中心管石英炬管（部件号 G3280-80080）。可以选择在载气 Ar 中通入 20% 的 O₂，以防止 NMP 中的碳在接口锥处积聚。

为了使两种等级的 NMP 中每种分析物获得更低的 BEC，针对不同元素使用优化的 ICP-MS/MS 采集条件。借助 ICP-MS MassHunter 软件，可以使用单一多重调谐方法分析许多元素，该方法包括多种优化的池气体模式。在数据采集过程中，ORS⁴ 池气体和测量模式可自动切换，以针对每种分析物采用最佳模式进行快速、自动化分析。针对大量待测分析物相应采用了多种反应池气体 (NH_3 、 H_2 、He 和 O_2)。有关 ICP-MS/MS 和 MS/MS 的配置和原理的详细信息，请参见其他文献^[7,8]。

通过一次样品瓶进样，采集所有池气体模式下的数据，并且每个样品重复测量三次（空白测量 10 次）。在 He 模式下，使用单四极杆 (SQ) 模式 (Q1 作为离子导杆，而不是真正的质量过滤器)。在无气体模式和 NH_3 、 H_2 和 O_2 池气体条件下，使用 MS/MS 模式 (Q1 和 Q2 均作为真正的质量过滤器运行)，对分析物离子进行原位质量测量，或者对分析物的反应产物离子进行质量转移测量。对等离子体、碰撞反应池和调谐参数进行了优化，以在应用中获得理想性能，如表 1 所示。

表 1. 用于分析 NMP 的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 操作条件

	温热 NH_3	NH_3	无气体	H_2	He	O_2		
扫描	MS/MS			单四极杆	MS/MS			
RF 功率 (W)	800	1400						
采样深度 (mm)	18.0							
雾化器气体 (L/min)	0.70							
可选气体* (L/min)	0.40	0.30						
雾化室温度 (°C)	2							
补偿气 (L/min)	0.2	0.25	0.15	0.30	0.32			
提取透镜 1 (V)	-10	-125						
提取透镜 2 (V)	-180	-2.5						
八极杆偏置电压 (V)	-10.0	-3.0	-8.0	-18.0	-3.0			
轴向加速电压 (V)	2.0	1.5	0	2.0	1.0	1.5		
动能歧视电压 (V)	-10.0	-7.0	5.0	3.0	-7.0			
He 流速 (mL/min)	1.0		-	-	5.0	-		
H_2 流速 (mL/min)	-		-	5.0	-	-		
NH_3 流速** (mL/min)	3.0 (30%)		-	-	-	-		
O_2 流速 (mL/min)	-		-	-	-	0.45 (30%)		

* 20% O_2 , 80% Ar 背景气。** 10% NH_3 , 90% He 背景气。

注：P 可以在氧气模式下以 PO 形式进行测量。但是，为获得出色的数据，建议通过 PH_4^+ 进行测量。为了促进在池中形成 PH_4^+ 离子，对以下参数进行了优化： H_2 流速 (10 mL/min)、八极杆偏置电压 (-30 V)、轴向加速电压 (+0.1 V) 和能量歧视 (-20 V)。

结果与讨论

一些重要的 SEMI 元素（如 Mg、Al、P 和 Cr）受到来自 NMP 基质的多原子离子干扰，如表 2 所示。

表 2. 有机溶剂（如 NMP）中一些 SEMI 元素的潜在质谱干扰示例

同位素	多原子离子干扰
²⁴ Mg	¹² C ₂ ⁺
²⁷ Al	¹² C ¹⁵ N ⁺ 、 ¹³ C ¹⁴ N ⁺ 、 ¹² C ¹⁴ NH ⁺ 、 ¹² C ¹² CHHH ⁺
³¹ P	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁴ N ¹⁷ O ⁺ 、 ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺ 、 ¹³ C ¹⁸ O ⁺ 、 ¹² C ¹⁶ OH ₃ ⁺
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺

图 1 中 MSA 校准曲线的低背景等效浓度 (BECs) 和线性表明，使用 8900 ICP-MS/MS 多重调谐方法成功去除了表 2 中列出的碳基干扰。

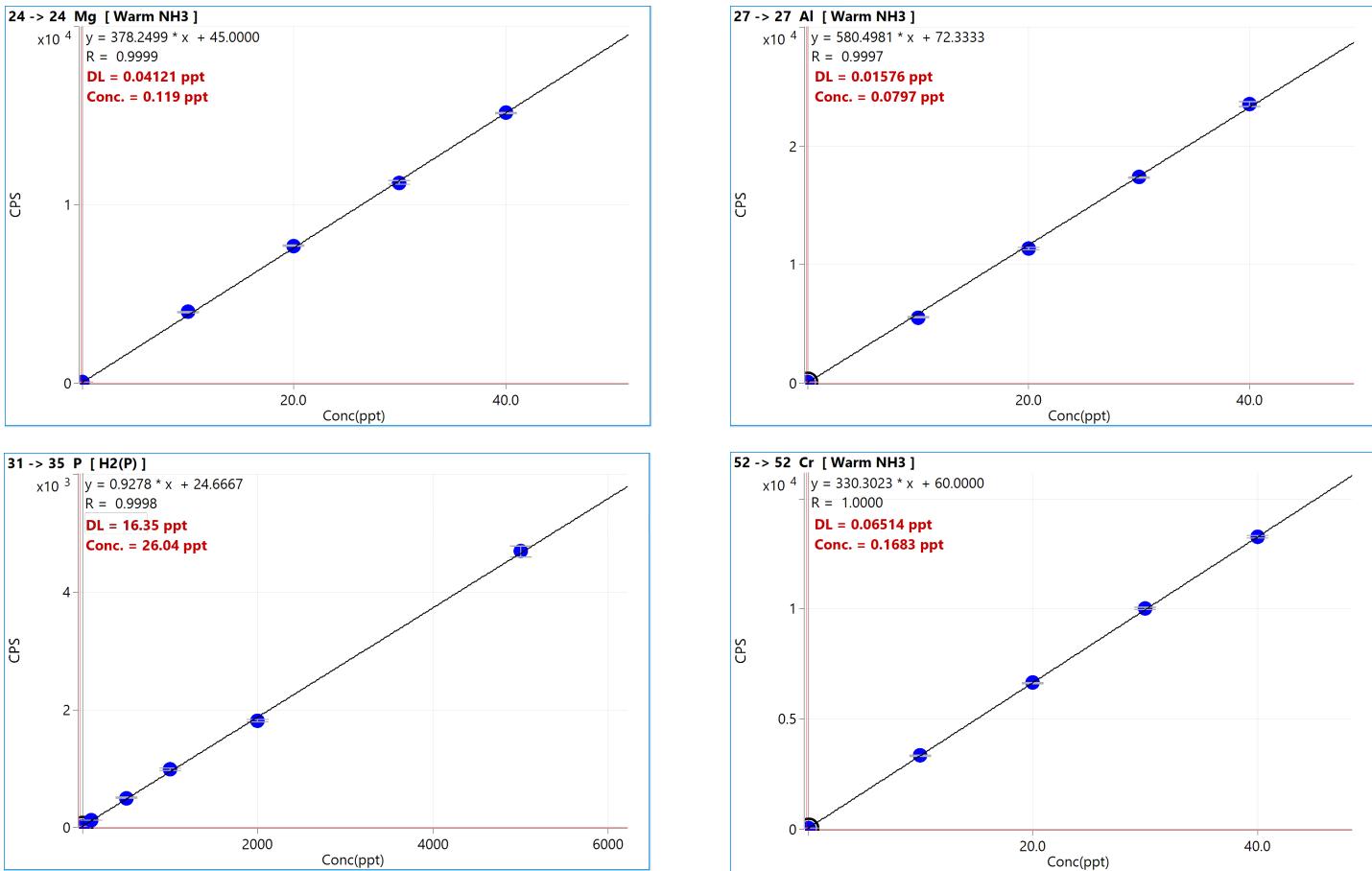


图 1. SP 级 NMP 中 Mg、Al、P 和 Cr 的 MSA 校准曲线。在未加标 NMP 样品中测得的低浓度表明污染物水平低，并且碳基干扰物质被成功去除

利用 ICP-MS MassHunter 软件自动计算出的两种等级 NMP 的检测限 (DLs) 和未加标样品浓度 (BECs) 见表 3。当使用 MSA 时，BEC 相当于在未加标样品中测得的浓度。没有进行背景扣除或空白校正。SP 级 NMP 样品中大多数元素的实测浓度明显低于 EL 级样品，证明了该新等级试剂确实具有更高的纯度。所有 DLs (ppt) 均远低于 SEMI C33-0213 中针对最高 (3 级) 纯度 NMP 规定的最大浓度。

表 3. Agilent 8900 ICP-MS/MS 对两种等级 NMP 中 54 种元素的 DLs 与这些元素的实测浓度 (BECs) 的比较。还显示了针对最高纯度 (3 级) NMP 的 SEMI C33-0213 规格。SEMI 元素以粗体显示

分析物	Q1	Q2	调谐	EL 级		SP 级		SEMI C33-0213 3 级
				DL (ppt)	浓度 (ppt)	DL (ppt)	浓度 (ppt)	最大浓度 (ppt)
Li	7	7	温热 NH ₃	0.018	< DL	0.018	< DL	20000*
Be	9	9	无气体	0.035	0.065	0.018	0.048	
B	11	11	无气体	0.95	9.3	0.37	3.3	10000
Na	23	23	温热 NH ₃	0.20	1.1	0.20	1.1	10000
Mg	24	24	NH ₃	0.20	1.8	0.041	0.12	5000
Al	27	27	NH ₃	0.12	2.3	0.016	0.080	5000
Si	28	28	H ₂	131	3982	17	885	
P	31	35	H ₂	20	38	16	26	250000**
S	34	50	O ₂	212	1475	304	5233	250000**
K	39	39	温热 NH ₃	0.97	7.6	0.028	0.50	5000
Ca	40	40	NH ₃	0.95	6.0	0.017	0.043	5000
Ti	48	64	O ₂	0.40	0.48	0.011	0.014	5000
V	51	67	O ₂	0.042	0.050	0.006	0.007	20000*
Cr	52	52	NH ₃	0.49	6.8	0.065	0.17	10000
Mn	55	55	NH ₃	0.34	3.0	0.014	0.044	5000
Fe	56	56	NH ₃	3.9	47	0.072	0.48	10000
Co	59	59	NH ₃	0.14	< DL	0.018	< DL	
Ni	60	60	NH ₃	0.95	7.7	0.11	< DL	5000
Cu	63	63	NH ₃	4.4	289	0.040	0.33	5000
Zn	66	66	NH ₃	1.4	1.7	0.24	0.64	10000
Ga	71	71	NH ₃	0.019	< DL	0.013	0.022	
Ge	74	74	O ₂	0.15	< DL	0.11	< DL	
As	75	91	O ₂	0.18	< DL	0.077	< DL	10000
Se	78	78	H ₂	1.6	3.2	2.4	3.3	
Rb	85	85	NH ₃	0.028	0.082	0.010	0.088	
Sr	88	88	NH ₃	0.021	< DL	0.002	< DL	
Zr	90	106	O ₂	0.10	< DL	0.009	< DL	
Nb	93	93	无气体	0.021	0.042	0.012	0.026	
Mo	95	127	O ₂	0.98	1.6	0.043	< DL	
Ru	101	101	无气体	0.16	< DL	0.082	< DL	
Rh	103	103	NH ₃	0.025	0.026	0.012	< DL	
Pd	105	105	O ₂	0.061	< DL	0.028	0.043	
Ag	107	107	NH ₃	0.064	0.30	0.037	< DL	
Cd	111	111	O ₂	0.30	< DL	0.15	< DL	20000
In	115	115	NH ₃	0.005	< DL	0.006	< DL	
Sn	118	118	NH ₃	0.26	0.48	0.20	< DL	5000
Sb	121	121	O ₂	0.18	< DL	0.043	0.13	10000
Te	128	128	O ₂	1.6	2.6	0.52	2.2	
Cs	133	133	NH ₃	0.011	0.027	0.011	0.029	

表 3 接下页

表 3 (续)

分析物	Q1	Q2	调谐	EL 级		SP 级		SEMI C33-0213 3 级
				DL (ppt)	浓度 (ppt)	DL (ppt)	浓度 (ppt)	
Ba	138	138	NH ₃	0.010	0.085	0.006	< DL	
Hf	178	194	O ₂	0.13	< DL	0.051	0.097	
Ta	-	181	He	0.073	< DL	0.006	< DL	
W	-	182	He	0.26	< DL	0.022	0.047	
Re	-	185	He	0.17	< DL	0.042	0.081	
Os	-	197	He	0.19	0.30	0.071	< DL	
Ir	193	193	O ₂	0.069	0.29	0.069	< DL	
Pt	195	195	O ₂	0.10	0.22	0.10	0.20	
Au	-	197	He	0.058	0.078	0.026	< DL	
Hg	-	202	He	1.2	< DL	0.53	0.71	
Tl	-	205	He	0.018	0.049	0.032	< DL	
Pb	-	208	He	0.27	0.41	0.033	0.081	5000
Bi	-	209	He	0.085	< DL	0.029	0.044	
Th	-	232	He	0.055	0.20	0.055	< DL	
U	-	238	He	0.054	0.086	0.020	0.027	

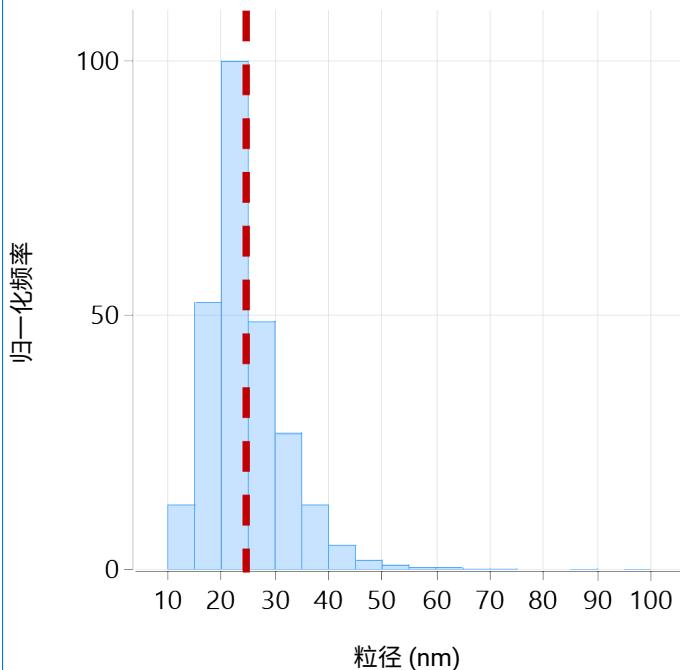
* 2 级规格要求，因为未规定 3 级试剂的规格。** 针对 PO₄ 和 SO₄ 规定的浓度

NMP 中纳米颗粒的测定

使用 spICP-MS 模式进行多元素纳米颗粒分析的原理请参见其他文献^[3, 9]。首先通过测量 SiO₂ NP RM 的颗粒浓度来计算雾化效率。单纳米颗粒软件自动计算得出雾化效率为 0.196 (19.6%)。

为验证 spICP-MS 方法，使用 8900 ICP-MS/MS 测量 25 nm Fe₃O₄ NP 标准品。使用 8900 ICP-MS/MS 测得的 NP 标准品的粒径分布图（图 2）与 25 nm 的预期结果一致。此外，25 nm Fe₃O₄ 颗粒的理论质量为每个颗粒 42 阿克 (ag)。ICP-MS MassHunter 根据 spICP-MS 实测值自动计算出的颗粒质量为 40 ag，与理论值高度一致。结果表明，粒径和颗粒质量测量结果正确，确认了 spICP-MS 方法的准确度。

粒径分布 (样品): 028SMPL.d

图 2. 利用 spICP-MS 测得的 25 nm Fe₃O₄ 标准品的粒径分布图

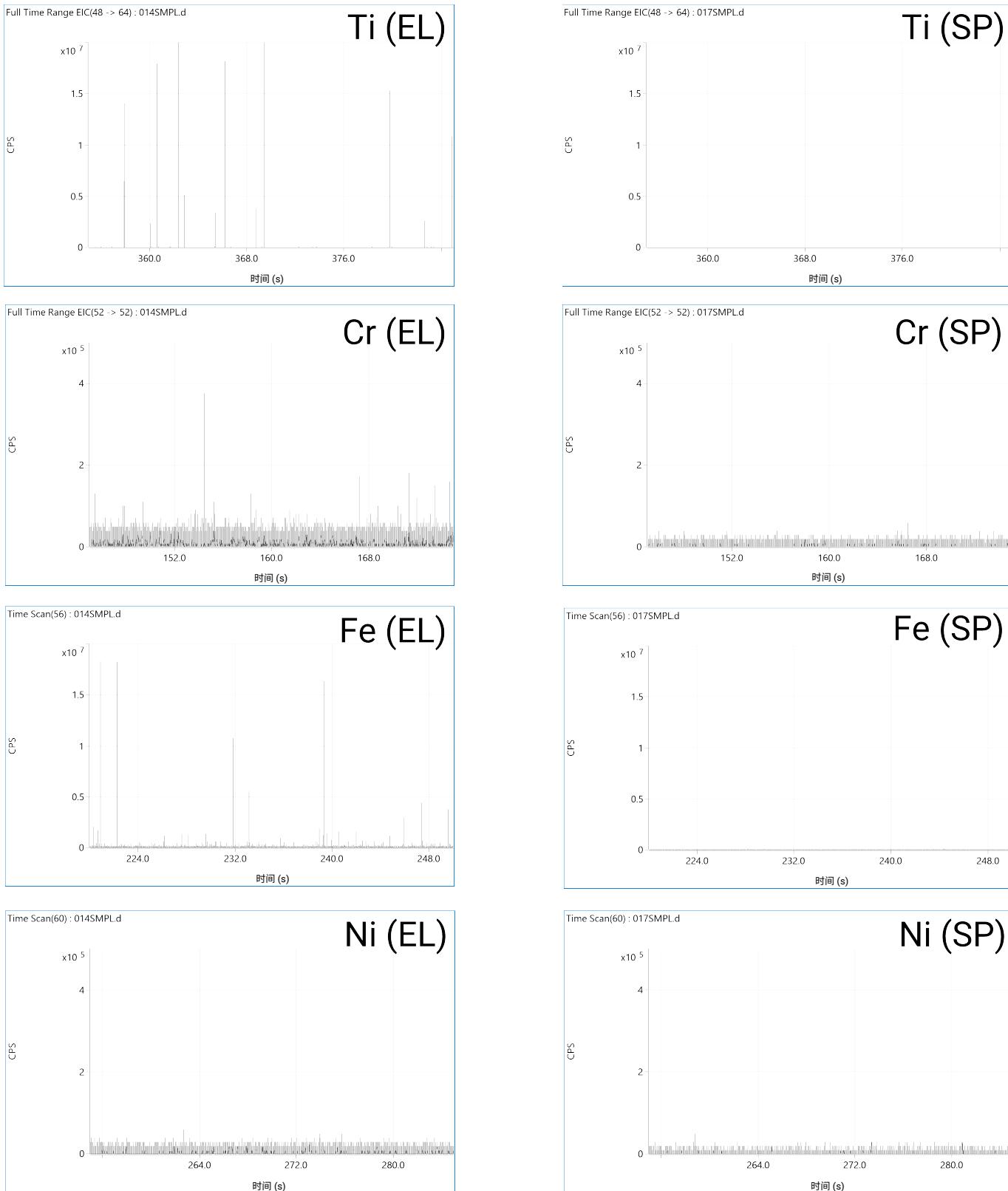


图3. EL 级（左图）和 SP（右图）级 NMP 中多元素 NP 采集的代表性时间分辨采集信号

颗粒污染物的快速时间分辨分析

在本研究中，8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下运行，使用连续快速 TRA 采集（积分时间为 0.1 ms）检查两种等级 NMP 中的 NP 中 14 种元素的存在情况。在初步筛选步骤后选

择这 14 种元素，以检查样品中的颗粒中哪些元素高于背景水平。TRA 数据中的原始 NP 信号数据表明，EL 级和 SP 级 NMP 中几种元素的 NP 含量存在明显差异。两种等级 NMP 中 Ti、Cr、Fe 和 Ni 的 TRA 时间图如图 3 所示。spICP-MS 方法可用于鉴定可能来自原料或加工设备（例如不锈钢）的颗粒污染。

每种元素的粒径分布

使用 8900 在 spICP-MS 模式下获得的两种等级 NMP 中多种 NPs 的实测 NP 粒径和粒径分布数据如图 4 所示。这些数据确认了高纯度 SP 级 NMP（图 4，下图）中含有 Mg、Al、Ca、Mn、Fe 和 Cu 元素的颗粒要少得多。此外，与 EL 级样品相比（图 4，上图），SP 级主要包含的是小粒径的颗粒。

图 5 显示，在更高纯度的 SP 级样品中测得的 NPs 浓度也远低于 EL 级样品。例如，SP 级样品相对而言不含 Fe 颗粒，仅为 69 皮克 (pg)/L (ppq)，而 EL 级样品中则包含 2.7 ng/L (ppt) 的铁颗粒，且大部分粒径在 20 nm 至 30 nm 之间。

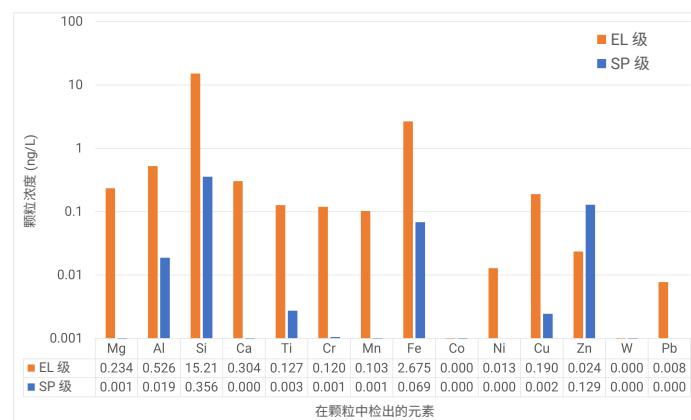
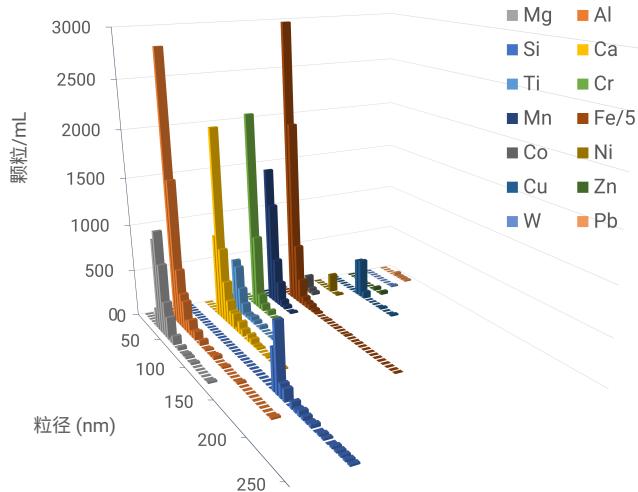


图 5. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下测得的 EL 和 SP 级 NMP 的颗粒浓度结果的比较

EL 级 NMP 中的多元素颗粒粒径分布



SP 级 NMP 中的多元素颗粒粒径分布

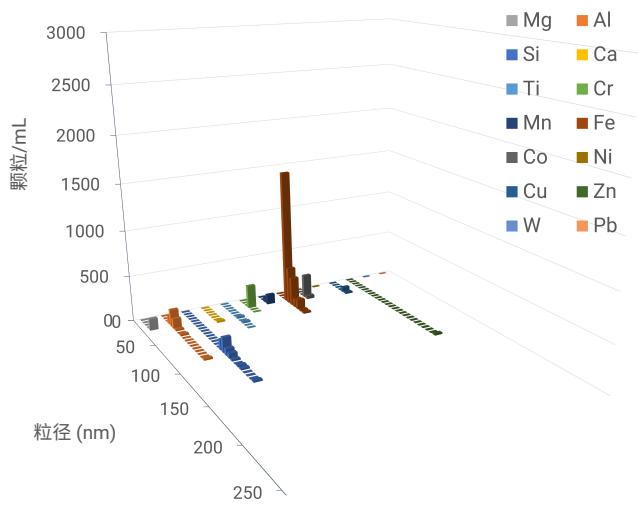


图 4. 在 EL 级（上图）和 SP 级（下图）NMP 中检测到的元素的颗粒数和粒径分布。请注意，为了和其他元素采用相同刻度绘制，对于 EL 级 NMP，图中 Fe 颗粒的数量为实测数量除以 5 之后的结果

结论

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对两种半导体级有机溶剂 NMP 中的溶解态和颗粒无机杂质进行了高级质量控制分析。使用标准加入法对两种 NMP 中 54 种溶解元素的浓度进行了定量。电子级 (EL) 和超纯 (SP) 级 NMP 样品的定量分析数据表明，两种产品均轻松满足 SEMI C33-0213 中的规格要求。在 SP 级 NMP 中测得的大多数元素的浓度明显低于 EL 级样品，确认了其具有更高的纯度。

此外，使用 8900 ICP-MS/MS 在单颗粒 (sp)ICP-MS 模式下测量包含 14 种不溶元素的颗粒，对样品的纳米颗粒 (NP) 含量进行了表征。ICP-MS MassHunter 软件（自 5.2 版起）的快速多元素纳米颗粒分析模块支持在单次运行中采集不限数量的元素的单 NP 数据。多元素 spICP-MS 方法为半导体 IC FABs 提供了关于目标元素 NPs 的特性、粒径分布和浓度的信息。测得的 NPs 包括 Fe、Cr 和 Ni，它们可能来源于不锈钢加工设备或储存和分配系统。实验结果发现，EL 和 SP 级 NMP 中的金属颗粒类型存在差异，并且颗粒的粒径分布和浓度也存在显著差异。虽然两种等级的 NMP 纯度都很高，但本研究表明，SP 级样品中杂质（溶解元素和 NPs）的总体水平低于 EL 级产品。

本研究中介绍的定量和 spICP-MS 方法证明了 8900 ICP-MS/MS 在支持半导体行业应对 QC 和污染控制挑战方面的灵活性和能力。整个 IC 制造过程中使用的最新高纯度化学品、试剂和溶液中的溶解元素和不溶性纳米颗粒含量现在均可使用单一 ICP-MS/MS 技术进行监测。

参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质，安捷伦出版物，[5991-9495ZHCN](#)
2. Naoki 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，安捷伦出版物，[5991-2303CHCN](#)
3. Yoshinori Shimamura, Donna Hsu, Michiko Yamanaka，使用 spICP-MS/MS 对半导体制程化学品进行多元素纳米颗粒分析，安捷伦出版物，[5994-0987ZHCN](#)
4. SEMI C33-0213-Specifications for n-Methyl 2-Pyrrolidone, accessed September 2022, <https://store-us.semi.org/products/c03300-semi-c33-specifications-for-n-methyl-2-pyrrolidone>
5. SEMI F104 - Test Method for Evaluation of Particle Contribution of Components Used in Ultrapure Water and Liquid Chemical Distribution Systems, accessed September 2022, <https://store-us.semi.org/products/f10400-semi-f104-particle-test-method-guide-for-evaluation-of-components-used-in-ultrapure-water-and-liquid-chemical-distribution-systems>
6. High-purity Solvent and Acid, FujiFilm Wako Pure Chemical Corporation, accessed September 2022, <https://labchem-wako.fujifilm.com/us/category/00282.html>
7. Eduardo Bolea-Fernandez, Lieve Balcaen, Martin Resano, Frank Vanhaecke. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review, *J. Anal. At.Spectrom.*, **2017**, 32, 1660–1679
8. Ed McCurdy, Glenn Woods, Naoki Sugiyama. Method Development with ICP-MS/MS: Tools and Techniques to Ensure Accurate Results in Reaction Mode, *Spectroscopy*, **2019** (9):20–27, <http://www.spectroscopyonline.com/method-development-icp-msms-tools-and-techniques-ensure-accurate-results-reaction-mode>
9. Craig Jones, Emmett Soffey, and Mark Kelinske, Rapid Multielement Nanoparticle Analysis Using Single Particle ICP-MS/MS, *Atomic Perspectives*, *Spectroscopy*, **2019**, 34(5), accessed September 2022, <https://www.spectroscopyonline.com/view/rapid-multielement-nanoparticle-analysis-using-single-particle-icp-msms>

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/8900icp-qqq

DE88089741

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, 2022
2022年11月3日, 中国出版
5994-5365ZHCN

