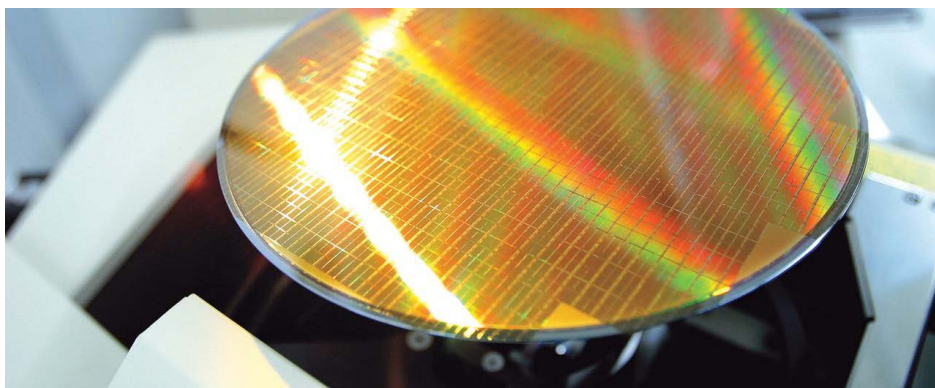


使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下分析有机试剂中的 纳米颗粒

测定低颗粒浓度溶液中的 25 和 30 nm Fe₃O₄ NPs



作者

Donna Hsu, Yoshinori
Shimamura, Brian Liao 和
Michiko Yamanaka¹

Chun-Hua Chen 和 Chiu-Hun Su²

Ching Heng Hsu³

¹ 安捷伦科技有限公司

² 工业技术研究院, 中国台湾

³ BASF Taiwan Ltd., 中国台湾

前言

半导体器件制造涉及多道工艺, 包括光刻、刻蚀、离子注入和剥离。即使显影液、漂洗液和刻蚀液等工艺试剂中存在微量杂质, 也可能导致缺陷, 进而造成产品良率下降和可靠性降低。金属纳米颗粒 (NPs), 尤其是铁 (Fe) NPs, 可能导致晶圆表面出现“锥形缺陷”, 从而引起电信号短路^[1]。为防止这些问题发生, 需要一种准确的分析方法测定半导体工艺化学品中的金属 NPs。

单颗粒 ICP-MS (spICP-MS) 是一种功能强大的工具, 正越来越多地用于表征各类样品中的 NPs 含量^[2-4]。spICP-MS 能够同时测定颗粒的数量、浓度和粒径, 以及溶解态元素的浓度。该方法可用于测量半导体级有机溶剂, 例如异丙醇 (IPA)、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和乙酸丁酯 (BuAc), 以及水溶液^[3]。要使用 spICP-MS 检测极小尺寸的 NPs, 需要一台低背景和高灵敏度的仪器, 例如 Agilent 8900 串联四极杆

ICP-MS (ICP-MS/MS)。此外，由于某些金属 NPs 会受到质谱干扰，8900 ICP-MS/MS 的先进干扰消除能力对于此应用非常有利。

在本研究中，使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 splCP-MS 模式下检测了半导体级 IPA、PGMEA 和 BuAc 中的 Fe NPs。

实验部分

样品前处理

采用两种 Fe₃O₄ NP (Fe NP) 溶液作为 NP 标准品，分别为 25 nm (Sigma Aldrich, 部件号 900027) 和 30 nm (Sigma Aldrich, 部件号 747408)。将 Fe NPs 分别加标至 IPA、PGMEA 和 BuAc 中。将这些有机溶剂直接引入 ICP-MS/MS 中。为测量 Fe 的离子灵敏度，采用每种有机溶剂分别稀释 Fe 标准水溶液 (1000 ppm, Kanto Chemicals, Japan)。

仪器

所有测量均采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#200, 半导体配置) 和 Agilent SPS 4 自动进样器。样品引入系统包括带内径 1.5 mm 中心管的石英炬管、石英雾化室和铂锥。SPS 4 自动进样器配备一个样品架 (中国台湾制造)，其设计可容纳更大容量的样品瓶 (100 至 500 mL)。能够将样品前处理所用的同一样品瓶直接装入 SPS 4 样品架，无需转移至更小的样品瓶，从而降低污染风险。此外，较大容量的样品瓶也便于进行长期稳定性测试。样品采用安捷伦 PFA 雾化器进行自吸取进样，该雾化器是 SPS 4 采样针工具包 (部件号 G3139-68000) 的组成部分。将洁净氦气吹入自动进样器盖内，并通过 SPS 4 配备的连续流动冲洗口保持超纯水持续流动。

所有 Fe 测量均使用 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下进行。Q1 和 Q2 (单位质量过滤器) 均设置为 m/z 56。Q1 选择进入 ORS⁴ 碰撞/反应池 (CRC) 的元素，当引入反应池气体时，池中可发生受控的化学反应过程。采用氨气作为反应池气体，以控制 m/z 56 处与 Fe 重叠的 ArO 和 C₂O₂ 干扰。

单个 NP 产生的信号持续时间约为 1 ms，因此采用 8900 ICP-MS/MS 的快速时间分辨分析 (TRA) 模式采集数据。快速 TRA 允许以 100 μ s (每秒 10000 次测量) 的采样速率进行

单元素采集，测量之间无需稳定时间。使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单纳米颗粒应用模块进行数据分析。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 的操作条件详见表 1。如表所示，为在每种溶剂中实现 Fe NPs 测定的理想灵敏度，使用了略有不同的参数。为使有机溶剂直接引入 ICP-MS/MS 而不在锥上沉积碳，向载气中添加了氧气 (20%，Ar 混合气)。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	设定值		
	IPA	PGMEA	BuAc
RF 功率 (W)	1400	1500	1500
采样深度 (mm)	18.0		
雾化气流速 (L/min)	0.70		
补偿气流速 (L/min)	0.50	0.60	0.45
*可选气体 (L/min)	0.40 (40%)	0.20 (20%)	0.40 (40%)
雾化室温度 (°C)	2		
提取透镜 1 (V)	-150	-125	-125
提取透镜 2 (V)	-10	-15	-15
八极杆偏转电压 (V)	-10	-3	-3
轴向加速电压 (V)	1.5		
动能歧视电压 (V)	-10	-7	-7
He 流速 (mL/min)	1		
** NH ₃ 流速 (mL/min)	2 (20%)	3 (30%)	3 (30%)
驻留时间 (μ s)	100		
监测的质量数	Fe (Q1: 56, Q2: 56)		
数据采集时间 (s)	60		

* 20% O₂, Ar 混合气，通过选配气体质量流量控制器加入；该控制器是 Agilent 8900 半导体 ICP-MS/MS 的标准配置。 ** 10% NH₃, He 混合气

结果与讨论

IPA、PGMEA 和 BuAc 中 Fe NPs 的分析

使用 8900 ICP-MS/MS 测量了加标量为 5 ppt 的 30 nm Fe NPs 的 IPA、PGMEA 和 BuAc 溶液。各样品中 Fe NPs 的信号分布和粒径分布图如图 1 所示。Fe NPs 产生的信号与背景信号明显分离。此外，在所有加标溶剂中，实测的平均粒径约为 30 nm，与 Fe NP 的标称直径 (30 nm) 一致。单纳米颗粒应用模块软件自动设定颗粒阈值，即信号分布图中的粉色竖线。

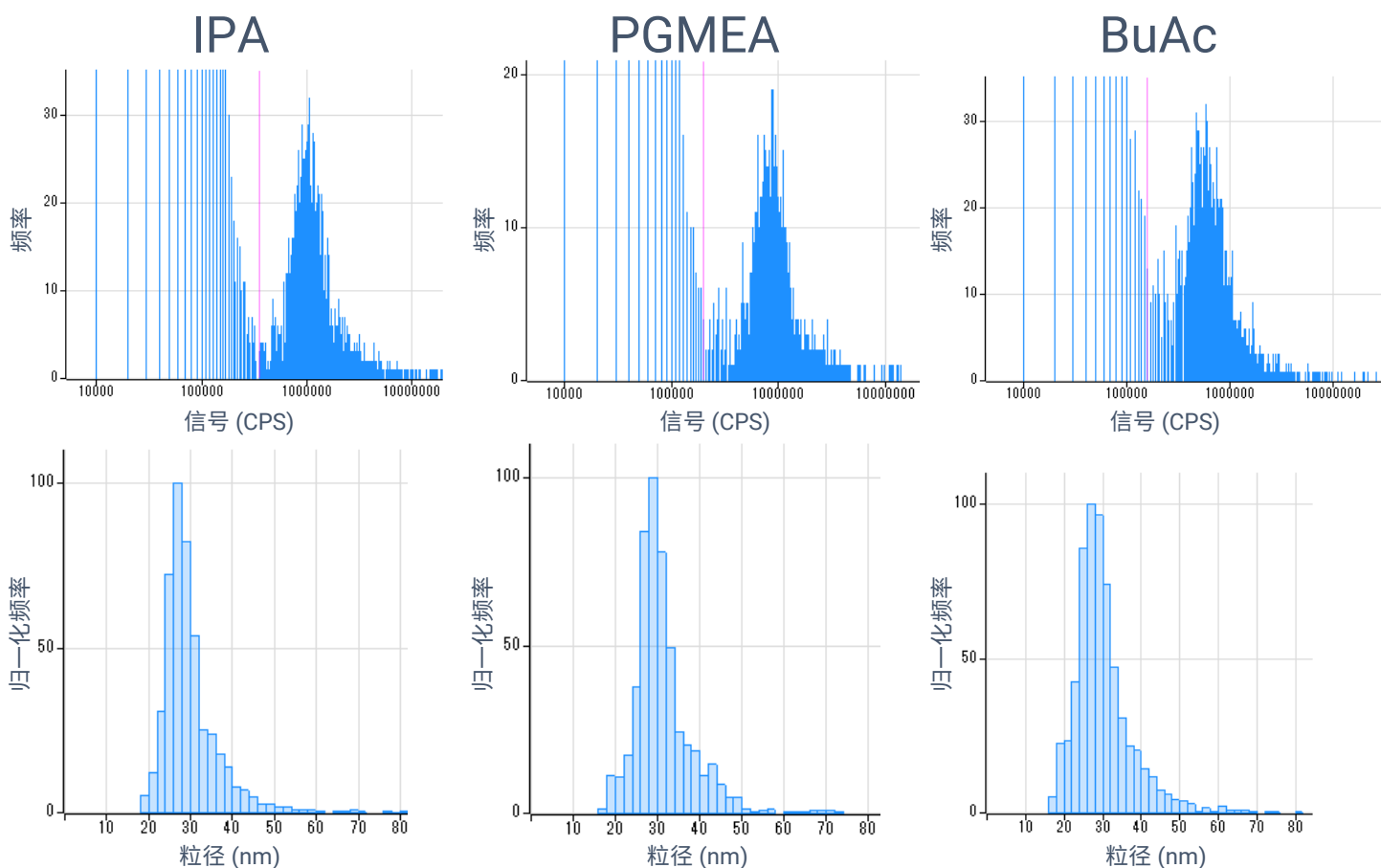


图 1. IPA、PGMEA 和 BuAc 溶液中 30 nm Fe NPs 的信号分布（上图）和粒径分布（下图）

spICP-MS 软件自动计算雾化效率，即进入等离子体的分析物量占输送至雾化器的分析物量的比值。通过测量 30 nm Fe NP，发现三种有机溶剂的雾化效率（按粒径计算）均约为 0.30 (30%)。Fe 离子灵敏度随溶剂不同，介于 1500 cps/ppt 至 2400 cps/ppt 之间。空白试剂的背景等效浓度 (BEC) 约为 6 nm。

检出颗粒数浓度与加标浓度的线性关系

图 2 显示了分散于 IPA 溶液中不同浓度（0、0.1、0.5、1 和 2 ppt）的 25 nm Fe NPs 的粒径分布。该图清楚地表明，0.5、1 和 2 ppt 的 Fe NPs 呈高斯分布。由于样品中存在少量 Fe 离子 (BEC = 0.6 ppt) 产生的背景信号，无法检测到小于 18 nm 的 NPs。

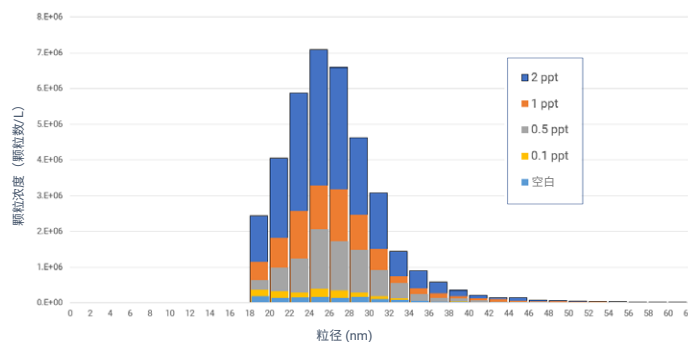


图 2. IPA 中加标 0、0.1、0.5、1 和 2 ppt 的 25 nm Fe NPs 的粒径分布数据。纵轴表示各粒径范围的颗粒数浓度（每个柱条代表 2 nm 的粒径范围）

图 3 显示了 IPA 中测得的颗粒数浓度（颗粒数/L）与 Fe NPs 加标浓度的关系。在 0.1 至 2 ppt 的浓度范围内获得了近乎理想的线性 ($R^2 = 0.998$)。这些结果表明，使用在 spICP-MS 模式下运行的 8900 ICP-MS/MS，可测定含有极低浓度 Fe NPs 的 IPA 溶液中的 25 nm Fe NPs。

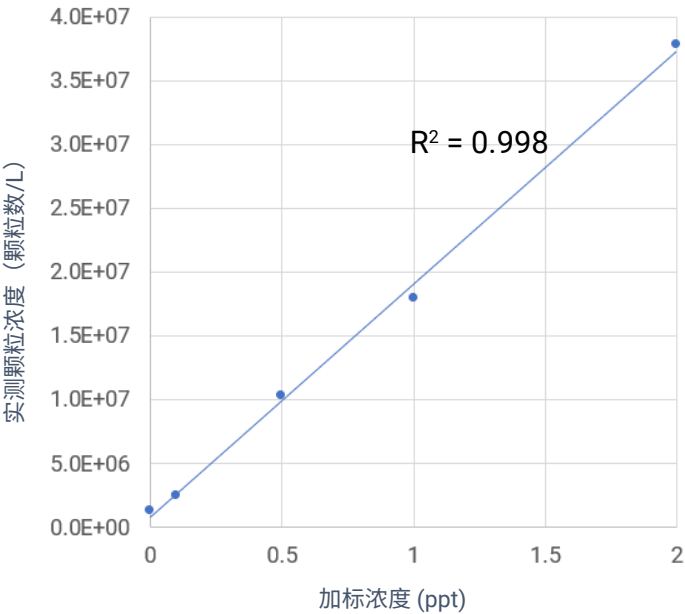


图 3. IPA 中 25 nm Fe NPs 的加标浓度与测得的颗粒数浓度之间的关系

长期稳定性测试

图 4 显示了三种溶剂中 30 nm Fe NPs 在 12 小时内的检出颗粒数（代表颗粒数浓度）和粒径的稳定性。检出颗粒数和粒径在 12 小时内均保持恒定，如图中 %RSD 所示。Fe NPs 在每种溶剂中的稳定性意味着，即使样品前处理后经过较长时间，仍可对其进行准确测量。

结论

采用 spICP-MS 方法，使用在 MS/MS 模式下运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS，对 IPA、PGMEA 和 BuAc 中的铁基纳米颗粒进行测定和表征。

将含有 25 nm 或 30 nm Fe₃O₄ 纳米颗粒的标准品加标至有机溶剂中，并使用 spICP-MS 方法测定其粒径和颗粒数浓度。成功测量了颗粒浓度为 0.1–2 ppt 的溶液中的小尺寸颗粒。此外，Fe NPs 的粒径和颗粒浓度在三种有机溶剂中均保持稳定超过 12 小时。

总体而言，该方法具备分析半导体级有机溶剂中小尺寸 NPs 所需的低背景、高灵敏度以及质谱干扰消除能力。

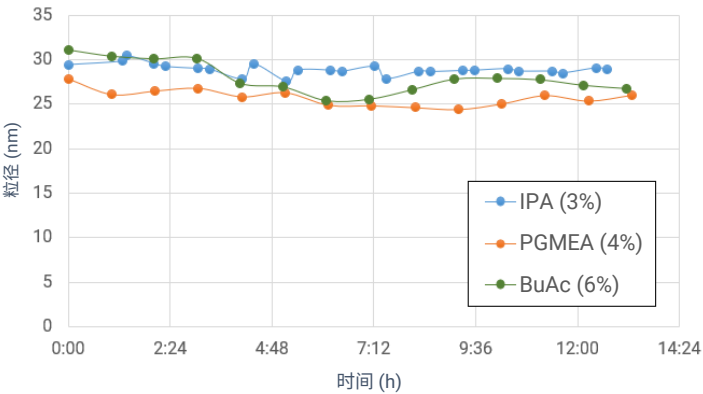
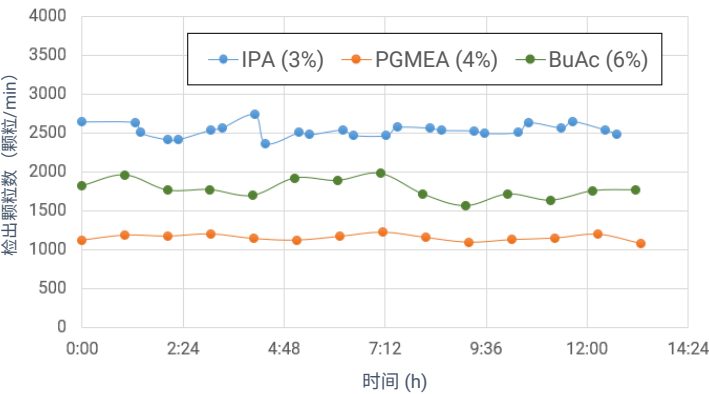


图 4. 30 nm Fe NPs 在 IPA、PGMEA 和 BuAc 中超过 12 小时的长期稳定性。左图显示检出颗粒数，右图显示平均粒径。括号内数字为 RSD%

参考文献

1. Takuya Hagiwara, Kentaro Saito, Hiraku Chakihara, Shuji Matsuo, Masao Inoue, Seiji Muranaka, Yuki Ota, Masazumi Matsuura, Study on Cone-defects during the Pattern Fabrication Process with Silicon Nitride, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 28, No.1, **2015**, 17–24
2. Michiko Yamanaka 和 Steve Wilbur, 使用 spICP-MS 测量纳米颗粒中的多种元素：在快速多元素纳米颗粒分析模式下采集多达 16 种元素的 NP 数据，安捷伦出版物，[5994-0310ZHCN](#)
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：在单次分析运行中表征 TMAH 中的 Ag、Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ NPs，安捷伦出版物，[5994-0987ZHCN](#)
4. Michiko Yamanaka 和 Steve Wilbur, Accurate Determination of TiO₂ Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-MS/MS（使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 准确测定复杂基质中的 TiO₂ 纳米颗粒），安捷伦出版物，[5991-8358EN](#)

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278（手机用户）

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。