

2023 年 8 月，第 93 期



第 1 页

ICP-MS 支持从半导体气体到锂离子电池电解质溶剂的多种应用。

第 2-3 页

GC-ICP-MS 在高纯度半导体气体分析中的应用。

第 4-5 页

直接分析锂离子电池电解液的原材料溶剂中的元素杂质。

第 6 页

使用 IntelliQuant 痕量元素筛查分析尿液标准物质。

第 7 页

ICP-MS 资源中心：满足您的一切安捷伦 ICP-MS 支持需求。

第 8 页

有关替代蛋白分析的自选网络研讨会。最新 ICP-MS 出版物。

ICP-MS 支持从半导体气体到锂离子电池电解质溶剂的多种应用

ICP-MS 支持广泛应用，几乎触及我们生活的每个方面。

本期安捷伦 ICP-MS 期刊报告了安捷伦 ICP-MS 用户正在开展的一些较不常见的分析类型。首先是使用配备适当进样阀的安捷伦 GC-ICP-MS 分析高纯度电子气体中的杂质和污染物。高纯度气体的使用贯穿整个半导体制造过程，对此，安捷伦 GC-ICP-MS 系统提供了最新一代先进半导体器件所需的元素覆盖范围和检出限。

在锂离子电池制造方面，ICP-MS 也用于测量电池电解液的原材料溶剂中的痕量元素杂质。借助 ICP-MS，研究人员能够在评估职业暴露时使用非特异性校准来测量不常见元素。



图 1. 使用安捷伦全面加热的 GC-ICP-MS 接口将 Agilent 8900 ICP-MS/MS 与 Agilent 8890 GC 联用

GC-ICP-MS 用于半导体制造中的气体分析的配置和应用

Ed McCurdy (安捷伦科技有限公司) 和 William M. Geiger (CONSCI Ltd, Pasadena, Texas, USA)

半导体行业发展趋势

最近, 全球半导体行业供应链问题、某些行业芯片短缺和其他行业供应过剩等问题已广泛见诸报道。尽管如此, 预计到 2030 年, 电子行业的年产值将增长至 1 万亿美元以上, 约为 2020 年的两倍。其中, 增长最快的部门是制造、汽车和服务器、以及为加速计算、生成式 AI、机器学习和云计算的迅速发展而提供支持的数据中心和存储。

集成电路 (IC) 设计方面的进步主要源自器件尺寸的压缩。通过将更多晶体管封装到更小的空间中, 创建具有更快速切换、更低功耗和更少产热的电路, 从而提高性能, 能够极大地帮助便携式和可穿戴设备等应用。

最新的芯片具有纳米级电路, 仅仅改变其中一个原子的位置即有可能改变电学特性, 因此器件非常容易受到污染。因此, 先进半导体制造商对原料、制程化学品和气体的纯度有着非常高的要求。

半导体制造中的特种气体

高纯度气体广泛用于半导体制造中, 例如用于硅衬底的纯化过程以及用作非硅片 (例如, 砷化镓 (GaAs)) 的前体。此外, 该领域还涉及到使用特种气体向衬底中添加掺杂元素以沉积和蚀刻薄膜, 以及在制造步骤之间清洁工作室。在典型的半导体制造工厂中, 高纯度气体的成本在所有材料中位居第二, 仅次于高纯度硅。在制造芯片时, 除了高纯度酸和溶剂等液体制程化学品, 使用的气体也要尽可能将污染物控制在最低水平。



图 1. 许多半导体气体有毒、可燃或易自燃, 因此需要通过专用方法进样至 GC 系统

挥发性液体和可燃性气体的气相色谱 (GC) 进样

许多半导体气体和挥发性有机液体都适用于通过 GC 进行分析, 但其中存在一些可燃或易自燃 (与空气接触时燃烧) 的气体。此类样品在进样至 GC 之前必须防止与空气接触, 因此与传统的 GC 样品进样系统不兼容。例如, 氯硅烷是一种高挥发性液体, 与空气接触时发生分解, 形成 HCl 和二氧化硅, 因此无法使用标准 GC 进样器进行进样。图 2 显示了 CONSCI 使用的高压切换阀, 该切换阀可用于直接进样氯硅烷到安捷伦 GC-ICP-MS 中进行分析。

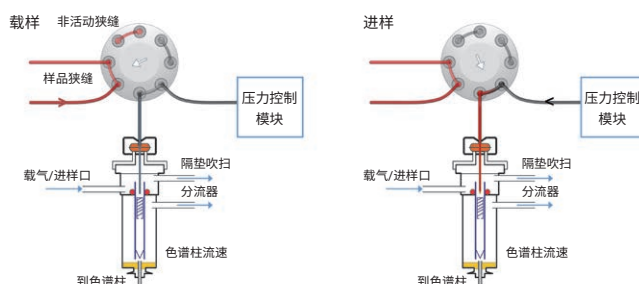


图 2. 用于直接进样挥发性液体 (例如三氯氢硅 (TCS)) 至 GC-ICP-MS 中进行分析的高压切换阀

硅烷和氯硅烷的 GC-ICP-MS 分析

绝大多数半导体芯片使用硅 (Si) 晶圆衬底, 其起始材料为石英岩 (砂)。将 Si 精制至纯度优于 9 个九 (9N), 即 99.9999999% 纯 Si (总杂质 < 1 ppb)。III 系和 V 系元素 (例如 B、P、S 和 As) 会改变 Si 晶体的电子特性, 因此必须尽可能减少这些元素以及任何金属杂质。

为纯化半导体 Si, 在反应室中用气态 HCl 加热冶金用 Si (纯度约为 99%) 以形成 TCS, 通过馏分蒸馏将其纯化。Siemens 工艺采用的方法是, 将纯 TCS 沉积在 Si 芯棒上, 形成多晶硅锭。或者, 可以使用流化床反应器 (FBR), 通过 TCS 或易燃气体甲硅烷 (SiH_4) 形成 Si 颗粒。

在这两种工艺中, 多晶 Si 的纯度主要取决于原料的纯度。安捷伦 GC-ICP-MS 可用于测量 Si 前体 (例如 TCS 和 SiH_4) 中的杂质和污染物。

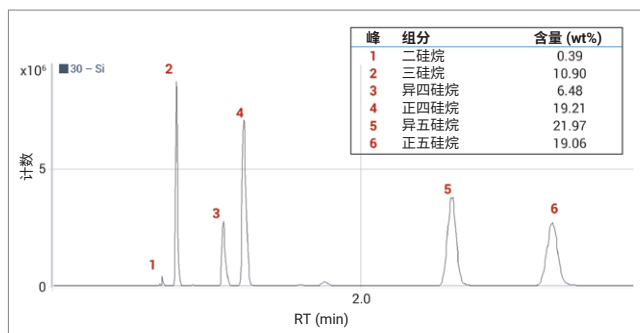


图 3. 聚硅烷混合物中硅烷化合物的 GC-ICP-MS 色谱图。使用次要 ^{30}Si 同位素 (丰度 3.1%) 测量 Si

严格控制前体组成对于优化 Si 纯化工艺而言至关重要。图 3 为聚硅烷混合物的 GC-ICP-MS 色谱图。使用基于 Si 元素响应的化合物无关性校准 (CIC) 对硅烷化合物进行定量。硅烷含量为百分比水平, 因此使用次要 ^{30}Si 同位素测量 Si。

ICP-MS 几乎能够测量低含量的所有元素, 因此是用于分析半导体气体中痕量污染物的理想检测器。Agilent 8900 ICP-MS/MS 的功能在 ICP-MS 的基础上进行了拓展, 适用于传统方法难以分析的痕量元素 (例如 Si、P、S 和 Cl)。

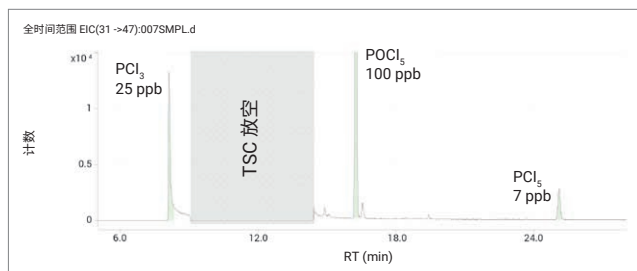


图 4. 通过 GC-ICP-MS/MS 测得的 TCS 中的痕量 P 化合物

图 4 为使用 CIC 定量得到的 TCS 中 ppb 级含磷化合物 PCl_3 、 POCl_3 和 PCl_5 的分析结果。通过在 MS/MS 模式下使用 O_2 池气体运行安捷伦 ICP-MS/MS, 将 P 作为 PO^+ 离子进行测量, 获得了所需的低检出限。使用 Deans Switch 中心切割将 TCS 基质放空, 以防止基质过度载入 ICP-MS 中。

使用高纯度 2-氟丁烷 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$) 作为等离子体反应气体蚀刻 SiN 薄膜。必须严格控制污染物, 因为它们会影响蚀刻速率并污染薄膜和衬底。图 5 为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$ 中痕量污染物的 GC-ICP-MS 分析结果。

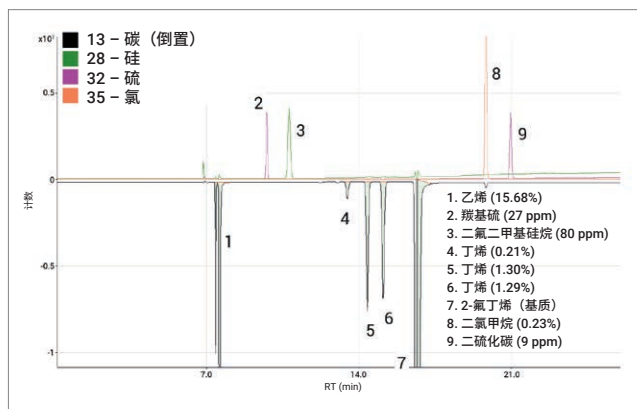


图 5. 通过 GC-ICP-MS 测得的 2-氟丁烷中的痕量污染物

结论

高纯度半导体气体和挥发性液体可使用支持直接进样的 GC 进行分析。ICP-MS 是一种通用且灵敏的 GC 检测器, 可准确测定痕量污染物。

参考文献

- Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases, W. M. Geiger and M. W. Raynor (eds.), Wiley and Sons, 2013

直接分析锂离子电池电解液的原材料溶剂中的元素杂质

Aimei Zou, Shuping Li, Chun Hiong Ang 和 Ed McCurdy (安捷伦科技有限公司)

锂离子电池 (LIB) 电解液

电动汽车 (EV) 和消费电子产品等移动应用以及静态电网存储对 LIB 的需求持续攀升。在本刊第 91 期的一篇文章中, 我们展示了 LIB 由四个主要组件组成: 负极、正极、电解液和隔膜。这些组件本身均由原料精心配制而成的混合物组成。制造商在致力于开发出尺寸更小、容量更高且安全性更高的电池时, 必须针对这些组件材料制定更严格的性能指标。

市售 LIB 目前使用电解液 (LE) 或凝胶聚合物电解质 (GPE)。这两种类型的电解质均可提供高离子电导率, 并且很好地渗透到电极中并与其接触。LE 成本更低且制造难度更小, 可以轻松注入电池盒中; 而 GPE 能够降低由于 Li 枝晶生长导致电池故障所引起的泄漏和火灾的风险, 因此安全性更高。

在 LE 电池中, 电解液通常由 Li 电解盐 LiPF_6 (电荷载体) 和高纯度有机溶剂组成。该溶剂含有环状碳酸盐与链状碳酸盐 (例如碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC)) 的混合物^[1]。可以使用的其他溶剂还包括碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO) 和四氢呋喃 (THF)。

电池的完整性、性能和寿命取决于电化学反应, 而电化学反应可能受到元素污染物的不利影响。随着对高性能电池的需求越来越高, 人们也开始越来越关注所用材料的质量和纯度。先进电池制造商正在使用 ICP-MS 分析痕量元素污染物, 以便对包括电解液溶剂在内的电池组件进行质量控制。

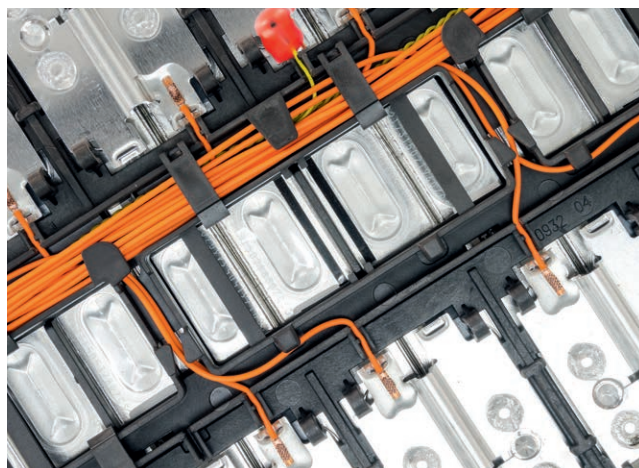


图 1. EV 常用的锂离子电池组类型

使用 ICP-MS 进行有机溶剂分析

对于许多 ICP-MS 用户而言, 有机溶剂的分析往往很棘手。安捷伦 ICP-MS 系统配备稳定的固态 27 MHz 变频阻抗匹配 RF 发生器, 能够轻松应对有机溶剂分析的需求^[2]。

只需对仪器配置和设置进行少量更改, 即可使用安捷伦 ICP-MS 系统常规地执行有机样品分析应用:

- 使用可选的第 5 路气体控制器, 将氧气 (含有 20% O_2 的氩气) 添加至等离子体中, 以防止未解离的碳 (烟灰) 沉积到接口锥上
- 将雾化室设置为低温, 例如 -5°C , 以降低溶剂蒸气压
- 使用配备窄内径 (ID) 中心管的等离子体炬管。1.5 mm ID 中心管炬管适用于大多数溶剂, 而 1.0 mm ID 中心管炬管可用于挥发性更强的溶剂, 例如丙酮
- 安装铂尖接口锥
- 使用耐溶剂腐蚀的提升管和排废管

LIB 混合溶剂的定量分析

在本研究中, 分别制备两个样品以代表 LIB 电解液中所用的溶剂: 70:30 v/v DMC:EMC 和 70:30 v/v DMC:EC。使用配置用于有机溶剂分析的 Agilent 7900 对样品进行分析。通过添加含 21 种元素的有机标准品, 制备添加量介于 1 ppb 与 500 ppb 之间的标样, 对各个样品单独进行校准。对于各种基质, 使用未加标样品作为校准空白。DMC-EMC 溶剂混标的校准曲线示例如图 2 所示。在 H₂ 和 HEHe 反应池气体模式下, Cr-52 的曲线 (和结果) 几乎相同, 表明安捷伦 He 模式能够有效分离质量数为 52 处严重的 ⁴⁰Ar¹²C⁺ 重叠。

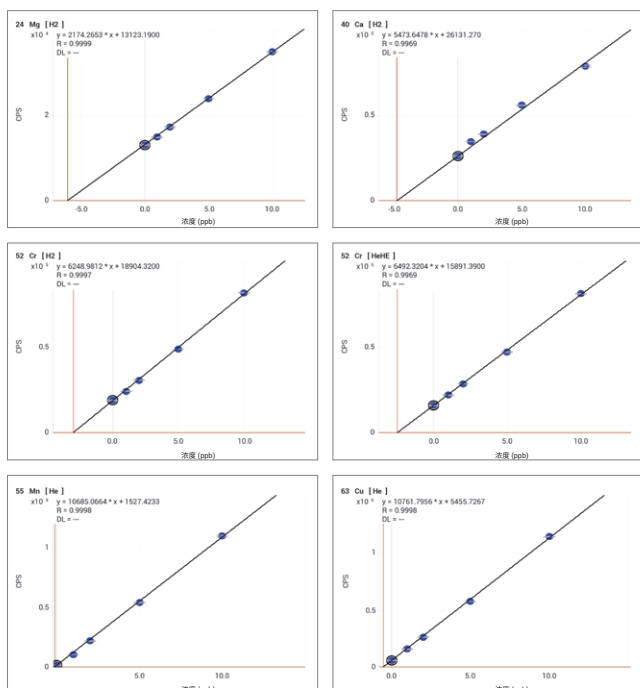


图 2. 添加至 DMC:EMC 中的元素的校准曲线。在 H₂ 反应池气体模式下对 Mg、Ca 和 Cr 进行分析; 在 HEHe 模式下对 Cr 进行分析; 在 He 模式下对 Mn 和 Cu 进行分析

大多数分析物在溶剂中的含量为低 ppb 或亚 ppb 级, 因此对于大多数元素, 仅使用最高达 10 ppb 的标准品对结果进行处理。定量结果如表 1 所示。测定结果显示, 两种溶剂中的元素含量存在显著差异, 其中大多数元素污染物在 DMC:EC 中的含量更高。例如, DMC:EC 中的 Ca、Fe、Zn 和 Mo 均比 DMC:EMC 中高一个数量级左右。

表 1. 电解质溶剂中元素的定量结果

元素	质量数	反应池气体	浓度 (ppb)	
			DMC:EMC	DMC:EC
B	10	无气体	8.78	35.1
Na	23	无气体	2.60	3.66
Mg	24	H ₂	6.04	36.4
Al	27	He	12.6	86.0
P	31	HEHe	52.0	61.5
K	39	H ₂	4.63	7.17
Ca	40	H ₂	4.77	64.5
Ti	47	He	4.77	11.4
V	51	He	0.04	0.40
Cr	52	HEHe	2.45	7.72
Mn	55	He	0.14	0.40
Fe	56	H ₂	0.49	6.42
Ni	60	He	0.09	0.57
Cu	63	He	0.53	1.95
Zn	66	He	3.52	61.3
Mo	95	He	0.37	4.31
Ag	107	He	0.10	1.04
Cd	111	He	0.31	0.22
Sn	118	He	0.12	0.11
Ba	137	He	0.16	0.61
Pb	208*	He	0.17	0.64

结论

随着行业对于高性能可充电电池的需求越来越高, 制造商正在迫切寻求改善当前这一代电池的性能, 并开发新型电池技术。开发的关键之处在于将电池组件中的元素杂质和污染控制在一个较低水平。

安捷伦 ICP-MS 可以针对有机溶剂分析进行配置, 用于分析电池电解液溶剂中的痕量元素污染物。即使在低 ppb 和亚 ppb 级水平下, 也能对与 Mg 和 Cr 等元素重叠的碳基质谱干扰实现出色的控制, 从而为关键污染物提供准确的结果。

参考文献

- Xu, K., Chem. Rev., 104, 4303–4417, **2004**
- Enhanced Analysis of Organic Solvents using the Agilent 7700 Series ICP-MS (使用 Agilent 7700 系列 ICP-MS 改善有机溶剂分析), 安捷伦 ICP-MS 出版物 5990-9407EN

使用 Agilent 7900 ICP-MS 进行 IntelliQuant 痕量元素筛查以分析尿液标准物质

Darren Allen, Christopher Warnholtz, Alexandra Kane 和 Brett McWhinney (Pathology Queensland, Queensland, Australia)

获取整个质量数范围内的扫描数据

ICP-MS 是一种多元素分析技术, 能够测量元素周期表中几乎所有的元素。但是定量方法通常集中于少数目标元素, 因此会遗漏质谱图中许多潜在有用的信息。这种情况可以使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件中的“快速扫描”功能来解决, 该功能使操作员能够轻松采集全质谱扫描数据, 作为其常规定量方法的一部分。

快速扫描功能可以与氦 (He) 碰撞池模式相结合以控制常见的多原子离子重叠, 该功能可以将每个样品的采集时间额外增加仅仅两秒。使用 ICP-MS MassHunter IntelliQuant 校准功能处理数据, 可提供非常准确的半定量结果, 而无需特定元素标准品。

IntelliQuant 基于以下事实: 经同位素丰度和电离度校正的安捷伦 ICP-MS 质量数/响应遵循从低质量数到高质量数的可预测的曲线, 如图 1 所示。对于每个样品, 利用少量参比质量数 (例如内标) 的实测响应值, 通过内插法计算剩余元素的结果。

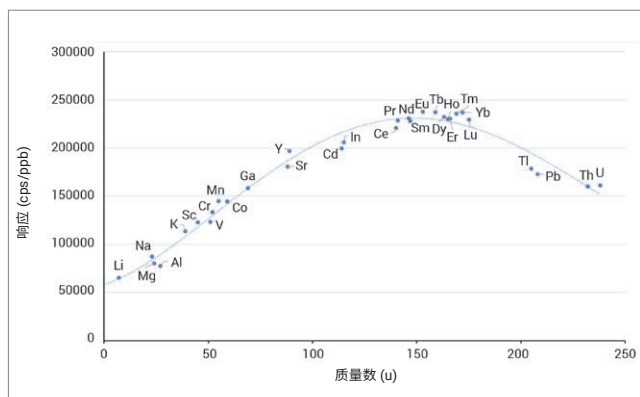


图 1. Agilent 7900 ICP-MS 实测质量数/响应曲线, 经同位素丰度和电离度校正

尿液标准物质的 IntelliQuant 结果

使用来自 Recipe (ClinChek) 和 Sero (Seronom) 的市售尿液标准品, 考察了针对其中几种元素的半定量校准的准确度。所选择的分析物并非尿液样本的常规测量项目, 但可能在职业暴露等应用中受到关注^[1]。

使用 IntelliQuant 总共测量 70 种元素, 其中 8 种元素为目标元素并且在一种或多种标准物质中具有标准值。这些元素的回收率如图 2 所示。所有元素的回收率均在 $\pm 20\%$ 以内, 但 Ag 除外, 其回收率高出约 40%, 这可能是由于 Ag 在含有痕量氯化物的标准品溶液中的化学不稳定性。

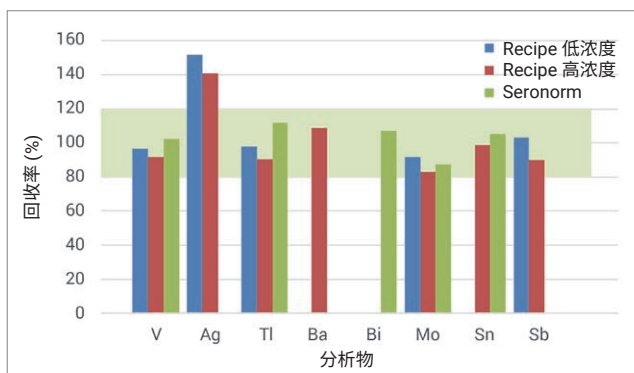


图 2. 尿液标准物质中不常见元素的回收率。缺失的元素在该物质中未经认证。阴影范围 $\pm 20\%$

结论

分析人员可以将 He 模式快速扫描与 IntelliQuant 校准相结合, 获得除定量结果以外的大量有用的信息。

参考文献

- Baselt, R. C., Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man, 12th ed., 2020, Biomedical Publications

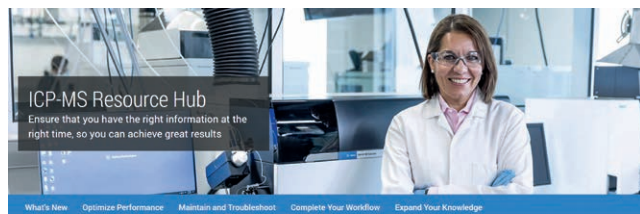
ICP-MS 资源中心：从仪器状态检查和教程到在线选择工具

Alain Desprez 和 Kate Lee (安捷伦科技有限公司)

轻松获取实用建议

安捷伦 ICP-MS 资源中心提供有关操作和维护安捷伦 ICP-MS 的技术信息和指南，自 2017 年推出以来一直备受分析人员喜爱。

在 ICP-MS 资源中心，您可以查阅丰富的实用信息，包括性能优化方法、仪器操作和常规维护的最佳实践等等。您可以通过该中心随时获取演示视频、维护程序、培训课程、选择工具等，帮助您获得可靠、高质量的 ICP-MS 结果，并避免成本高昂的停机时间。



ICP-MS Health Check and Technical Guide

How do I interpret a performance report? What's the best way to prevent nebulizer blockage? When should the pump tubing be replaced? To ensure that your ICP-MS instrument is performing at its best, download our easy-reference health check guide.

Learn more

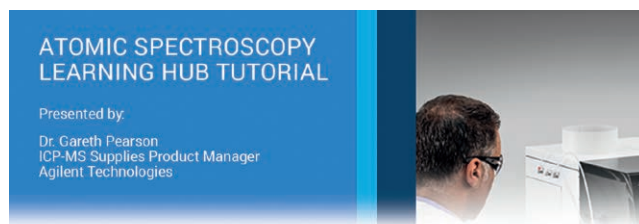


确保 ICP-MS 高效运行

在一份有关 ICP-MS 智能状态检查的技术概述 5994-4380EN 中，我们可以看到安捷伦仪器如何针对简便易用且直观的工作流程进行设计。这些仪器包括用于简化方法设置的预定义模板，以及用于简化常规操作的自动优化工具、性能检查以及自我诊断传感器和监测工具。下载该指南，确保您的仪器实现理想的性能。

[如何检查 ICP-MS 的健康状况 \(agilent.com\)](https://www.agilent.com)

原子光谱学习资源



原子光谱学习中心：ICP-MS 是 Separation Science 与安捷伦合作创建的免费访问的在线学习门户。用户可以访问课程内容，跟踪自己的学习进度，并在完成所有模块的学习后获得结业证书。该课程涵盖进样、特定应用的 ICP-MS 设置、ICP-MS 形态分析应用和激光剥蚀 ICP-MS 等四个模块。

您还可以注册获取有关[如何简化 ICP-MS](#)的四个视频教程：ICP-MS MassHunter 软件；使用易于安装的备件简化工作流程；ICP-MS 配置工具；以及问答。

用于雾化器和接口锥的全新 e-selector 工具

选择工具以找到合适的 ICP 产品



ICP-MS 雾化器和接口锥与应用的匹配度越高，越有希望获得高质量的结果。ICP-MS 雾化器和接口锥选择工具将引导您获得与应用需求的理想匹配。[ICP-MS 和 OES 选择工具 | 安捷伦](#)

如需了解更多信息，请访问

www.agilent.com/chem/icp-ms-resource

介绍替代蛋白产品的分析技术



这期**自选网络研讨会**的及时性和趣味性很强，由安捷伦专家和食品行业专家为我们讲述了替代蛋白行业 and 当前检测方法。首先，安捷伦的 Lorna De Leoz 博士介绍了替代蛋白市场概况，并展示了安捷伦仪器如何满足行业和监管检测要求。然后，应用专家 Jenny Nelson 说明了如何使用成熟的 FDA EAM 4.7 食品方法通过 ICP-MS 表征替代蛋白的元素含量。

接下来是关于有机化合物的内容，应用专家 Seok Hwa 展示了与传统的主观感官试验相比，LC/Q-TOF 结合用于化学计量数据处理的 MPP 如何能够对关键调味品化合物进行更客观的评估。韩国 Hanbit flavor and Fragrance Co.,Ltd. 的 Youngmo Yoon 博士和东肯塔基大学的 Li Li Zyzak 博士紧随其后对调味品主题继续进行讨论。讨论中展示了食品制造商如何使用 GC 嗅觉测量法 (GC-O) 来鉴定植物蛋白与添加剂的组合，从而让产品具有消费者可接受的营养特征、香气、风味、口感和价格。在演讲结尾，犹他州立大学的 Stephan van Vliet 博士以营养标签相似的传统肉类和植物肉类产品为例，展示了代谢组学分析如何揭示这两种产品潜在差异。结果表明，均衡饮食是获得所有必需营养成分的最佳方式。

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报**：使用 ICP-MS/MS 测定半导体光刻胶中的超痕量杂质，[5994-6089ZHCN](#)
- **应用简报**：Automated Surface Analysis of Metal Contaminants in Silicon Wafers by Online VPD-ICP-MS/MS（使用在线 VPD-ICP-MS/MS 对硅片中的金属污染物进行自动化表面分析），[5994-6135EN](#)
- **应用简报**：Analysis of Elemental Impurities in Synthetic Oligonucleotides by ICP-MS（使用 ICP-MS 对合成寡核苷酸中的元素杂质进行分析），[5994-6470EN](#)
- **案例研究**：安捷伦案例研究：Source Certain：使用元素指纹图谱确认产品的原产地，[5994-5593ZHCN](#)
- **产品目录**：光谱备件，[5994-5574ZHCN](#)

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，2023
2023 年 7 月 20 日，中国出版
5994-6227ZHCN
DE41020392

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

