

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Ken Neubauer

PerkinElmer Inc.

Shelton, CT

利用 NexION 2000 ICP-MS 对半导体级盐酸中的 杂质进行分析

引言

在半导体设备的生产过程中，许多流程中都要用到各种酸类试剂。其中最重要的是盐酸 (HCl)，其主要用途是与过氧化氢和水配制成混合物用来清洁硅晶片的表面。由于半导体设备尺寸不断缩小，其生产中使用的试剂纯度变得越来越重要，这是因为即使是少量杂质也会导致设备的失效。国际 SEMI 标准规定的是金属杂质的最大浓度 (SEMI 标准 C27-07081 用于盐酸)，而半导体设备的生产商对杂质浓度的要求往往更加严格，这样就给试剂供应商带来了更大的挑战。其结果是，分析仪器也必须能够对更低浓度的杂质成分精确检测。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具备精确测定纳克 / 升 (ng/L, PPT) 甚至更低浓度元素含量的能力，是最适合测量痕量及超痕量金属的技术。然而，常规的测定条件下，氫、氧、氢离子会与酸基体相结合，对待测元素产生多原子离子干扰。

珀金埃尔默公司的 NexION® 2000 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 可提供多种彻底消除多原子离子干扰的方式。具有三路气体通道的通用池在反应模式下具备最大的做样灵活性。由于通用池是由四极杆组成的, 具备四极杆的所有功能, 包括通过调整四极杆的“q”参数控制通用池中的化学反应进行。这一优势使得在池内使用高反应性气体成为可能, 这大大提高了干扰去除的能力。在三路气体通道可用的情况下, 三种不同的气体可以在同一次进样中自由切换, 得以选择出针对某一特定干扰消除的最佳反应气体。在盐酸分析中, 除去氯的干扰是至关重要的, 目前最有效的反应气是 100% 高纯氨气和 100% 高纯氧气。表 1 为在盐酸分析中可能的多原子离子干扰。

表 1. 盐酸分析中常见的多原子离子干扰

待测元素	质 - 荷比 (m/z)	干扰
K	39	³⁸ ArH, ³⁷ ClH ₂
Ca	40	⁴⁰ Ar
V	51	³⁵ Cl ¹⁶ O
Cr	52, 53	³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁶ O
Fe	56	⁴⁰ Ar ¹⁶ O
Ga	69, 71	Cl ¹⁶ O ₂ H ₂
Ge	70, 72, 74	Cl ₂
As	75	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl
Se	77	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl

NexION 2000 ICP-MS 对多原子离子干扰的另一个消除手段是冷等离子体模式 (Cool Plasma mode), 使等离子体能量降低, 以限制氩 (Ar) 的离子化和多原子离子的形成。尽管冷等离子体技术并不是一项新颖的技术, 但在应对高基体含量的样品, 例如浓酸时, 应用还是有一定的限制。由于等离子体的能量低, 离子化效率被大大抑制。然而, NexION 2000 独特的固态射频发生器克服了这个缺陷。冷等离子体技术配合反应模式, 可以有效消除高纯试剂中多原子离子对待测元素的干扰, 元素检测下限被大大拓展。

本文介绍了 NexION 2000 ICP-MS 对半导体级盐酸进行杂质分析的应用案例, 完全可以满足或超越 SEMI 标准。

实验部分

样品及样品制备

在半导体晶圆厂中, 35%-38% 的盐酸是最常使用的, 也更容易从供应商处获取。用于分析时, 一般都使用超纯去离子水稀释两倍。因此, 本实验使用的是超纯的 20% 盐酸 (Tamapure-AA-10, Moses Lake Industries, Moses Lake, Washington, USA), 分析前不进行稀释。校准曲线标准 (10, 20, 40 ng/L) 是用 10 mg/L 的多元

素混标通过逐级稀释得到, 基体为 20% 盐酸。

仪器条件

所有分析在 NexION 2000 S ICP-MS 上进行, 配备 SMARTintro™ 高纯度样本进样系统。表 2 为使用的仪器参数。

表 2. 仪器参数

配件 / 参数	种类 / 数值
雾化器	0.5 mm 管内径的 PFA-ST 雾化器
进样速率	0.4 mL/min
雾室	PC3 SILQ 石英旋流雾室
雾室温度	2 °C
炬管 / 中心管	SILQ 一体化炬管 / 中心管, 2.0 mm 内径
射频功率	1600 W (热等离子体) 600 W (冷等离子体)
锥	铂锥
积分时间	1 秒 / 质量数
反应气体	氨气 (100%) 氧气 (100%)

大多数对于多原子离子干扰的有效的去除模式, 采用的是反应模式和冷等离子体两者结合使用的方式。为使反应模式的效率最大化, 100% 氨气将多原子离子干扰物反应掉, 100% 氧气被用于质量转移模式, 与待测元素反应生成化合物。这个方法对砷元素 (As) 的干扰消除最有效。ICP-MS 的操作软件 Syngistix™ 支持在同一个方法和条件文件中包含所有模式 (反应、标准、热等离子体、冷等离子体), 在一次进样中实现多种模式的切换, 无需在不同的条件下多次运行样品, 有效降低仪器使用难度, 并提高分析效率。表 3 为各个元素所使用的不同测定参数。

结果与讨论

反应模式下对干扰的消除

反应模式的干扰消除有两种不同的方式: 将与待测元素同质量数的干扰物反应掉, 或将待测元素转变为具有和干扰物质不同质量数的物质。

例如, 对 V⁺(51) 进行检测时去除 ClO⁺ 的干扰。虽然在常规条件下氨气与 ClO⁺ 的反应很迅速, 但如果需要反应完全, 使得干扰被去除干净, 需要在通用池内使用 100% 纯氨气。此外, 由于通用池是一个四极杆, 可以调节 RPq 参数以控制化学反应, 防止形成新的干扰, 这在使用高活性反应性气体时非常重要。这一功能在去除 ClO⁺ 干扰时尤为重要, 因为中间产物 Cl⁺ 可与 NH₃ 反应产生 ClNH₂⁺, 质 - 荷比为 51。由于 RPq 参数是按照低质量过滤器设置的, 可使得 Cl⁺ 被屏蔽在通用池之外, 从而防止形成 ClNH₂⁺, 使 V⁺ 被在无干扰的状态下被测定。

图 1 很好地诠释了这项功能：对 10% HCl 中 1 $\mu\text{g/L}$ V 进行测定时 RPq 参数的优化。随着 RPq 的增加，背景等效浓度 (BEC) 在 RPq = 0.7 时明显降低，这是由于 Cl^+ 被过滤在通用池之外使得生成 ClNH_2^+ 的反应将不再会发生，实现了 $\text{V}^+(51)$ 的无干扰分析。

表 3. 方法参数

待测元素	质量数	等离子体模式	通用池模式	通用池中气体
Li	7	冷	标准	---
Be	9	热	标准	---
B	11	热	标准	---
Na	23	冷	标准	---
Mg	24	冷	标准	---
Al	27	冷	标准	---
K	39	冷	反应	NH_3
Ca	40	冷	反应	NH_3
Ti	48	热	反应	NH_3
V	51	热	反应	NH_3
Cr	52	冷	反应	NH_3
Mn	55	冷	反应	NH_3
Fe	56	冷	反应	NH_3
Co	59	冷	反应	NH_3
Ni	60	冷	标准	---
Cu	63	冷	反应	NH_3
Zn	64	热	反应	NH_3
Ga	71	冷	反应	NH_3
Ge	74	热	反应	NH_3
AsO	91	热	反应	O_2
SeO	98	热	反应	O_2
Sr	88	热	反应	NH_3
Zr	90	热	标准	---
Nb	93	热	标准	---
Mo	98	热	反应	NH_3
Ru	102	热	标准	---
Rh	103	冷	标准	---
Pd	106	热	标准	---
Ag	107	热	标准	---
Cd	114	热	标准	---
In	115	热	反应	NH_3
Sn	118	热	标准	---
Sb	121	热	标准	---
Ba	138	热	标准	---
Ta	181	热	标准	---
W	184	热	标准	---
Pt	195	热	标准	---
Au	197	热	标准	---
Tl	205	热	反应	NH_3
Pb	208	热	反应	NH_3
Bi	209	热	反应	NH_3
U	238	热	标准	---

消除干扰的第二种方法是在质量转移模式下使用反应池，使待测元素在其中与反应气体发生反应生成具有新的质量数的物质。例如分析砷元素 (As)，砷会迅速与氧气发生反应形成 AsO^+ ，质-荷比为 91，与干扰物 $\text{ArCl}^+(75)$ 相差较大。由于 ArCl^+ 并不与 O_2 发生反应， AsO^+ 可被无干扰测定。图 2 为 As^+ 在氧气气流的作用下转化为 AsO^+ ：当 O_2 气流量增加时，75As⁺ 的信号减弱，而 AsO^+ 的信号增强，说明反应一直在进行。

测量 $\text{AsO}^+(91)$ 时需要注意的是如果样品中有锆 (Zr) 的存在，将会导致检测结果偏高。然而，由于 Zr^+ 可快速的与氧气反应 (速率常数 $\approx 10^{-10}$)，即使 Zr 的含量与 As 近似，都可以很快形成类似 ZrO^+ 的形式而被去除。图 3 为 1 $\mu\text{g/L}$ Zr 标准溶液 (蓝色) 和 1 $\mu\text{g/L}$ Zr + 1 $\mu\text{g/L}$ As 混合标准溶液中，通入高纯氧气时，91 质量数的信号变化。

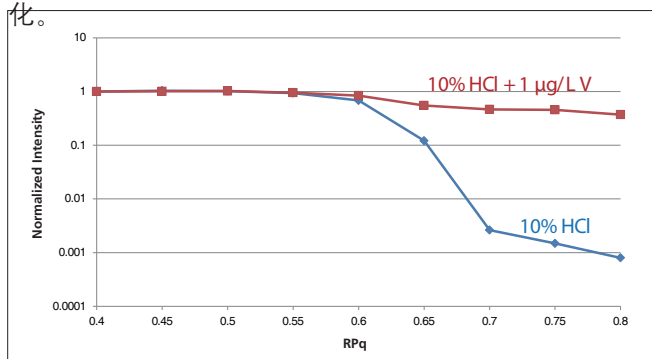


图 1. 10% HCl (蓝) 和 10% HCl + 1 $\mu\text{g/L}$ V (红) 标准溶液在 51 质量数的信号与 RPq 之间的关系

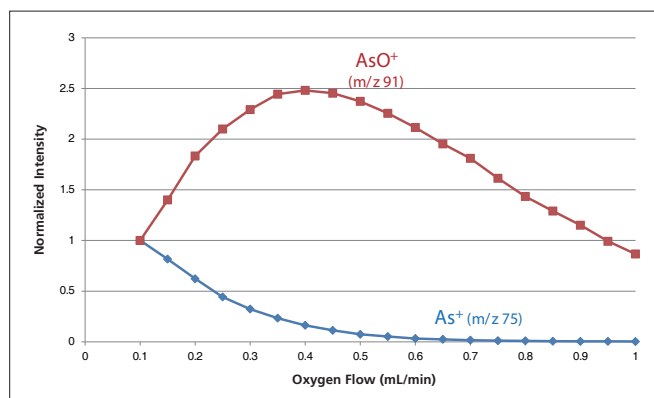


图 2. 1% HNO_3 中 As^+ 到 AsO^+ 的转换率随氧气流量的变化

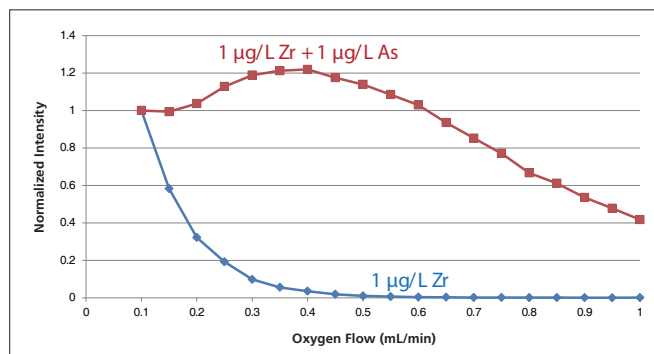


图 3. 1 $\mu\text{g/L}$ Zr (蓝) 和 1 $\mu\text{g/L}$ Zr + 1 $\mu\text{g/L}$ As (红) 标准溶液在 91 质量数的信号与氧气流量之间的关系

检测结果

为了评估干扰去除的效果，对 20% HCl 中各元素的检出限 (DLs) 和背景等效浓度 (BECs) 进行了测定，积分时间为 1 秒，结果见图 4。可见，大多数结果都小于 1ng/L，体现了 NexION 2000 的反应模式和冷等离子体模式的优势。

表 4. 20% HCl 中各元素的检出限、背景等效浓度、10 ng/L 的加标回收率

分析物	质量	检出限 (ng/L)	BECs (ng/L)	10 ng/L 加标回收率 (%)
Li	7	0.01	0.01	99
Be	9	0.05	0.01	91
B	11	0.6	2.3	90
Na	23	0.09	0.4	99
Mg	24	0.03	0.08	99
Al	27	0.1	0.2	100
K	39	0.6	1.3	103
Ca	40	0.2	0.2	103
Ti	48	0.5	2.7	98
V	51	0.1	0.04	96
Cr	52	0.5	0.50	100
Mn	55	0.07	0.07	95
Fe	56	0.4	1.2	103
Co	59	0.1	0.02	94
Ni	60	0.2	0.3	100
Cu	63	1	2	101
Zn	64	0.7	3.3	102
Ga	71	0.09	0.06	97
Ge	74	2	0.50	92
AsO	91	1	54	99
SeO	96	1	7	103
Sr	88	0.06	0.46	92
Zr	90	1	3	108
Nb	93	0.3	1.1	95
Mo	98	0.5	1.3	92
Ru	102	0.3	0.4	90
Rh	103	0.04	0.007	95
Pd	106	0.3	0.6	91
Ag	107	0.3	0.4	91
Cd	114	0.4	0.9	95
In	115	0.3	1.6	96
Sn	118	0.9	5.5	91
Sb	121	0.6	1.3	92
Ba	138	0.1	0.5	92
Ta	181	0.04	0.02	91
W	184	0.2	0.1	90
Pt	195	1.0	15.0	97
Au	197	0.1	0.3	95
Tl	205	0.02	0.006	95
Pb	208	0.1	0.3	95
Bi	209	0.07	0.5	104
U	238	0.04	0.04	90

校准曲线由 10、20 和 40 ng/L 三个浓度标准组成。所有元素的线性相关性优于 0.999，说明了分析的线性和在低浓度下结果的准确性。图 4 所示为 Ca、V、Fe 三个元素的校准曲线，可见干扰消除的效果：

- 利用氨气反应模式和冷等离子体模式对 Ca 40 和 Fe 56 进行了测定，证明这一手段可以有效去除等离子体气的质谱干扰 ($^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$)

- 利用氨气反应模式和热等离子体模式对 V 51 进行了测定，证明这一手段可以有效去除含氯基体的质谱干扰 ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$)

通过对 20% HCl 中各元素加标 10 ng/L 的回收率进行测定，证明此方法测量低含量元素的准确性。如表 4 所示，所有加标回收率均在真实值的 90 - 110% 以内。

该方法的长期稳定性由连续对 20% HCl 中加标 50 ng/L 进行 10 小时的测定进行评估，如图 5 所示。可见，所有模式下，所有元素的长期稳定性都很高，测得浓度波动在起始读数的 90 - 110% 之内。在 10 小时中，对所有元素，RSDs 小于 3%。

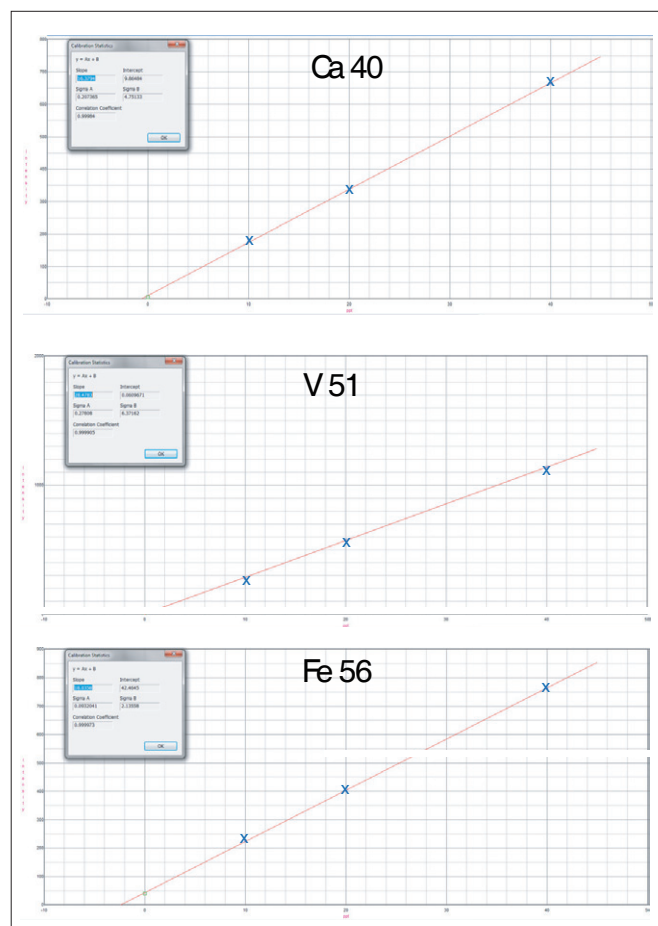


图 4. 20% HCl 中，10、20、40 ng/L Ca、V 和 Fe 的校准曲线

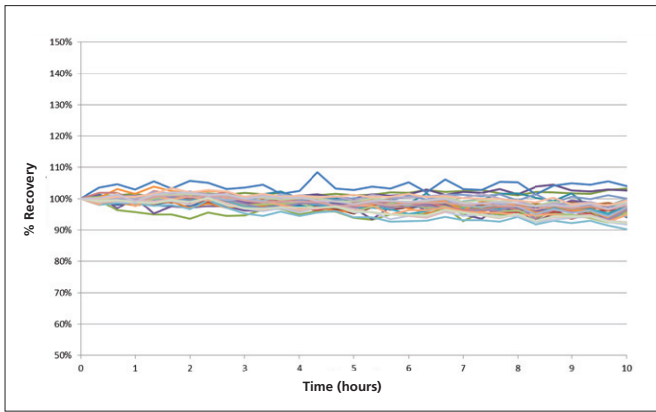


图 5. 20% HCl 中加标 50 ng/L 待测元素，连续分析 10 小时的稳定性

结论

本文展示了 PerkinElmer 全新 NexION 2000 ICP-MS 在分析 SEMI Tier C 等级的 20% HCl 中杂质元素的优势。无需样品前处理，利用反应模式使用 100% 氨气和氧气，同时结合射频发生器的优势，克服了过去冷等离子体的局限，有效去除多原子离子的干扰，实现了亚纳克 / 升 (sub-ng/L) 的检出限以及 10 ng/L 等级的精确定量，同时表现出良好的长期稳定性。

参考文献

1. SEMI Standard C27-0708, Specifications and Guidelines for Hydrochloric Acid, <http://www.semi.org/en/index.htm>.

耗材及试剂

耗材及试剂	描述	货号
雾室排液管	灰 / 灰 (1.30 mm 内径) , 山都平, 一包 12 根	N8152403
多元素混合标液 3	10 mg/L Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	N9300233 (125 mL)
多元素混合标液 4	10 mg/L Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te	N9300234 (125 mL)
多元素混合标液 5	10 mg/L B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr	N9300235 (125 mL)

珀金埃尔默企业管理 (上海) 有限公司
 地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
 邮编: 201203
 电话: 021-60645888
 传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013282_CHN_01 PKI



欲了解更多信息，
 请扫描二维码关注我们的
 微信公众号