

作者

Kenneth Ong

PerkinElmer, Inc.
Singapore

NexION300S ICP-MS 测定半导体行业使用的 有机溶剂的杂质

前言

半导体行业中最常用的两种有机溶剂是异丙醇（IPA）和丙二醇甲醚醋酸酯（PGMEA）。其中，IPA被用于清洗硅晶圆，PGMEA则被用来作为一种更薄或更长的光阻剂。两种有机溶剂都必须检测痕量金属污染物的含量，因为这些物质的存在将会对存储设备的可靠性产生不利影响。SEMI标准C41-0705规定4级高纯IPA中各污染元素的限值均小于100 ppt。

由于具有快速测定各种工艺化学品中超痕量浓度（ng/L 或 万亿分之）待测元素的能力，电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）已成为了质量控制不可缺少的分析工具。然而，在直接分析有机溶剂时处理好一些潜在的问题是非常重要的，这些问题主要有：粘度和挥发性、进样装置是否适合、锥接口处的碳沉积、基质产生的多原子干扰，以及由于含有碳造成的基体抑制效应等。在分析挥发性有机溶剂时，使用低温雾化室，再辅以优化的样品提升速率可以帮助降低蒸汽压力。而锥接口积碳的问题则可以通过在雾化室和炬管之间向喷射管气流中加入少量氧气加以解决。

虽然低温等离子体已经被证明能够有效减少氦干扰，但却比高温等离子体更容易造成基体抑制。此外，较低的等离子体能量可能会生成其他一些未曾在高温等离子体条件下观察到的多原子干扰。使用多极和非反应气体的碰撞池已被证明可以有效减少多原子干扰。但是动能歧视将会造成灵敏度的下降，这将严重制约对ng/L浓度水平物质的分析。反应模式是一种使用反应气体（如NH₃）与多原子干扰物进行选择反应，并通过四级杆质量过滤器建立动态带通，防止其他副产物生成，从而在不抑制待测元素信号的基础上有效消除多原子干扰的反应模式。

PerkinElmer公司的NexION® 300 ICP-MS配置的通用池技术（Universal Cell Technology™），同时提供了碰撞模式（使用KED）、反应模式（配置DBT）和标准模式（通用池中不通入气体）三种测定模式，因此仪器操作人员可以根据实际测定的要求选择最适合的模式，并能在一个分析方法中进行不同模式的切换。

本应用报告证明了PerkinElmer公司的NexION 300 ICP-MS去除干扰，从而在使用高温等离子体的条件下通过一次分析就能够很容易的对IPA和PGMEA中全部痕量水平的杂质元素进行测定的能力。这一实验在一次测定中同时使用标准模式和反应模式可以得到最好的分析结果。

实验条件

我们在新加坡的一个半导体行业客户提供了本实验所需的电子级异丙醇和丙二醇甲醚醋酸酯。样品未经任何前处理和稀释直接进样分析。标准溶液使用浓度为

10 mg/L的多元素标准（PerkinElmer Pure，珀金埃尔默公司，美国康涅狄格州谢尔顿）配制。实验使用的仪器为NexION 300S ICP-MS（珀金埃尔默公司，美国康涅狄格州谢尔顿）。仪器参数和进样系统组件如表1所示。

结果

使用标准加入法对IPA和PGMEA样品进行定量分析。IPA中Mg、Al 和Cr的标准曲线分别见图1-3，由图可见三个元素的标准曲线均呈现较好的线性，这可能是由于选用的NH₃反应气和动态带通调谐消除了所有与碳相关的多原子干扰。B的标准曲线（图4）的线性表明仪器具有较好的分辨率，因为样品中存在的碳没有对曲线造成影响。

表1. NexION 300S ICP-MS的仪器参数和进样系统组件

雾化室:	石英旋流, 配置PC ³	等离子体气流量	18 L/min
炬管	高效石英	辅助气流量	1.0 L/min
喷射管	1mm石英	雾化气流量	0.8 L/min
进样锥:	铂金	氧气流量	0.1 L/min
截取锥:	铂金	射频功率	1600W
雾化器:	PFA-100 (100 μL/min)	积分时间:	1 sec/mass

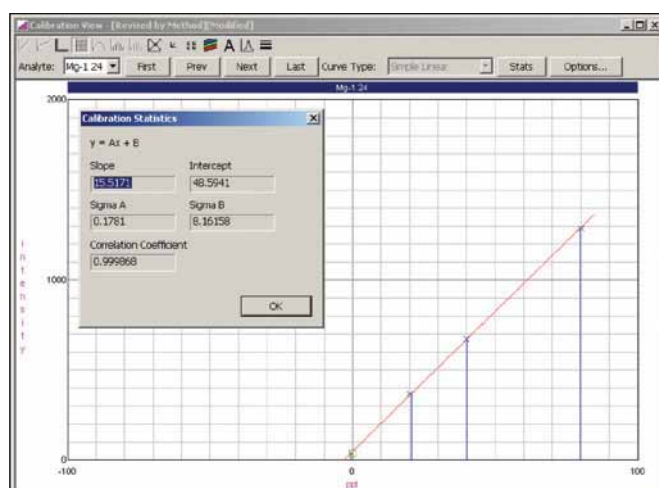


图1. Mg标准曲线，反应器NH₃气流量为0.3 mL/min。

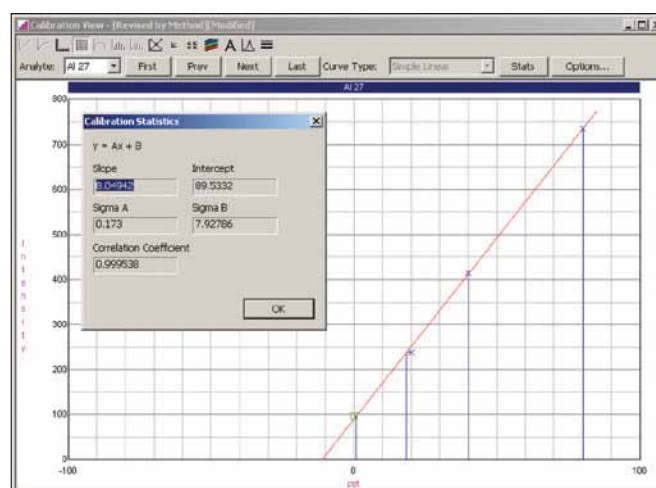


图2. Al标准曲线，反应器NH₃气流量为0.6 mL/min。

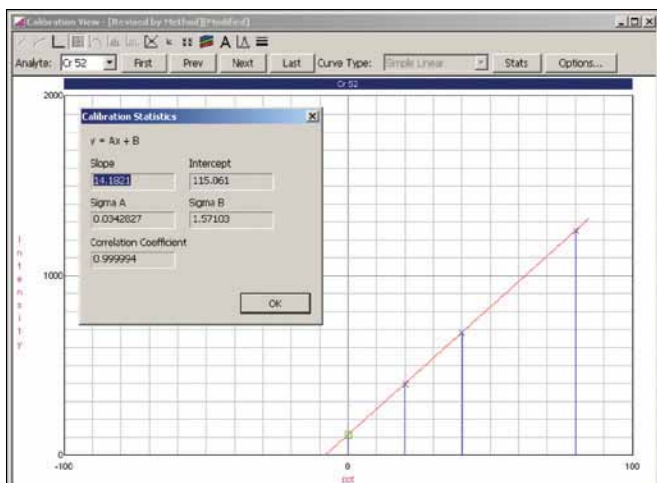


图3. Cr标准曲线, 反应气NH₃气流量为0.6 mL/min。

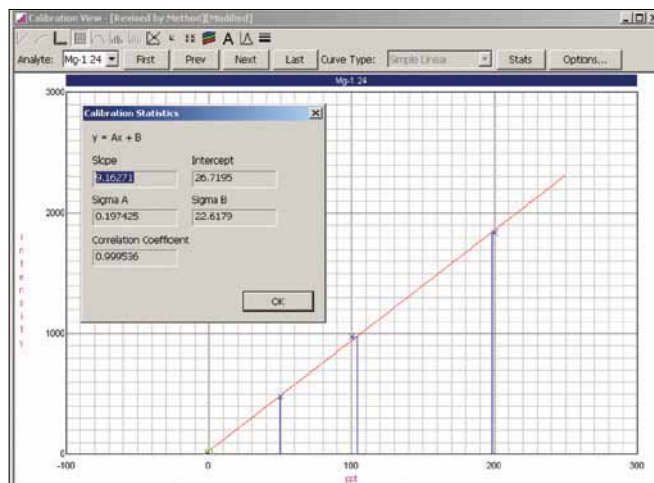


图5. Mg标准曲线, 反应器NH₃流量为0.3 mL/min。

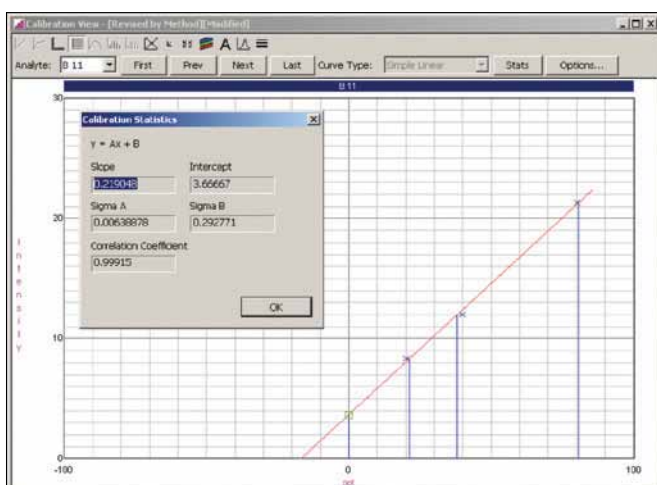


图4. B标准曲线, 标准模式。

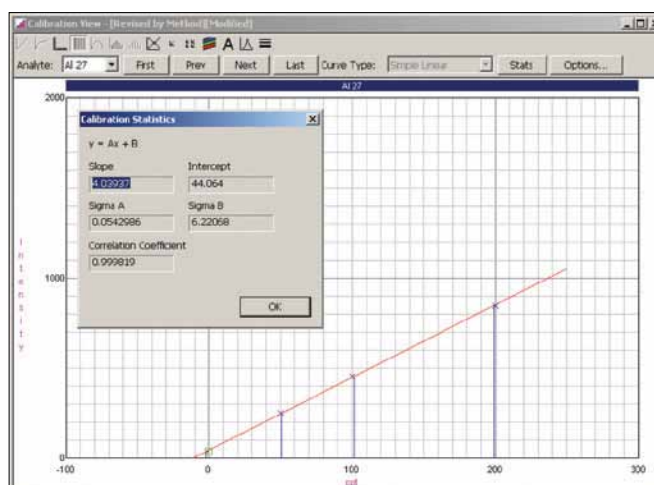


图6. Al标准曲线, 反应器NH₃流量为0.6 mL/min。

相同的, PGMEA样品中Mg和Al的标准曲线列于图5和图6, 同样也具有较好的线性。测定PGMEA样品时, 标准系列的浓度要高于IPA样品, 因为PGMEA中的元素浓度要高于IPA中含有的元素浓度。

IPA 和PGMEA的测定结果分别列于表2和表3。对IPA和PGMEA的检出限 (DLs) 和背景等效浓度 (BECs) 都进行了测定, 从而计算出IPA和PGMEA的灵敏度。检出限 (DLs) 的计算由标准偏差乘以3得到, 而背景等效浓度 (BECs) 则通过测定信号强度得到。IPA和PGMEA的回收率分别由加标20ng/L和50ng/L的溶液测定计算得到。

表2. IPA (单位为ng/L) 中所有待测元素的检出限 (DLs)、背景等效浓度 (BECs) 和20 ng/L的加标回收率。

待测元素	质量数	反应池气流量* (mL/min)	RPq	DL (ppt)	BEC (ppt)	20 ppt 回收率
Li	7	0	0.25	0.02	< DL	95%
Be	9	0	0.25	0.1	< DL	99%
B	10	0	0.25	7	17	98%
Na	23	0	0.25	0.4	3.5	98%
Mg	24	0.3	0.5	0.4	< DL	104%
Al	27	0.6	0.5	1	5	95%
K	39	0.6	0.5	1	3	93%
Ca	40	1	0.5	0.8	< DL	97%
Ti	48	0.3	0.5	1	9	103%
V	51	0.6	0.5	0.6	< DL	103%
Cr	52	0.6	0.5	2	9	100%
Mn	55	0.6	0.7	1	11	110%
Fe	56	0.6	0.5	2	31	98%
Co	59	0.3	0.5	0.05	< DL	99%
Ni	60	0.3	0.7	1	< DL	106%
Cu	63	0.3	0.5	0.7	3.6	105%
Zn	64	0.3	0.65	0.8	2	102%
Ga	69	0.6	0.5	0.1	< DL	96%
Ge	74	0.3	0.65	0.3	< DL	100%
As	75	0	0.25	0.8	< DL	96%
Sr	88	0	0.25	0.01	< DL	100%
Zr	90	0	0.25	0.05	< DL	111%
Nb	93	0	0.25	0.1	0.3	112%
Mo	98	0	0.25	0.6	< DL	96%
Ru	102	0	0.25	0.06	< DL	96%
Rh	103	0	0.25	0.2	0.5	98%
Pd	106	0	0.25	0.08	< DL	98%
Ag	107	0	0.25	0.09	0.59	97%
Cd	114	0	0.25	0.1	0.4	93%
In	115	0	0.25	0.03	< DL	99%
Sn	120	0	0.25	0.6	7.9	101%
Sb	121	0	0.25	0.2	< DL	100%
Ba	138	0	0.25	0.01	< DL	97%
Ta	181	0	0.25	0.06	< DL	101%
W	184	0	0.25	0.7	< DL	111%
Pt	195	0	0.25	0.4	< DL	96%
Au	197	0	0.25	0.4	0.8	104%
Tl	205	0.6	0.5	0.006	< DL	99%
Pb	208	0.6	0.5	0.1	0.2	100%
Bi	209	0.6	0.5	0.04	< DL	100%
U	238	0	0.25	0.02	< DL	105%

*反应气为NH₃。

表3. PGMEA (单位为ng/L) 中所有待测元素的检出限 (DLs)、背景等效浓度 (BECs) 和50 ng/L的加标回收率。

待测元素	质量数	反应池气流量* (mL/min)	RPq	DL (ppt)	BEC (ppt)	50 ppt 回收率
Li	7	0	0.25	0.06	< DL	99%
Be	9	0	0.25	0.1	< DL	95%
B	10	0	0.25	10	180	102%
Na	23	0	0.25	0.9	38.3	102%
Mg	24	0.3	0.5	0.9	1.4	98%
Al	27	0.6	0.5	2	9	102%
K	39	0.6	0.5	1	12	96%
Ca	40	1	0.5	3	< DL	94%
Ti	48	0.3	0.5	2	7	101%
V	51	0.6	0.5	1	2	111%
Cr	52	0.6	0.5	20	940	117%
Mn	55	0.6	0.7	2	7	99%
Fe	56	0.6	0.5	10	180	119%
Co	59	0.3	0.5	0.3	0.5	107%
Ni	60	0.3	0.7	6	150	103%
Cu	63	0.3	0.5	2	15	101%
Zn	64	0.3	0.65	3	10	90%
Ga	71	0.3	0.5	0.2	< DL	101%
Ge	74	0.3	0.65	2	< DL	91%
As	75	0	0.25	10	70	105%
Sr	88	0	0.25	0.03	< DL	100%
Zr	90	0	0.25	0.2	< DL	108%
Nb	93	0	0.25	0.2	0.4	104%
Mo	98	0	0.25	5	165	117%
Ru	102	0	0.25	0.06	< DL	106%
Rh	103	0	0.25	1	24	90%
Pd	106	0	0.25	0.1	< DL	99%
Ag	107	0	0.25	0.6	4.3	98%
Cd	114	0	0.25	2	13	101%
In	115	0	0.25	0.02	< DL	101%
Sn	120	0	0.25	0.9	12.2	102%
Sb	121	0	0.25	0.7	2.7	106%
Ba	138	0	0.25	0.04	< DL	100%
Ta	181	0	0.25	0.07	< DL	106%
W	184	0	0.25	20	130	89%
Pt	195	0	0.25	100	300	-26%
Au	197	0	0.25	0.1	< DL	99%
Tl	205	0.6	0.5	0.01	< DL	103%
Pb	208	0.6	0.5	0.1	0.3	100%
Bi	209	0.6	0.5	0.02	< DL	101%
U	238	0	0.25	0.05	< DL	112%

*反应气为NH₃。

PGMEA中Cr测定得到的DL和BEC都要比预计的值高，主要是因为PGMEA中本来就存在一定量的Cr。由图7可见，PGMEA中Cr同位素在反应模式下测得的质谱图可以证明PGMEA中本来就含有一定量的Cr。在图7中，由绿线可以看到，质荷比 (m/z) 为50、52、53和54的地方出现了峰，这与Cr天然的同位素丰度相符，因而证明PGMEA中存在Cr。

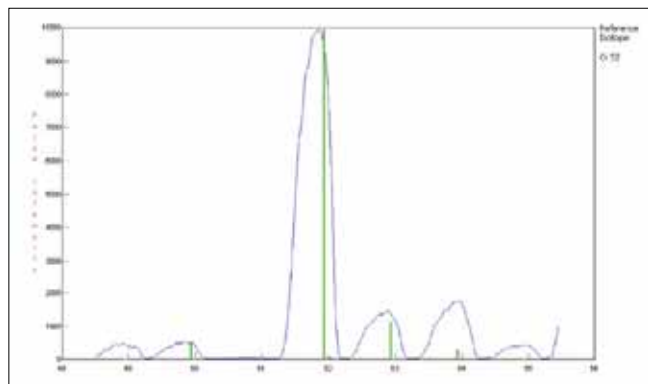


图7. PGMEA中Cr的同位素质量扫描。

IPA的挥发性显著强于PGMEA，因此更容易通过进样和在锥上形成碳对ICP-MS的稳定性造成影响。为了证明NexION 300S ICPMS在使用表1中列举的参数分析有机基质样品时的稳定性，仪器连续14个小时进样加标浓度为100ng/L的IPA样品（使用1% HNO_3 酸化），不冲洗。由图8和图9可见，连续进样超过14个小时的RSDs均小于3%，表明仪器具有极好的稳定性。稳定性试验的结果和加标回收率数据都凸显了NexION 300S ICP-MS完全能够胜任有机基质样品中全部SEMI要求元素的检测工作。

结论

实验证明，NexION 300S ICP-MS在优化的进样条件下吸取有机基质样品时，能够将我们不需要进入质谱仪的碳等相关物质的数量降到最低。实验还证明，通过使用通用反应池技术的反应模式可以明显降低氦和碳形成的多原子质谱干扰，因而在分析测定许多使用以前技术较难测的元素时具有较好的回收率和精密度。本实验通过对IPA和PGMEA这两种有机物的分析，证明了纯 NH_3 的反应

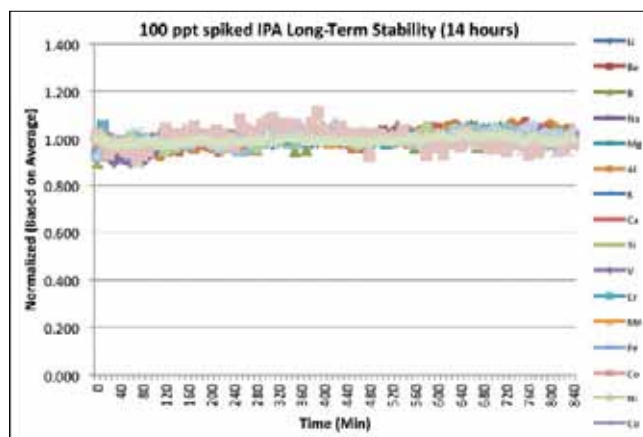


图8. 加标浓度为100 ng/L的第一组待测元素14小时长期稳定性试验（归一化强度值）。

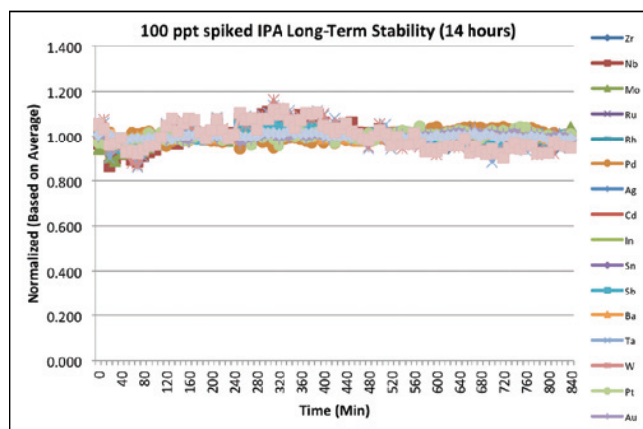


图9. 加标浓度为100 ng/L的第二组待测元素14小时长期稳定性试验（归一化强度值）。

模式可以对半导体行业中使用的许多有机物中的全部规定元素进行测定。此外，在热等离子条件下进行多元素测定实验，可以在一次分析中同时测定高电离能和低电离能的元素，并且即使是在测定复杂的有机基质样品时也会将基质抑制效应降到最低。本研究结果显示，NexION 300S ICP-MS在常规定量分析半导体行业中重要有机溶剂中ng/L浓度级的痕量杂质方面具有强大实力。

参考文献

1. SEMI Standard C41-0705, Guideline for 2-Propanol, available from <http://www.semi.org/en/index.htm>

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（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



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。