

作者：

Kenneth Ong

珀金埃尔默公司

Singapore

使用 NexION 300S / 350S ICP-MS 测定半导体行业常 用有机溶剂中的杂质

引言

半导体行业中最常用的两种有机溶剂分别是异丙醇 (IPA) 和丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)。IPA 常用于清洁硅片，PGMEA 则用作光阻剂的稀释剂或剥离剂。存储器中如有污染物，会对其可靠性产生不利影响，因此两者溶剂都必须加以分析，以检查是否出现痕量金属污染。SEMI 标准 C41-0705 规定，在高纯度 4 级 IPA 中，每种元素的污染限值不超过 100 ppt。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 能够快速测定各种化工过程中的痕量分析物 (ng/L 或万亿分之一)，已成为质量控制中不可或缺的分析工具。然而，在直接对有机溶剂展开分析前，当务之急是解决某些可能存在问题，如粘度和挥发性、进样组件的兼容性、碳在锥体接口上的沉积、基质衍生的多原子干扰以及碳含量导致的基质抑制效应。配备制冷装置的雾化室有助于降低蒸汽压，且能优化挥发性有机溶剂的样品提升速率。通过在雾化室和矩管之间的中心管气流中加入少量氧气，可以改善碳在锥体接口上的沉积。

尽管冷等离子体已被证实可有效降低氬气方面的干扰，但它甚至比热等离子体更容易抑制基质。此外，在低等离子体下，其他多原子干扰会率先形成，而在热等离子体条件下则不会出现这种情况。经证实，融合了多极和非反应性气体的碰撞池技术，可有效降低多原子干扰。然而，动能上的偏差会导致灵敏度的丧失，所以在分析 ng/L 水平时，这是一个问题。反应模式是另一种技术，使用了反应气体，如 NH_3 ，其可选择性地与多原子干扰发生反应，搭配四级杆质量筛选器使用可以创造动态带通，防止生成不必要的离子副产物，进而有效消除多原子干扰，同时又不影响分析物的信号。

珀金埃尔默 NexION®300 ICP-MS 集成了通用反应池技术™，支持碰撞模式（存在动能歧视）、反应模式（集成动态带通调谐)和标准模式（不使用反应气）。用户可以根据实际应用，选择最适合的模式，或在同一分析方法中，从一种模式切换到另一种模式。

本应用指南展示了 NexION 300S ICP-MS 抗干扰的能力，仅凭一次分析，便可在热等离子体条件下，轻松地测量 IPA 和 PGMEA 中的痕量杂质，且适用于所有分析物。最好的是在一次分析中，可同时使用标准和反应两种模式。

实验条件

新加坡某半导体客户提供电子级异丙醇和丙二醇甲醚乙酸酯。可以直接进样，无需预处理或稀释。

标准溶液配置自 10 mg/L 的多元素标准品（PerkinElmer Pure, PerkinElmer, Shelton, CT USA）本实验所用仪器为 NexION 300S ICP-MS (PerkinElmer, Shelton, CT USA)。仪器参数和进样组件，见表 1。

结果

我们使用标准加入法对 IPA 和 PGMEA 样品进行了定量分析；由于反应性气体 NH₃ 和带通去除了所有碳相关多原子干扰，IPA 中 Mg、Al 和 Cr 的校准曲线呈良好的线性关系，如图 1-3 所示。B 校准曲线的线性程度（见图 4）体现出仪器良好的分辨率，意味着样品中充裕的碳未影响校准。

表 1. NexION 300S ICP-MS 的仪器参数和进样组件			
雾化室	配备 PC3 制冷的石英旋流雾化室	等离子气	18 L/min
炬管	高（纯）石英	辅助气	1.0 L/min
炬管中心管	1-mm 石英	雾化气	0.8 L/min
采样锥	铂	氧气补充气	0.1 L/min
截取锥	铂	RF 功率	1600 W
雾化器	PFA-100 (100 µL/min)	积分时间	1 秒/份

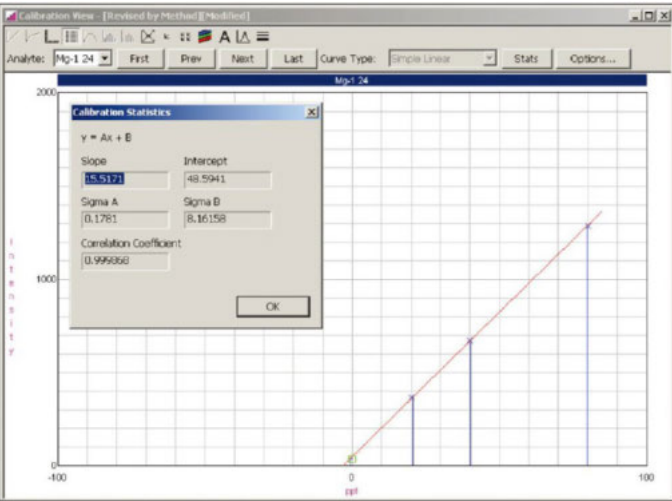


图 1. Mg 校准曲线，使用 NH₃ 反应气，流速 0.3 mL/min。

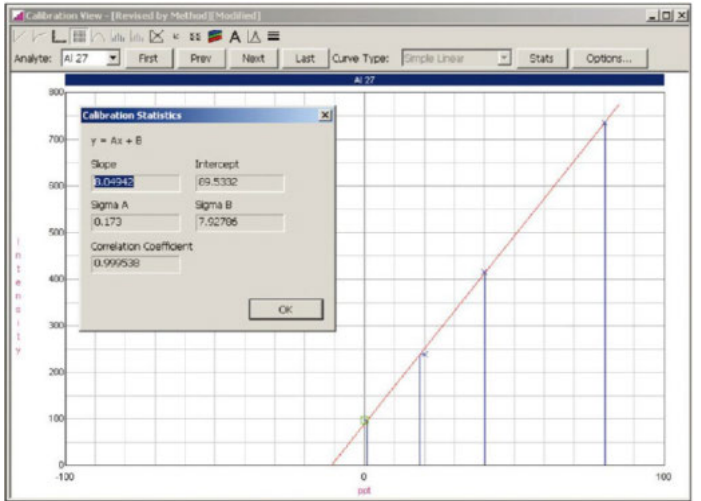


图 2. Al 校准曲线，使用 NH₃ 反应气，流速 0.6 mL/min。

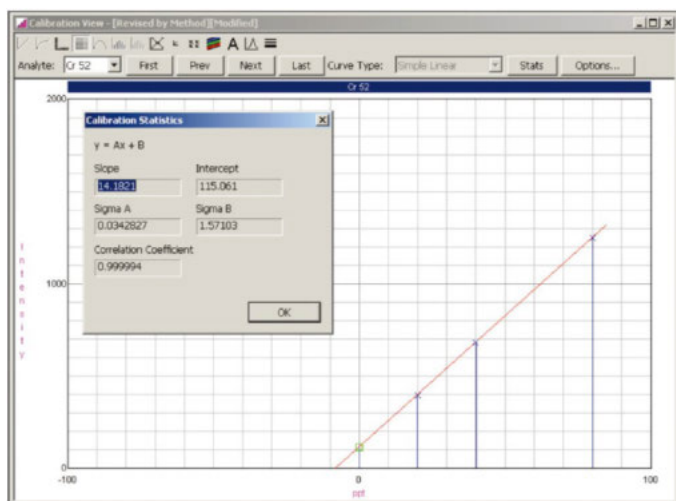


图3. Cr 校准曲线，使用 NH_3 反应气，流速 0.6 mL/min。

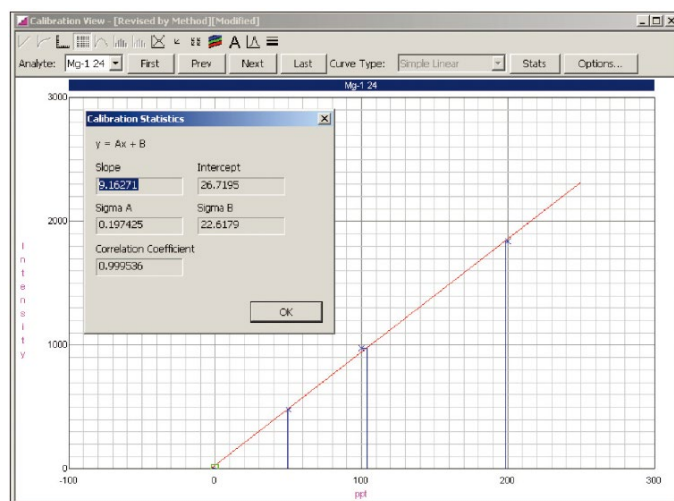


图5. Mg 校准曲线，使用 NH_3 反应气，流速 0.3 mL/min。

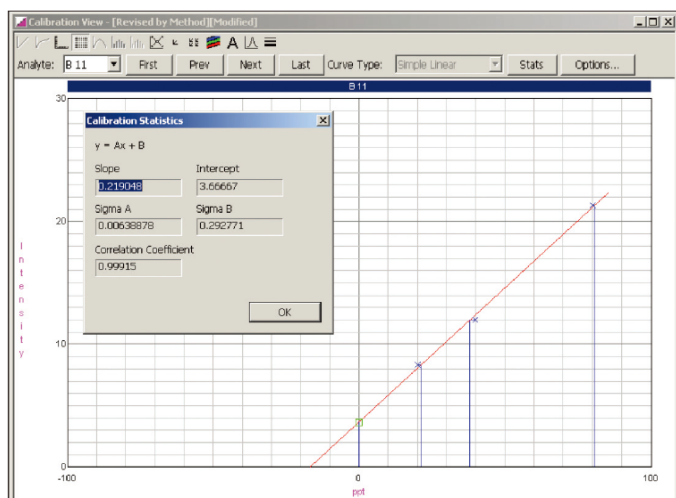


图4. 标准模式下的 B 校准曲线。

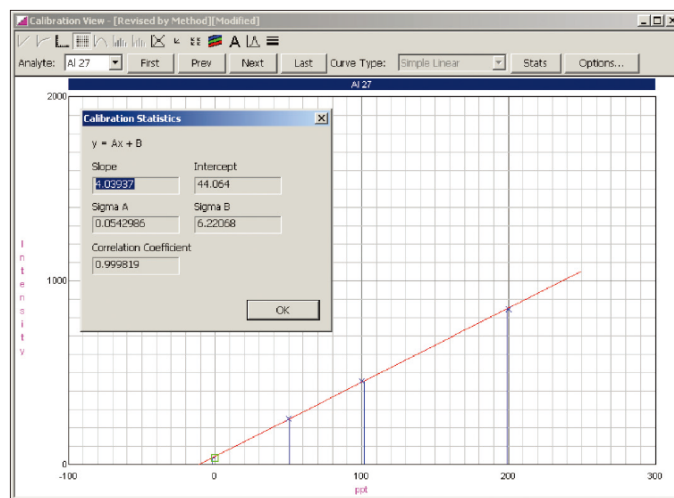


图6. Al 校准曲线，使用 NH_3 反应气，流速 0.6 mL/min。

同样，在 PGMEA 中，Mg 和 Al 校准曲线的线性度良好，如图 5 和 6 所示。相较于 IPA，PGMEA 所需的校准标准品浓度更高，因其所含的元素浓度更高。

表 2 和表 3（第 4 页）分别记录了 IPA 和 PGMEA 的结果。在 IPA 和 PGMEA 中均测定了检测限(DLs)和背景等效浓度(BECs)，同时说明了在 IPA 和 PGMEA 中的灵敏度。我们用标准差乘以 3 来计算 DLs，通过测量信号强度来确定 BECs。在 20 ng/L 和 50 ng/L 的加标物中，分别为 IPA 和 PGMEA 测定回收率。

表 2. 检测限(DLs)、背景等效浓度(BECs)和 IPA 中所有分析物的 20 ng /L 加标回收率(单位为 ng/L)。

分析物	质量	反应气流速* (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%

*所用反应气为 NH₃

表 3. 检测限(DLs)、背景等效浓度(BECs)和 IPA 中所有分析物的 50 ng /L 加标回收率(单位为 ng/L)。

分析物	质量	反应气流速* (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%

*所用反应气为 NH₃

因为 PGMEA 中存在 Cr, 所以为 PGMEA 中的 Cr 测定 DL 和 BEC 时, 结果高于预期值。通过观察反应模式下 PGMEA 中 Cr 同位素的质谱, 我们证实了这一点, 如图 7 所示。在 m/z 50、52、53 和 54 处出现的峰值, 对应了 Cr 同位素的自然丰度, 如图中绿线所示, 为 Cr 的存在提供了证据。

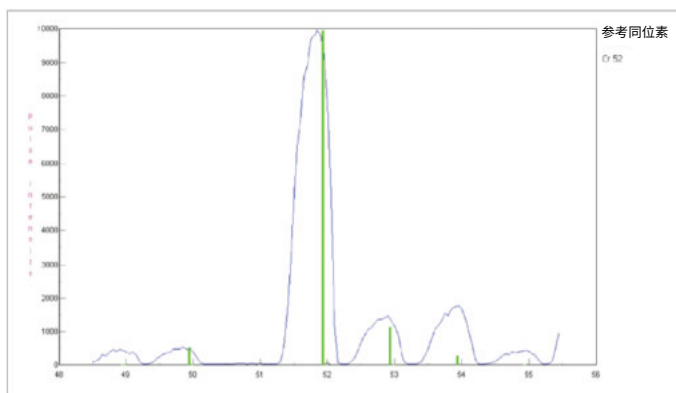


图 7. PGMEA 中 Cr 同位素的质量扫描。

IPA 比 PGMEA 更容易挥发, 正因如此, 锥体上碳的形成和沉积, 其对 ICP-MS 的测量稳定性也有更大的影响。为了证明分析有机基质时 NexION 300S ICP-MS (仪器参数见表 1) 的稳定性, 我们在没有冲洗的情况下, 将加标浓度为 100 ng/L 的 IPA (经 1% HNO₃ 酸化处理) 持续引入 NexION, 连续分析了 14 小时。图 8 和图 9 显示出仪器极佳的稳定性, 超过 14 个小时的 RSDs < 3%。稳定性结果结合加标回收率, 突显了 NexION 300S ICP-MS 仪器成功测定有机基质中 SEMI 所需元素的能力。

结论

经证实, 在优化的取样条件下, NexION 300S ICP-MS 能最大限度地分析有机基质时, 减少不必要的碳基物质进入质谱仪。此外, 在通用反应池的反应模式下, 氦基和碳基多原子光谱干扰能够显著减少, 让传统复杂元素的测定成为了可能, 且加标回收率和精确度较好。

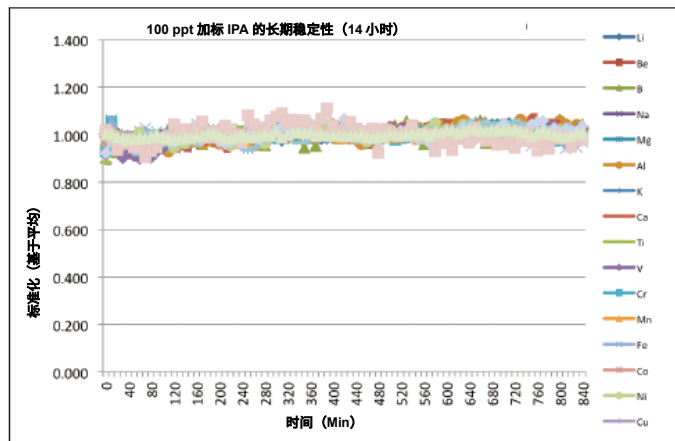


图 8. 第一组分析物加入 100 ng/L 加标物 14 小时后的长期稳定性 (归一化强度)。

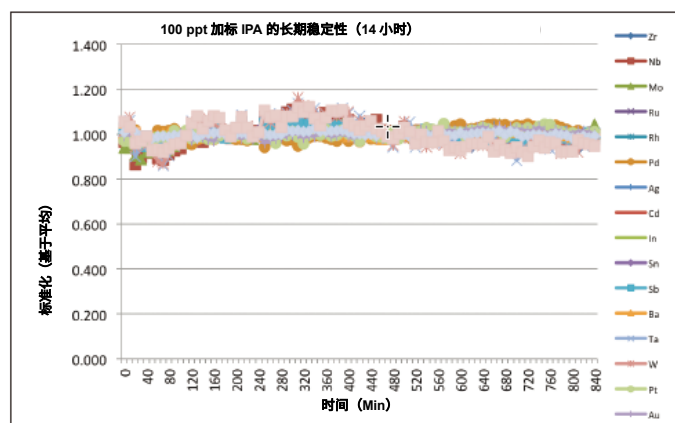


图 9. 第二组分析物加入 100 ng/L 加标物 14 小时后的长期稳定性 (归一化强度)。

通过对 IPA 和 PGMEA 的分析, 足以证明将纯 NH₃ 用作反应气体和一组反应条件时, 我们能为行业内众多常用有机化合物中的一系列半导体元素, 进行测定。此外, 在热等离子体条件下, 我们可以在一次运行中测定具有高和低电离势的多种元素, 且基质抑制影响最小, 即便是应对复杂的有机基质。综上, 在常规定量测定有机溶剂中超痕量杂质的 ng/L 水平时, NexION 300S ICP-MS 对半导体应用的意义重大。

参考文献

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

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



欲获悉全球办事处的完整清单, 请登录 www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2020 珀金埃尔默公司。保留所有权力。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。

010279A_CHN_01 PKI