

## ICP-Mass Spectrometry

作者

Kenneth Ong

PerkinElmer, Inc.  
Singapore

## NexION 300S ICP-MS测定半导体 级TMAH中的杂质

### 前言

四甲基氢氧化铵（TMAH）是一种广泛用于半导体光刻工艺和液晶显示器（LCD）生产中形成酸性光阻的基本溶剂。由于其在此类高要求应用中的广泛使用，使得对TMAH纯度的检测变得越来越重要。SEMI标准C46-03061规定浓度为25%的TMAH溶液中各元素污染物限量低于100ppb。然而，通常使用的都不是TMAH的浓溶液，实际上使用的TMAH溶液浓度绝大多数都在1-3%之间。

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，解决由基体带来的多原子干扰和由于含有碳造成的基体抑制效应是非常重要的。在直接分析有机溶剂时这些问题就显得尤为突出。虽然低温等离子体已经被证明能够有效减少氩干扰，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NH<sub>3</sub>）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。

本应用报告证明了珀金埃尔默公司（PerkinElmer）的NexION® 300S 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对TMAH中全部痕量水平的杂质元素进行测定的能力。

实验条件

TMAH溶液（Tampure-AA, Tama Chemicals, 日本东京）浓度约为25%，将其用纯水稀释5倍进行样品制

备，得到浓度为5%（W/W）的溶液。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5倍稀释溶液进行标准加入法对25%的TMAH定量分析。5% TMAH中Mg、Al 和Cr的标准曲线见图1-3，由图可见三个元素的标准曲线均呈现较好的线性，这是由于选用的NH<sub>3</sub>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。

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	雾化器:	Meinhard®同心石英雾化器
炬管:	标准石英	等离子体气流量:	18 L/min
喷射管:	2-mm石英	辅助气流量:	1.1 L/min
进样锥:	铂金	射频功率:	1500 W
截取锥:	铂金	积分时间:	1 sec/mass

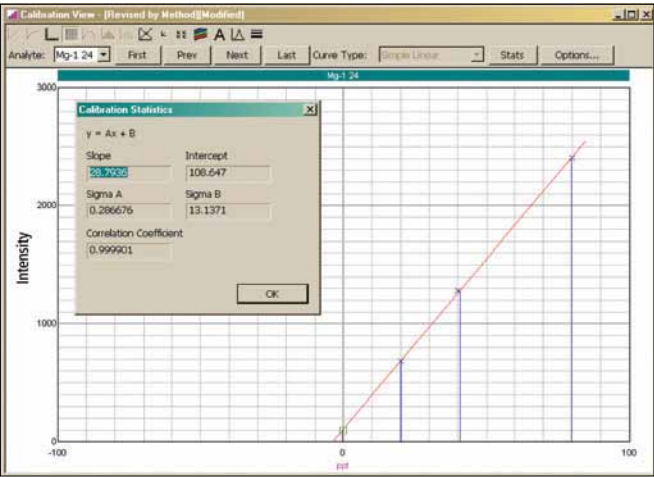


图1. Mg标准曲线，反应气NH<sub>3</sub>流量为0.3 mL/min。

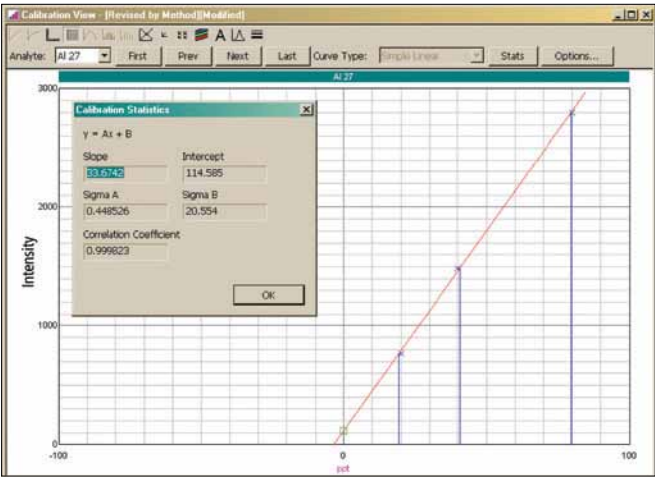


图2. Al标准曲线，反应气NH<sub>3</sub>流量为0.6 mL/min。

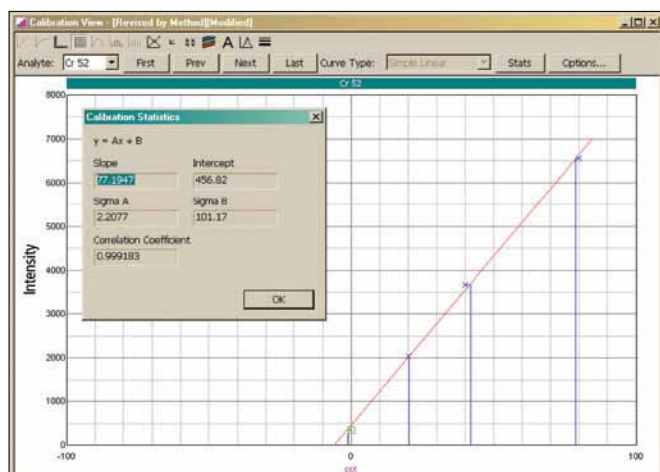


图3. Cr标准曲线, 反应气 $\text{NH}_3$ 流量为0.6 mL/min。

检出限 (DLs) 和背景等效浓度 (BECS) 都使用5% TMAH进行测定, 从而计算出5% TMAH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。回收率由加标20 ng/L的溶液测定计算得到。结果总结于表2。

由于TMAH可以将ICP-MS进样管路和接口的颗粒和污染物冲洗掉, 因此TMAH会造成ICP-MS的信号跳跃。为了证明NexION 300S ICP-MS处理TMAH的优越性能, 我们进行了循环试验, 即将加标浓度为500 ng/L的5% TMAH溶液与1%  $\text{HNO}_3$ 交替进样。由图4可见, 在对1%  $\text{HNO}_3$ 分析完成后分析加标浓度为500 ng/L的TMAH溶液, 仪器表现出良好、稳定的信号。

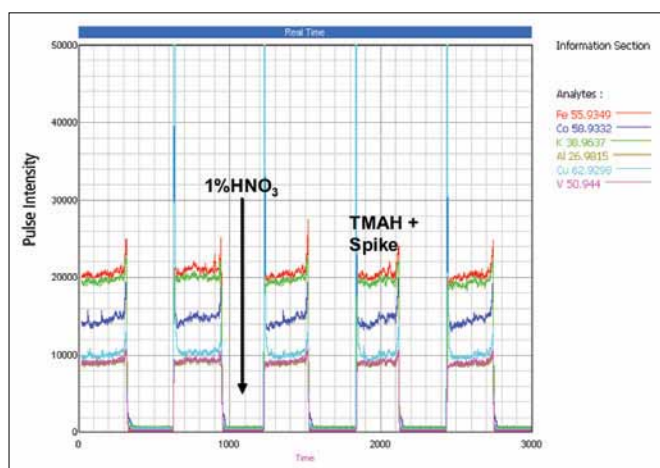


图4. 连续分析加标浓度为500 ng/L的5% TMAH溶液和1%  $\text{HNO}_3$ 溶液。

表2.5%TMAH (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	0.06	ND	98%
Be	9	0	0.25	0.08	ND	97%
B	11	0	0.25	0.8	5.9	99%
Na	23	0	0.25	0.9	7.0	104%
Mg	24	0.3	0.5	0.4	3.0	111%
Al	27	0.6	0.5	2	10	94%
K	39	0.6	0.5	1	17	105%
Ca	40	1	0.5	0.4	19.4	98%
Ti	48	0.3	0.5	1	6	90%
V	51	0.6	0.5	0.07	ND	102%
Cr	52	0.6	0.5	0.5	5.1	95%
Mn	55	0.6	0.7	0.1	1.0	102%
Fe	56	0.6	0.5	1	33	99%
Co	59	0.3	0.5	0.4	3.4	115%
Ni	60	0.3	0.7	2	4	108%
Cu	63	0	0.25	1	5	93%
Zn	64	0.3	0.65	0.9	27.3	106%
Ga	69	0.6	0.5	0.1	0.2	97%
Ge	74	0.3	0.65	0.4	1.0	102%
As	75	0	0.25	0.7	ND	99%
Sr	88	0.6	0.5	0.09	0.24	104%
Zr	90	0	0.25	0.09	0.16	99%
Nb	93	0	0.25	0.1	ND	99%
Mo	98	0	0.25	0.2	ND	104%
Ru	102	0	0.25	0.09	ND	103%
Rh	103	0	0.25	0.1	0.2	99%
Pd	106	0	0.25	0.1	0.2	103%
Ag	107	0	0.25	0.3	0.5	90%
Cd	114	0	0.25	0.2	1.1	100%
In	115	0	0.25	0.03	0.08	101%
Sn	120	0	0.25	0.6	7.4	104%
Sb	121	0	0.25	0.08	0.11	94%
Ba	138	0	0.25	0.3	0.6	100%
Ta	181	0	0.25	0.07	ND	99%
W	184	0	0.25	0.3	1.0	98%
Pt	195	0	0.25	0.9	1.4	101%
Au	197	0	0.25	0.3	ND	105%
Tl	205	0	0.25	0.02	ND	103%
Pb	208	0	0.25	0.2	0.6	98%
Bi	209	0	0.25	0.2	0.3	100%
U	238	0	0.25	0.02	ND	99%

\*反应气为 $\text{NH}_3$ 。

## 结论

NexION® 300S ICP-MS在对TMAH中ng/L水平的超痕量杂质进行日常定量分析时表现出了极强的可靠性和适宜性。实验结果表明, 通用池技术的反应池模式可以有效消除由氬和碳产生的多原子光谱干扰, 使得在对许多过去较难分析的元素进行测定时具有较好的回收率和精密度。通用池由计算机控制进行标准模式和反应模式的切换, 这样就可以使用高温等离子体在一次进样中对所有元素进行无干扰分析。

## 参考文献

1. SEMI Standard C46-0306, Guideline for Tetramethylammonium hydroxide, 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](http://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](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持有者或所有者的财产。