

电感耦合等离子体/质谱法

作者:

Chung Ryu

Sooyoung Yoon

PerkinElmer发现&分析解决方案

韩国首尔, 邮编:08380

NexION 5000 QQQQ-ICP-MS测试硝酸稀释液中超痕量的磷、硫、硅、砷、硒、氯、溴及碘

1.前言

采用PerkinElmer独创的UCT技术(通用池技术),进一步强化DRC(动态反应池)功能的NexION 5000 ICP-MS是目前既最先进,性能最优异的,市面上唯一的多重四级杆ICP-MS(QQQQ)。不仅

用于控制多原子干扰,还有比其他串接四级杆更强大的质量转移分析功能,适用于特殊的应用。本应用利用NexION 5000 QQQQ-ICP-MS,确认在硝酸介质中磷、硫、硅、氯、砷、硒、溴、碘等非金属性元素的检测能力。上述元素的检测在普通ICP-MS系统中比较困难,因为去离子水和硝酸稀释液中的氮、氧、碳成分以及等离子体中的氩,对这些非金属元素的超痕量检测造成很大的干扰。近年来,随着半导体工艺的进一步精细化,需要控制的杂质种类增加并且要求检测能力提高。为了满足这些元素的检测要求,需要提升ICP-MS的分析能力。分析去离子水中的上述元素时,相对不受来自有机/无机氮成分、有机/无机碳成分以及硅成分的干扰。然而,在试样预处理后的回收或试样预处理过程中广泛使用的硝酸稀释液中,其自身或所含的干扰源对检测造成很大的影响。因此,在硝酸环境中对这些非金属元素的检测能力进行验证,是目前亟待解决的课题。

2. 材料与方法

2-1 分析仪器

本实验使用了适用于半导体领域的PerkinElmer NexION 5000 QQQQ-ICP-MS：ST型100ul PFA 同心雾化器,石英旋流雾室 (SilQ)、石英中心管 (SilQ, 1.5mm, 一体式)、铂锥。

电子天平：误差率0.1mg。

所用容器进行一个月以上的酸清洗,之后选择使用符合标准的聚乙烯容器 (60ml)

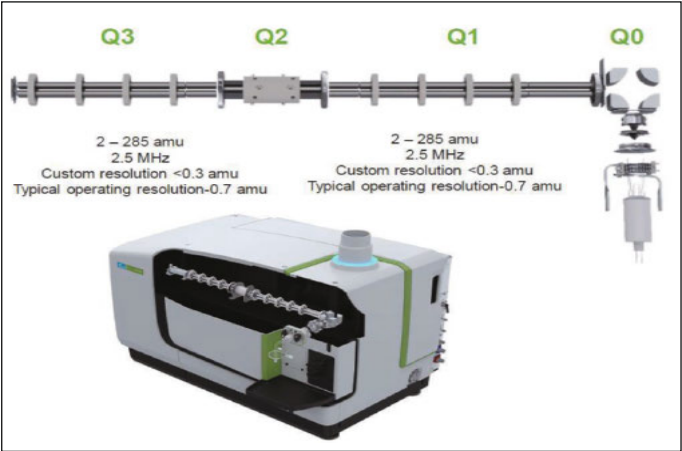


图1 NexION 5000 多重四极杆电感耦合等离子体质谱仪

2-3分析条件

由于磷、硫、氯、砷、硒、溴、碘等非金属元素具有高电离能的特点,因此选择在射频功率1600W的热等离子体条件下进行分析,仅在分析硅元素时,使用了1000W的射频功率,避免干扰物的生成。另外,为了消除氮、氧、碳、氩等干扰,基本所有元素都采用了MS/MS模式,根据目标元素的干扰源特点,分别采用了H₂DRC模式、O₂ DRC模式、标准(无气体)模式。

表1 各个元素的电离能及在氩等离子体中的相对电离效率(%)和代表性多原子干扰

元素	m/z	电离能(eV)	电离效率(%)	干扰
Si	28	8.15	85	¹⁴ N ₂ ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺
P	31	10.49	33	¹⁴ N ¹⁷ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺ , ¹² C ¹⁶ OH ₃ ⁺ , ¹² C ¹⁸ OH ⁺
S	32	10.36	14	¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ OH ₂ ⁺
Cl	35	12.97	1	¹⁶ O ¹⁸ OH ⁺ , ³⁴ SH ⁺
As	75	9.79	52	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ³⁸ ArH ⁺ , ¹² C ¹⁶ OH ₃ ⁺ , ¹² C ³¹ P ¹⁶ O ²⁺
Br	79	11.81	5	⁴⁰ Ar ³⁸ ArH ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ₃ ⁺
Se	80	9.75	33	
I	127	10.45	29	

* 氩等离子体中测定的电离效率, 根据检测条件可能有所不同。

分析磷、硫、硒、砷时, 使用O₂-DRC, 分析氯、硅时使用H₂-DRC, 溴和碘采用标准模式。

2-2 试剂和样品

18.2MΩ自制去离子水：通过去除有机物和无机碳的UV系统、不具有脱气系统的RO系统、正负离子交换树脂塔。检测硅时, 单独使用PFA材质的蒸馏装置进行附加提纯后再使用。

珀金埃尔默多元素校准溶液:10ppm和1000ppm Multi-或Mono-STD, 按质量法制备校准系列。

70%的电子级硝酸:利用石英和PFA 材质的蒸馏装置分别进行一次和二次提纯, 此时硝酸中3d-过渡金属离子的浓度在5ppt以下。用去离子水稀释一个0.7% (体积比) 的硝酸溶液, 用于配制标准系列。

氢气发生器 (100ml/min), 生产6N (99.99995%)以上氢气, 用作硅和氯分析时的反应气, 没有使用高压气体储罐。

氧气: 纯度6N(99.9999)以上的钢瓶气

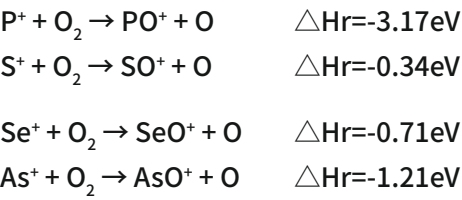
下表2整理了所测元素的池条件。

表2 动态反应池条件

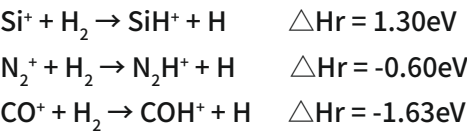
Parameter	Unit	²⁸ Si	³¹ P	³² S	³⁵ Cl	⁸⁰ Se	⁷⁵ As	⁷⁹ Br	¹²⁷ I
池气体流量	ml/min	H ₂ 1.8	O ₂ 1.3	O ₂ 1.6	H ₂ 1.5	O ₂ 1.6	O ₂ 1.6	无气体	无气体
RPq	V	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
质量变化		28 / 28	31 / 47	32 / 48	35 / 37	80 / 96	75 / 91	79 (Q3)	79 (Q3)
池入口电压	V	-5	-1.5	-1.5	-3.5	-1.5	-1.5	-2	-2
池出口电压	V	-6.5	-4	-4	-2.5	-4	-3.5	-3	-3
Q1轴向补偿交流电压	V	-5	-9.5	-9.5	-6	-9.5	-8	-9.5	-9.5
Q1轴向补偿电压	V	-1	-12.5	-12.5	-4.5	-12.5	-2.5	-12.5	-12.5
反应池偏置电压(CRO)	V	-2	-2.5	-2.5	-2.5	-2.5	-2.5	-37	-37
Q3轴向补偿交流电压	V	-14	-16.5	-16.5	-21.5	-16.5	-21.5	-8	-8
Q3轴向补偿电压	V	-14	-22.5	-22.5	-15	-22.5	-24	-5.5	-5.5
轴向加速电压	V	25	25	25	25	25	25		

* 该分析条件的设定值并非绝对, 根据ICP-MS的环境有所不同。

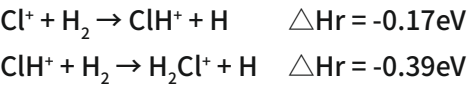
为了消除分析磷、硫、硒、砷元素时的质荷比重叠干扰, 本应用利用氧生成PO⁺, SO⁺, SeO⁺, AsO⁺ 形态的质量转移分析技术。当氧气与磷、硫、硒、砷结合时, 通过放热反应生成稳定的PO、SO、SeO、AsO等形态, 容易实现质量转移(31→47, 32→48, 80→96, 75→91)。



硅与磷、硫不同, 分析硅时, 利用氧的质量转移分析技术所带来的益处并不大。虽然硅也有与氧结合放热并生成稳定的SiO⁺分子结构的特性, 然而质量与之相同的干扰源N₂⁺、CO⁺离子也具有与氧气容易反应的特性, 因此利用氧的质量转移技术无法有效地消除干扰。分析硅时, 需要其他干扰消除技术, 本实验采用H₂-DRC技术。当N₂⁺和CO⁺与氢反应时, 同样通过放热进行氢化反应。而硅只能通过吸热才能反应, 两者对氢的反应性有显著差异。通过DRC(动态反应池)的干扰消除功能, 可从轻松的将硅与干扰源分离。



氯与氢进行下列的放热反应, 可生成HCl⁺离子。此时, HCl⁺进行连锁反应, 最终轻易地生成H₂Cl⁺。



3. 结果

³¹P⁺与NOH⁺, NO⁺, CO⁺, COH⁺, SiH⁺质荷比重叠。同样地, ³²S⁺受到O₂⁺, NO⁺, NOH⁺, CO⁺, COH⁺的干扰, ²⁸Si⁺受到N₂⁺, CO⁺的干扰, ³⁵Cl⁺受到OOH⁺, SH⁺, FO⁺的干扰, ⁷⁵As⁺受到⁴⁰Ar³⁵Cl⁺的干扰, ⁸⁰Se⁺受到⁴⁰Ar₂⁺的干扰。这些干扰成分在去离子水中被当做杂质严格管理, 因此在一定程度上相对免受影响。但由于物理及化学特性, 仍会有部分残留。但在硝酸环境中, 硝酸本身就是干扰成分, 还可能含有大量杂质, 因此必然会受到干扰。

本实验为了排除仪器系统对目标元素的影响, 使用去离子水对ICP-MS清洗一天, 并彻底清洗了进样系统和ICP-MS接口部分, 后对个别元素进行了分析。

尤其对于硅、溴、碘, 与其他元素不同, 容易吸附到进样系统和接口部分, 且通过常规的酸洗不易去除。因此, 分析之前对进样系统进行彻底清洗, 加强分析前管理。磷、硫、硅、氯、砷、硒等元素均采用DRC模式进行检测, 溴和碘则在标准MS/MS模式上进行检测。

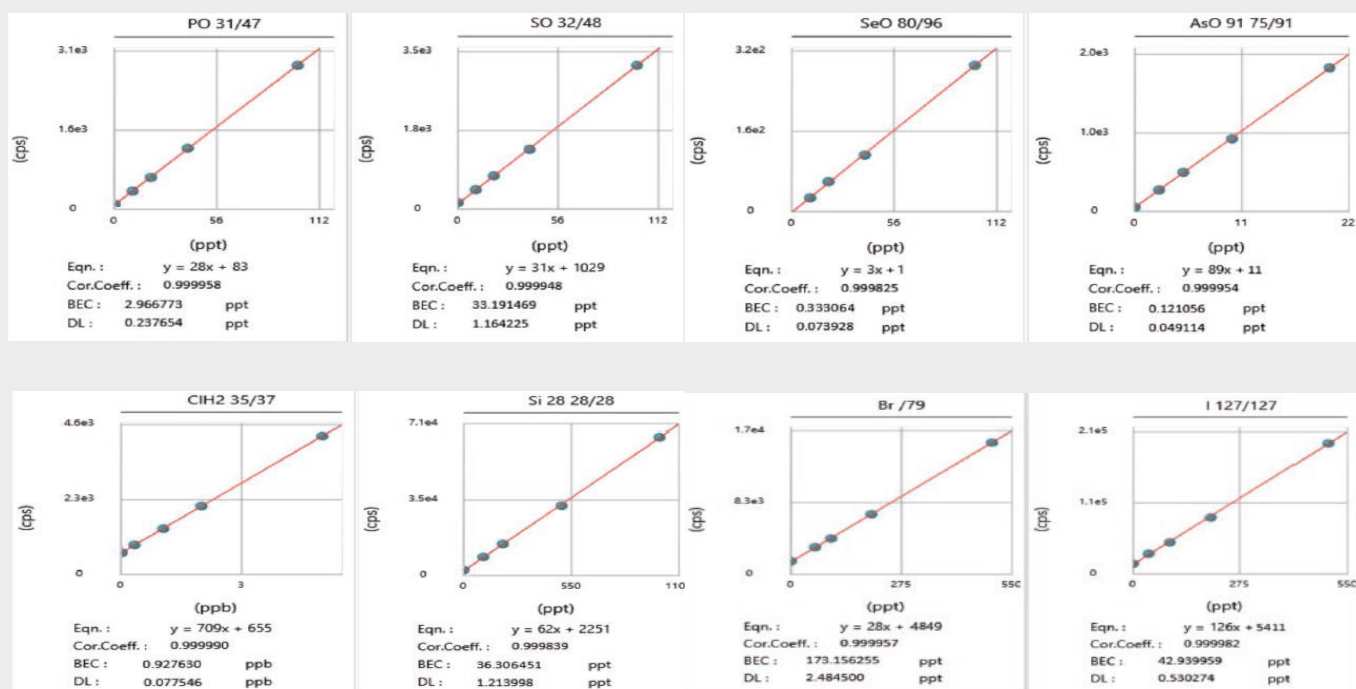


图2 0.7%硝酸介质中目标元素的校准曲线

硫、磷、硒、砷在100ppt范围内制作校准曲线, 确认了0.9999(r2)以上的线性系数; 硅、溴、碘在1ppb范围内、氯在5ppb范围内制作校准曲线, 同样确认了0.9995以上的线性系数。

表3 0.7%硝酸介质中磷、硫、硅、氯、砷、硒、溴、碘的BEC和DL

	Unit	²⁸ Si	³¹ P	³² S	³⁵ Cl	⁸⁰ Se	⁷⁵ As	⁷⁹ Br	¹²⁷ I
D.L	ppt	1.21	0.23	1.16	77.5	0.07	0.05	2.48	0.53
BEC	ppt	36.31	2.97	33.19	927.6	0.33	0.12	173.2	42.9

结果显示, 硅和硫的检出限在1ppt左右, 磷、砷、硒、碘的检出限均小于1ppt, 氯小于0.1ppb, 溴小于3ppt。上述的检测能力在目前市面上四极杆类型的ICP- MS中最优秀。

3. 结果

利用搭载了珀金埃尔默公司独家UCT技术(通用池技术)和多重四极杆功能的NexION 5000 ICP-MS, 在超痕量无机分析领域最普遍使用的硝酸稀释液中, 对磷、硫、硅、氯、砷、硒、溴、碘等非金属元素的分析能力进行验证。硝酸稀释液本身含有大量的影响上述元素分析的氮成分、碳成分、硅等干扰源, 排除这些干扰源的技术难度很大, 也是半导体超痕量分析领域的重要挑战。

本实验结果显示, NexION 5000通过搭载UCT和多重四极杆技术, 并采用氧(O₂)及氢(H₂)DRC模式和标准模式, 在0.7%硝酸基底液中能够有效地控制磷、硫、硅、氯、砷、硒、溴、碘分析过程中的干扰源。

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 ©2019, 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。