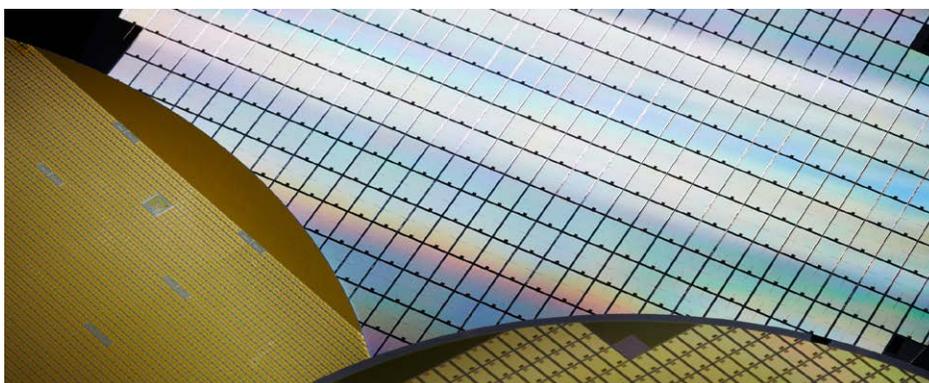


使用 ICP-MS/MS 分析高纯盐酸中的 痕量金属杂质



作者

Kazuo Yamanaka 和
Kazuhiro Sakai
安捷伦科技公司，日本

前言

盐酸 (HCl) 是标准 RCA 清洗过程中的一种组分，用于去除半导体生产中使用的硅片表面的有机和金属残留与杂质。清洗步骤在氧化和化学气相沉积 (CVD) 等高温处理过程之前进行。RCA 标准清洗 2 (SC-2) 可去除晶圆表面的离子污染物。SC-2 在 SC-1 之后进行，可去除有机残留物和颗粒。SC-2 中含有 HCl 与过氧化氢 (H₂O₂) 以及去离子水 (DIW)。鉴于清洗溶液与硅片表面直接接触，这些溶液需要是超高纯试剂。

HCl 的半导体标准 C27-0708 C 级方案规定每种元素的最大污染物浓度为 100 ppt (HCl 37.0%–38.0%)^[1]。工业级 HCl 的浓度通常为 20% 或 35%，具体取决于生产方法。Cl 基质导致若干多原子离子的形成，对一些关键元素造成显著的光谱干扰。例如，H₂³⁷Cl⁺ 对 ³⁹K⁺ 的干扰、³⁵Cl¹⁶O⁺ 对 ⁵¹V⁺ 的干扰、³⁵Cl¹⁶OH⁺ 对 ⁵²Cr⁺ 的干扰、³⁷Cl¹⁶O⁺ 对 ⁵³Cr⁺ 的干扰、³⁵Cl³⁷Cl⁺ 对 ⁷²Ge⁺ 的干扰、³⁷Cl₂⁺ 对 ⁷⁴Ge⁺ 的干扰和 ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ 对 ⁷⁵As⁺ 的干扰。由于这些多原子干扰的存在，使用传统单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 很难在所需浓度下测定相应元素。即使配备碰撞/反应池 (CRC) 或带通滤质器的 ICP-QMS 仪器也只能有限地减少 Cl 基质产生的光谱干扰。因此，一些使用 ICP-QMS 分析高纯 HCl 的方法推荐在样品前处理步骤中去除氯基质，但这样又会导致分析物的损失和/或样品污染。

在本研究中，采用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 分析 HCl 中的 50 种元素，使用 MS/MS 模式来解决多原子干扰问题。所有分析物（包括 K、V、Cr、Ge、As 等难分析的元素）都可直接在未稀释的 HCl 中测定，检测限可达到个位数 ppt 级。

实验部分

仪器

本研究采用半导体配置的 Agilent 8900 ICP-MS/MS。该仪器配备 PFA-100 雾化器、帕尔贴冷却石英雾化室、石英炬管、铂尖采样锥和截取锥以及 s 透镜。

雾化器在自吸模式下操作，能够最大程度减小蠕动泵管线引起样品污染的可能性。在高级半导体应用中，关键要求是达到每种分析物的绝对最低检测限 (DL)。为实现这一目标，测量超痕量污染物的实验室可使用多重调谐方法，其中在测量各种溶液的过程中依次采用多个调谐步骤。该方法可优化调谐条件，使其在对每种分析物保持最高灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。在本研究中，针对大量被测分析物相应采用了多种反应池气体 (H₂、O₂ 和 NH₃)。He 在 NH₃ 反应气体模式中用作缓冲气体。调谐条件如表 1 所示，其他采集参数如表 2 所示。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

	冷等 离子体	冷等 离子体 NH ₃	无气体	H ₂	O ₂	NH ₃	O ₂ 软等 离子体
采集模式	MS/MS						
RF 功率 (W)	600		1500				
采样深度 (mm)	18.0		8.0				
雾化器气体 (L/min)	0.70						
补偿气 (L/min)	0.90		0.48				
提取电压 1 (V)	-150.0		4.2	4.7	4.5		3.5
提取电压 2 (V)	-18.0	-17.0	-250.0			-120.0	
Omega 偏置电压 (V)	-70.0		-140.0			-70.0	
Omega 透镜电压 (V)	2.0		10.0	8.0	10.5		4.0
Q1 入口电压 (V)	-15.0		-50.0				
He 流速 (mL/min)	-	1.0	-	-	-	1.0	-
H ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	7.0	-	-	-
NH ₃ 流速 (mL/min)	-	2.0 (20%)	-	-	-	2.0 (20%)	-
O ₂ 流速 (mL/min)	-	-	-	-	0.45 (30%)	-	0.45 (30%)
轴向加速 (V)	0.0	1.5	0.0		1.0	0.2	1.0
动能歧视电压 (V)	15.0	-5.0	5.0	0.0	-7.0		

表 2. 采集参数

参数	设置
Q2 峰型	1 位
重复次数	3 (加标溶液)
	10 (未加标溶液)
扫描/重复	10
积分时间	对于所有同位素均为 2 s

样品和标样

本研究中使用的 HCl 样品包括：

- 样品 1: 20% HCl (高纯级)
- 样品 2: 36% HCl (非高纯级)
- 样品 3: 20% HCl (用 DIW 将 34% 高纯级稀释至 20%)

无需进一步的样品前处理，因为所有样品都直接引入 ICP-MS/MS。如果常规分析未稀释的 HCl，建议安装大尺寸 (18 mm) 内插铂采样锥。安装干泵选件，可以最大限度避免内部 ICP-MS 组件的长期腐蚀。

使用标准加入法 (MSA) 进行校准和定量分析。将多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, NJ, US) 加入每个 HCl 样品类型中, 配制加标浓度为 10、20、30、40 ppt 的标准溶液。然后, MSA 校准在 ICP-MS MassHunter 数据分析表中自动转换为外部校准。这种转换可用于定量分析同类型 (HCl 浓度) 的其他样品, 而无需在每个样品中单独进行 MSA 加标。所有溶液在临分析前进行配制。

所有前处理和分析均在 10000 级洁净室中进行。

结果与讨论

DL 和 BEC

使用在多种调谐模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 总共测量了 50 种元素, 包括所有 SEMI 规格分析物。每种模式的数据将自动合并到每个样品的单个报告中。表 3 中列出了 20% HCl 的检测限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC)。

表 3. 高纯 20% HCl* 的 DL 和 BEC

元素	反应池气体模式	Q1 质量数	Q2 质量数	DL, ng/L	BEC, ng/L
Li	冷等离子体 NH ₃	7	7	0.032	0.016
Be	无气体	9	9	0.022	0.021
B	无气体	11	11	0.55	4.1
Na	冷等离子体 NH ₃	23	23	0.064	0.15
Mg	冷等离子体 NH ₃	24	24	0.077	0.056
Al	冷等离子体 NH ₃	27	27	0.20	0.19
P	O ₂ 软等离子体	31	47	1.1	2.6
K	冷等离子体 NH ₃	39	39	0.087	0.17
Ca	冷等离子体 NH ₃	40	40	0.44	0.68
Sc	O ₂ 软等离子体	45	61	0.014	0.012
Ti	O ₂ 软等离子体	48	64	0.051	0.074
V	NH ₃	51	51	0.11	0.19
Cr	冷等离子体 NH ₃	52	52	0.18	0.12
Mn	冷等离子体 NH ₃	55	55	0.016	0.006
Fe	冷等离子体 NH ₃	56	56	0.24	0.27
Co	冷等离子体 NH ₃	59	59	0.10	0.038
Ni	冷等离子体 NH ₃	60	60	0.66	0.26
Cu	冷等离子体 NH ₃	63	63	0.10	0.12
Zn	NH ₃	66	66	0.14	0.097
Ga	NH ₃	71	71	0.015	0.026
Ge	NH ₃	74	107	0.90	3.0
Ge	NH ₃	74	107	0.32	0.77
As	O ₂	75	91	1.4	48
As	O ₂	75	91	0.73	6.2
Se	H ₂	78	78	0.44	0.52
Rb	冷等离子体 NH ₃	85	85	0.041	0.013

Sr	NH ₃	88	88	0.003	0.001
Y	O ₂ 软等离子体	90	106	0.010	0.006
Zr	O ₂ 软等离子体	93	125	0.012	0.004
Nb	O ₂	93	125	0.004	0.005
Mo	He	98	98	0.13	0.57
Ru	He	101	101	0.016	0.003
Pd	He	105	105	0.010	0.001
Ag	He	107	107	0.032	0.014
Cd	He	114	114	0.090	0.10
In	He	115	115	0.035	0.021
Sn	He	118	118	0.57	3.3
Sb	He	121	121	0.66	1.5
Te	H ₂	125	125	0.37	0.31
Cs	NH ₃	133	133	0.008	0.019
Ba	NH ₃	138	138	0.005	0.005
Hf	无气体	178	178	0.005	0.004
Ta	He	181	181	0.013	0.010
W	无气体	182	182	0.039	0.062
Re	无气体	185	185	0.12	0.50
Ir	无气体	193	193	0.017	0.012
Au	He	197	197	0.027	0.022
Tl	无气体	205	205	0.007	0.004
Pb	H ₂	208	208	0.028	0.023
Bi	无气体	209	209	0.024	0.030
Th	无气体	232	232	0.017	0.021
U	无气体	238	238	0.009	0.005

* Ge 和 As 的阴影行表示样品 3 中测得的结果, 因为样品 1 疑似受到这两种元素的污染

定量结果

表 4 显示通过 MSA 测得的高纯 20% HCl 和非高纯 36% HCl 中所有 SEMI 规格元素的定量数据。结果表明, 8900 ICP-MS/MS 能够测量 HCl 中浓度远低于 SEMI 规格中最大限值 100 ppt 的污染物。值得注意的是, SEMI 规定的 HCl 浓度为 37%–38%, 而本文采用的 HCl 浓度数据为 20% 和 36%。即使考虑到这一差异, 8900 ICP-MS/MS 仍然能够清晰测量浓度远低于当前行业要求污染物限值的高纯 HCl 中的污染物。

表 4. 高纯 20% HCl (样品 1) 和非高纯 36% HCl (样品 2) 中 SEMI 规格元素的定量分析结果

元素	反应池气体模式	Q1	Q2	样品 1 20% HCl, ng/L	样品 2 36% HCl, ng/L	DL, ng/L
Li	冷等离子体 NH ₃	7	7	< DL	< DL	0.032
B	无气体	11	11	4.1	15	0.55
Na	冷等离子体 NH ₃	23	23	0.15	6.4	0.064
Mg	冷等离子体 NH ₃	24	24	< DL	6.5	0.077
Al	冷等离子体 NH ₃	27	27	< DL	23	0.20
K	冷等离子体 NH ₃	39	39	0.17	1.5	0.087
Ca	冷等离子体 NH ₃	40	40	0.68	13	0.44
Ti	O ₂ 软等离子体	48	64	0.074	1.4	0.051
V	NH ₃	51	51	0.19	4.6	0.11
Cr	冷等离子体 NH ₃	52	52	< DL	0.55	0.18
Mn	冷等离子体 NH ₃	55	55	< DL	0.071	0.016
Fe	冷等离子体 NH ₃	56	56	0.27	7.6	0.24
Ni	冷等离子体 NH ₃	60	60	< DL	< DL	0.66
Cu	冷等离子体 NH ₃	63	63	0.12	0.57	0.10
Zn	NH ₃	66	66	< DL	1.1	0.14
As	O ₂	75	91	48	39	0.73*
Cd	He	114	114	0.10	0.34	0.090
Sn	He	118	118	3.3	2.3	0.57
Sb	He	121	121	1.5	0.95	0.66
Ba	NH ₃	138	138	0.005	< DL	0.005
Pb	H ₂	208	208	0.023	0.13	0.028

* 样品 3 中 As 测得的 DL, 因为样品 1 疑似受到该元素的污染

Cr 和 K 测定

冷等离子体是一种成熟的技术, 用于消除基于等离子体的干扰。虽然冷等离子体技术已经在很大程度上被 CRC 方法取代, 但其仍然是对某些基质中的某些元素最有效的分析模式。实践证明, 将冷等离子体与 CRC 技术相结合即可成为一种强大的干扰去除模式^[2]。由于铬的主要同位素 (⁵²Cr⁺) 受到高纯 HCl 中 ³⁵Cl¹⁶OH⁺ 的干扰, 因此采用冷等离子体和氨气池气体测定 Cr。⁵²Cr 的校准曲线显示 ³⁵Cl¹⁶OH⁺ 干扰已成功去除, BEC 达到 0.12 ng/L (ppt), 检测限为 0.18 ppt (图 1)。ICP-MS MassHunter 校准曲线中显示的 DL 和 BEC 基于未加标的高纯 20% HCl 样品的 10 次重复测定得出。

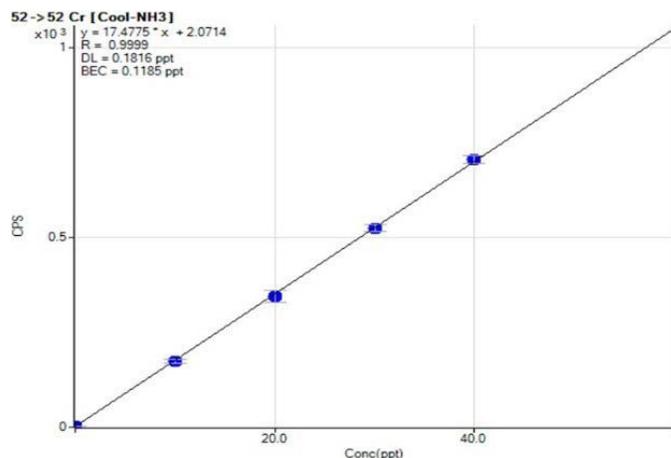


图 1. 使用冷等离子体和 NH₃ 池气体获得的 ⁵²Cr 校准曲线, 表现出低 BEC 和良好的线性

同一个方法对于测定其他受干扰元素 (如 K) 同样有效。图 2 显示使用冷等离子体和 NH₃ 池气体可抑制 H₂³⁷Cl⁺ 对 ³⁹K⁺ 的干扰, 得到 K 的 BEC 和 DL 分别为 0.17 ppt 和 0.09 ppt。

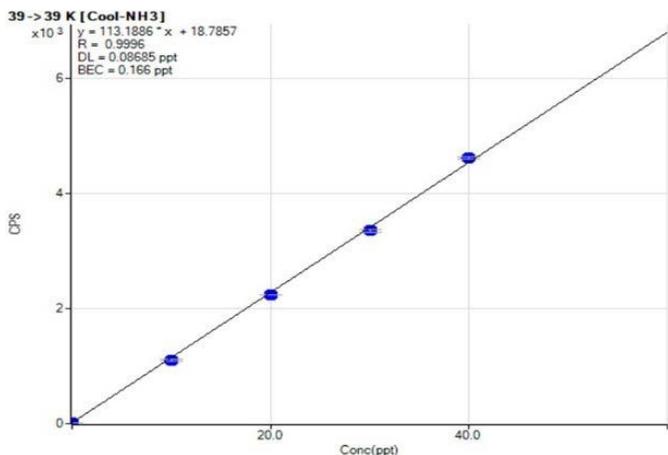


图 2. 使用冷等离子体和 NH₃ 池气体获得的 ³⁹K 校准曲线

V 和 Ge 测定

配备 CRC 的 ICP-QMS 使用氨气碰撞池气体和动能歧视 (KED), 在氨气碰撞模式下运行可成功去除多种多原子离子^[3]。然而, 当在 CRC 中使用高反应性池气体 (如 NH₃) 时, ICP-QMS 具有一些严重的局限性。ICP-QMS 在反应池之前没有设置质量选择步骤, 因此所有离子都进入 CRC。因此, CRC 中可能生成新的反应产物离子, 该离子可能与目标分析物质量重叠。带通 ICP-QMS 仪器在目标分析物特定质量范围 (通常约 10 u) 内的所有离子都可能进入反应池并发生反应, 在使用高反应性池气体控制反应化学方面与传统 ICP-QMS 存在类似的局限性。

ICP-MS/MS 与 MS/MS 模式相结合可以突破这一限制, 因为位于 CRC 前的第一个四极杆过滤器 (Q1) 能够精确选择允许进入池中的离子特定质量数。这种额外的质量选择步骤确保反应池的反应过程可控, 从而避免了非目标产物离子重叠的可能性, 并显著提高了分析物离子的可检测性。

采用以 NH₃ 作为反应池气体的 MS/MS 采集模式进行 V 和 Ge 痕量测定。使用 NH₃ 原位质量模式去除 ⁵¹V 中的 ClO⁺ 干扰。反应池中可能生成 ¹⁴NH₂³⁵Cl⁺ 并在 *m/z* 51 处干扰 V。但是, 8900 ICP-MS/MS 上 Q1 的单位质量分辨率确保只有 *m/z* 51 的离子才能进入反应池。³⁵Cl⁺ 等所有其他基质和分析物离子被阻止进入反应池, 因此不会对分析物质量数的信号产生影响。这种简单方法可避免对 ⁵¹V 形成任何新的产物离子干扰。

通过在质量转移模式下测量质量数 107 处的 Ge 氨簇离子 ⁷⁴Ge[¹⁴NH₂(¹⁴NH₃)⁺], 避免了 ClCl⁺ 对 ⁷⁴Ge 的干扰。Q1 (设置为 *m/z* 74 以便 ⁷⁴Ge⁺ 母离子进入反应池) 可剔除所有非目标质量, 包括与 Ge-NH₃ 产物离子质量数重叠的 ¹⁰⁷Ag⁺。Q1 (与带通滤质器相反) 还可剔除其他所有邻近的分析物离子, 包括 ⁷⁰Zn⁺、⁷¹Ga⁺、⁷³Ga⁺、⁷⁵As⁺、⁷⁸Se⁺ 等, 避免它们在目标产物离子质量上形成可能重叠的氨簇。

V 和 Ge 的代表性校准曲线如图 3 所示, 再次证明了使用 8900 在 MS/MS 模式下以 NH₃ 作为反应池气体, 可获得低 BEC (V 为 0.19 ppt, Ge 为 0.77 ppt) 和 DL (V 为 0.11 ppt, Ge 为 0.32 ppt)。

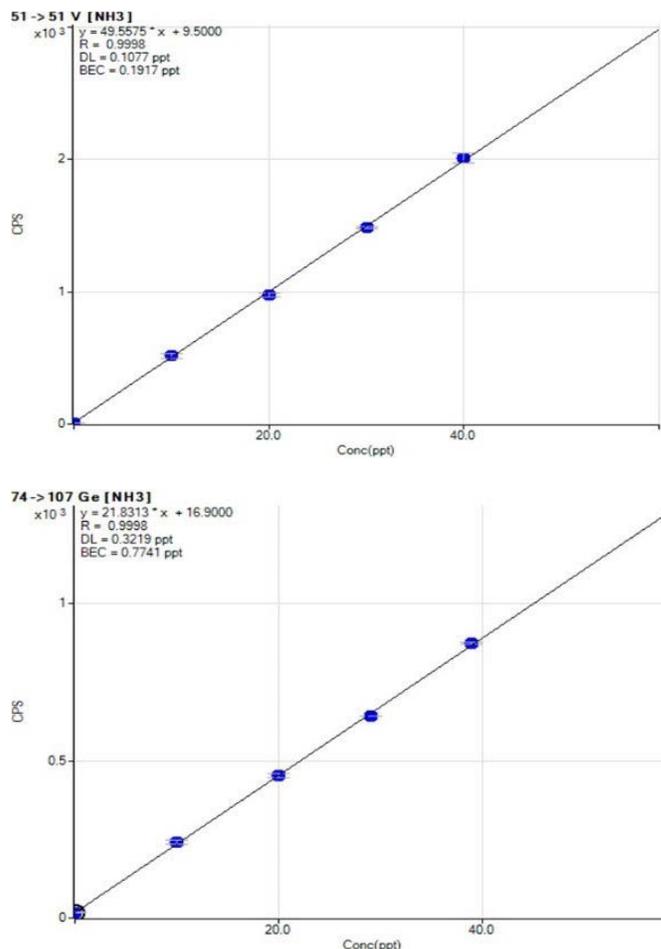


图 3. 使用 NH₃ 池气体获得的 ⁵¹V 和 ⁷⁴Ge 的校准曲线

As 测定

砷具有 m/z 75 的单一同位素，而此处受到多原子离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的干扰。由于 ArCl^+ 容易在氯化物基质中形成，因此多原子干扰影响了采用 ICP-QMS 测定浓 HCl 中超痕量水平的砷。可使用氧气作为反应池气体来避免这种重叠，其中对 As 以 AsO^+ 产物离子形式在 m/z 91 处进行测量。而采用 ICP-QMS 时，质量数 91 处的 AsO^+ 产物离子受到 $^{91}\text{Zr}^+$ 的干扰。安捷伦 ORS 反应池中的氦气碰撞模式可有效降低 ArCl^+ 的含量，使 ICP-QMS 获得的 BEC 小于 20 ppt^[3]。但随半导体行业要求的日益严格，这种灵敏度可能不足以达到超痕量分析的最低浓度。

使用具有 MS/MS 模式的 8900 ICP-MS/MS， $^{91}\text{Zr}^+$ 离子可通过 Q1 去除，将 Q1 设为 As^+ 母离子质量数 75。MS/MS 模式可成功使用 O_2 反应池气体，As 在 m/z 91 处以 AsO^+ 产物离子的形式得到测量，不与 $^{91}\text{Zr}^+$ 发生重叠。 O_2 反应池气体的另一好处是测量 AsO^+ 时具有更高的灵敏度，可在 He 模式中直接测量 As^+ 。

图 4 显示了 20% HCl (样品 3) 中 As 的校准曲线，结果表明 BEC 为 6.17 ppt，DL 为 0.73 ppt。虽然这一 BEC 低于行业对高纯 HCl 的要求，但该 BEC 并不代表 8900 ICP-MS/MS 可获得的最佳性能，故进一步研究了背景相对较高的原因。

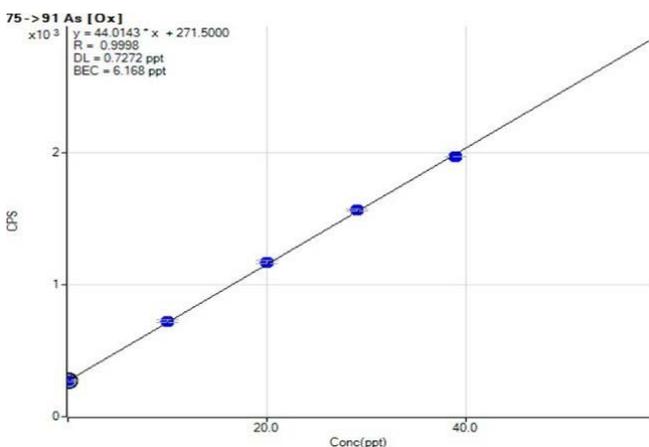


图 4. 使用 O_2 反应池气体在样品 1 中获得的 ^{75}As MSA 校准曲线

对砷污染的研究

由于高纯 HCl 样品 1 (表 4) 中的 As 测量结果相对较高，因此进一步研究了 m/z 91 处 (产物离子 AsO^+ 的质量数) 的信号计数。在高 Cl 基质中，在等离子体中和离子提取过程中生

成多原子离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 。该多原子离子具有与 $^{75}\text{As}^+$ 目标产物离子相同的标称质量数，因此能够通过 Q1 进入反应池。虽然从热力学角度不易生成，但 ArCl^+ 仍可能与 O_2 反应池气体反应生成 ArClO^+ ，因此 m/z 91 处仍存在对 AsO^+ 的干扰。可通过比较质谱图中观察到的 Cl 型产物离子的同位素特征，来检查是否存在干扰。鉴于氯有两种同位素 (35 和 37)，这两种同位素的天然丰度比例 (75.78%: 24.22%) 可用于确认产物离子是否为 Cl 型。

使用 MS/MS 模式的 ICP-MS/MS 测量质量对 75/91 和 77/93 的信号，这两对信号分别代表可能的 Cl 干扰 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 。测量中性获得扫描谱图 (其中 Q1 和 Q2 同步扫描，二者具有固定质量数差异)，扫描结果如图 5 所示。对于该中性获得扫描，在 74–78 u 的质量数范围内扫描 Q1 以将所有母离子传递至 CRC，且在 Q1 + 16 处同步扫描 Q2，监测添加 O 原子后生成的任意产物离子。质量对 m/z 75/91 处的峰清晰可见，该峰使样品 1 中的 As 产生相对较高的 BEC。然而，如果 75/91 处的信号由 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的干扰引起，那么在质量对 77/93 处也会有来自 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的相应信号。由于在 77/93 处没有观察到信号，我们可以得出结论， m/z 75/91 处的信号不是由 ArClO^+ 的干扰引起，且样品 1 中高报告浓度的 As 由污染导致。

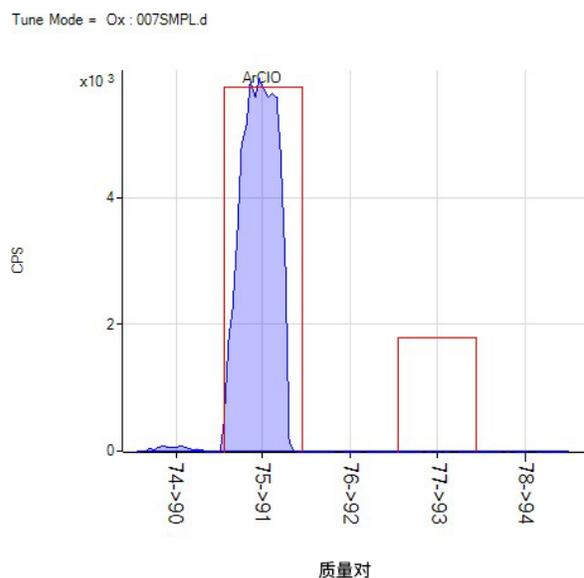


图 5. 20% 高纯 HCl 的中性获得扫描谱图，显示 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的理论同位素模板。Q1 从 m/z 74 扫描到 78，而 Q2 设置为 Q1 + 16

结论

前文已介绍采用安捷伦 ICP-MS/MS 系统分析浓 HCl 中的痕量金属杂质具有高性能^[4]。现在，Agilent 8900 半导体配置 ICP-MS/MS 具有灵活的反应池气体支持、独特的 MS/MS 功能和无与伦比的冷等离子体性能，进一步提高了高纯酸中各种痕量金属污染物分析的检测限。8900 ICP-MS/MS 支持的高级反应池方法允许测定氯化物基质中浓度比以往更低的 SEMI 元素，包括可能有基质干扰的元素，如 K、V、Cr、Ge 和 As。

参考文献

1. SEMI C27-0708, Specifications and guidelines for hydrochloric acid (2008)
2. Junichi Takahashi and Katsuo Mizobuchi, Use of Collision Reaction Cell under Cool Plasma Conditions in ICP-MS, 2008 Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy
3. Junichi Takahashi, Direct analysis of trace metallic impurities in high purity hydrochloric acid by Agilent 7700s/7900 ICP-MS (使用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯盐酸中的痕量金属杂质)，安捷伦出版物，2017，5990-7354EN
4. Agilent 8800 和 8900 ICP-MS/MS 应用手册，安捷伦出版物，2017，13-14 页，5991-2802CHCN

更多信息

在常规分析 20%-36% HCl 时，建议使用以下选项：

- G3280-67056 铂采样锥（18 mm 内插）
- G4915A 升级到干泵
- G3666-67030 接口阀套件 — 球型阀

由于盐酸具有腐蚀性，请勿将打开的样品瓶放置在靠近仪器的位置。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017年11月10日，中国出版
5991-8675ZHCN

