

# 赛默飞色谱及质谱客户解决方案系列

## 半导体材料检测应用文集

# 目录

|   |          |
|---|----------|
| I. 前言 .....                                     | 1        |
| II. 赛默飞半导体行业材料检测产品 .....                        | 2        |
| III. 应用文集 .....                                 | 5        |
| <b>第一部分 表面清洗化学品 ( Clean Chemical ) .....</b>    | <b>5</b> |
| 一 . 按照 SEMI F63 超纯水技术规范测定痕量无机阴阳离子 .....         | 5        |
| 1.1 离子色谱测定超纯水中痕量阴离子和铵根 .....                    | 5        |
| 二 . 按照 SEMI C021 氨水技术规范测定金属杂质和阴离子杂质 .....       | 8        |
| 2.1. iCAP TQs 测定电子级氨水中金属杂质 .....                | 8        |
| 2.2. 离子色谱测定氨水中痕量阴离子杂质 .....                     | 10       |
| 三 . 按照 SEMI C035 硝酸技术规范测定金属杂质和阴离子杂质 .....       | 12       |
| 3.1 iCAP TQs 测定电子级硝酸中金属杂质 .....                 | 12       |
| 3.2 ICS 6000 测定电子级硝酸中痕量阴离子杂质 .....              | 15       |
| 四 . 按照 SEMI C027 氢氟酸技术规范测定金属杂质和阴离子杂质 .....      | 17       |
| 4.1 iCAP TQs 测定电子级氢氟酸中金属杂质 .....                | 17       |
| 4.2 ICS 6000 测定电子级氢氟酸中痕量阴离子杂质 .....             | 19       |
| 五 . 按照 SEMI C030 双氧水技术规范测定金属杂质、无机阴离子杂质和铵根 ..... | 21       |
| 5.1 iCAP TQs 测定电子级双氧水中金属杂质 .....                | 21       |
| 5.2 离子色谱测定电子级双氧水中痕量阴离子杂质和铵根 .....               | 23       |
| 六 . 按照 SEMI C044 硫酸技术规范测定金属杂质 .....             | 25       |
| 6.1 iCAP TQs 测定电子级硫酸中金属杂质 .....                 | 25       |
| 6.2 ELEMENT 2 HR-ICP-MS 测定 G5 级硫酸中的金属杂质 .....   | 28       |
| 七 . 按照 SEMI C027 盐酸技术规范测定金属杂质 .....             | 31       |
| 7.1 iCAP TQs 测定电子级盐酸中痕量金属杂质 .....               | 31       |

**第二部分 晶圆制程化学品 ( Process Chemical ) .....33**

一 . 按照 SEMI C041 异丙醇技术规范测定痕量金属离子和无机阴离子 ..... 33

    1.1 iCAP TQs 测定异丙醇中痕量金属杂质 ..... 33

    1.2 离子色谱测定异丙醇中痕量阴离子..... 36

    1.3 GCMS 测定超纯试剂中的痕量杂质 ..... 38

二 . 按照 SEMI C046 氢氧化四甲基铵 ( TMAH ) 技术规范测定痕量无机阴离子和金属离子 ..... 41

    2.1 iCAP TQs 测定 TMAH 中痕量金属杂质 ..... 41

    2.2 离子色谱测定 TMAH 中痕量阴离子..... 43

三 . 按照 SEMI C033 NMP 和 SEMI C072 PGMEA 技术规范测定无机阴离子和金属离子 ..... 45

    3.1 iCAP TQs 测定 NMP 和 PGMEA 中痕量金属杂质..... 45

    3.2 离子色谱测定 NMP 和 PGMEA 中痕量阴离子杂质 ..... 48

四 . 按照 SEMI P32 测定光刻胶中痕量无机阴离子和金属离子 ..... 50

    4.1 iCAP TQs ICPMS 测定光刻胶中痕量金属杂质 ..... 50

    4.2 离子色谱测定光刻胶中痕量阴离子..... 52

**第三部分 晶圆基材和溅射靶材.....54**

1 iCAP TQs 测定硅晶圆表面痕量金属杂质 ..... 54

2 Element GD Plus GD-MS 测定半导体行业 6N+ 铜靶材中的痕量杂质 ..... 57

3 Element GD Plus GD-MS 测定半导体行业钼靶材中的 73 种痕量杂质 ..... 60

4 Element GD Plus GD-MS 测定氧化铟锡 ITO 靶材中的杂质元素 ..... 63

5 Element GD Plus GD-MS 测定高纯金中的 73 种痕量杂质元素 ..... 66

6 ICS 6000 测定高纯金属有机化合物中的氯离子 ..... 69

# I. 前言

近年来，随着物联网、人工智能、新能源汽车、消费类电子等领域的应用持续增长以及 5G 的到来，集成电路（integrated circuit）产业发展正迎来新的契机。集成电路主要包括芯片设计、晶圆制造或代工、半导体材料、封装测试和制造设备等五大部分，其产业链比较长，是一项复杂艰巨的工程。中国的集成电路产业发展起步晚，除封装测试外，其余四个部分发展相对滞后。为发展中国半导体产业，国家先后出台了多项政策和规划，设立集成电路产业投资基金，支持集成电路产业的发展。2006 年在《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006-2020）》中设立 02 专项，确定了核心电子器件、高端通用芯片及基础软件、极大规模集成电路制造技术及成套工艺等重点发展项目。2014 年出台《国家集成电路发展推进纲要》进一步明确集成电路发展进程。2015 年在《中国制造 2025 年》中将半导体设为需要提升的关键领域。2016 年十三五《国家战略性新兴产业发展规划》专栏 4 中，启动集成电路重大生产力布局规划工程。2021 年国务院专门印发新时期促进集成电路产业和软件产业高质量发展若干政策，为集成电路企业（包括设计、生产、封装、测试、装备、材料）和软件企业提供政策支持和扶持。在国家政策扶持以及新兴产业的推动下，半导体产业链已经初步形成，半导体行业的发展风口悄然而至，中国的半导体行业正在稳步崛起。

集成电路制程对环境的要求非常苛刻，对杂质污染极其敏感，尤其是纳米级别的先进制程，混入衬底的几个离子就能影响掺杂，改变芯片的电学特性，空气中的几个分子就能干扰覆膜、降低芯片的生产良率，落在晶圆表面的几颗尘埃足以破坏芯片的物理结构，因此芯片的生产必须在一个稳定洁净的环境中进行。芯片车间环境空气中的浮尘微粒、气体分子的密度、温度、湿度、压强等都被控制在严格的指标范围内。芯片生产工艺离不开超纯水和湿电子化学品，湿法刻蚀、浸没式光刻、配制刻蚀溶液、化学机械抛光、硅片切割降温等工序都要用到大量超纯水和湿电子化学品。满足半导体制造用超纯水中痕量金属离子和阴离子的限量需要控制在 ppt 水平；满足半导体制造用湿电子化学品根据半导体制程不同，阴离子、铵根的杂质限量控制在亚 ppb 级到 ppb 级，金属离子杂质限量控制在 ppt 级到 ppb 级水平。为满足大规模集成电路生产及半导体制程需求，国际半导体设备与材料协会（semi）制定了超纯水、生产环境和湿电子化学品分级管理标准。随着半导体制程的不断发展，器件尺寸不断缩小，对湿电子化学品的纯度要求逐渐提高，杂质限量越来越低，正在达到或已经超过 G5 水平。另外，半导体衬底材料本身纯度也是至关重要，硅晶圆纯度要求达到 9N 到 11N。在薄膜沉积、器件互连和封装中需要各种高纯金属靶材，其纯度要求达 5N 到 6N 级别。

赛默飞世尔科技作为科学服务行业的领导者，凭借其离子色谱和电感耦合等离子体质谱和辉光放电质谱的技术实力，不断开发各类半导体材料中痕量无机阴离子、阳离子和金属离子的检测方案，为半导体集成电路制造行业提供多种解决方案，在晶圆表面清洗化学品、晶圆制程化学品、晶圆基材和靶材等各方面，全方位满足半导体生产对相关材料的质量要求，从完整制程出发提供全面可靠的分析技术，促进行业整体质量水平的提高，帮助半导体客户建立起完整质量控制体系，促进中国半导体行业与国际水平接轨。

## II. 赛默飞半导体行业材料检测产品



### iCAP™ RQ 系列 电感耦合等离子体质谱仪

- 可进行多元素每周 7 天 24 小时不间断连续分析需要
- 操作简单的同时，能够满足各种级别检测
- 适用于对定量分析有较高要求和那些日常测试样品量非常大的实验室，比如半导体 QA/QC 实验室
- 满足超痕分析的需要，如高纯试剂检测等，操作简单便捷



### iCAP™ TQs 电感耦合等离子体质谱仪

- iCAP TQs 三重四极杆质谱仪可以在三重四极 TQ 和单四极 SQ 之间切换
- 使用 TQ，系统支持超低检测限和强大的抗干扰能力，适用于分析有挑战性的基质样品检测
- 转成 SQ，适用于大通量常规检测



### ELEMENT™ 2 高分辨电感耦合等离子体

- ICP-MS 性能的黄金标准，具有出类拔萃的数据可信度
- 扇形磁场和静电场双聚焦质量分析器
  - 覆盖亚 ppq 至 ppm 的浓度范围
  - 一流抗干扰能力，即使不进行样品制备，也可进行准确可靠的多元素痕量水平定量分析，使其尤其适用于计量学、分析标准行业及半导体等领域
  - Jet接口为超痕量元素分析设定灵敏度的新标准



### Dionex™ Integrion™ 高压离子色谱 (HPIC™) 系统

Integrion 是一款可靠的集成式高压离子色谱仪。灵活性极大、功能全面，操作简便，配置丰富，更高分辨率，更快分析速度，挑战分离极限。

- 泵耐压高达 6000 psi, 流速范围更宽, 完全兼容 4 μm 等小粒径色谱柱分离, 大大提高分辨率
- HPIC 淋洗液自动生成, 利用去离子水电解产生精确浓度的淋洗液, 在减少劳动力的同时大幅改善实验结果的重现性
- 集成检测器灵活配置, 支持多种检测器, 无限拓展离子色谱应用范围
- 无线智能设备监控, 随地完整详尽地控制系统及其状态, 主动维护, 防止出错



### Dionex™ ICS-6000 多功能高压离子色谱 (HPIC™) 系统

作为一款顶级离子色谱系统, 专为那些想要扩展离子分析的用户设计, 且满足日常分析及研究人员对仪器操作便利性、耐用性和快速分析的性能要求。

- 模块化设计, 可灵活选配单双系统
- 平板交互界面, PEEK 材质的 Viper 接头
- 自动追踪 IC 耗材的使用情况和性能
- 无试剂离子色谱 - 淋洗液生成 (RF-IC-EG) 技术自动制备淋洗液
- 可选配的即用型毛细管 IC 配置可执行全天候样品分析



### ELEMENT™ GD PLUS 辉光放电质谱仪

定义固体样品分析的质量标准。

- ELEMENT GD PLUS 辉光放电质谱仪 (GD-MS) 重新定义了直接从固体样品进行的高级高纯材料分析
- 检出限超低, 仅需少量校准和样品制备工作, 使 GD-MS 适用于块状金属分析和深度剖面分析。
- 使用脉冲源方法分析陶瓷和其它非导电粉末, 提供同等灵敏度和数据质量, 让 GD-MS 成为金属分析的可靠标准方法。



### Orbitrap Exploris GC 和 Orbitrap Exploris GC 240

Orbitrap Exploris GC 和 Orbitrap Exploris GC 240 是基于 Orbitrap 高分辨质谱技术的气质联用系统。它拥有高分辨率和高质量精度的完美性能，是气相色谱仪和 Orbitrap 质谱仪的完美结合。

- 前所未有的分析深度
- 简化定量分析
- 提高生产力
- 提供确定性数据
- 加快获取结果的时间
- 功能强大的单一仪器控制软件



### Vanquish™ Core HPLC

专为常规分析实验室设计而成，拥有出色的分析精密度和操作简便性，可靠且耐用：

- 700 bar 耐压的 HPLC，二元 / 四元 / 等度可选，结合阀切换可以实现在二维、多中心切割等拓展应用
- 支持定期系统健康检查，保障设备长时间运行
- 升级版自定义进样程序，方法编辑更简单
- 预压缩的智能进样功能技术，有效改善压力波动
- 连续可调梯度延迟体积功能，可对所有常见 HPLC 系统的方法进行无缝方法转移
- Vanquish 触摸屏（选配），持续了解系统状态，可抗腐蚀且支持戴手套操作
- 溶剂监测系统（选配），对流动相余量及废液水平进行主动测量



### Orbitrap Exploris™ 120 质谱仪

- 使用超高场 Orbitrap 质量分析器，可实现 120,000 的分辨率，为用户分析复杂基质样品提供充足的信心；
- 采用扫描速度更快的高场 Orbitrap™ 质量分析器，扫描速度可达 22 Hz，具有出色的定性和定量性能；
- 具有全新的扫描方式选择，包括 DDA, DIA, targeted SIM 和 PRM 等模式，丰富的扫描模式保证用户能够从容面对不同领域内各种不同的分析挑战。

# III. 应用文集

## 第一部分 表面清洗化学品 (Clean Chemical)

晶圆加工过程中, 为避免受到颗粒物、有机物、金属、静电释放等污染影响, 硅片表面清洗过程不可或缺。按照普遍使用的标准 RCA 清洗流程, 清洗过程主要包括四个步骤, 清洗液主要是超纯水和四种混合溶液。一是 SPM 溶液, 由硫酸和双氧水按照 1:1 或者 4:1 组成, 在 120~150℃ 温度下, 可以将金属氧化后溶于清洗液, 并能将有机物氧化生产二氧化碳和水, 可以去除硅片表面的有机污染物和部分金属。二是 DHF 溶液, 由氢氟酸和超纯水按照 1:10 或者 1:50 组成, 在 20~50℃ 条件下, 可以除去硅片表面的自然氧化膜, 同时, 附着在自然氧化膜上的金属可以被溶解到清洗液中。DHF 溶液不会腐蚀硅表面, 还可以抑制氧化膜的生成。三是 SC-1 溶液, 由氨水、过氧化氢和超纯水按照 1:1:5 的比例组成, 在 80~90℃ 条件下, 可以去除硅片表面的有机物、金属和颗粒。四是 SC-2 溶液, 由盐酸、过氧化氢和超纯水按照 1:1:6 的比例组成, 在 80~90℃ 条件下, 可以去除硅片表面的金属和碱金属。在清洗流程中, 对仪器、管路、器皿进行清洗时, 还经常需要用到电子级硝酸。硫酸、双氧水、氢氟酸、盐酸、氨水、硝酸这类湿电子化学品, 由于与晶圆直接接触并大量使用, 纯度要求非常高, 其中的杂质金属离子、无机阴离子和铵根在 SEMI 标准中都有明确的分级和限量标准。

### 一. 按照 SEMI F63 超纯水技术规范测定痕量无机阴阳离子

#### 1.1 离子色谱测定超纯水中痕量阴离子和铵根

**关键词:** 芯片制造 离子色谱 超纯水 阴离子 铵根

#### 摘要:

本文研究运用 ICS 6000 离子色谱通过大体积自动进样方式, 测定芯片制造用超纯水中痕量的阴离子和铵根。整个实验无需配制淋洗液, 通过淋洗液发生器自动产生淋洗液, 实现常见阴离子或阳离子的完全分离; 无需配制硫酸再生液, 通过自动再生电解抑制器获得更低的背景和噪音, 获得优异的检出限。ICS 6000 离子色谱系统高效、准确、灵敏、稳定, 完全满足半导体集成电路生产工艺对晶圆清洗用超纯水的检测要求。

#### 引言:

国际半导体设备与材料组织在 SEMI 标准 F63 ( Guide for ultrapure water used in semiconductor process ) 中, 对集成电路用超纯水给出了明确的要求, 其中阴离子和铵根的限量为 10~20ppt。在一些早期方法中, 水中测定阴离子和铵根经常用到滴定法、沉淀法、比色法等, 这些方法操作繁琐, 而且每个离子需要单独测定, 效率很低。离子色谱是分离测定阴离子和铵根的经典方法, 对于超纯水中的痕量常见阴离子, 一针进样可以同时完成七种常见阴离子的定量; 对于超纯水中的痕量铵根, 一针进样可以同时完成铵根与其他五种碱金属和碱土金属的定量。在半导体集成电路领域, 通过大体积进样以及预浓缩过程, 离子色谱对常见阴离子和铵根的检出限可以达到 ppt 级别, 满足芯片制造行业对超纯水的要求。

#### 实验部分:

##### 1 仪器及耗材:

ICS 6000 高压离子色谱 ( Thermo Scientific Dionex )、ICpure 超纯水机 ( Thermo Scientific Dionex )、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 ( Fisher Scientific )、AS18 分析柱 ( 2 $\times$ 150mm )、AG18 保护柱 ( 2 $\times$ 30mm )、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 ( 6 $\times$ 16mm )、AERS 500e ( 2mm )、CS12A 分析柱 ( 2 $\times$ 250mm )、CG12A 保护柱 ( 2 $\times$ 50mm )、TCC-XLP1 阳离子浓缩柱 ( 6 $\times$ 16mm )、CDRS 600 ( 2mm )

## 2 试剂及标准品:

超纯水 ( 产自 IC pure )、阴离子标准溶液 ( 上海计量院 )、阳离子标准溶液 ( 上海计量院 )

## 3 仪器配置:

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块 ( 双进样口、AM 模块含高压十通阀和低压三通阀 )、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块 ( KOH 淋洗液、MSA 淋洗液 )、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块 ( 等度泵 + 等度泵 )、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-HV 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

## 4 离子色谱条件:

色谱柱: AS 18 ( 2×150mm ) + AG 18 ( 2×30mm )

CS 12A ( 2×250mm ) + CG 12A ( 2×50mm )

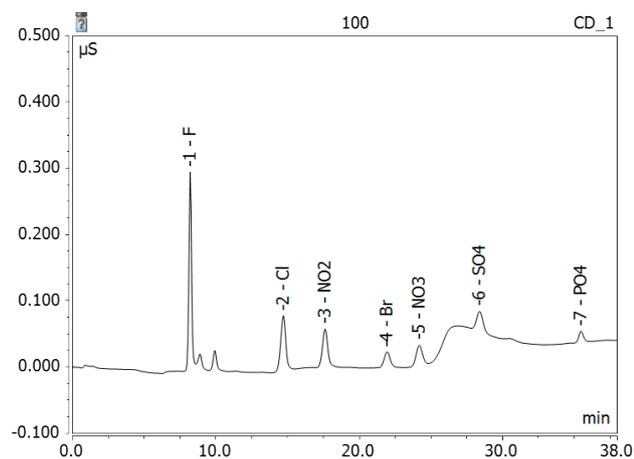
柱温: 30℃

淋洗液及梯度条件: 阴离子 KOH 梯度洗脱, 阳离子甲基磺酸等度洗脱

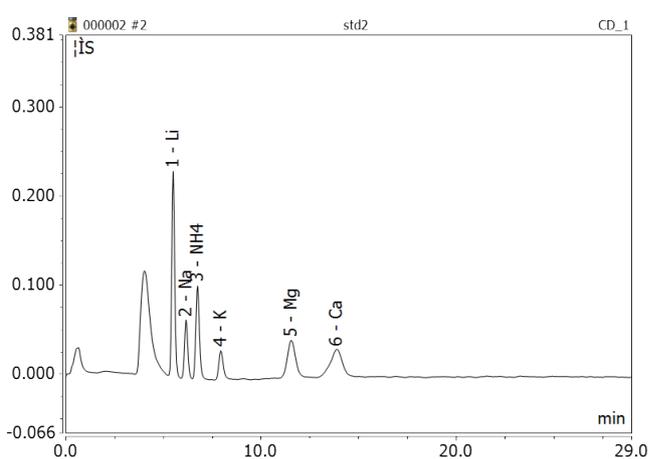
进样量: 10~20mL

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 常见阴离子、阳离子标准溶液分离谱图:



100ppt 阴离子标准溶液色谱图



20ppt 阳离子标准溶液色谱图

### 5.2 实验结果:

( 1 ) 铵根及五种常见阳离子的标准曲线及相关系数 ( 10~100ppt ):

| Peak Name                    | Cal.Type         | Number of Points | Coeff.of Determination | C0 (Offset) | C1 (Slope) |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|-------------|------------|
| Li                           | Lin, WithOffset  | 5                | 0.9993                 | -0.0849     | 0.0055     |
| Na                           | Lin, WithOffset  | 5                | 0.9994                 | -0.0284     | 0.0017     |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Quad, WithOffset | 5                | 0.9997                 | -0.0194     | 0.0021     |
| K                            | Lin, WithOffset  | 5                | 0.9995                 | -0.0200     | 0.0011     |
| Mg                           | Lin, WithOffset  | 5                | 0.9990                 | -0.0516     | 0.0030     |
| Ca                           | Lin, WithOffset  | 5                | 0.9996                 | -0.0165     | 0.0018     |

(2) 七种常见阴离子的标准曲线及相关系数 (20~100ppt) :

| Peak Name                     | Cal.Type        | Number of Points | Coeff.of Determination | C0 (Offset) | C1 (Slope) |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------------|-------------|------------|
| F <sup>-</sup>                | Lin, WithOffset | 5                | 0.9992                 | -0.0066     | 0.0007     |
| Cl <sup>-</sup>               | Lin, WithOffset | 5                | 0.9998                 | -0.0009     | 0.0003     |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Lin, WithOffset | 5                | 0.9994                 | -0.0002     | 0.0002     |
| Br <sup>-</sup>               | Lin, WithOffset | 5                | 0.9998                 | 0.0000      | 0.0001     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Lin, WithOffset | 5                | 0.9994                 | -0.0003     | 0.0002     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Lin, WithOffset | 5                | 0.9992                 | -0.0008     | 0.0002     |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Lin, WithOffset | 5                | 0.9997                 | 0.0001      | 0.0001     |

(3) 常见阴、阳离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppt) | 定量限 LOQ (ppt) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 1             | 10            |
| 2        | F <sup>-</sup>                | 2             | 20            |
| 3        | Cl <sup>-</sup>               | 2             | 20            |
| 4        | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 2             | 20            |
| 5        | Br <sup>-</sup>               | 2             | 20            |
| 6        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 2             | 20            |
| 7        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2             | 20            |
| 8        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 2             | 20            |

#### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备双泵、双检测器和阴阳离子双系统淋洗液发生器, 无需配制淋洗液和再生液, 只需加入超纯水即可完成标液、样品的浓缩富集和分离测定。系统自带标曲配制功能, 仅需一个浓度的标液即可完成自动标曲。在线水纯化系统、在线淋洗液发生系统和连续自动电解抑制器使系统获得稳定的背景和噪音, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合半导体制程对超水中无机阴离子和铵根杂质的测定要求。晶圆加工需要精益求精, 洁净室中可能存在的气态分子污染物 (Airborne Molecular Contaminants,AMC) 也越来越受到生产企业的重视, 该方法同样适用于半导体车间环境空气阴阳离子的杂质测定。

## 二. 按照 SEMI C021 氨水技术规范测定金属杂质和阴离子杂质

### 2.1. iCAP TQs 测定电子级氨水中金属杂质

**关键词:** 氨水 SEMI C21 冷等离子体 TQ NH<sub>3</sub> TQ O<sub>2</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 串联四级杆 ICPMS 对于电子级氨水中的痕量金属杂质测定进行方法研究, 氨水可直接进样, 方法中使用包括冷等离子体和氧和氨反应模式, 以消除氨基体和氨的多原子离子干扰, 满足微电子行业对于高纯度氨水中杂质测定的要求。

#### 引言:

随着半导体及光电子器件技术的迅猛发展, 其复杂性对电子级化学品的纯度要求和标准日益提高。超纯氨水在半导体制造中常用于清洗工艺, 如与过氧化氢以不同比例混合成为 SC-1 清洗液用于去除晶圆上的有机污染和金属颗粒, 也常规用于合成氮化硅和氟化铵生产一种掩模板和湿法刻蚀剂液。同时氨也广泛用于光电子领域作为生产 LED, 高端显示和太阳能电池的重要原材料, 需求极大。氨水中的痕量金属杂质将造成产品性能缺陷甚至报废, 对于产品良率影响极大。国际半导体设备和材料组织 SEMI C21-0618 对电子级氨水纯度提出要求, 其中 Grade 4 和 Tier D (Grade 5) 中规定了金属杂质单元素不得超过 100ppt 和 10ppt, ICPMS 法是检测电子级化学试剂中金属杂质最常用的技术手段。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四极杆 ICPMS, 配置全套惰性进样系统, 包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室, 冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口, 高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 可满足复杂基体样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品:

电子级氨水 (25%) (Fisher Scientific OPTIMA), 用作标准空白和清洗;

18.2 MΩ 的超纯水; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                        |
|-------|---------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型        |
| 雾化室   | PFA Scott 型, 带 Peltier 温控 |
| 中心管   | 2.0mm Pt                  |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥        |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                   |

iCAP TQs 采用三种模式对氨水中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氨反应模式, 热焰标准模式和氧反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备:

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有空白, 标准和样品, 采用重量法准确称取氨水样品于 PFA 试剂瓶中并用超纯水稀释 4 倍。分取上述样品 4 份, 分别加入混合标准溶液配制成 0.0, 50.0, 100.0, 200.0ppt 作为标准曲线, 使用样品稀释液作为零加标样品用于测定和清洗。

## 5 测定结果:

冷焰氨模式可有效降低氨水中受多原子离子干扰的 Na K Ca Fe 等元素的背景值, As 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定, 在消除干扰同时确保测定的高灵敏度, 其检出限和 25% 氨水 BEC 结果如下所示:

|                           | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| <sup>7</sup> Li           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.52      | 1.06      |
| <sup>11</sup> B *         | CH-TQ-N/A             | 8.77      | 21.76     |
| <sup>23</sup> Na          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.81      | 5.53      |
| <sup>24</sup> Mg          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.53      | 6.04      |
| <sup>27</sup> Al          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 2.61      | 2.44      |
| <sup>39</sup> K           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 1.44      | 2.78      |
| <sup>40</sup> Ca *        | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 3.60      | 13.32     |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 64) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.62      | 3.98      |
| <sup>51</sup> V           | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.50      | 2.02      |
| <sup>53</sup> Cr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.25      | 1.65      |
| <sup>55</sup> Mn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.25      | 1.05      |
| <sup>56</sup> Fe          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.87      | 7.38      |
| <sup>58</sup> Ni          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.64      | 0.50      |
| <sup>59</sup> Co          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 2.89      | 6.32      |
| <sup>63</sup> Cu          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.94      | 1.37      |
| <sup>66</sup> Zn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 4.59      | 9.26      |
| <sup>75</sup> As (m/z 91) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 1.03      | 2.27      |
| <sup>88</sup> Sr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.10      | 0.32      |
| <sup>90</sup> Zr          | CH-TQ-N/A             | 0.92      | 1.25      |
| <sup>98</sup> Mo          | CH-TQ-N/A             | 0.68      | 0.54      |
| <sup>107</sup> Ag         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 1.08      | 3.13      |
| <sup>111</sup> Cd         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.10      | 0.23      |
| <sup>118</sup> Sn         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 2.63      | 5.73      |
| <sup>121</sup> Sb         | CH-TQ-N/A             | 0.11      | 0.21      |
| <sup>138</sup> Ba         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.39      | 0.67      |
| <sup>181</sup> Ta         | CH-TQ-N/A             | 0.60      | 9.80      |
| <sup>182</sup> W          | CH-TQ-N/A             | 0.73      | 2.68      |
| <sup>205</sup> Tl         | CH-TQ-N/A             | 0.03      | 0.02      |
| <sup>208</sup> Pb         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.35      | 1.32      |
| <sup>209</sup> Bi         | CH-TQ-N/A             | 0.36      | 0.99      |

\* 进样系统污染造成 BEC 偏高

## 结论:

符合 SEMI 标准要求设计的 iCAP TQs ICPMS, 方便维护的全惰性进样系统, 可靠的 RF 发生器设计确保冷等离子体和热等离子体稳定切换, 串联四级杆结合高性能的碰撞反应池技术, 有效消除了对原子离子干扰, 降低了 K, Ca 和 Fe 背景强度, 同时确保测定高灵敏度, 可完全满足超纯电子级氨水的金属杂质测定。

## 2.2. 离子色谱测定氨水中痕量阴离子杂质

**关键词：**离子色谱 氨水 在线中和 阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS 6000 高压离子色谱通过抑制器中和技术，对氨水样品进行在线中和，中和后的样品被超纯水带入低压阴离子浓缩柱，样品中的阴离子被富集浓缩后再进入阴离子色谱柱完成分离测定。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器实现在线中和，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。在线中和技术完全满足半导体集成电路生产工艺对氨水的检测要求。

### 引言：

随着半导体及光电子器件技术的迅猛发展，对生产过程使用的电子级化学品的纯度要求和标准日益提高。超纯氨水在半导体制造中常用于清洗工艺，如与过氧化氢以不同比例混合成为 SC-1 清洗液用于去除晶圆上的有机污染和金属颗粒。氨水也广泛用于光电子领域作为生产 LED，高端显示和太阳能电池的重要原材料，需求极大。氨水中的痕量阴离子将造成产品性能缺陷甚至报废，对于产品良率影响极大。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C021 中对电子级氨水纯度提出要求，其中 Grade 4 和 Tier D (Grade 5) 中规定了氯离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根等阴离子含量分别不得超过 50ppb 和 30ppb，离子色谱法是检测电子级化学试剂中阴离子杂质最常用的技术手段。

### 实验部分

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱 (Thermo Scientific Dionex)、IC pure 超纯水机 (Thermo Scientific Dionex)、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 (Fisher Scientific)、AS11-HC 分析柱 (2 $\times$ 250mm)、AG11-HC 保护柱 (2 $\times$ 50mm)、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 (6 $\times$ 16mm)、AERS 500e (4mm)、AERS 500e (2mm)

#### 2 试剂及标准品：

超纯水 (产自 IC pure)、阴离子标准溶液 (上海计量院)

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块 (双进样口、AM 模块含高压十通阀)、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块 (KOH 淋洗液)、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块 (等度泵 + 等度泵)、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS11-HC (2 $\times$ 250mm) + AG11-HC (2 $\times$ 50mm)

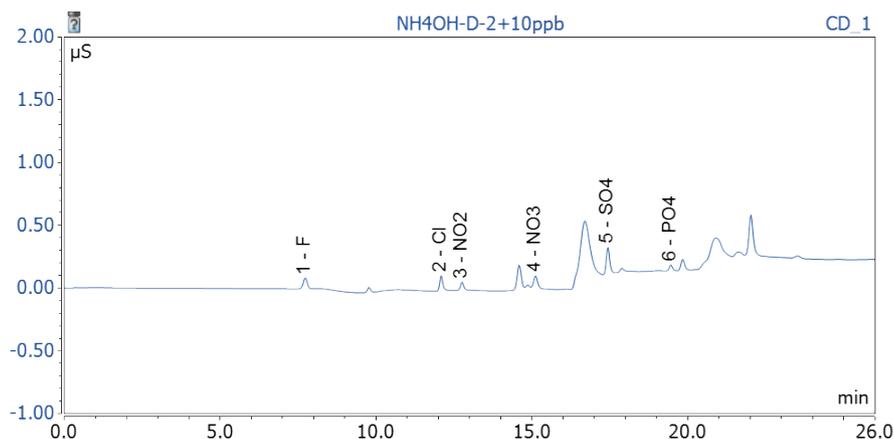
柱温：30 $^{\circ}$ C

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：200 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 典型氨水样品加标 5ppb 常见分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 七种常见阴离子的标准曲线及相关系数 (5~25ppb) :

| No. | Peak Name                     | Corr.Coeff | Offset (C0) | Slope (C1) | Range (ppb) |
|-----|-------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1   | F <sup>-</sup>                | 0.99602    | -0.0054     | 0.0020     | 5-25        |
| 2   | Cl <sup>-</sup>               | 0.99979    | -0.0013     | 0.0018     | 5-25        |
| 3   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.99875    | -0.0002     | 0.0009     | 5-25        |
| 4   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.99983    | 0.0052      | 0.0009     | 5-25        |
| 5   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.99573    | 0.0096      | 0.0017     | 5-25        |
| 6   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.99999    | -0.0004     | 0.0006     | 5-25        |

(2) 七种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | F <sup>-</sup>                | 1             | 4.0           |
| 2        | Cl <sup>-</sup>               | 1             | 4.0           |
| 3        | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 1             | 4.0           |
| 4        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1             | 4.0           |
| 5        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 3             | 10.0          |
| 6        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 3             | 10.0          |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制中和系统, 实现在线中和、浓缩富集、分析检测技术于一体, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合超纯电子级氨水中阴离子杂质的测定要求。该方法同样适用于电子级氢氧化钠和氢氧化钾等杂质阴离子的检测需求。

## 三. 按照 SEMI C035 硝酸技术规范测定金属杂质和阴离子杂质

### 3.1 iCAP TQs 测定电子级硝酸中金属杂质

**关键词：**硝酸 SEMI C35 冷等离子体 TQ H<sub>2</sub> TQ O<sub>2</sub>

#### 摘要：

采用 iCAP TQs 串联四级杆 ICPMS 对高纯硝酸中的痕量金属杂质测定进行研究，方法中采用冷等离子体和 TQ 氢气、氧气反应以消除硝酸基体及氮的多原子离子对于钾、钙和铁等元素测定的干扰，其检出限和结果可满足微电子行业对于高纯度硝酸的测定要求。

#### 引言：

硝酸是半导体工业中最为常用的化学品，大部分的金属离子可以稳定在稀硝酸介质中。硝酸具有强氧化性，常用于混合酸刻蚀剂对半导体材料进行湿法刻蚀，如与氢氟酸和乙酸混合作为单晶硅多晶硅刻蚀液，与磷酸和乙酸按不同比例混合作为铝刻蚀液，不同浓度硝酸用作金属铜刻蚀液等。大规模集成电路制造的良率与使用的化学品纯度密切相关，国际半导体设备和材料组织 SEMI C35-0118 对于半导体工业使用的硝酸规定了纯度指标，其中 Tier B 级的各金属离子浓度要小于 1ug/L(ppb)，而目前客户的要求是 Grade 5 级，即其中金属杂质不得超过 10ng/L(ppt)。ICPMS 法具有高灵敏度且多元素快速测定的特点，是电子级化学试剂中金属杂质测定的最常用技术手段。

#### 实验部分：

##### 1 仪器：

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS，配置全套惰性进样系统，包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室，冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器，保证冷焰和热焰的平稳切换，以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰，多种模式在一次测定中稳定切换，满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品：

G5 级硝酸 (69%) (Fisher Optima)，用作标准空白和清洗；18.2 MΩ 的超纯水；多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置：

| 参数    | 配置                 |
|-------|--------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量，自吸型  |
| 雾化室   | PFA Scott, 4°C温控   |
| 中心管   | 2.0mm Pt           |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥 |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜            |

iCAP TQs 采用多种模式对硝酸中多种金属杂质进行测定，分别是冷焰氢反应模式，热焰标准模式和氧反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备：

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有样品和标准。样品 1：重量法称取 2 克硝酸于 PFA 瓶子中，加去离子水稀释至 100 克配置成 2% 稀硝酸用于检出限测定；样品 2：浓硝酸直接进样测定。采用标准加入法制备标准曲线，分别取上述样品 4 等份，加入混合标准溶液配制制成 0.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0ppt 作为标准曲线，样品作为零加标点用于测定。

## 5 测试结果:

K Ca Fe 等轻质量元素受到 Ar 基多原子离子干扰, 如  $^{40}\text{Ca}$  与  $^{40}\text{Ar}$  质量数完全重叠, 采用冷等离子体 TQ 氢模式可有效降低 Ar 的干扰以获得高灵敏度的 Ca 测定强度, Ti 和 As 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定, B 和受干扰较少的重质量元素可使用 SQ 或 TQ 标准模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度, 结果如下所示:

样品 1, 2% 稀硝酸的测定结果:

|                           | 分析模式                | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|---------------------------|---------------------|-----------|-----------|
| $^7\text{Li}$             | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.01      | 0.01      |
| $^9\text{Be}$             | CH-TQ-N/A           | 0.04      | 0.18      |
| $^{11}\text{B}$           | CH-TQ-N/A           | 0.63      | 4.98      |
| $^{23}\text{Na}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.05      | 0.24      |
| $^{24}\text{Mg}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.06      | 0.07      |
| $^{27}\text{Al}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.03      | 0.93      |
| $^{39}\text{K}$           | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.20      | 0.74      |
| $^{40}\text{Ca}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.08      | 0.33      |
| $^{45}\text{Sc}$ (m/z 61) | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.16      | 0.48      |
| $^{48}\text{Ti}$ (m/z 64) | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.04      | 0.90      |
| $^{51}\text{V}$ (m/z 67)  | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.02      | 0.44      |
| $^{53}\text{Cr}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.20      | 0.75      |
| $^{55}\text{Mn}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.08      | 0.06      |
| $^{56}\text{Fe}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.26      | 0.59      |
| $^{58}\text{Ni}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.02      | 0.02      |
| $^{59}\text{Co}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.21      | 0.32      |
| $^{63}\text{Cu}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.09      | 0.20      |
| $^{66}\text{Zn}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.66      | 0.39      |
| $^{71}\text{Ga}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.01      | 0.01      |
| $^{74}\text{Ge}$          | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.39      | 0.34      |
| $^{75}\text{As}$ (m/z 91) | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.31      | 0.52      |
| $^{78}\text{Se}$ (m/z 94) | CH-TQ- $\text{O}_2$ | 0.47      | 0.21      |
| $^{85}\text{Rb}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.02      | 0.01      |
| $^{88}\text{Sr}$          | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.08      | 0.02      |
| $^{90}\text{Zr}$          | CH-TQ-N/A           | 0.20      | 0.23      |
| $^{98}\text{Mo}$          | CH-TQ-N/A           | 0.20      | 0.23      |
| $^{107}\text{Ag}$         | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.03      | 0.01      |
| $^{111}\text{Cd}$         | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.83      | 0.45      |
| $^{115}\text{In}$         | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.06      | 0.28      |
| $^{118}\text{Sn}$         | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.10      | 0.03      |
| $^{121}\text{Sb}$         | CH-TQ-N/A           | 0.13      | 0.02      |
| $^{133}\text{Cs}$         | CH-TQ-N/A           | 0.13      | 0.14      |
| $^{138}\text{Ba}$         | CL-TQ- $\text{H}_2$ | 0.03      | 0.01      |
| $^{139}\text{La}$         | CH-TQ-N/A           | 0.01      | 0.01      |
| $^{178}\text{Hf}$         | CH-TQ-N/A           | 0.08      | 0.05      |
| $^{181}\text{Ta}$         | CH-TQ-N/A           | 0.08      | 0.03      |
| $^{182}\text{W}$          | CH-TQ-N/A           | 0.10      | 0.14      |
| $^{202}\text{Hg}$         | CH-TQ-N/A           | 0.05      | 0.04      |
| $^{205}\text{Tl}$         | CH-TQ-N/A           | 0.02      | 0.01      |

|                   |                      |      |      |
|-------------------|----------------------|------|------|
| <sup>208</sup> Pb | CL-TQ-H <sub>2</sub> | 0.01 | 0.01 |
| <sup>209</sup> Bi | CH-TQ-N/A            | 0.31 | 0.52 |
| <sup>238</sup> U  | CH-TQ-N/A            | 0.02 | 0.01 |

样品 2: 69% 硝酸的测定结果:

|                           | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| <sup>7</sup> Li           | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.16      | 0.18      |
| <sup>23</sup> Na          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.40      | 1.25      |
| <sup>24</sup> Mg          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.24      | 0.29      |
| <sup>27</sup> Al          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.75      | 1.23      |
| <sup>39</sup> K           | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 1.38      | 2.13      |
| <sup>40</sup> Ca          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 2.30      | 8.14      |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 64) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.40      | 1.42      |
| <sup>51</sup> V(m/z 67)   | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.44      | 1.07      |
| <sup>53</sup> Cr          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.76      | 3.09      |
| <sup>55</sup> Mn          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.36      | 0.72      |
| <sup>56</sup> Fe          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 2.54      | 7.95      |
| <sup>58</sup> Ni          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.22      | 0.67      |
| <sup>59</sup> Co          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 2.62      | 7.15      |
| <sup>63</sup> Cu          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.61      | 0.93      |
| <sup>66</sup> Zn          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 1.31      | 0.44      |
| <sup>71</sup> Ga          | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.05      | 0.02      |
| <sup>74</sup> Ge          | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 2.37      | 6.45      |
| <sup>75</sup> As (m/z 91) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 4.78      | 6.71      |
| <sup>90</sup> Zr          | CH-TQ- N/A            | 0.65      | 0.78      |
| <sup>98</sup> Mo          | CH-TQ-N/A             | 0.28      | 0.86      |
| <sup>107</sup> Ag         | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.48      | 0.66      |
| <sup>111</sup> Cd         | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.90      | 0.19      |
| <sup>118</sup> Sn         | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.28      | 0.33      |
| <sup>121</sup> Sb         | CH-TQ-N/A             | 0.31      | 0.82      |
| <sup>138</sup> Ba         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.20      | 0.20      |
| <sup>181</sup> Ta         | CH-TQ-N/A             | 0.42      | 0.35      |
| <sup>182</sup> W          | CH-TQ-N/A             | 1.08      | 0.78      |
| <sup>205</sup> Tl         | CH-TQ-N/A             | 0.04      | 0.05      |
| <sup>208</sup> Pb         | CL-TQ-H <sub>2</sub>  | 0.17      | 0.11      |
| <sup>209</sup> Bi         | CH-TQ-N/A             | 0.35      | 0.67      |

## 结论:

iCAP TQs ICPMS 结合了冷等离子体与串联四级杆反应模式, 可有效地消除 Ar、O、N 和 H 等多原子离子对待测元素的干扰, 全惰性进样系统和稳定的 RF 等离子体设计, 可以直接进样浓硝酸, 确保高检测灵敏度和低背景, 可完全满足半导体行业对 G5 级硝酸中的痕量金属杂质测定的要求。

## 3.2 ICS 6000 测定电子级硝酸中痕量阴离子杂质

**关键词：**离子色谱 硝酸 谱睿 阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱经过特殊的色谱分离技术，一次分离将样品中大量的硝酸基质和常见阴离子杂质预分离，调节时间窗口，绝大部分硝酸基质被超纯水带入废液，杂质阴离子被捕获后进入色谱柱进行二次分离，完全避了硝酸基质的影响，并实现杂质阴离子的分离和测定。高浓度硝酸样品仅需简单稀释即可进样分析，整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器抑制背景电导，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景 and 更稳定的结果。谱睿在线基质去除技术完全满足半导体集成电路生产工艺对硝酸中痕量阴离子的检测要求。

### 引言：

硝酸是半导体工业中常用的化学品，在晶圆加工过程中的管路、器材经常用硝酸做清洗溶液。同时硝酸具有强氧化性，常用于混酸刻蚀剂对半导体材料进行湿法刻蚀，如与氢氟酸和乙酸混合，作为单晶硅、多晶硅刻蚀液，与磷酸和乙酸按不同比混合作为铝刻蚀液。半导体制造工艺中痕量阴离子将造成产品性能缺陷甚至报废，对于产品良率影响极大。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C035 中对于半导体工业使用的硝酸规定了纯度指标，其中 Tier B 级的电子级硝酸中各阴离子杂质的浓度要小于 50ppb，而目前有些高纯试剂的要求正在逐步提高甚至达到 Grade 5 水平。离子色谱法是检测电子级硝酸中阴离子杂质有效技术手段。

### 实验部分

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱 (Thermo Scientific Dionex)、IC pure 超纯水机 (Thermo Scientific Dionex)、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 (Fisher Scientific)、AS15 分析柱 (4 $\times$ 250mm)、AG15 保护柱 (4 $\times$ 50mm)、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 (6 $\times$ 16mm)、AERS 500e (4mm)、AS11-HC 分析柱 (2 $\times$ 250mm)、AG11-HC 保护柱 (2 $\times$ 50mm)、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 (6 $\times$ 16mm)、ADRS 600 (2mm)

#### 2 试剂及标准品：

超纯水 (产自 IC pure)、阴离子标准溶液 (上海计量院)

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块 (双进样口、AM 模块含高压十通阀)、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块 (双 KOH 淋洗液)、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块 (等度泵 + 等度泵)、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 15 (4 $\times$ 250mm) + AG 15 (4 $\times$ 50mm)

AS 11-HC (2 $\times$ 250mm) + AG 11-HC (2 $\times$ 50mm)

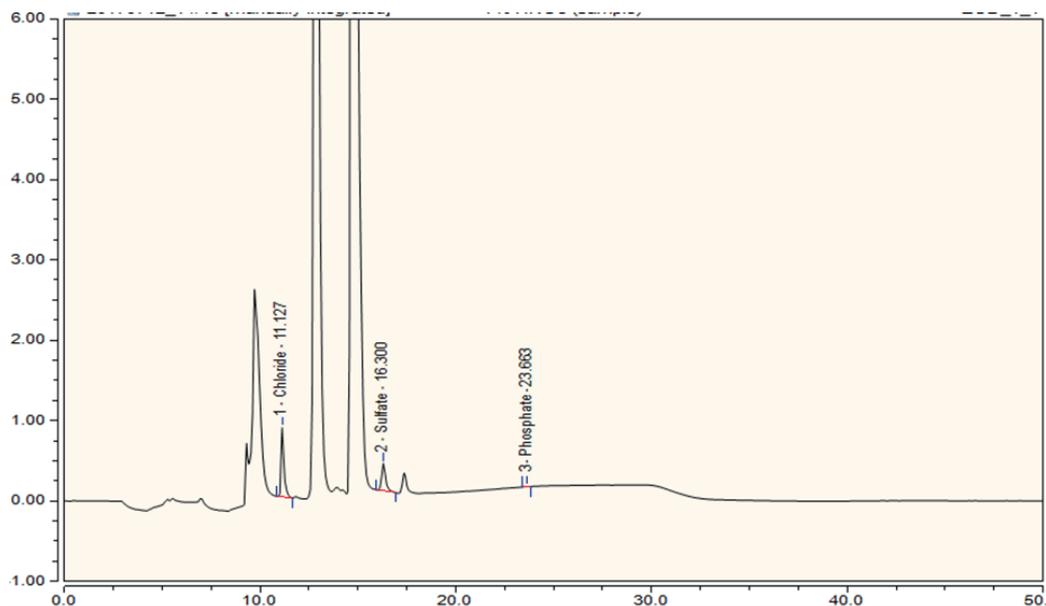
柱温：30 $^{\circ}$ C

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：100 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 典型硝酸样品常见分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 常见阴离子的标准曲线及相关系数 (2~20ppb) :

| Peak Name                     | Offset (C0) | Slope (C1) | Coeff.Det. % |
|-------------------------------|-------------|------------|--------------|
| Cl <sup>-</sup>               | 0.103       | 0.008      | 99.3772      |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.024       | 0.003      | 99.8991      |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.002       | 0.001      | 99.6782      |

(2) 常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 10            | 50            |
| 2        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 10            | 50            |
| 3        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 10            | 50            |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备灵活的谱睿前处理设备, 集基质去除、浓缩富集、分析检测技术于一体, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合超纯电子级硝酸中痕量阴离子杂质的测定要求。

## 四. 按照 SEMI C027 氢氟酸技术规范测定金属杂质和阴离子杂质

### 4.1 iCAP TQs 测定电子级氢氟酸中金属杂质

**关键词：**氢氟酸 SEMI C28 C29 TQs 冷等离子体 碰撞反应模式

#### 摘要：

采用 iCAP TQs 串联四级杆 ICPMS 对于高纯度电子级氢氟酸中痕量金属杂质测定方法的研究，有效去除由氟和氩基体组合的多原子离子对钾、钙和钛、钒等元素测定的干扰，使其测定检出限和结果能满足微电子行业对于氢氟酸纯度的要求。

#### 引言：

氢氟酸在 IC 制造中最广泛的用途是作为刻蚀剂，可以去除天然或化学氧化硅层，当氢氟酸溶液剥蚀氧化硅层时，氧化层内和层上的污染物被同时去除。通常使用稀氢氟酸 (DHF)， “缓冲氧化物蚀刻剂” (BOE) 来刻蚀硅基材料，它是氢氟酸和氟化铵按一定比例的混合试剂。在改良型 RCA 清洗程序中，SPM、SC1 和 SC2 步骤之间及最后的水清洗前均增加了 DHF(稀氢氟酸) 清洗步骤。另外，氢氟酸、硝酸和乙酸的混合作为单晶硅的酸性刻蚀液，而单晶硅和多晶硅中的金属杂质测定也高纯度的氢氟酸。氢氟酸中金属离子会在清洗中引入颗粒并使刻蚀表面粗糙化，影响产品的良率。国际半导体设备和材料组织 SEMI C28 和 C29 分别规定了半导体工业使用的 HF 和 DHF(4.9%) 的各项指标，而在先进制程生产中需要用到 ppt 级的 Tier E 或 Grade 5 级的氢氟酸。ICPMS 法具有高灵敏度且多元素快速测定的特点，是电子级化学试剂中金属杂质测定的最常用技术手段。

#### 实验部分：

##### 1 仪器：

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四极杆 ICPMS，配置全套惰性进样系统，包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室，冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器，保证冷焰和热焰的平稳切换，以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰，多种模式在一次测定中稳定切换，满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品：

电子级氢氟酸 (38%) (TAMApure)，用作标准空白和清洗；18.2 MΩ 的超纯水；多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置：

| 参数    | 配置                       |
|-------|--------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量，自吸型        |
| 雾化室   | PFA Scott 型，带 Peltier 温控 |
| 中心管   | 2.0mm Pt                 |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥       |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                  |

iCAP TQs 采用三种模式对氢氟酸中多种金属杂质进行测定，分别是冷焰氩反应模式，热焰标准模式和氧反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备：

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有样品和标准。重量法用去离子水将 HF 酸稀释 3 倍。采用标准加入法制备标准曲线，分取上述稀释后样品 4 份，分别加入混合标准溶液配制成 0.0, 50.0, 100.0, 200.0ppt 作为标准曲线，样品作为零加标点用于测定。

## 5 测试结果:

冷等离子体氨模式可有效抑制 Ar 和 H,C,N,O 等元素电离, 降低对 K Ca Fe 等轻质量元素的干扰而获得 ppt 级检出限; Ti 和 V 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定, B 和受干扰较低的重质量元素可使用 TQ 标准和 SQ KED 模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度, 检出限和 38% 氢氟酸的 BEC 结果如下所示:

|                           | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| <sup>7</sup> Li           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.01      | 0.03      |
| <sup>11</sup> B           | CH-TQ-N/A             | 3.50      | 6.07      |
| <sup>23</sup> Na          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.14      | 0.54      |
| <sup>24</sup> Mg          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.20      | 0.52      |
| <sup>27</sup> Al          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 1.00      | 1.78      |
| <sup>39</sup> K           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.66      | 1.04      |
| <sup>40</sup> Ca          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.95      | 2.80      |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 64) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.47      | 4.20      |
| <sup>51</sup> V           | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.77      | 1.64      |
| <sup>53</sup> Cr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.19      | 0.48      |
| <sup>55</sup> Mn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.06      | 0.10      |
| <sup>56</sup> Fe          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.42      | 0.71      |
| <sup>58</sup> Ni          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.10      | 0.05      |
| <sup>59</sup> Co          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.24      | 0.11      |
| <sup>63</sup> Cu          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.16      | 0.03      |
| <sup>66</sup> Zn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.24      | 0.05      |
| <sup>75</sup> As (m/z 91) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 2.62      | 7.20      |
| <sup>88</sup> Sr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.85      | 0.65      |
| <sup>90</sup> Zr          | CH-TQ-N/A             | 0.19      | 0.13      |
| <sup>98</sup> Mo          | CH-TQ-N/A             | 0.30      | 0.58      |
| <sup>107</sup> Ag         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.04      | 0.03      |
| <sup>111</sup> Cd         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.01      | 0.01      |
| <sup>118</sup> Sn         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.24      | 0.35      |
| <sup>121</sup> Sb         | CH-TQ-N/A             | 1.26      | 2.87      |
| <sup>138</sup> Ba         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.45      | 0.18      |
| <sup>181</sup> Ta         | CH-TQ-N/A             | 1.06      | 1.14      |
| <sup>182</sup> W          | CH-TQ-N/A             | 0.18      | 0.98      |
| <sup>205</sup> Tl         | CH-TQ-N/A             | 0.10      | 0.01      |
| <sup>208</sup> Pb         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.05      | 0.28      |
| <sup>209</sup> Bi         | CH-TQ-N/A             | 0.10      | 0.14      |

## 结论:

氢氟酸为强腐蚀性无机酸, iCAP TQs ICPMS 的 PFA 进样系统和 Pt 中心管可耐高浓度氢氟酸并确保低背景, 结合仪器高灵敏度可完全满足超纯电子级氢氟酸中 ppt 级金属杂质的测定。

## 4.2 ICS 6000 测定电子级氢氟酸中痕量阴离子杂质

**关键词：**离子色谱 氢氟酸 谱睿 阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱通过谱睿技术，在一维色谱中利用排斥机理将氟离子和其他离子分离，通过调整阀切换窗口去除大部分氢氟酸，样品中的阴离子被超纯水带入低压阴离子捕获柱；在二维色谱中，通过离子交换模式，将在线捕获柱上富集浓缩的阴离子组分分离测定。高浓度样品简单稀释，低浓度样品直接进样。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器抑制背景电导，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。谱睿在线基质去除技术完全满足半导体集成电路生产工艺对氢氟酸中痕量阴离子的检测要求。

### 引言：

浓氢氟酸或稀释后的氢氟酸（DHF），无论是单独使用还是作为缓冲氧化物蚀刻剂（BOE）中的一种成分，在半导体行业和电子行业均有广泛的应用，在 RCA 清洗过程中，电子级氢氟酸在 20~50℃用来去除硅片表面的自然氧化膜，同时附着在自然氧化膜上的金属也将被溶解到清洗液中，DHF 还可以抑制氧化膜的生产，保持硅表面的稳定和洁净。氢氟酸中痕量阴离子将造成产品性能缺陷甚至报废，对于产品良率影响极大。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C030 中对电子级氢氟酸纯度提出要求，其中 Grade 4 和 Tier D（Grade 5）中规定了氟离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根等阴离子含量分别不得超过 100ppb，随着半导体制程的不断发展，目前电子级氢氟酸中阴离子的限量已达到亚 ppb~ppb 级。离子色谱法是检测电子级化学试剂中阴离子杂质常用的技术手段。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱（Thermo Scientific Dionex）、IC pure 超纯水机（Thermo Scientific Dionex）、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器（Fisher Scientific）、ICE AS1 分析柱（9 $\times$ 250mm）、AS11-HC 分析柱（2 $\times$ 250mm）、AG11-HC 保护柱（2 $\times$ 50mm）、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱（6 $\times$ 16mm）、AERS 500e（2mm）

#### 2 试剂及标准品：

超纯水（产自 IC pure）、阴离子标准溶液（上海计量院）

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块（双进样口）、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块（KOH 淋洗液）、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块（等度泵）、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 11-HC（2 $\times$ 250mm）+ AG 11-HC（2 $\times$ 50mm）ICE AS1（9 $\times$ 250mm）

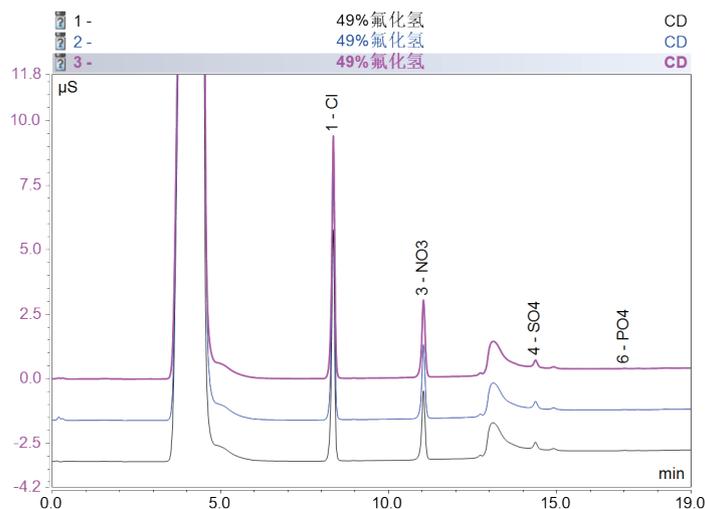
柱温：30℃

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生器发生 KOH 梯度洗脱

进样量：1500~2000 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 典型氢氟酸样品常见分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 四种常见阴离子的标准曲线及相关系数 (1~100ppb) :

| Peak No. | Peak Name                     | Ret.Time min | Cal.Type        | Number of Points | Coeff.of Determination | C0 (Offset) | C1 (Slope) |
|----------|-------------------------------|--------------|-----------------|------------------|------------------------|-------------|------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 8.303        | Lin, WithOffset | 6                | 0.9999                 | 0.0029      | 0.0096     |
| 2        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 11.007       | Lin, WithOffset | 6                | 0.9992                 | 0.0049      | 0.0061     |
| 3        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 14.333       | Lin, WithOffset | 6                | 0.99165                | -0.012      | 0.0080     |
| 4        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 16.927       | Lin, WithOffset | 6                | 0.99938                | -0.0023     | 0.0030     |

(2) 四种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 1             | 5             |
| 2        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1             | 5             |
| 3        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 3             | 10            |
| 4        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 3             | 10            |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制中和系统, 实现在线基质去除、浓缩富集、分析检测技术于一体, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合超纯电子级氢氟酸中痕量阴离子杂质的测定要求。该方法同样适用于电子级 BOE 中痕量阴离子的检测需求。

## 五. 按照 SEMI C030 双氧水技术规范测定金属杂质、无机阴离子杂质和铵根

### 5.1 iCAP TQs 测定电子级双氧水中金属杂质

**关键词：**双氧水 SEMI C30 iCAP TQs 冷等离子体 碰撞反应模式

#### 摘要：

采用 iCAP TQs 三重四级杆 ICPMS 对电子级双氧水中 ppt 级痕量金属杂质进行测定，方法中使用冷等离子体并结合碰撞反应模式有效消除了氙基多原子离子对于钾、钙和铁等元素的测定干扰，可获得 ppt 级的检出限和结果以满足半导体晶圆清洗对双氧水纯度的测定要求。

#### 引言：

电子级双氧水被广泛半导体大规模集成电路制造中，主要应用于合成清洗剂，刻蚀剂和光刻胶的去除剂。目前 RCA 清洗仍然是硅晶圆表面的有机物，金属离子杂质和颗粒物去除的主要技术程序，无论是 SPM，还是 SC1，SC2 都需要用到双氧水（过氧化氢）。双氧水也用于将硅或氮化硅表面氧化为二氧化硅层而后再进行刻蚀。由于工艺中大量使用双氧水，其纯度对于产品的良率起到至关重要的作用。国际半导体设备和材料组织 SEMI C30-0218 规定了半导体工业使用的各种级别双氧水纯度，其中 Grade 5 级中金属杂质单元素不得超过 10ppt，ICPMS 法具有高灵敏度且多元素快速测定的特点，是电子级化学试剂中金属杂质测定的最常用技术手段。

#### 实验部分：

##### 1 仪器：

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS，配置全套惰性进样系统，包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室，冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器，保证冷焰和热焰的平稳切换，以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell（Q2）碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰，多种模式在一次测定中稳定切换，满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品：

电子级双氧水（32%），用作标准空白和清洗；18.2 MΩ 的超纯水；多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置：

| 参数    | 配置                       |
|-------|--------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量，自吸型        |
| 雾化室   | PFA Scott 型，带 Peltier 温控 |
| 中心管   | 2.0mm 蓝宝石                |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥       |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                  |

iCAP TQs 采用三种模式对双氧水中多种金属杂质进行测定，分别是冷焰氨反应模式，热焰标准模式和氧反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备：

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有样品和标准。采用标准加入法制备标准曲线，取电子级双氧水样品 4 份，分别加入混合标准溶液配制成 0.0, 50.0, 100.0, 200.0ppt 作为标准曲线，样品作为零加标点用于测定。

## 5 测试结果:

Na K Ca Fe 等轻质量元素受多原子离子干扰, 冷等离子体氨模式可有效降低干扰以获得低背景值, Ti 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定, B 和受干扰较低的重质量元素可使用 SQ 或 TQ 标准模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度。(32%) 双氧水的检出限和 BEC 结果如下所示:

|                           | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| <sup>7</sup> Li           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.01      | 0.01      |
| <sup>11</sup> B           | CH-TQ-N/A             | 1.55      | 8.98      |
| <sup>23</sup> Na          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.17      | 0.52      |
| <sup>24</sup> Mg          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.06      | 0.11      |
| <sup>27</sup> Al          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.10      | 0.13      |
| <sup>39</sup> K           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.53      | 0.82      |
| <sup>40</sup> Ca          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.55      | 1.65      |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 64) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.77      | 1.18      |
| <sup>51</sup> V           | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.21      | 0.24      |
| <sup>53</sup> Cr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 1.05      | 1.51      |
| <sup>55</sup> Mn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.06      | 0.01      |
| <sup>56</sup> Fe          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.28      | 0.68      |
| <sup>58</sup> Ni          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.05      | 0.01      |
| <sup>59</sup> Co          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.55      | 0.28      |
| <sup>63</sup> Cu          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.23      | 0.10      |
| <sup>66</sup> Zn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.53      | 0.13      |
| <sup>75</sup> As (m/z 91) | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 2.05      | 3.50      |
| <sup>88</sup> Sr          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.04      | 0.05      |
| <sup>90</sup> Zr          | CH-TQ-N/A             | 1.01      | 2.10      |
| <sup>98</sup> Mo          | CH-TQ-N/A             | 0.60      | 0.13      |
| <sup>107</sup> Ag         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.0       | 0.0       |
| <sup>111</sup> Cd         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.1       | 0.0       |
| <sup>118</sup> Sn         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.6       | 1.9       |
| <sup>121</sup> Sb         | CH-TQ-N/A             | 0.2       | 0.1       |
| <sup>138</sup> Ba         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.42      | 0.18      |
| <sup>181</sup> Ta         | CH-TQ-N/A             | 1.19      | 2.80      |
| <sup>182</sup> W          | CH-TQ-N/A             | 0.76      | 0.51      |
| <sup>205</sup> Tl         | CH-TQ-N/A             | 0.10      | 0.28      |
| <sup>208</sup> Pb         | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.08      | 0.01      |
| <sup>209</sup> Bi         | CH-TQ-N/A             | 0.10      | 0.47      |

## 结论:

iCAP TQs ICPMS 全惰性进样系统和稳定的 RF 等离子体设计, 可以直接进样 32% 双氧水, 确保高检测灵敏度和低背景, 可完全满足 SEMI C30 要求对 G5 级双氧水中的痕量金属杂质测定。

## 5.2 离子色谱测定电子级双氧水中痕量阴离子杂质和铵根

**关键词：**离子色谱 双氧水 谱睿 无机阴离子 铵根

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱通过谱睿技术在线去除双氧水基质，样品中的痕量阴离子（或阳离子）被超纯水带入低压阴离子（或阳离子）浓缩柱，被富集浓缩后再进入阴离子（或阳离子）色谱柱完成分离测定。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH（或甲基磺酸）梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制再生液，通过自动再生电解抑制器获得更低的背景和更稳定的结果，避免了外接试剂引入的污染。在线谱睿技术完全满足半导体集成电路生产工艺对双氧水中痕量无机阴离子和铵根的检测要求。

### 引言：

电子级双氧水被广泛半导体大规模集成电路制造中，主要应用于晶圆加工过程中的清洗剂、刻蚀剂和光刻胶去除剂。在 RCA 标准清洗流程中，电子级双氧水在 SPM、SC-1 和 SC-2 中分别与硫酸、氨水和盐酸组成混合溶液，在不同温度下用于硅片表面的有机物、颗粒物、和碱金属等杂质，是最常用的清洗试剂。由于工艺中大量使用双氧水，其纯度对于晶圆良率起到至关重要的作用。国际半导体设备和材料组织 SEMI 在 C30 规定了半导体工业使用的各种级别双氧水纯度，其中 Grade 5 级双氧水中无机阴离子杂质氯离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根限量分别不得超过 30ppb，部分高纯试剂企业对铵根也提出了 ppb 级的限量要求。离子色谱法是检测电子级化学试剂中无机阴离子杂质和铵根常用的技术手段。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱（Thermo Scientific Dionex）、IC pure 超纯水机（Thermo Scientific Dionex）、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器（Fisher Scientific）、AS18 分析柱（2 $\times$ 250mm）、AG18 保护柱（2 $\times$ 50mm）、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱（6 $\times$ 16mm）、AERS 500e（2mm）、CS12A 分析柱（2 $\times$ 250mm）、CG12A 保护柱（2 $\times$ 50mm）、TCC-XLP1 阳离子浓缩柱（6 $\times$ 16mm）、CDRS600（2mm）

#### 2 试剂及标准品：

超纯水（产自 IC pure）、阴离子标准溶液（上海计量院）、阳离子标准溶液（上海计量院）

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块（双进样口、AM 模块含高压十通阀）、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块（KOH 淋洗液和甲基磺酸淋洗液）、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块（等度泵 + 等度泵）、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 18（2 $\times$ 250mm）、AG 18（2 $\times$ 50mm）

CS 12A（2 $\times$ 250mm）+ CG 12A（2 $\times$ 50mm）

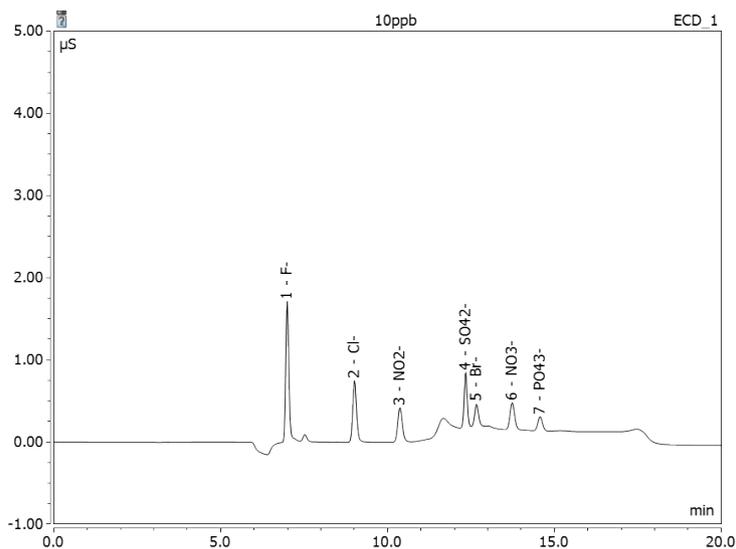
柱温：30℃

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱、在线淋洗液发生甲基磺酸等度洗脱

进样量：500~3000 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 常见阴离子分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 四种常见阴离子的标准曲线及相关系数:

| No. | Peak Name                     | Cal.Type        | Offset (C0) | Slope (C1) | Range ( ppb ) | Corr.Coeff % |
|-----|-------------------------------|-----------------|-------------|------------|---------------|--------------|
| 1   | Cl <sup>-</sup>               | Lin, WithOffset | -0.0062     | 1.1037     | 1~ 200        | 99.90        |
| 2   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Lin, WithOffset | -0.0033     | 0.7605     | 1~ 200        | 99.90        |
| 3   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Lin, WithOffset | -0.0182     | 0.7442     | 1~ 200        | 99.97        |
| 4   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Lin, WithOffset | -0.0106     | 0.4056     | 1~ 200        | 99.95        |

(2) 四种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 0.2           | 0.6           |
| 2        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.2           | 0.6           |
| 3        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.3           | 1             |
| 4        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.3           | 1             |

阳离子铵根的检出限与阴离子接近。

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制, 通过灵活多变的阀切换谱睿技术实现在线基质消除、浓缩富集、分析检测技术于一体, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合超纯电子级双氧水中阴离子杂质和铵根的测定要求。

## 六. 按照 SEMI C044 硫酸技术规范测定金属杂质

### 6.1 iCAP TQs 测定电子级硫酸中金属杂质

**关键词：** 硫酸 SEMI C44 冷等离子体 SQ KED 碰撞 TQ O<sub>2</sub> TQ NH<sub>3</sub> 反应

#### 摘要：

使用 iCAP TQs 串联四级杆 ICPMS 对于高纯度硫酸中痕量金属杂质测定方法的研究，有效去除由硫基体的多原子离子对钛、锌等元素测定的干扰，使其测定检出限和结果能满足微电子行业对于硫酸纯度的要求。

#### 引言：

半导体晶圆 RCA 标准清洗程序中往往首先使用 SPM，也称为 Piranha，其目的是剥离光刻胶和去除其他有机污染物，再结合后续的 DHF 步骤去除金属颗粒。SPM 是硫酸与双氧水以 4 或 5 比 1 的比例混合配置，具有极强的放热性以溶解有机物污染。由于 SPM 清洗直接与晶圆接触，硫酸中的金属杂质影响产品良率，需加以严格控制。国际半导体设备和材料组织 SEMI C44-0618 对于半导体工业使用的硫酸规定了纯度指标，其中 Tier C 级的各金属离子浓度要小于 100 ng/L(ppt)，而目前客户的要求是 Tier D 或 Grade 5 级，即其中金属杂质不得超过 10ng/L(ppt)。98% 浓硫酸的粘度大密度高，而且大量的硫基质对于 ICPMS 测定造成干扰，iCAP TQs 具有多种干扰消除技术，采用冷等离子体，碰撞动能歧视和串联四级杆反应模式，降低干扰同时可保持测定高灵敏度，冷、热等离子体在一次样品中的稳定切换以满足电子级硫酸中金属杂质的测定。

#### 实验部分：

##### 1 仪器：

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS，配置全套惰性进样系统，包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室，冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器，保证冷焰和热焰的平稳切换，以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰，多种模式在一次测定中稳定切换，满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品：

98% Optima™ 级 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher Chemical)，用作标准空白和清洗；18.2 MΩ 的超纯水；多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置：

| 参数    | 配置                 |
|-------|--------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量，自吸型  |
| 雾化室   | PFA Scott, 2°C 温控  |
| 中心管   | 1.5mm Pt           |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥 |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜            |

iCAP TQs 采用多种模式对硫酸中多种金属杂质进行测定，分别是冷焰 TQ 氨反应模式，热焰 TQ 标准模式和氧反应模式以及 SQ KED 模式。

#### 4 样品和标准溶液制备：

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有样品和标准，用超纯水将浓硫酸稀释 10 倍（将 18.4g 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀释到 90g 超纯水中，得到 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 9.8% (v/v) 溶液）。将适量的多元素储备液 (SPEX CertiPrep™) 直接加入至稀释后 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的等分试样中，以重量分析法制备浓度为 5、10 和 20ppt 的标准系列溶液。将 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用作冲洗液和空白溶液。

#### 5 测定结果：

硫酸痕量杂质测定中最具挑战性的元素是 Ti、V、Cr、Zn、Ge 和 As，受到由硫基质产生的多原子物质的严重干扰。如 <sup>47</sup>Ti、<sup>48</sup>Ti 受到 <sup>32</sup>S<sup>15</sup>N<sup>+</sup>、<sup>32</sup>S<sup>14</sup>N<sup>1</sup>H<sup>+</sup>、<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 干扰，而 <sup>64</sup>Zn、<sup>66</sup>Zn、<sup>68</sup>Zn 受到 <sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>32</sup>S<sup>34</sup>S<sup>+</sup>、<sup>34</sup>S<sub>2</sub><sup>+</sup> 的干扰。对于 Ti 的测定，采用了 TQ-NH<sub>3</sub> Mass Shift 模式，第一个四极杆 (Q1) 以 1amu 质量分辨选择目标质量数 48，以去除其它质量数的离子。QCell 碰撞 / 反应池 (Q2) 使用 NH<sub>3</sub> 有选择性地将 <sup>48</sup>Ti 质量转移到 <sup>114</sup>[<sup>48</sup>Ti(N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)]<sup>+</sup> 上，而潜在干扰物不与 NH<sub>3</sub> 发生反应，第三个四极杆 (Q3) 选择 Ti (N<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup> 产物离子 (m/z 114)，去除由硫基体的多原子离子干扰。Zn 采用氢和氨混合气体碰撞反应，并使用动能歧视效应，在消除干扰的同时确保测定的高灵敏度。方法中多模式测定可在一次分析中稳定切换。9.8% 硫酸的测定结果如下：

|                            | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|----------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| <sup>7</sup> Li            | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.07      | 0.03      |
| <sup>9</sup> Be            | CH-TQ-N/A             | <0.01     | <0.01     |
| <sup>11</sup> B            | CH-TQ-N/A             | 1.96      | 11.2      |
| <sup>23</sup> Na           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.36      | 1.09      |
| <sup>24</sup> Mg           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.21      | 0.16      |
| <sup>27</sup> Al           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.32      | 0.73      |
| <sup>39</sup> K            | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.45      | 0.61      |
| <sup>40</sup> Ca           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.48      | 0.58      |
| <sup>45</sup> Sc (m/z 61)  | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.38      | 0.40      |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 114) | CH-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.36      | 0.27      |
| <sup>51</sup> V            | CH-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.59      | 0.68      |
| <sup>53</sup> Cr           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 1.10      | 1.28      |
| <sup>55</sup> Mn           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.55      | 0.69      |
| <sup>56</sup> Fe           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.99      | 0.95      |
| <sup>58</sup> Ni           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.57      | 1.79      |
| <sup>59</sup> Co           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.12      | 0.07      |
| <sup>63</sup> Cu           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.64      | 2.11      |
| <sup>66</sup> Zn           | CH-SQ-KED             | 0.70      | 2.8       |
| <sup>71</sup> Ga           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | <0.01     | <0.01     |
| <sup>74</sup> Ge (m/z 90)  | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.66      | 0.02      |
| <sup>75</sup> As (m/z 91)  | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 0.66      | 0.57      |
| <sup>78</sup> Se (m/z 94)  | CH-TQ-O <sub>2</sub>  | 1.38      | 0.97      |
| <sup>85</sup> Rb           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.03      | <0.01     |
| <sup>88</sup> Sr           | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | <0.01     | <0.01     |
| <sup>89</sup> Y            | CH-TQ-N/A             | 0.04      | 0.01      |
| <sup>90</sup> Zr           | CH-TQ-N/A             | 0.38      | 0.89      |
| <sup>107</sup> Ag          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.16      | 0.02      |
| <sup>111</sup> Cd          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | <0.01     | <0.01     |
| <sup>115</sup> In          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.11      | 0.06      |
| <sup>118</sup> Sn          | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.69      | 0.25      |
| <sup>121</sup> Sb          | CH-TQ-N/A             | 0.20      | 0.04      |
| <sup>133</sup> Cs          | CH-TQ-N/A             | 0.04      | 0.01      |

|                   |                       |       |       |
|-------------------|-----------------------|-------|-------|
| <sup>138</sup> Ba | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.10  | 0.02  |
| <sup>139</sup> La | CH-TQ-N/A             | 0.03  | <0.01 |
| <sup>178</sup> Hf | CH-TQ-N/A             | 0.10  | 0.01  |
| <sup>181</sup> Ta | CH-TQ-N/A             | 0.07  | 0.02  |
| <sup>182</sup> W  | CH-TQ-N/A             | 0.48  | 0.18  |
| <sup>202</sup> Hg | CH-TQ-N/A             | 0.50  | 0.20  |
| <sup>205</sup> Tl | CH-TQ-N/A             | <0.01 | <0.01 |
| <sup>208</sup> Pb | CL-TQ-NH <sub>3</sub> | 0.09  | 0.03  |
| <sup>209</sup> Bi | CH-TQ-N/A             | 0.27  | 0.21  |
| <sup>232</sup> Th | CH-TQ-N/A             | 0.13  | 0.05  |
| <sup>238</sup> U  | CH-TQ-N/A             | 0.20  | 0.08  |

### 结论:

iCAP TQs ICPMS 结合了冷等离子体与串联四级杆反应模式，可有效地消除硫基体多原子离子对于 Ti、Cr、Zn 和 As 等待测元素的干扰，全惰性进样系统和稳定的 RF 等离子体设计，确保高检测灵敏度和低背景，可完全满足半导体行业对 G4-G5 级硫酸中的痕量金属杂质测定的要求。

## 6.2 ELEMENT 2 HR-ICP-MS 测定 G5 级硫酸中的金属杂质

**关键词：**高纯硫酸 ELEMENT 2 HR-ICP-MS 高分辨

### 摘要：

本研究运用 ELEMENT 2 HR-ICP-MS 测定 G5 级别超纯硫酸（9.8%）中 37 种金属杂质元素。通过中（R=4000）、高（R=10000）分辨模式，可直接区分基体产生的聚合物离子对金属元素 Fe、Ti、Cr、Zn 等元素的质谱干扰，获得 <1 ppt 的检出限和背景空白，满足 SEMI G5 级别超纯硫酸中金属杂质的检测要求。

### 引言：

电子级硫酸是半导体工业常用的八大化学试剂之一，广泛用于半导体、超大规模集成电路的装配和加工过程，主要用于硅晶片的清洗和刻蚀，可有效去除晶片上的杂质颗粒、无机残留物和碳沉积物。由于直接接触晶圆表面，硫酸中的杂质元素含量对于提高产品良率至关重要。

电子级硫酸按照超净高纯试剂 SEMI 国际标准等级划分，可分为 G1、G2、G3、G4、G5 五个级别。其中 SEMI G5 要求最高，26 种单项杂质（Al As Ba B Cd Ca Cr Co Cu Au Fe Pb Li Mg Mn Ni K Ag Na Tl Sn Ti V Zn Pt Sb）含量均 <10 ppt，实际先进制程的半导体厂已经要求所有湿电子化学品中金属杂质 <1ppt。不同于硝酸、盐酸和氢氟酸的直接进样分析，浓硫酸一般需稀释 10 倍（即：9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）后再测试，因此对于仪器的检出限、背景提出更高要求。

### 实验部分：

#### 1 仪器：

Element 2 HR-ICP-MS（Thermo Scientific）主机。针对超纯硫酸分析，要求进样系统采用半导体制冷和低本底进样系统，后者包括 PFA 雾化器、PFA 雾化室、1.8 mm Pt 中心管、Pt 锥。

#### 2 试剂及标准品：

G4-G5 级硫酸（98%），作为测试样品；G5 级硝酸（69%）（Fisher Optima），用作系统清洗和样品稀释；18.2MΩ 超纯水；多元素混合标准溶液（Spex CertiPrep）

#### 3 仪器配置

Element 2 HR-ICP-MS 仪器主要参数设置如下：

| 主机  | Element 2             |
|-----|-----------------------|
| 雾化器 | 100 μL/min PFA 雾化器    |
| 雾化室 | PFA Scott 型雾化室（半导体制冷） |
| 中心管 | 1.8 mm Pt 中心管         |
| 接口  | Pt 采样锥、Pt 截取锥         |
| 功率  | 1350 W                |
| 分辨率 | 中分辨和高分辨               |

本报告所测 37 种杂质元素在中分辨和高分辨模式下测量，具体同位素和分辨率选择如下：

| 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 |
|------|-----|------|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Li7  | MR  | Ti47 | MR  | Zn66 | HR  | Mo95  | MR  | Au197 | MR  |
| Be9  | MR  | V51  | MR  | Ga69 | MR  | Ag107 | MR  | Tl205 | MR  |
| B11  | MR  | Cr52 | MR  | Ge72 | HR  | Cd111 | MR  | Pb208 | MR  |
| Na23 | MR  | Mn55 | MR  | As75 | HR  | Sn118 | MR  | Bi209 | MR  |

|      |    |      |    |      |    |       |    |      |    |
|------|----|------|----|------|----|-------|----|------|----|
| Mg24 | MR | Fe57 | MR | Se77 | HR | Sb121 | MR | U238 | MR |
| Al27 | MR | Co59 | MR | Sr88 | MR | Ba137 | MR |      |    |
| K39  | HR | Ni60 | MR | Zr90 | MR | Ta181 | MR |      |    |
| Ca42 | MR | Cu63 | MR | Nb93 | MR | W182  | MR |      |    |

#### 4 样品和标准溶液制备

样品：采用 1% HNO<sub>3</sub> 将样品稀释 10 倍，即实测样品为 9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

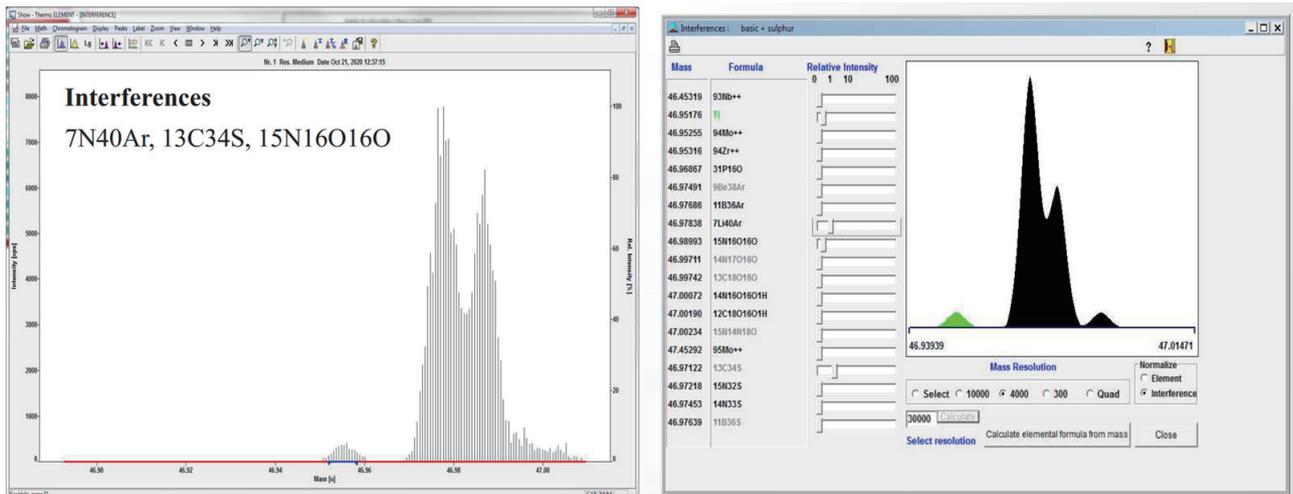
标准溶液：采用标准添加法，配制浓度梯度为 0、50、100 和 150 ppt 的标准溶液

#### 5 测试结果：

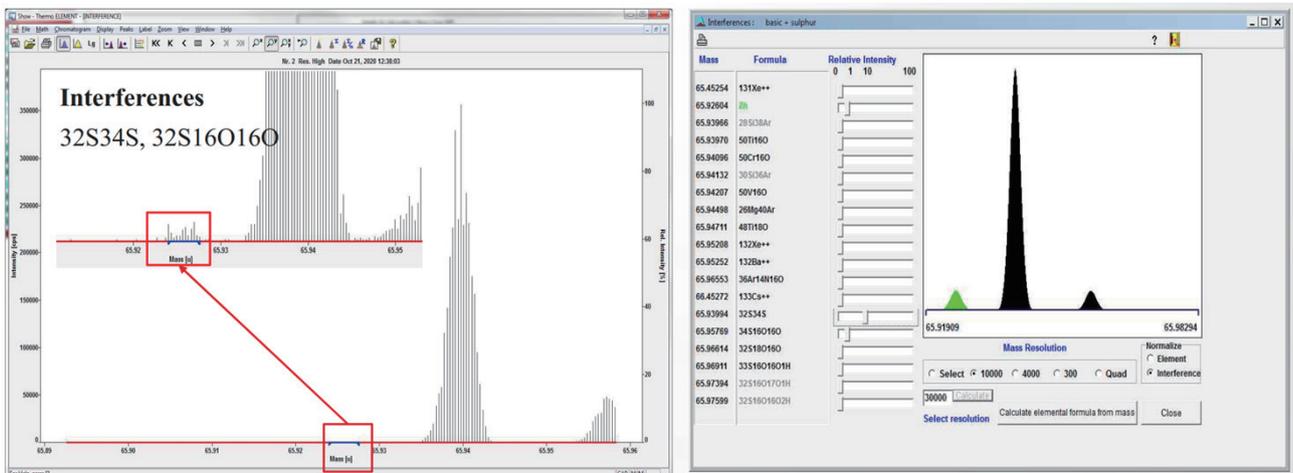
##### 5.1 关键元素干扰与分离情况

SEMI C44 规定的 26 种杂质元素中，K Ti As Fe Cu Zn 等均存在基体相关的质谱干扰，是高纯硫酸分析的难点。本报告以 Ti 和 Zn 为例，展示 Element 2 HR-ICP-MS 的高质量分辨率对受严重质谱干扰元素的分析优势。

Element 2 HR-ICP-MS 测定 Ti 时所选同位素为 <sup>47</sup>Ti，其主要主要干扰 <sup>13</sup>C<sup>34</sup>S、<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O，软件模式和实测数据显示中分辨 (R=4000) 下可完全分离。



Zn 是硫酸中最难测试的元素，主要干扰 <sup>32</sup>S<sup>34</sup>S、<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O，且强度非常高。软件模拟和实际扫描谱图均显示，Element2 HR-ICP-MS 高分辨模式下可完全分离 <sup>66</sup>Zn 及干扰离子，确保获得极低的背景强度。



## 5.2 样品结果

采用上述方法测定 4 个实际的硫酸样品（9.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），所得结果如下：

| 元素        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1(ppt) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -2 (ppt) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -3 (ppt) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -4 (ppt) |
|-----------|--|---|---|---|
| Li7(MR)   | 0.2                                    | 0.6                                     | 0.66                                    | 0.63                                    |
| Be9(MR)   | 0.00                                   | 2.06                                    | 0.00                                    | 0.00                                    |
| B11(MR)   | 0.96                                   | 0.53                                    | 0.32                                    | 0.24                                    |
| Na23(MR)  | 0.14                                   | 65.9                                    | 0.66                                    | 14.67                                   |
| Mg24(MR)  | 0.25                                   | 0.47                                    | 0.89                                    | 2.14                                    |
| Al27(MR)  | 27.3                                   | 4.92                                    | 0.67                                    | 106.6                                   |
| K39(HR)   | 1.09                                   | 6.26                                    | 0.71                                    | 0.49                                    |
| Ca42(MR)  | 0.32                                   | 0.17                                    | 0.19                                    | 0.77                                    |
| Ti47(MR)  | 0.28                                   | 0.02                                    | 0.98                                    | 0.16                                    |
| V51(MR)   | 1.26                                   | 2.02                                    | 2.15                                    | 1.24                                    |
| Cr52(MR)  | 0.81                                   | 0.95                                    | 0.51                                    | 0.15                                    |
| Mn55(MR)  | 0.97                                   | 0.74                                    | 0.58                                    | 0.11                                    |
| Fe57(MR)  | 3.45                                   | 26.1                                    | 5.40                                    | 12.3                                    |
| Co59(MR)  | 0.23                                   | 0.22                                    | 0.35                                    | 5.87                                    |
| Ni60(MR)  | 0.83                                   | 0.90                                    | 0.37                                    | 14.7                                    |
| Cu63(MR)  | 4.53                                   | 1.64                                    | 0.79                                    | 0.85                                    |
| Zn66(HR)  | 0.22                                   | 0.74                                    | 2.65                                    | 0.85                                    |
| Ga69(HR)  | 0.18                                   | 0.39                                    | 4.98                                    | 0.04                                    |
| Ge72(HR)  | 0.16                                   | 0.94                                    | 0.43                                    | 0.57                                    |
| As75(HR)  | 2.93                                   | 0.00                                    | 2.71                                    | 1.91                                    |
| Se77(HR)  | 0.61                                   | 0.04                                    | 0.94                                    | 0.72                                    |
| Sr88(MR)  | 0.35                                   | 0.35                                    | 0.32                                    | 2.38                                    |
| Zr90(MR)  | 0.36                                   | 0.02                                    | 0.02                                    | 1.19                                    |
| Nb93(MR)  | 0.37                                   | 0.77                                    | 0.66                                    | 1.82                                    |
| Mo95(MR)  | 2.21                                   | 0.01                                    | 0.33                                    | 0.33                                    |
| Ag107(MR) | 0.6                                    | 0.87                                    | 0.79                                    | 0.24                                    |
| Cd111(MR) | 0.11                                   | 0.11                                    | 0.11                                    | 0.11                                    |
| Sn118(MR) | 0.09                                   | 0.28                                    | 0.33                                    | 0.29                                    |
| Sb121(MR) | 0.63                                   | 0.53                                    | 0.10                                    | 0.35                                    |
| Ba137(MR) | 0.00                                   | 0.00                                    | 4.78                                    | 8.84                                    |
| Ta181(MR) | 3.59                                   | 2.59                                    | 1.51                                    | 0.44                                    |
| W182(MR)  | 0.38                                   | 0.00                                    | 0.38                                    | 0.38                                    |
| Au197(MR) | 0.18                                   | 0.38                                    | 0.6                                     | 0.39                                    |
| Ti205(MR) | 0.00                                   | 0.00                                    | 0.00                                    | 0.31                                    |
| Pb208(MR) | 0.00                                   | 11.88                                   | 1.53                                    | 5.41                                    |
| Bi209(MR) | 0.66                                   | 0.48                                    | 0.66                                    | 0.45                                    |

上述数据显示的是实测 4 个硫酸样品（9.8%）中 37 种元素的浓度，从中可以看出：

- 1) 不同厂家的硫酸中杂质含量存在差异，例如 Na、Al、K、Fe、As、Ta、Pb
- 2) 当硫酸纯度足够时，Element 2 所有金属元素的背景值均低于可达到 <1ppt，满足 SEMI G5（杂质 <10 ppt）的要求
- 3) 受基体干扰严重的 Ti、Cr、Cu、Zn 等元素在 Element 2 可实现无干扰检出，确保背景强度 < 1 ppt

### 结论：

本文介绍了 Element 2 HR-ICP-MS 测定 9.8% 硫酸中 37 种杂质元素的方法和结果。借助于 Element 2 的高分辨模式和高灵敏度，可完全消除干扰离子对 Ti、Cr、Cu、Zn 以及 K、As 的影响，实现无干扰分析，确保极低的检出限和背景强度。上述方法简单易操作，满足先进制程半导体要求对于 G5 级别硫酸的检测需求。

## 七. 按照 SEMI C027 盐酸技术规范测定金属杂质

### 7.1 iCAP TQs 测定电子级盐酸中痕量金属杂质

**关键词:** 盐酸 SEMI C27 TQs 冷等离子体 TQ NH<sub>3</sub> TQ O<sub>2</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 串联四级杆 ICPMS 对高纯盐酸中的痕量金属杂质测定进行研究, 方法中使用冷等离子体以及 TQ 氨气和氧气反应模式, 消除氯基体引入的多原子离子对于 V, Cr, As 和 Ge 的干扰, 其检出限和结果可满足微电子行业对于晶圆清洗和刻蚀使用盐酸的纯度测定要求。

#### 引言:

在半导体晶圆 RCA 标准清洗程序中的 SC2 或 HPM, 是盐酸、双氧水和超纯水以 1:1:5 到 1:1:8 比例混合配置, 目的是在 SC1 清洗后去除硅晶圆表面的金属离子。另外, 盐酸被用金属铝和铬金属, 以及氧化锌, 氧化锡铟 (ITO) 和磷化铟镓等化合物半导体的湿法刻蚀, 盐酸与硝酸混合配置的王水可用作金铂铑等贵金属的刻蚀, 因此高纯度盐酸被广泛使用微电子产业中。大规模集成电路制造的良率与使用的化学品纯度密切相关, 国际半导体设备和材料组织 SEMI C27-0918 对于半导体工业使用的盐酸规定了纯度指标, 其中 Tier C 级的各金属离子浓度要小于 100 ng/L(ppt), 而目前客户的要求是 Tier D 或 Grade 5 级, 即其中金属杂质不得超过 10ng/L(ppt)。ICPMS 法具有高灵敏度且多元素快速测定的特点, 是电子级化学试剂中金属杂质测定的最常用技术手段。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四极杆 ICPMS, 配置全套惰性进样系统, 包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室, 冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 多种模式在一次测定中稳定切换, 满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品:

G5 级盐酸 (32%) (Fisher Optima), 用作标准空白和清洗; 18.2 MΩ 的超纯水; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                 |
|-------|--------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型 |
| 雾化室   | PFA Scott, 4°C温控   |
| 中心管   | 2.0mm Pt           |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥 |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜            |

iCAP TQs 采用多种模式对盐酸中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氢反应模式, 热焰标准模式和氧反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备:

使用预先经清洗的 PFA 瓶子来制备所有样品和标准。重量法称取 50 克 32% 盐酸于 PFA 瓶子中, 加去离子水稀释配置成 20% 稀盐酸, 加入混合标准溶液配制成 0.0, 25.0, 50.0, 100.0ppt 作为标准曲线, 样品作为零加标点用于标准加入法测定。

##### 5 测定结果:

氯离子与氢、氧和氩等组合成多原子离子, 对于盐酸中的钾、钒、铬和砷等元素产生严重干扰, 如: H<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> 干扰 <sup>39</sup>K<sup>+</sup>,

$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  干扰  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$  干扰  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  干扰  $^{75}\text{As}^+$  等。由于高浓度的氯多原子离子干扰, 在测试上述受干扰的元素时, 就需要使用串联四级杆的 Q1 在 1amu 的分辨率下将  $^{35}\text{Cl}^+$  排除, 并结合高纯度的氨气作为反应气体, 采用冷等离子体 TQ high  $\text{NH}_3$  模式可有效消除  $\text{H}_2^{37}\text{Cl}^+$  对 K 的干扰; V 的测定需在热焰下进行, 使用 TQ  $\text{NH}_3$  反应将  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  电荷转移, 而 Q3 仍然在  $^{51}\text{V}(\text{on mass})$  测定, 以获得高灵敏度。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 在消除干扰的同时确保测定的高灵敏度。检出限和 32% 盐酸的 BEC 测定结果如下:

|                                    | 分析模式                 | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|------------------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| $^7\text{Li}$                      | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.02      | 0.01      |
| $^{23}\text{Na}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.18      | 0.66      |
| $^{24}\text{Mg}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.24      | 0.57      |
| $^{27}\text{Al}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.17      | 0.99      |
| $^{39}\text{K}$                    | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.26      | 6.10      |
| $^{40}\text{Ca}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.52      | 10.0      |
| $^{48}\text{Ti} (\text{m/z } 114)$ | CH-TQ- $\text{NH}_3$ | 1.00      | 1.54      |
| $^{51}\text{V}$                    | CH-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.59      | 1.48      |
| $^{53}\text{Cr}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 1.61      | 4.12      |
| $^{55}\text{Mn}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.25      | 0.72      |
| $^{56}\text{Fe}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 2.11      | 10.0      |
| $^{58}\text{Ni}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.27      | 1.40      |
| $^{59}\text{Co}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.46      | 0.86      |
| $^{63}\text{Cu}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 2.35      | 9.30      |
| $^{66}\text{Zn}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 1.90      | 3.72      |
| $^{71}\text{Ga}$                   | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.41      | 0.23      |
| $^{74}\text{Ge}(\text{m/z } 90)$   | CH-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.74      | 2.46      |
| $^{75}\text{As} (\text{m/z } 91)$  | CH-TQ- $\text{O}_2$  | 1.02      | 9.81      |
| $^{90}\text{Zr}$                   | CH-TQ-N/A            | 0.55      | 3.97      |
| $^{98}\text{Mo}$                   | CH-TQ-N/A            | 0.27      | 8.11      |
| $^{107}\text{Ag}$                  | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.12      | 0.04      |
| $^{111}\text{Cd}$                  | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.04      | 0.67      |
| $^{118}\text{Sn}$                  | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.10      | 7.09      |
| $^{121}\text{Sb}$                  | CH-TQ-N/A            | 0.79      | 7.2       |
| $^{138}\text{Ba}$                  | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.68      | 0.6       |
| $^{181}\text{Ta}$                  | CH-TQ-N/A            | 0.50      | 2.08      |
| $^{182}\text{W}$                   | CH-TQ-N/A            | 0.23      | 0.2       |
| $^{205}\text{Tl}$                  | CH-TQ-N/A            | 0.04      | 0.02      |
| $^{208}\text{Pb}$                  | CL-TQ- $\text{NH}_3$ | 0.45      | 0.26      |
| $^{209}\text{Bi}$                  | CH-TQ-N/A            | 0.15      | 1.55      |

## 结论:

iCAP TQs ICPMS 结合了冷等离子体与串联四级杆反应模式, 可有效地消除 Cl 多原子离子对于 V、Cr、As 和 Ge 等待测元素的干扰, 全惰性进样系统和稳定的 RF 等离子体设计, 确保高检测灵敏度和低背景, 可完全满足半导体行业对 G5 级盐酸中的痕量金属杂质测定的要求。

## 第二部分 晶圆制程化学品 (Process Chemical)

晶圆制造过程中,光刻工艺约占整个集成电路制造成本的35%,是半导体制造中最核心的工艺。涉及到材料的包括多种溶剂、酸、碱、高纯有机试剂、高纯气体等。光刻胶是光刻过程的核心材料,光刻离不开光刻胶。光刻胶又称抗蚀剂,是半导体行业的图形转移介质,由感光剂、聚合物、溶剂和添加剂等四种基本成分组成。将光刻胶旋涂在晶圆表面,利用光照反应后光刻胶溶解度不同而将掩膜版图形转移到晶圆表面,实现晶圆表面的微细图形化。光刻过程完成后,需要对晶圆表面的图案进行显影,显影后需要进行清洗。显影结束后,掩膜版的图形就被固定在光刻胶膜上并准备刻蚀,刻蚀就是通过光刻胶暴露区域来去掉晶圆最表层的工艺,在刻蚀后,图形就会被永久的转移到晶圆表面。目前在集成电路领域,对于高密度和大规模集成电路光刻相关材料主要有溶剂、显影剂、清洗剂、刻蚀剂和去胶剂,光刻胶常用溶剂有丙二醇甲醚/丙二醇甲醚醋酸酯(PGME/PGMEA)、异丙醇和N-甲基吡咯烷酮(NMP);四甲基氢氧化铵是常见的正胶显影剂。

半导体材料拥有独特的电性能和物理性能,这些性能使得半导体器件和电路具有独特的功能。但半导体材料也容易被污染损害,细微的污染或是不纯净都可能改变半导体的性质,晶圆表面痕量的无机金属离子和非金属离子都会破坏半导体的导电性,使其失去原有的功能,影响芯片成品的可靠性和良品率。随着集成电路行业的不断发展,半导体线宽越来越小,特征图形尺寸越来越小,膜层越来越薄,对环境和试剂的要求也越来越高。光刻过程中使用的溶剂、显影剂、清洗剂、刻蚀剂和去胶剂等常用的湿电子化学品的杂质限量越来越低,对纯度的要求已经达到G4、G5的水平,离子色谱和ICP-MS是检测光刻胶及相关材料中痕量金属离子和非金属阴离子的常用工具。

### 一. 按照 SEMI C041 异丙醇技术规范测定痕量金属离子和无机阴离子

#### 1.1 iCAP TQs 测定异丙醇中痕量金属杂质

**关键词:** 异丙醇 SEMI C41 iCAP TQs 等离子体加氧 冷等离子体 SQ KED TQ NH<sub>3</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 三重四级杆 ICPMS 对电子级异丙醇中 ppt 级痕量金属杂质进行测定,方法中采用异丙醇直接进样,采用制冷雾化室并等离子体加氧去除积碳,使用冷等离子体并结合碰撞反应模式有效消除了碳基多原子离子对于镁、钙、铬和铁等元素的测定干扰,可获得 ppt 级的检出限和结果以满足半导体晶圆清洗对异丙醇纯度的测定要求。

#### 引言:

电子级异丙醇在在半导体、晶体硅太阳能电池等行业中有着广泛的应用,尤其是在半导体产业的硅晶片清洗、封装测试等需求量很大。由于工艺中需大量使用异丙醇,而且是直接跟硅晶圆接触,其纯度对于产品的良率起到至关重要的作用。国际半导体设备和材料组织 SEMI 41-0618 规定了半导体工业使用各等级异丙醇的纯度,其中 Grade 4 和 Tier D 级中金属杂质单元素不得超过 100ppt,而在实际工艺中要求更高,需要达到 G5 级 ppt 等级。传统 ICPMS 法对于有机溶剂直接进样有较大的挑战,如炬管和接口积碳问题,以及碳基离子的干扰问题,iCAP TQs 可靠稳定的 RF 发生器通过等离子体加氧除碳,即便在冷等离子体条件下也能获得稳定的测定结果,并结合碰撞与反应模式进一步去除多原子离子的干扰。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS,标准配置 250ml/min 的等离子体加氧 MFC,进样系统适合于有机溶剂直接测定,包括 PFA 微流量雾化器和石英旋流雾化室,冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器,保证冷焰和热焰的平稳切换,以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应

池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰，多种模式在一次测定中稳定切换，满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

## 2 试剂和标准品：

电子级 G5 异丙醇，用作标准空白和清洗；多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

## 3 仪器配置：

| 参数    | 配置                      |
|-------|-------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量，自吸型       |
| 雾化室   | 石英旋流，带 Peltier 温控 -10°C |
| 中心管   | 1.0mm 石英中心管             |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥      |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                 |

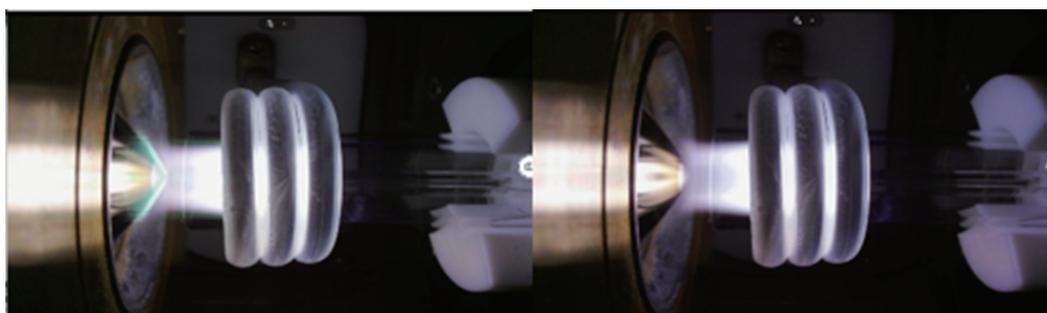
iCAP TQs 采用多种模式对异丙醇中多种金属杂质进行测定，分别是冷焰氨反应模式，热焰标准模式、氨 KED、TQ 氧和 TQ 氨反应模式。

## 4 样品和标准溶液制备：

PFA 瓶子用 18.2 MΩ 超纯水预先清洗并在洁净通风柜中吹干，用来制备所有样品和标准。采用标准加入法制备标准曲线，取 IPA 样品 4 份，以重量法分别加入混合标准溶液配制成 15.7, 39.3, 78.6 和 157.2 ppt 作为标准曲线，IPA 样品作为零加标点用于测定，也作为测试间的清洗。

## 5 测试结果：

异丙醇等有机溶剂直接进样在等离子体中形成绿色焰炬，并呈发亮的碳颗粒沉积在接口锥上，从而堵塞锥口使得信号迅速下降。在雾化室和中心管之间的直角连接管上通入高纯氧气，使之与有机溶剂气溶胶充分混合导入到中心管，在等离子体中将碳去除，使等离子体焰炬如同无机溶液进样状态。仪器的 PlasmaTV 功能可实时监控到有机溶剂进样时无加氧与加氧的等离子体焰炬状态，见下图所示：



有机溶剂进样等离子体状态，左图没有加氧、右图加氧

方法中采用冷等离子体模式可有效降低碳基的干扰以获得低背景值，如  $^{24}\text{Mg}$  的测定受到  $^{12}\text{C}_2^+$  的严重干扰，在冷等离子体模式下 Mg 检出限优于 1ppt。P 和 As 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定，Be 等受干扰较低的元素可使用 SQ 标准模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换，再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度，结果如下所示：

|                  | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| $^7\text{Li}$    | SQ-CP                 | 0.01      | 0.1       |
| $^9\text{Be}$    | SQ-STD                | 0.2       | 0.7       |
| $^{23}\text{Na}$ | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.4       | 3.3       |
| $^{24}\text{Mg}$ | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.3       | 0.6       |
| $^{27}\text{Al}$ | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.6       | 13.9      |

|                             |                       |       |       |
|-----------------------------|-----------------------|-------|-------|
| <sup>31</sup> P at m/z 47   | TQ-O <sub>2</sub>     | 99    | 1069  |
| <sup>39</sup> K             | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.5   | 1.4   |
| <sup>40</sup> Ca            | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.1   | 6.0   |
| <sup>48</sup> Ti at m/z 114 | TQ-NH <sub>3</sub>    | 0.001 | 0.2   |
| <sup>51</sup> V at m/z 67   | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.4   | 2.0   |
| <sup>52</sup> Cr            | SQ-CP                 | 0.9   | 4.7   |
| <sup>55</sup> Mn            | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1   | 0.4   |
| <sup>56</sup> Fe            | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.8   | 5.0   |
| <sup>59</sup> Co            | SQ-CP                 | 0.1   | 0.2   |
| <sup>60</sup> Ni            | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.7   | 5.9   |
| <sup>65</sup> Cu            | SQ-CP                 | 0.6   | 7.6   |
| <sup>66</sup> Zn            | SQ-CP                 | 0.4   | 1.0   |
| <sup>71</sup> Ga            | SQ-CP                 | 0.1   | 0.07  |
| <sup>74</sup> Ge            | SQ-KED                | 3.0   | 0.6   |
| <sup>75</sup> As at m/z 91  | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.9   | 4.0   |
| <sup>80</sup> Se at m/z 96  | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.3   | 0.7   |
| <sup>85</sup> Rb            | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1   | 0.2   |
| <sup>88</sup> Sr            | SQ-CP                 | 0.07  | 0.04  |
| <sup>90</sup> Zr            | SQ-KED                | 0.04  | 0.03  |
| <sup>95</sup> Mo            | SQ-STD                | 0.2   | 0.6   |
| <sup>107</sup> Ag           | SQ-STD                | 0.08  | 0.1   |
| <sup>111</sup> Cd           | SQ-STD                | 0.001 | 0.001 |
| <sup>115</sup> In           | SQ-STD                | 0.04  | 0.2   |
| <sup>118</sup> Sn           | SQ-STD                | 1.2   | 5.4   |
| <sup>121</sup> Sb           | SQ-STD                | 0.01  | 0.05  |
| <sup>138</sup> Ba           | SQ-KED                | 0.04  | 0.01  |
| <sup>181</sup> Ta           | SQ-STD                | 0.04  | 0.1   |
| <sup>197</sup> Au           | SQ-STD                | 0.09  | 0.3   |
| <sup>205</sup> Tl           | SQ-STD                | 0.04  | 0.01  |
| <sup>208</sup> Pb           | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.3   | 0.2   |
| <sup>209</sup> Bi           | SQ-STD                | 0.02  | 0.06  |

#### 结论:

iCAP TQs ICPMS 稳定可靠的 RF 发生器在等离子体加氧下, 可适合于直接进样测定有机溶, 冷等离子体可有效抑制碳基多原子离子的干扰, 结合 TQ 氨气和氧气反应模式, 在一次测定中可稳定切换各种测定模式, 提高易用性和分析效率。超痕量 ppt 级的测定检出限, 可满足半导体行业对于 G5 级异丙醇中痕量金属杂质测定的要求。

## 1.2 离子色谱测定异丙醇中痕量阴离子

**关键词：**离子色谱 异丙醇 谱睿 无机阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱通过谱睿技术在线去除异丙醇基质，样品中的痕量阴离子被超纯水带入低压阴离子浓缩柱，被富集浓缩后再进入阴离子色谱柱完成分离测定。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器降低背景电导，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。在线谱睿技术完全满足半导体集成电路生产工艺对异丙醇中痕量无机阴离子杂质的检测要求。

### 引言：

电子级异丙醇在半导体、单晶硅太阳能电池等行业中有着广泛的应用。在晶圆制程中，电子级异丙醇是关键辅助材料之一，主要用于光刻过程中的晶圆表面清洗和封装测试等工序。由于工艺中大量使用异丙醇，其纯度对于晶圆良率起到至关重要的作用。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C041 规定了半导体工业使用的各种级别异丙醇的纯度，其中 G4 级异丙醇中无机阴离子杂质氯离子、硝酸根、硫酸根、磷酸根限量分别不得超过 50ppb。离子色谱法是检测电子级化学试剂中无机阴离子杂质常用的技术手段。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱 (Thermo Scientific Dionex)、IC pure 超纯水机 (Thermo Scientific Dionex)、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 (Fisher Scientific)、AS 18 分析柱 (2 $\times$ 250mm)、AG 18 保护柱 (2 $\times$ 50mm)、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 (6 $\times$ 16mm)、AERS 500e (2mm)

#### 2 试剂及标准品：

超纯水 (产自 IC pure)、阴离子标准溶液 (上海计量院)

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块 (双进样口)、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块 (KOH 淋洗液)、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块 (等度泵)、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 18 分析柱 (2 $\times$ 250mm)、AG 18 保护柱 (2 $\times$ 50mm)

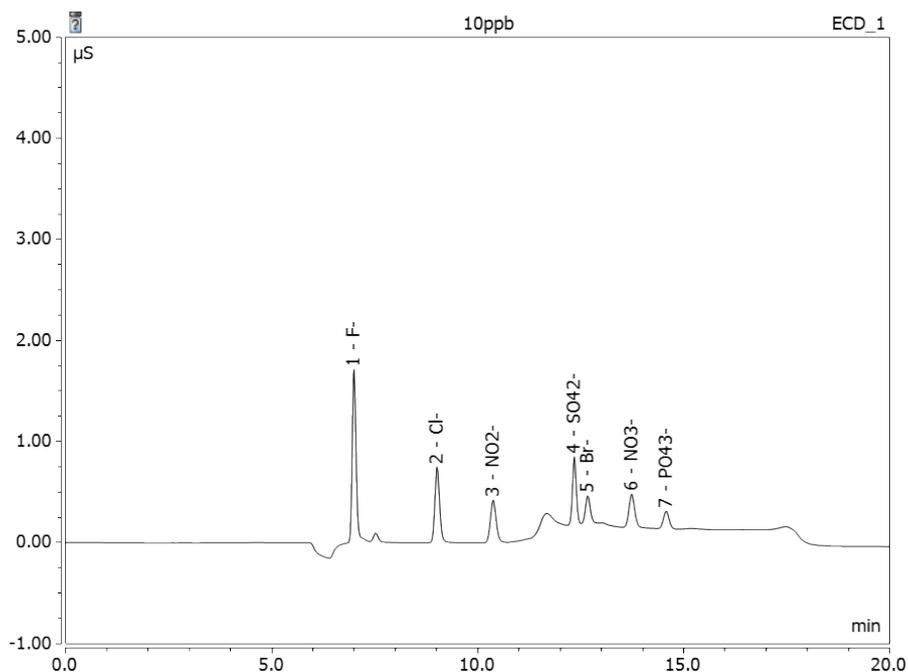
柱温：30℃

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：500~3000 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 常见阴离子分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 四种常见阴离子的标准曲线及相关系数:

| No. | Peak Name                     | Cal.Type        | Offset (C0) | Slope (C1) | Range ( ppb ) | Corr.Coeff % |
|-----|-------------------------------|-----------------|-------------|------------|---------------|--------------|
| 1   | Cl <sup>-</sup>               | Lin, WithOffset | -0.0062     | 1.1037     | 1~200         | 99.90        |
| 2   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Lin, WithOffset | -0.0033     | 0.7605     | 1~200         | 99.90        |
| 3   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Lin, WithOffset | -0.0182     | 0.7442     | 1~200         | 99.97        |
| 4   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Lin, WithOffset | -0.0106     | 0.4056     | 1~200         | 99.95        |

(2) 四种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 0.2           | 0.6           |
| 2        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.2           | 0.6           |
| 3        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.3           | 1             |
| 4        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.3           | 1             |

## 结论

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制, 通过灵活多变的阀切换谱睿技术实现在线基质消除、浓缩富集、分析检测技术于一体, 对高纯异丙醇中杂质检测提供了简便、稳定、高效的方法。目前利用 ICS 6000 离子色谱测定电子级异丙醇中阴离子限量已达到亚 ppb 水平, 完全满足且高于 Semi 的 G5 要求。

### 1.3 GCMS 测定超纯试剂中的痕量杂质

在芯片的制造过程中，常用有机试剂清洗和干燥相关材料。如异丙醇主要应用于 PCB 线路板清洗、电子元器件清洗、硅片抛光、太阳能电池片及光学精密仪器等的清洗。因此，清洗试剂的纯度测试以及痕量杂质成分的分析尤为重要。本文基于 Orbitrap 的气相色谱 - 质谱联用技术 (GC-MS)，对电子级 IPA 中的痕量杂质进行了解析。静电场轨道阱 GC-MS 联用仪数据质量精度高、分析动态范围宽，其高分辨、高灵敏度的特点为未知化合物定性分析提供了可高度挖掘的原始数据，痕量未知物的分析提供了更好的途径。

#### 实验部分

##### 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris GC 240 进行所有测量。包括 SSL 分流不分流进样口模块，Triplus RSH 三合一自动进样器 ( Thermo Scientific )、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 ( Fisher Scientific )、TG-WaxMS (30m x 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m) 毛细管色谱柱

##### 色谱质谱条件：

进样口温度：200 $^{\circ}$ C

进样口模式：不分流

柱流速：1.0 mL/min (He gas)

柱温箱程序升温：40  $^{\circ}$ C (hold 1 min), Ramp 10 $^{\circ}$ C /min to 200 $^{\circ}$ C (hold 2 min)

进样量：2  $\mu$ L

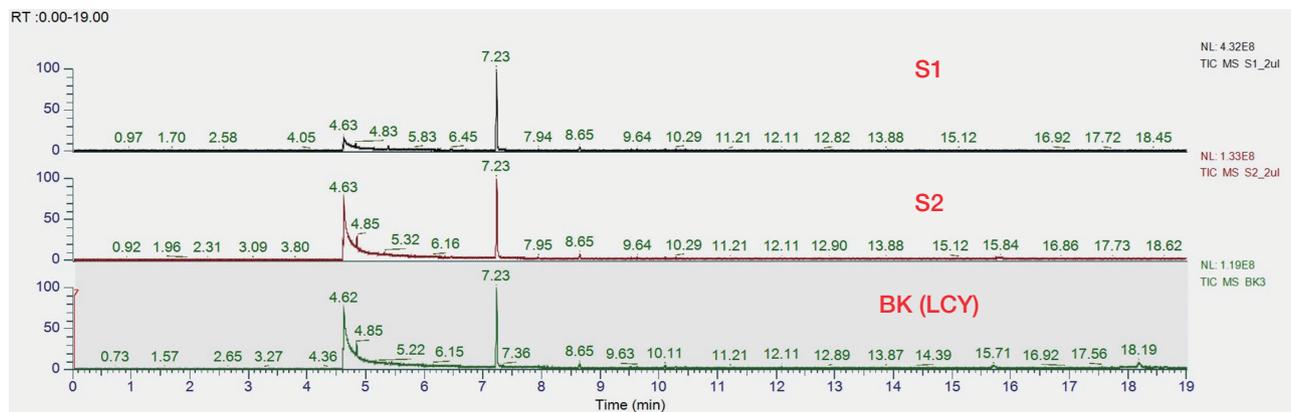
传输线温度：200 $^{\circ}$ C

离子源温度：250 $^{\circ}$ C

扫描范围：30-300 m/z

质谱分辨率：60,000

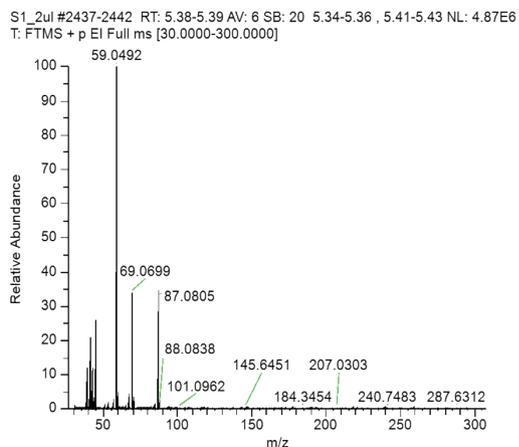
##### 典型色谱图及实验结果：



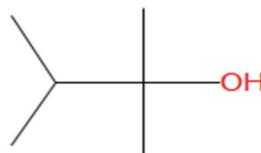
异丙醇含杂质样品及空白样品 TIC 图

## 实验结果:

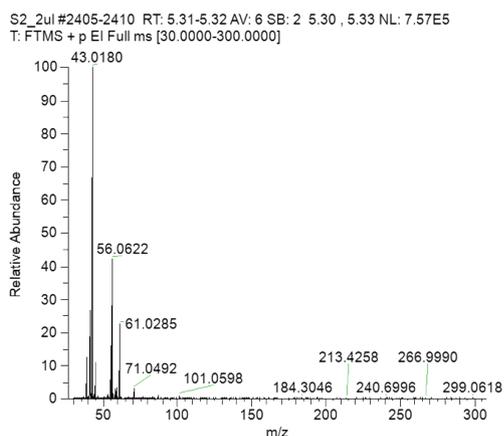
(1) 通过高分辨谱库及精确质量碎片推算结构, 杂质 1 的最终确定为  $C_6H_{14}O$  (Thexyl alcohol), 其质谱图与结构式如下:



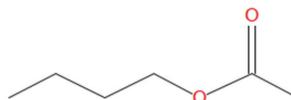
| Peak Mass | Formula | RDB | Delta [ppm] | Theo. mass | Patter Cov. [%] |
|-----------|---------|-----|-------------|------------|-----------------|
| 45.0336   | C2H5O   | 0.5 | 3.26        | 45.0335    | 97.69           |
| 59.0492   | C3H7O   | 0.5 | 1.56        | 59.0491    | 100.00          |
| 69.0699   | C5H9    | 1.5 | 0.31        | 69.0699    | 99.79           |
| 87.0805   | C5H11O  | 0.5 | 0.5         | 87.0804    | 99.77           |
| 101.0962  | C6H13O  | 0.5 | 1.08        | 101.0961   | 100.00          |



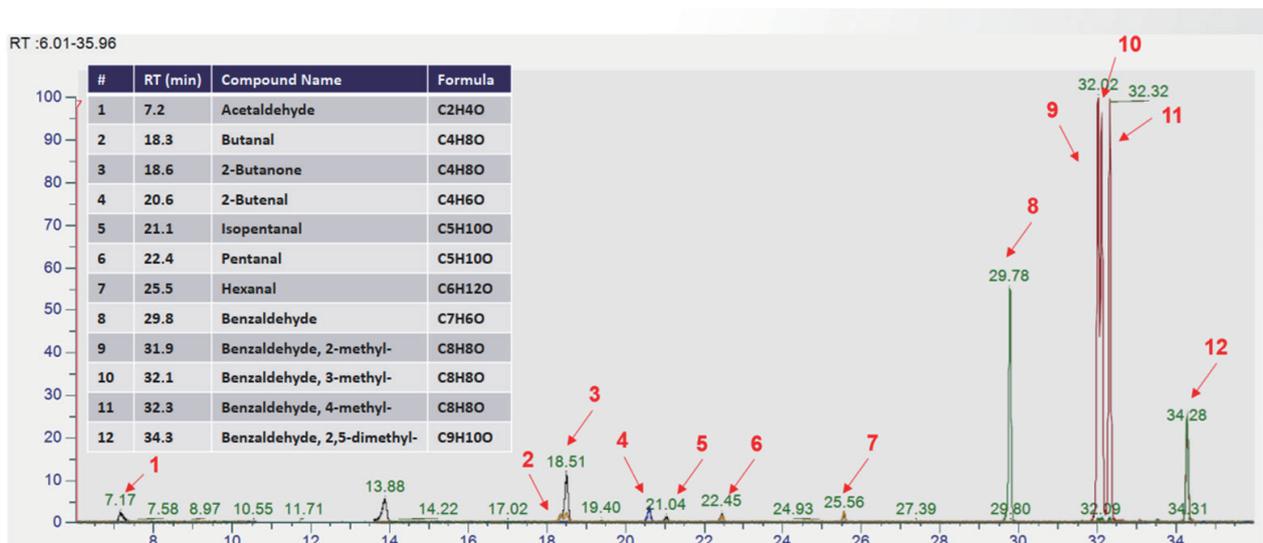
(2) 通过高分辨谱库及精确质量碎片推算结构, 杂质 1 的最终确定为  $C_6H_{12}O_2$  (Butyl acetate), 其质谱图与结构式如下:



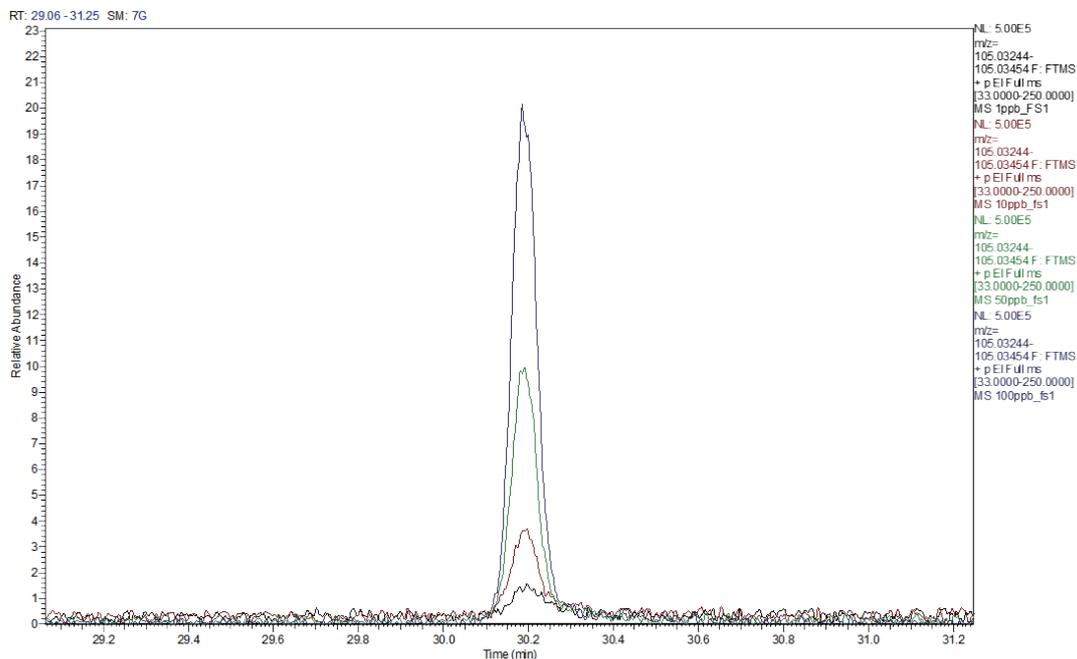
| Peak Mass | Formula | RDB | Delta [ppm] | Theo. mass | Patter Cov. [%] |
|-----------|---------|-----|-------------|------------|-----------------|
| 43.0180   | C2H3O   | 1.5 | 4.13        | 43.0178    | 97.69           |
| 61.0285   | C2H5O2  | 0.5 | 1.64        | 61.0284    | 99.60           |
| 71.0492   | C4H7O   | 1.5 | 0.65        | 71.0491    | 95.85           |
| 87.0441   | C4H7O2  | 1.5 | 1.04        | 87.0441    | 95.85           |



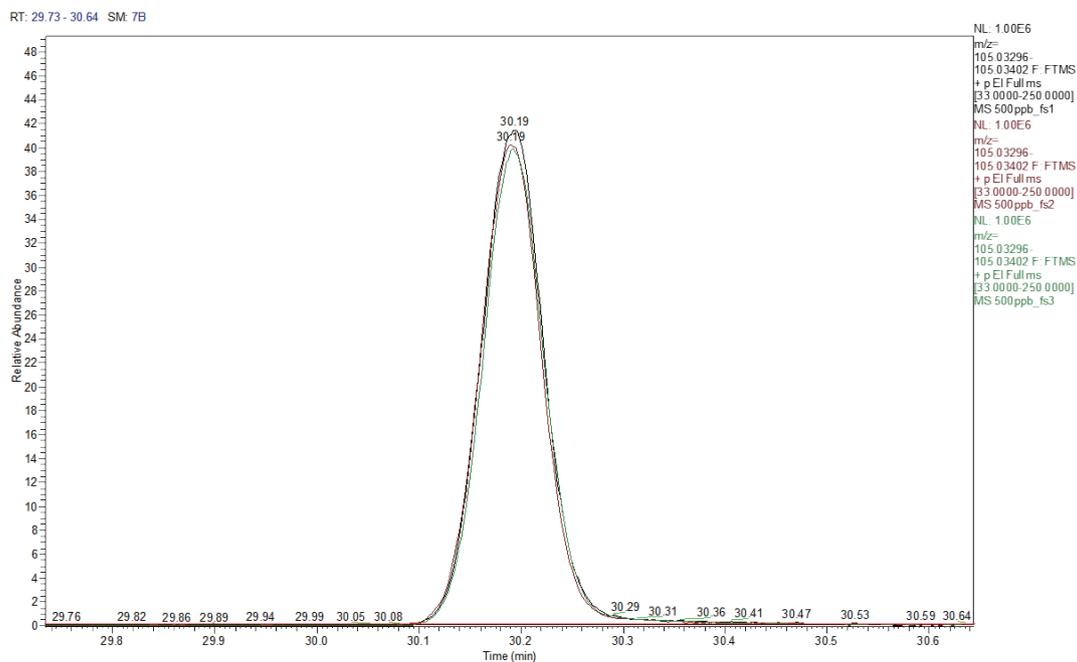
(3) 测试了 12 种常见醛酮杂质, 质量偏差小于 1ppm



(4) 此外，在空白异丙醇中做了苯甲醛 (Benzaldehyde) 的加标测试分析



5-100ppb 苯甲醛 105.0335m/z/ 离子碎片提取图



500ppb 苯甲醛连续进样三针谱图叠加

## 结论

静电场轨道阱 GC-MS 联用仪数据具有质量精度高、分析动态范围宽、高灵敏度的特点，为未知化合物定性分析提供了可高度挖掘的原始数据，为发现新化合物、寻找低浓度关键标志物提供了可能。对于目标物定性，除了采用 NIST 谱库以及高分辨检索外，可以通过 Orbitrap/MS 的高质量精确度碎片进行初步的结构推断，包括元素组成分析，同位素轮廓分析等。此外，全扫描的数据具有可回溯性，在定性分析的同时，测试数据还可用于进一步的定量分析。因此，该方法非常适合于高纯试剂中痕量杂质的定性和定量分析。

## 二. 按照 SEMI C046 氢氧化四甲基铵 (TMAH) 技术规范测定痕量无机阴离子和金属离子

### 2.1 iCAP TQs 测定 TMAH 中痕量金属杂质

**关键词:** TMAH SEMI C46 iCAP TQs 冷等离子体 TQ NH<sub>3</sub> TQ O<sub>2</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 三重四级杆 ICPMS 对电子级 TMAH 中 ppt 级痕量金属杂质进行测定, 2.5% TMAH 直接进样测定, 使用 PFA 惰性进样系统并等离子体加氧, 冷等离子体并结合碰撞反应模式可消除碳基多原子离子干扰, 其检测限可满足 SEMI C46 中对 TMAH 纯度测定的要求。

#### 引言:

四甲基氢氧化铵 (TMAH) 是一种有机碱, 它和无机碱 KOH 具有相同的强碱性, 但与 KOH 不同的是, 它在使用过程中不会留下 K 等金属离子, 2.38% 的 TMAH 作为正胶显影液被广泛应用于半导体行业中。SEMI C46-0812 中对 Tier A 级的 TMAH 中提出要求, 单杂质元素要求小于 10ppb, 但在 IC 行业对于显影剂的纯度要求达到 G4-G5 级。iCAP TQs 使用 PFA 惰性进样系统, Pt 中心管和接口锥, 可直接分析强碱性样品。通过等离子体加氧去除碳基质, 而冷等离子体和氨气反应模式可抑制碳, 氮和氫等多原子离子的干扰, 多模式测定可稳定切换, 可满足 G4-G5 级 TMAH 中痕量金属杂质的测定。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四极杆 ICPMS, 标准配置 250ml/min 的等离子体加氧 MFC, PFA 全惰性进样系统, 包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 型雾化室。高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 多种模式在一次测定中稳定切换, 满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品:

G3 级 TMAH (25%, TAMApure); 18.2MΩ 超纯水; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                 |
|-------|--------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型 |
| 雾化室   | PFA Scott          |
| 中心管   | 2.0mm Pt 中心管       |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥 |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜            |

iCAP TQs 采用多种模式对 2.5% TMAH 中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氨反应模式, 热焰标准模式、TQ 氧气反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备:

PFA 瓶子用 18.2 MΩ 超纯水预先清洗并在洁净通风柜中吹干, 用来制备所有样品和标准。用超纯水重量法倍稀释 25% TMAH 配置成 2.5% (w/w) TMAH。采并用标准加入法制备标准曲线, 取上述溶液 4 份, 分别加入混合标准溶液配制成 0.0, 50.0, 100.0 和 200.0ppt 作为标准曲线, 同时样品作为零加标点用于测定。

## 5 测试结果:

2.5% TMAH 可直接进样, 在中心管和锥口上无积碳, 但过多的碳原子存在会促进氩的电离, 其多原子离子对 Mg Al Ca 和 Fe 的测定产生干扰, 而且有类似于颗粒信号使结果不稳定。TMAH 测定中  $^{12}\text{C}_2^+$  和  $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$  干扰  $^{24}\text{Mg}$  和  $^{27}\text{Al}$  的测定,  $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  和  $^{40}\text{Ar}^+$  干扰  $^{39}\text{K}$  和  $^{40}\text{Ca}$ , 方法中采用冷等离子体模式可有效降低碳和氩基多原子离子的干扰以获得低背景值, 使得 Mg 和 Al 等元素测定检出限优于 1ppt。As 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定, Be 等受干扰较低的元素可使用 TQ 标准模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度, 2.5% TMAH 的检出限和 BEC 结果如下所示:

|                            | 分析模式                  | LOD (ppt) | BEC (ppt) |
|----------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| $^7\text{Li}$              | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.3       | 0.6       |
| $^{23}\text{Na}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 5.5       | 40.4      |
| $^{24}\text{Mg}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.2       | 6.4       |
| $^{27}\text{Al}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.1       | 10.9      |
| $^{39}\text{K}$            | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 3.3       | 17.1      |
| $^{40}\text{Ca}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 3.0       | 47.7      |
| $^{48}\text{Ti}$ at m/z 64 | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.6       | 4.0       |
| $^{51}\text{V}$ at m/z 67  | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.3       | 1.0       |
| $^{52}\text{Cr}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 2.6       | 17.8      |
| $^{55}\text{Mn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.7       | 2.0       |
| $^{56}\text{Fe}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 6.1       | 19.9      |
| $^{59}\text{Co}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.5       | 2.5       |
| $^{60}\text{Ni}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.9       | 13.8      |
| $^{65}\text{Cu}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.0       | 4.0       |
| $^{66}\text{Zn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.3       | 4.3       |
| $^{71}\text{Ga}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.0       | 2.3       |
| $^{75}\text{As}$ at m/z 91 | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.8       | 0.9       |
| $^{80}\text{Se}$ at m/z 96 | TQ-O <sub>2</sub>     | 2.8       | 1.6       |
| $^{85}\text{Rb}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.2       | 0.1       |
| $^{88}\text{Sr}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.5       | 3.1       |
| $^{90}\text{Zr}$           | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.3       | 0.2       |
| $^{95}\text{Mo}$           | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.0       | 2.0       |
| $^{105}\text{Pd}$          | TQ-None               | 2.8       | 1.0       |
| $^{107}\text{Ag}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.3       | 0.3       |
| $^{111}\text{Cd}$          | TQ-None               | 1.0       | 0.8       |
| $^{115}\text{In}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.2       | 0.2       |
| $^{118}\text{Sn}$          | TQ-None               | 1.6       | 1.3       |
| $^{121}\text{Sb}$          | TQ-None               | 0.3       | 0.2       |
| $^{138}\text{Ba}$          | TQ-O <sub>2</sub>     | 3.0       | 7.6       |
| $^{205}\text{Tl}$          | TQ-None               | 0.1       | 0.1       |
| $^{208}\text{Pb}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.7       | 0.4       |
| $^{209}\text{Bi}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.5       | 2.7       |

## 结论:

iCAP TQs ICP-MS 的惰性进样系统可适合于 TMAH 有机碱样品直接进样测定, 采用等离子体加氧消除碳基体, 冷等离子体可有效抑制碳基和氨基多原子离子的干扰, 结合 TQ 氨气和氧气反应模式, 在一次测定中可稳定切换各种测定模式, 提高易用性和分析效率, 可满足半导体行业对于电子级 TMAH 中痕量金属杂质测定的要求。

## 2.2 离子色谱测定 TMAH 中痕量阴离子

**关键词：**离子色谱 TMAH 在线中和 阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱通过抑制器中和技术，对 TMAH 样品进行在线中和，中和后的样品被超纯水带入低压阴离子浓缩柱，样品中的阴离子被富集浓缩后再进入阴离子色谱柱完成分离测定。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器实现在线中和，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。在线中和技术完全满足半导体集成电路生产工艺对电子级 TMAH 的检测要求。

### 引言：

TMAH ( Tetramethylammonium hydroxide ) 即四甲基氢氧化铵，是半导体制造光刻工艺中最常用的正胶显影液，广泛应用于半导体及半导体显示领域，用于微细图形的加工。随着半导体及半导体显示行业的快速发展，TMAH 的需求大幅提高；同时芯片线宽不断缩小，对光刻过程使用的电子级化学品的纯度要求和标准日益提高。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C046 对电子级 TMAH 的杂质要求是碳酸根低于 300ppb，氯离子小于 5ppb。离子色谱氢氧根体系可以同时分析 TMAH 中的氯离子和碳酸根。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱 ( Thermo Scientific Dionex )、IC pure 超纯水机 ( Thermo Scientific Dionex )、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器 ( Fisher Scientific )、AS18 分析柱 ( 2 $\times$ 250mm )、AG18 保护柱 ( 2 $\times$ 50mm )、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱 ( 6 $\times$ 16mm )、AERS 500e ( 4mm )、ADRS 600 ( 2mm )

#### 2 试剂及标准品：

超纯水 ( 产自 IC pure )、阴离子标准溶液 ( 上海计量院 )

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块 ( 双进样口、AM 模块含高压十通阀 )、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块 ( KOH 淋洗液 )、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块 ( 等度泵 + 等度泵 )、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS18 ( 2 $\times$ 250mm ) + AG18 ( 2 $\times$ 50mm )

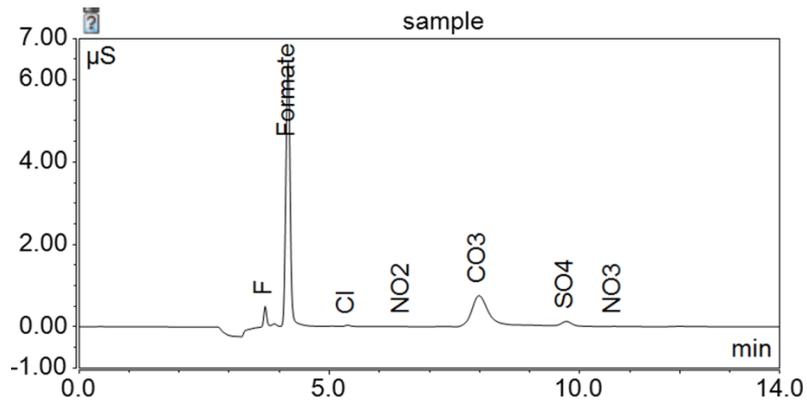
柱温：30℃

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：200 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 典型 TMAH 样品加标 5ppb 常见分离谱图:



### 5.2 实验结果:

三种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 1             | 5             |
| 2        | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 30            | 100           |
| 3        | 甲酸根                           | 3             | 10            |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制中和系统, 实现在线中和、浓缩富集、分析检测技术于一体, 其灵敏度完全满足且高于 Semi 标准, 符合超纯电子级 TMAH 中阴离子杂质的测定要求。

## 三. 按照 SEMI C033 NMP 和 SEMI C072 PGMEA 技术规范测定无机阴离子和金属离子

### 3.1 iCAP TQs 测定 NMP 和 PGMEA 中痕量金属杂质

**关键词:** 光刻胶溶剂 iCAP TQs 等离子体加氧 冷等离子体 SQ KED TQ NH<sub>3</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 三重四级杆 ICPMS 对电子级 NMP 和 PGMEA 中 ppt 级痕量金属杂质进行测定, 方法中有机溶剂直接进样, 采用制冷雾化室并等离子体加氧去除积碳, 使用冷等离子体并结合碰撞反应模式有效消除了碳基多原子离子的干扰, 可获得 ppt 级的检出限和结果以满足半导体光刻胶溶剂纯度的测定要求。

#### 引言:

N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 和丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 都属于高级溶剂, NMP 可与水互溶, 并且能溶解大部分的有机和无机化合物, 具有良好稳定性, 用于半导体器件清洗, 锂离子电池电极辅材, 以及聚酰亚胺等聚合物的溶剂。PGMEA 是大部分正性光刻胶的溶剂, 在光刻胶中占比超过 50%, PGME 和 PGMEA 按 70:30 比例的混合溶剂作为光刻胶去除剂。由于 NMP 和 PGMEA 在集成电路制造中的广泛使用, 并直接跟硅晶圆接触, 其纯度对于产品的良率起到至关重要的作用。有机溶剂直接进样对于传统 ICPMS 测定有较大的挑战, 等离子体负载大易熄火, 炬管和接口的积碳, 以及碳基离子的干扰问题, iCAP TQs 最新变频阻抗匹配设计的 RF 发生器, 使用等离子体加氧消除积碳, 即便在 600W 冷等离子体条件下也能获得稳定的测定结果, 并结合碰撞与反应模式进一步去除多原子离子的干扰。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS, 标准配置 250ml/min 的等离子体加氧 MFC, 进样系统适合于有机溶剂直接测定, 包括 PFA 微流量雾化器和石英旋流雾化室, 冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 多种模式在一次测定中稳定切换, 满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品:

G4 级 NMP 和 PGMEA, 用作标准空白和清洗; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                      |
|-------|-------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型      |
| 雾化室   | 石英旋流, 带 Peltier 温控 -5°C |
| 中心管   | 1.0mm 石英中心管             |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥      |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                 |

iCAP TQs 采用多种模式对 NMP 和 PGMEA 中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氨反应模式, 热焰标准模式、TQ 氧气反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备:

PFA 瓶子用 18.2 MΩ 超纯水预先清洗并在洁净通风柜中吹干, 用来制备所有样品和标准。采用标准加入法制备标准曲线, 取 NMP 和 PGMEA 样品 4 份, 以重量法分别加入混合标准溶液配制成为 0.0, 50.0, 100.0 和 200.0ppt 作为标准曲线, NMP

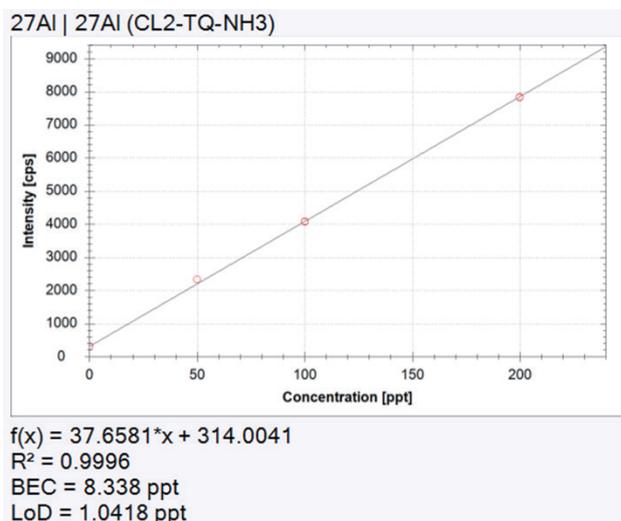
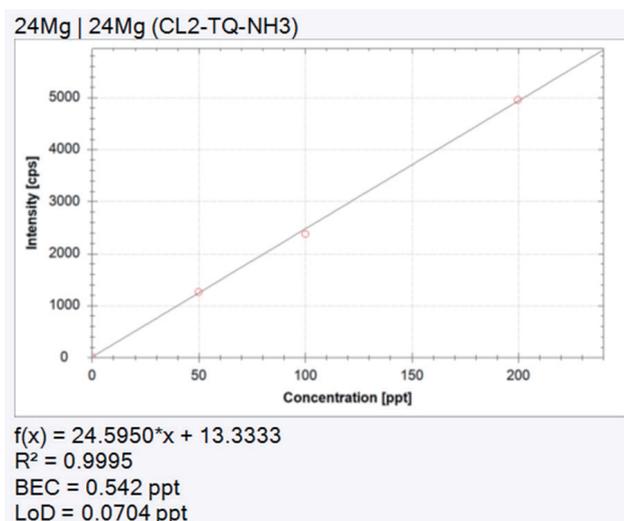
和 PGMEA 样品作为零加标点用于测定，也作为测试间的清洗。

## 5 测试结果：

方法使用 100ul/min 微流量 PFA 雾化器以及 1.0mm 石英中心管，结合 -5℃ 雾化室制冷减少有机溶剂进样量，并通过等离子体加氧消除碳基，避免锥口积碳。

方法中采用冷等离子体模式可有效降低碳基的干扰以获得低背景值，如  $^{24}\text{Mg}$  的测定受到  $^{12}\text{C}_2^+$  的严重干扰， $^{27}\text{Al}$  受到  $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$  的干扰。在冷等离子体模式下，C, N, Ar 等电离显著下降，同时在 Qcell 中加纯氨反应，Mg 和 Al 检出限可优于 1ppt。Ti 和 As 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换，再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度。

冷焰模式下 NMP 中 Mg 和 Al 的工作曲线



结果如下所示：

| 分析模式                       | NMP                   |           | PGMEA     |           |      |
|----------------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|------|
|                            | LOD (ppt)             | BEC (ppt) | LOD (ppt) | BEC (ppt) |      |
| $^7\text{Li}$              | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.2       | 0.3       | 0.02      | 0.03 |
| $^{11}\text{B}$            | TQ-None               | 9.9       | 141       | 6.8       | 103  |
| $^{23}\text{Na}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 2.8       | 19.1      | 1.9       | 40.1 |
| $^{24}\text{Mg}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1       | 0.5       | 0.6       | 0.6  |
| $^{27}\text{Al}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.0       | 8.3       | 0.8       | 1.4  |
| $^{39}\text{K}$            | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.6       | 1.4       | 0.2       | 7.0  |
| $^{40}\text{Ca}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.4       | 1.6       | 0.4       | 1.3  |
| $^{48}\text{Ti}$ at m/z 64 | TQ-O <sub>2</sub>     | 7.5       | 10.0      | 5.3       | 6.7  |
| $^{51}\text{V}$ at m/z 67  | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.9       | 4.1       | 1.3       | 1.3  |
| $^{52}\text{Cr}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.1       | 1.4       | 2.6       | 13.2 |
| $^{55}\text{Mn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1       | 0.4       | 0.6       | 1.0  |
| $^{56}\text{Fe}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.5       | 2.7       | 7.5       | 20.0 |
| $^{59}\text{Co}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.4       | 0.1       | 0.1       | 0.1  |
| $^{60}\text{Ni}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.8       | 1.1       | 1.8       | 7.0  |
| $^{65}\text{Cu}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.8       | 1.1       | 2.5       | 2.5  |
| $^{66}\text{Zn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.4       | 0.8       | 3.4       | 8.0  |

|                            |                       |      |      |      |      |
|----------------------------|-----------------------|------|------|------|------|
| <sup>71</sup> Ga           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 2.7  | 0.9  | 0.2  | 0.2  |
| <sup>74</sup> Ge           | TQ-O <sub>2</sub>     | 6.1  | 7.1  | 1.2  | 2.1  |
| <sup>75</sup> As at m/z 91 | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.2  | 12.0 | 6.4  | 6.5  |
| <sup>80</sup> Se at m/z 96 | TQ-O <sub>2</sub>     | 5.3  | 4.0  | 4.9  | 1.8  |
| <sup>85</sup> Rb           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.02 | 0.01 | 0.07 | 0.07 |
| <sup>88</sup> Sr           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.1  |
| <sup>90</sup> Zr           | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.6  | 0.1  | 1.2  | 0.3  |
| <sup>95</sup> Mo           | TQ-O <sub>2</sub>     | 2.1  | 0.4  | 2.1  | 1.6  |
| <sup>105</sup> Pd          | TQ-None               | 1.1  | 0.2  | 0.7  | 0.3  |
| <sup>107</sup> Ag          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.07 |
| <sup>111</sup> Cd          | TQ-None               | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 0.2  |
| <sup>115</sup> In          | TQ-None               | 0.3  | 0.2  | 0.04 | 0.01 |
| <sup>118</sup> Sn          | TQ-None               | 0.4  | 0.4  | 0.9  | 1.4  |
| <sup>121</sup> Sb          | TQ-None               | 1.5  | 1.0  | 1.4  | 0.5  |
| <sup>138</sup> Ba          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1  | 0.1  | 0.05 | 0.04 |
| <sup>181</sup> Ta          | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.1  | 0.08 | 0.3  | 0.2  |
| <sup>182</sup> W           | TQ-None               | 0.4  | 0.9  | 0.8  | 1.0  |
| <sup>197</sup> Au          | TQ-None               | 0.5  | 0.4  | 0.6  | 1.8  |
| <sup>205</sup> Tl          | TQ-None               | 0.1  | 0.08 | 0.2  | 0.1  |
| <sup>208</sup> Pb          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.2  |
| <sup>209</sup> Bi          | TQ-None               | 0.3  | 0.4  | 0.1  | 0.2  |

#### 结论:

iCAP TQs ICPMS 稳定可靠的 RF 发生器在等离子体加氧下, 可适合于直接进样测定有机溶, 冷等离子体可有效抑制碳基多原子离子的干扰, 结合 TQ 氨气和氧气反应模式, 在一次测定中可稳定切换各种测定模式, 提高易用性和分析效率。超痕量 ppt 级的测定检出限, 可满足半导体行业光刻胶及材料对于 PGMEA 和 NMP 溶剂中痕量金属杂质测定的要求。

## 3.2 离子色谱测定 NMP 和 PGMEA 中痕量阴离子杂质

**关键词：**离子色谱 NMP PGMEA 谱睿 无机阴离子

### 摘要：

本文研究运用 ICS6000 高压离子色谱通过谱睿技术在线去除 NMP 和 PGMEA 基质，样品中的痕量阴离子被超纯水带入低压阴离子浓缩柱，被富集浓缩后再进入阴离子色谱柱完成分离测定。整个实验无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器实现在线中和，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。在线谱睿技术完全满足半导体集成电路生产工艺对 NMP 和 PGMEA 中痕量无机阴离子杂质的检测要求。

### 引言：

N- 甲基 -2- 吡咯烷酮（NMP）和丙二醇甲醚醋酸酯（PGMEA）是半导体常用有机溶剂。NMP 的溶解性非常强，与水互溶，能溶解大部分的有机和无机化合物，经常与其他试剂组合用作光刻工艺的去胶剂。丙二醇甲醚（PGME）和丙二醇甲醚醋酸酯（PGMEA）对有机物的溶解性非常强，是正性光刻胶的主要溶剂，是光刻胶的主要成分。国际半导体设备和材料组织在 SEMI C033 中规定 G3 级 NMP 的要求是各种阴离子杂质限量小于 250ppb；在 SEMI C072 中规定 G3 级 PGME/PGMEA 要求甲酸根限量是 ppm 级，但在半导体实际需求中，NMP 和 PGMEA 中阴离子杂质的限量已经达到 G4~G5 级要求，各种阴离子限量均为 ppb 级。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱（Thermo Scientific Dionex）、IC pure 超纯水机（Thermo Scientific Dionex）、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器（Fisher Scientific）、AS 18 分析柱（2 $\times$ 250mm）、AG 18 保护柱（2 $\times$ 50mm）、UTAC-XLP2 阴离子浓缩柱（6 $\times$ 16mm）、AERS 500e（2mm）

#### 2 试剂及标准品：

超纯水（产自 IC pure）、阴离子标准溶液（上海计量院）

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块（双进样口、AM 模块含高压十通阀）、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块（KOH 淋洗液和甲基磺酸淋洗液）、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块（等度泵 + 等度泵）、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 18 分析柱（2 $\times$ 250mm）、AG 18 保护柱（2 $\times$ 50mm）

柱温：30 $^{\circ}$ C

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：500~1000 $\mu$ L

## 5 实验结果:

四种常见阴离子的检出限和定量限:

| Peak No. | Peak Name                     | 检出限 LOD (ppb) | 定量限 LOQ (ppb) |
|----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1        | Cl <sup>-</sup>               | 5             | 20            |
| 2        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 5             | 20            |
| 3        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 10            | 30            |
| 4        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 10            | 30            |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制, 通过灵活多变的阀切换谱睿技术实现在线基质消除、浓缩富集、分析检测技术于一体, 对高纯试剂的杂质检测提供了简便、稳定、高效的方法。淋洗液梯度洗脱, 可轻松满足甲酸根测定对淋洗液低浓度的需求。目前利用 ICS 6000 离子色谱测定电子级 NMP 和 PGMEA 中阴离子限量已达到 ppb 水平, 完全满足且 Semi 的要求。

## 四. 按照 SEMI P32 测定光刻胶中痕量无机阴离子和金属离子

### 4.1 iCAP TQs ICPMS 测定光刻胶中痕量金属杂质

**关键词:** 光刻胶、SEMI P32、iCAP TQs、等离子体加氧、冷等离子体、TQ O<sub>2</sub>、TQ NH<sub>3</sub>

#### 摘要:

采用 iCAP TQs 三重四级杆 ICPMS 对正型光刻胶中痕量金属杂质进行测定, 方法中采用丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 直接进样, 采用制冷雾化室并等离子体加氧去除积碳, 方法采用不同的稀释倍数对于样品的基体效应进样研究, 标准加入法测定消除基体效应影响。使用冷等离子体并结合碰撞反应模式有效抑制了碳基多原子离子对 Mg Al 等元素的测定干扰, 在样品溶液中标 100ppt 可获得满意的回收率。

#### 引言:

光刻胶是半导体产业使用的最为关键的材料之一, 其种类较而且成分也非常复杂, 通常是有树脂、光产酸剂、助剂和溶剂组成。工艺中光刻胶直接与晶圆表面接触, 其中的金属杂质对于产品良率有较大影响。国际半导体设备和材料组织 SEMI P32 标准用于光刻胶中 Na Mg Al K Ca 等 10 种元素的测定作了方法指导。标准中采用干法灰化和溶剂溶解进行光刻胶样品前处理, 而后对金属杂质进行测定, 标准要求测定回收率在 75%–125%。本方法使用光刻胶溶剂 PGMEA 溶解直接进样 ICPMS 测定, iCAP TQs 可靠稳定的 RF 发生器通过等离子体加氧除碳, 即便在冷等离子体条件下也能获得稳定的测定结果, 并结合碰撞与反应模式进一步去除多原子离子的干扰。方法对样品分别稀释 5 倍、10 倍和 100 倍进行基体效应研究, 已确定不同光刻胶样品合适的稀释倍数。在稀释 10 倍的光刻胶样品溶液中标 100ppt, 其回收率在 86-110%。

#### 实验部分:

##### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四级杆 ICPMS, 标准配置 250ml/min 的等离子体加氧 MFC, 进样系统适合于有机溶剂直接测定, 包括 PFA 微流量雾化器和石英旋流雾化室, 冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 多种模式在一次测定中稳定切换, 满足样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

##### 2 试剂和标准品:

G4 级 PGMEA, 用作样品稀释剂, 空白和清洗; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

##### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                      |
|-------|-------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型      |
| 雾化室   | 石英旋流, 带 Peltier 温控 -5°C |
| 中心管   | 1.0mm 石英中心管             |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥      |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                 |

iCAP TQs 采用多种模式对光刻胶稀释溶液中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氨反应模式, 热焰标准模式、TQ 氧气反应模式。

##### 4 样品和标准溶液制备:

PFA 瓶子用 18.2 MΩ 超纯水预先清洗并在洁净通风柜中吹干, 用来制备所有样品和标准。分别取 P015 样品约 5g 加入 G4

级 PGMEA 稀释 5 倍, 10 倍和 100 倍, 在上述稀释溶液逐级加标配置成 0.0, 50.0, 100.0, 200.0 和 500.0ppt 标准曲线, PGMEA 作为试剂空白和测试间的清洗。

## 5 测试结果:

有机溶剂采用自吸直接进样, 并通常对雾化室制冷降低等离子体负载以使之保持稳定。光刻胶中树脂成分通常粘度大, 需要根据其在样品中的含量及流动性来定稀释倍数, 否则会造成进样系统堵塞和高的基体效应。使用测定 PGMEA 空白的标准曲线对稀释 5 倍、10 倍和 100 倍的 P015 光刻胶样品溶液及加标 100ppt 溶液进行回收率测试, 其中 100 倍稀释样品的冷焰模式回收率高于 5 倍和 10 倍稀释样品, 而热焰模式回收率接近。说明低稀释倍数样品在冷焰测定下具有基体抑制效应, 但 100 倍过高的稀释倍数对于溶剂纯度要求高, 接近溶剂空白值, 因此方法使用 10 倍稀释样品并采用标准加入法消除基体效应测定。

方法中采用冷等离子体模式可有效降低碳基的干扰以获得低背景值, 如  $^{24}\text{Mg}$  的测定受到  $^{12}\text{C}_2^+$  的严重干扰, 在冷等离子体模式下 Mg 检出限优于 1ppt。Ti 和 V 等元素在热焰氧反应下进行质量迁移模式测定。多模式测定可在一次分析中稳定切换, 再消除干扰的同时确保测定的高灵敏度, 结果如下所示:

|                            | 分析模式                  | PGMEA 空白<br>ppt | P015<br>稀释 10 倍 ppt | P015<br>ng/g | P015 稀释 10 倍<br>加标 100ppt 回收率 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|--------------|-------------------------------|
| $^7\text{Li}$              | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.0             | 0.02                | 0.002        | 105%                          |
| $^{11}\text{B}$            | TQ-STD                | 153             | 217                 | 0.640        | 95%                           |
| $^{23}\text{Na}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 43              | 84                  | 0.400        | 97%                           |
| $^{24}\text{Mg}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.3             | 5.5                 | 0.042        | 92%                           |
| $^{27}\text{Al}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.9             | 8.1                 | 0.062        | 105%                          |
| $^{39}\text{K}$            | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 9.3             | 19                  | 0.097        | 103%                          |
| $^{40}\text{Ca}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.2             | 21                  | 0.198        | 95%                           |
| $^{48}\text{Ti}$ at m/z 64 | TQ-O <sub>2</sub>     | 10              | 18                  | 0.080        | 108%                          |
| $^{51}\text{V}$ at m/z 67  | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.9             | 2.1                 | 0.002        | 105%                          |
| $^{52}\text{Cr}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 4.5             | 7.6                 | 0.031        | 102%                          |
| $^{55}\text{Mn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.0             | 2.1                 | 0.011        | 96%                           |
| $^{56}\text{Fe}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 19              | 49                  | 0.300        | 93%                           |
| $^{59}\text{Co}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.0             | 0.0                 | 0.000        | 103%                          |
| $^{60}\text{Ni}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 4.0             | 8.3                 | 0.043        | 89%                           |
| $^{63}\text{Cu}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 7.5             | 10                  | 0.025        | 96%                           |
| $^{66}\text{Zn}$           | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 10              | 15                  | 0.050        | 86%                           |
| $^{95}\text{Mo}$           | TQ-STD                | 2.0             | 2.8                 | 0.008        | 104%                          |
| $^{105}\text{Pd}$          | TQ-STD                | 0.5             | 3.3                 | 0.028        | 105%                          |
| $^{107}\text{Ag}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1             | 2.6                 | 0.016        | 94%                           |
| $^{111}\text{Cd}$          | TQ-STD                | 0.0             | 0.0                 | 0.00         | 103%                          |
| $^{118}\text{Sn}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 4.1             | 8.7                 | 0.046        | 110%                          |
| $^{121}\text{Sb}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.0             | 1.0                 | 0.010        | 106%                          |
| $^{138}\text{Ba}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.0             | 0.1                 | 0.001        | 96%                           |
| $^{208}\text{Pb}$          | TQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1             | 3.9                 | 0.038        | 103%                          |

## 结论:

光刻胶样品可根据树脂成分含量用 PGMEA 等有机溶剂稀释 5-10 倍直接进样测定, 使用标准加入法测定可消除基体影响。iCAP TQs ICPMS 稳定可靠的 RF 发生器在等离子体加氧下, 可适合于直接进样测定有机溶, 冷等离子体可有效抑制碳基多原子离子的干扰, 结合 TQ 氨气和氧气反应模式, 在一次测定中可稳定切换各种测定模式, 提高易用性和分析效率。其回收率符合 SEMI 标准的规定, 稳定可靠的结果可满足半导体行业对于光刻胶中痕量金属杂质测定的要求。

## 4.2 离子色谱测定光刻胶中痕量阴离子

**关键词：**离子色谱 光刻胶 CIC 卤素

### 摘要：

本文研究运用 AQF 2100H 通过高温裂解、燃烧，在线去除光刻胶中的高分子及有机基质，样品中的痕量阴离子被吸收液充分吸收后，自动进入 Integrion 高压离子色谱系统实现光刻胶、树脂和单体样品中痕量卤素的分离测定。实验过程无需复杂的离线前处理过程，无需配制淋洗液，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器抑制背景电导，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。在线燃烧离子色谱技术（Combustion ion chromatography, CIC）完全满足半导体集成电路生产工艺对光刻胶、树脂和单体中痕量卤素的检测要求。

### 引言：

集成电路制造过程中，光刻工艺约占整个芯片制造成本的 35%，是半导体制造中最核心的工艺。涉及到的材料的包括多种溶剂、酸、碱、高纯有机试剂、高纯气体等，其中最核心的材料就是光刻胶。光刻胶是一类组成复杂混合物，主要由有机溶剂、高分子树脂（酚醛树脂或丙烯酸）、光引发剂、助剂（单体和表面活性剂等）组成。根据光刻机曝光波长不同，光刻胶主要分为紫外区的 G 线（436nm）和 I 线（365nm）、深紫外区的 KrF（248nm）和 ArF（193nm）、极紫外区的 EUV（13.5nm）光刻胶。光刻机曝光波长越小对光刻胶的要求越高，杂质限量要求越低，特别光刻胶中痕量卤素造成的细微污染都可能改变半导体的性质，从而影响半导体器件的功能，影响晶圆良率。光刻胶的复杂基质无法满足直接进入离子色谱进行分析，采用 CIC 技术经过在线燃烧后，光刻胶中的聚合物、有机溶剂和单体基质完全去除，其中的卤素经过燃烧后在吸收液中转化为卤素离子，可直接进入离子色谱进行分析。燃烧离子色谱法是测定光刻胶中痕量卤素杂质常用的技术手段。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

Integrion 高压离子色谱（Thermo Scientific Dionex）、IC pure 超纯水机（Thermo Scientific Dionex）、AQF 2100H、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器（Fisher Scientific）、AS18 分析柱（4 $\times$ 150mm）、AG18 保护柱（4 $\times$ 30mm）

#### 2 试剂及标准品：

超纯水（产自 IC pure）、阴离子标准溶液（上海计量院）

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion 高压离子色谱、AQF 2100H、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 18 分析柱（4 $\times$ 150mm）、AG 18 保护柱（4 $\times$ 30mm）

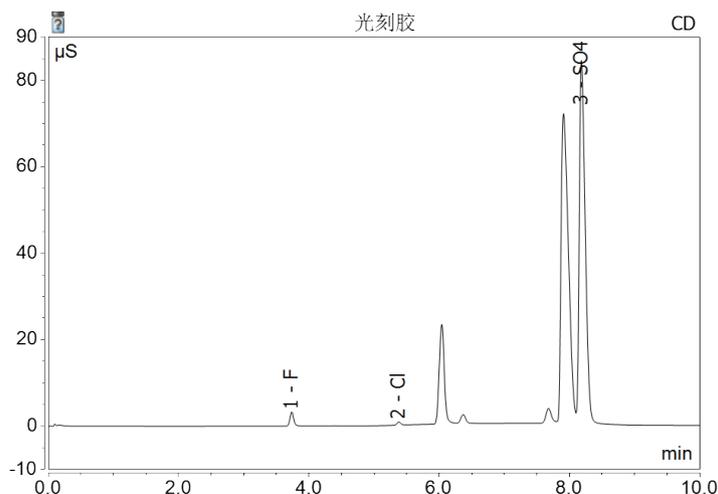
柱温：30 $^{\circ}$ C

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：10~100 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 光刻胶样品分离谱图:



### 5.2 实验结果:

(1) 四种常见阴离子的标准曲线及相关系数:

| 待测离子                          | Coeff.of Determination | C0(Offset) | C1(Slope) | 线性范围 /ppm |
|-------------------------------|------------------------|------------|-----------|-----------|
| F <sup>-</sup>                | 0.9995                 | 0.0197     | 0.1366    | 0.05-2    |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.9998                 | 0.0019     | 0.0844    | 0.05-2    |
| Br <sup>-</sup>               | 0.9999                 | -0.0014    | 0.0354    | 0.05-2    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.9997                 | 0.0119     | 0.0459    | 0.05-2    |

(2) 四种常见阴离子的检出限和定量限:

| 待测物质                          | 检出限 LOD (ppm) | 定量限 LOQ (ppm) |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| F <sup>-</sup>                | 0.01          | 0.05          |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.02          | 0.05          |
| Br <sup>-</sup>               | 0.02          | 0.05          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.02          | 0.05          |

### 结论:

ICS 6000 高压离子色谱系统搭配 AQF 2100H 在线燃烧装置, 系统配备淋洗液发生器和自动再生电解膜抑制, 通过在线燃烧去除光刻胶复杂基质对卤素离子测定的影响, 实现在线基质消除和分析检测技术于一体, 对光刻胶中痕量卤素杂质的检测提供了简便、稳定、高效的方法, 为半导体行业对高端光刻胶的需求提供了技术保障。

## 第三部分 晶圆基材和溅射靶材 (Substrate and sputtered target materials)

晶圆 (wafer) 是制造半导体器件的基础材料。极高纯度的硅经过拉伸、切割、抛光等工序制备成为晶圆, 晶圆经过光刻等一系列半导体制造工艺形成极微小的电路结构, 再经切割、封装、测试成为芯片, 广泛应用到各类电子设备当中。在半导体发展过程中晶圆材料经历了几代技术演变, 第一代半导体的基材以硅和锗为主, 第二代半导体以砷化镓和磷化铟为主, 第三代半导体氮化镓和碳化硅为主。目前在半导体领域, 硅基仍然是半导体器件和集成电路的主要衬底材料。12 吋硅晶圆抛光片的纯度超过 9N, 外延片和 SOI 片的纯度要求更高。硅晶圆衬底材料质量控制有表面杂质污染、外延层和基体杂质测定。晶圆表面金属杂质污染的检测是按照 SEMI E45 标准采用 VPD(气相分解法)-ICPMS 方法进行。辉光放电质谱法 GD-MS 是固体材料高灵敏度直接分析的主要技术, 被广泛应用于硅或碳化硅衬底基体中痕量杂质测定, 同时可对碳化硅衬底或外延层进行深度扫描测定, 以 10 纳米到微米级的深度分辨对材料中超痕量杂质进行高灵敏度测定。

晶圆在加工过程中, 晶圆表面经过反复的光刻和刻蚀后, 在晶圆表面建立了数以千计的电子器件, 同时在电子器件之间建立电路连接, 形成多层的半导体结构, 这需要在晶圆表面交替堆叠多层薄金属 (导电) 膜和介电 (绝缘) 膜, 通常称为薄膜沉积, 而导电膜沉积过程中需要用到金属溅射靶材。利用高速离子流在高真空条件下轰击溅射靶材表面, 使靶材表面的原子一层一层地沉积在半导体芯片的表面上, 然后再通过的特殊光刻工艺, 将沉积在芯片表面的金属薄膜刻蚀成纳米级别的金属线, 将芯片内部数以亿计的微型晶体管相互连接起来, 从而起到传递信号的作用。半导体芯片行业是金属溅射靶材的主要应用领域之一, 主要种类包括: 铜、钼、铝、钛、钴和钨等高纯溅射靶材, 以及镍铂、钨钛等合金类的溅射靶材。由于与晶圆表面直接接触, 因此溅射靶材的纯度要求很高。辉光放电质谱仪 Element GD Plus GD-MS 的高流速 Grimm 式离子源为溅射靶材提供快速高通量的分析, 其高灵敏度、准确度以及高灵活性可完全满足半导体行业对于 5-6N 高纯金属溅射靶材的测试要求。

### 1 iCAP TQs 测定硅晶圆表面痕量金属杂质

**关键词:** 硅晶圆 SEMI M85 VPD-ICPMS 冷等离子体 TQ NH<sub>3</sub> TQ O<sub>2</sub>

#### 摘要:

应对于 SEMI E45 和 M85 标准, 采用气相分解法 (VPD) 和 iCAP TQs 联机测定硅晶圆表面的痕量金属杂质, 对于硅基体效应和硅基引起的多原子离子干扰进行了研究, 使用 ICPMS 冷等离子体和串联四级杆氨气和氧气反应, 有效去除了硅基和氩多原子离子的干扰, 可获得小于 10E8 At/cm<sup>2</sup> 的检出限。在 200ppm 硅基体中加标, 其回收率结果和稳定性可满足晶圆表面杂质测定的要求。

#### 引言:

随着半导体晶圆制程工艺的不断升级, 以及对大尺寸极精细纳米级晶圆的良品率的追求, 晶圆污染控制是至关重要的。这些污染通常是金属、阴离子和颗粒, 其来源一是与晶圆直接接触的材料, 如化学品、气体、光阻剂等, 二是晶圆制造所处的环境污染, 如气体和化学品配送管道, 晶圆盒传输等。就金属污染而言, K 和 Na 等碱金属会导致栅极氧化层漏电影响器件稳定性, Ni、Cu 和 Fe 等过渡金属在硅表面析出使栅极氧化层退化导致良率下降, 硅晶圆的纯度要求达 9N 以上, SEMI E45-1101 方法指导采用 VPD(气相分解法) 在微环境下对晶圆表面污染进行扫描采集, 而后用各种方法进行测定。新修订并实施的 SEMI M85-0120 对 ICPMS 法测定硅晶圆表面痕量金属污染做了指导, 包括 VPD 法和 DADD(直接酸滴入分解法), 其中 VPD-ICPMS 法可测定包括 Li Na 等轻质量在内的多种元素, 检出限可达 10E7 At/cm<sup>2</sup>。

## 实验方法:

### 1 仪器:

iCAP TQs 半导体行业专用的三重四极杆 ICPMS, 配置全套惰性进样系统, 包括 PFA 微流量雾化器和 Scott 形雾化室, 冷等离子体离子提取透镜和 Pt 锥接口。高效稳定的 RF 发生器, 保证冷焰和热焰的平稳切换, 以获得优异的长期稳定性。1amu 的 Q1 高分辨率配合适用多种反应气体的 Qcell (Q2) 碰撞反应池以及独特的 Reaction Finder 软件灵活并简单地消除干扰, 可满足复杂基体样品中亚 ppt 级金属杂质的测定。

### 2 试剂和标准品:

氢氟酸 (50% Optima 级, Fisher Chemical) 硝酸 (68% Optima 级, Fisher Chemical), 双氧水 (32% Optima 级, Fisher Chemical); 18.2 MΩ 的超纯水; 多元素混合标准溶液 (Spex CertiPrep)

### 3 仪器配置:

| 参数    | 配置                        |
|-------|---------------------------|
| 雾化器   | PFA 100ul 微流量, 自吸型        |
| 雾化室   | PFA Scott 型, 带 Peltier 温控 |
| 中心管   | 2.0mm Pt                  |
| 接口    | Pt 采样锥和高灵敏度 Pt 截取锥        |
| 提取透镜组 | 冷等离子体透镜                   |

iCAP TQs 采用三种模式对氨水中多种金属杂质进行测定, 分别是冷焰氨反应模式, 热焰氨 KED 模式和氧反应模式。

### 4 样品和标准溶液制备:

本方法使用模拟厚氧化膜刻蚀, 溶解纯度为 11N 的超纯硅于氢氟酸和硝酸中, 制备成含 200ppm Si 的基体溶液。分取等份基体溶液以重量法加入多元素混合标准溶液, 制备成浓度为 25、50 和 100ppt 的校正曲线标准溶液, 并以 50ppt 的加标溶液进行回收率试验。过程中使用 0.5% (m/m) 氢氟酸和 0.1% (m/m) 硝酸清洗液对仪器进样系统进行清洗。

### 5 测定结果:

VPD 法的 Si 基体效应以及多原子离子干扰是 ICPMS 需要克服的难点, 晶圆表面不同氧化层厚度经 VPD 处理后, 在扫描液中含 Si 量从小于 10ppm 到上千 ppm 不等。方法中模拟含 200ppm 硅基质中的 26 个元素可以获得 0.1-2ppt(ng/L) 的检出限, 5 个加标 100ppt 样品测定重现性 RSD 为 2.2%, 50ppt 加标回收率在 80-120%。方法对于 200ppm 的 Si 基体具有较好的耐受性, 同时也证明了方法在冷焰和热焰碰撞反应模式切换方面具有高的稳健性。

多原子离子干扰是 ICPMS 最主要的质谱干扰, VPD 处理后扫描液含 Si 与水溶液的 F O H 离子等的组合离子对待测离子产生干扰。如下是典型的 Si 基体多原子离子干扰:

| 待测元素             | 干扰多原子离子   |
|------------------|---|
| <sup>48</sup> Ti | <sup>28</sup> Si <sup>19</sup> F <sup>1</sup> H、 <sup>29</sup> Si <sup>19</sup> F |
| <sup>56</sup> Fe | <sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si   |
| <sup>60</sup> Ni | <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O                                  |
| <sup>63</sup> Cu | <sup>28</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>19</sup> F                                  |
| <sup>66</sup> Zn | <sup>28</sup> Si <sup>19</sup> F <sup>19</sup> F                                  |
| <sup>74</sup> Ge | <sup>29</sup> Si <sup>29</sup> Si <sup>16</sup> O                                 |

冷等离子体 (冷焰) 技术可降低 Ar 的电离度, 可有效抑制 N O F 与 Si 的多原子离子产生。碰撞反应池技术 (CCT) 也是常用的干扰消除技术, 尤其是 He 气碰撞 KED 模式, 通过离子经碰撞后的动能差异进行与干扰区分。串联四极杆技术可更加灵活地在碰撞反应池中使用氧气、氢气和氨气等反应气体, 将分析物离子进行质量迁移 (mass shift) 或者原位 (on mass) 测定, 如 Si 基中 <sup>48</sup>Ti, 可使用氧气反应将 Ti 进行质量迁移至目标离子 <sup>48</sup>Ti<sup>16</sup>O 测定, 而 <sup>74</sup>Ge 仍然在原 74 质量数测定, <sup>29</sup>Si<sup>16</sup>O 被进一步氧化为 <sup>29</sup>Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 以区分 <sup>74</sup>Ge。H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 反应也被用于与冷焰组合更加降低 Ar 基离子的干扰, 获得低的 K Ca Fe 检出限。

200ppm 硅基体溶液中 26 个元素的方法检测限、测定含量和回收率如下表所示:

|                           | 分析模式                  | LOD (ppt) | 测量结果 (ppt) | 50 ppt 回收率 (%) |
|---------------------------|-----------------------|-----------|------------|----------------|
| <sup>7</sup> Li           | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.1       | 0.02       | 98%            |
| <sup>23</sup> Na          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.6       | 2.3        | 100%           |
| <sup>24</sup> Mg          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.3       | 0.4        | 99%            |
| <sup>27</sup> Al          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.3       | 6.0        | 104%           |
| <sup>39</sup> K           | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.6       | 1.0        | 98%            |
| <sup>40</sup> Ca          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.0       | 4.1        | 103%           |
| <sup>48</sup> Ti (m/z 64) | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.2       | 2.8        | 99%            |
| <sup>51</sup> V (m/z 67)  | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.2       | 0.8        | 98%            |
| <sup>55</sup> Mn          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 2.3       | 3.5        | 97%            |
| <sup>56</sup> Fe          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 1.6       | 3.4        | 98%            |
| <sup>59</sup> Co          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.9       | 2.2        | 97%            |
| <sup>63</sup> Cu          | SQ-CP-NH <sub>3</sub> | 0.9       | 1.7        | 98%            |
| <sup>66</sup> Zn          | SQ-KED                | 1.9       | 7.7        | 90%            |
| <sup>71</sup> Ga          | SQ-KED                | 1.2       | 2.3        | 91%            |
| <sup>74</sup> Ge (m/z 74) | TQ-O <sub>2</sub>     | 1.0       | 2.7        | 100%           |
| <sup>75</sup> As (m/z 91) | TQ-O <sub>2</sub>     | 0.4       | 0.7        | 101%           |
| <sup>88</sup> Sr          | SQ-KED                | 0.2       | 0.1        | 98%            |
| <sup>90</sup> Zr          | SQ-KED                | 0.1       | 0.1        | 96%            |
| <sup>98</sup> Mo          | SQ-KED                | 0.5       | 1.1        | 93%            |
| <sup>107</sup> Ag         | SQ-KED                | 0.3       | 1.0        | 95%            |
| <sup>111</sup> Cd         | SQ-KED                | 0.4       | 0.6        | 95%            |
| <sup>118</sup> Sn         | SQ-KED                | 0.3       | 0.6        | 93%            |
| <sup>121</sup> Sb         | SQ-KED                | 0.1       | 0.1        | 93%            |
| <sup>138</sup> Ba         | SQ-KED                | 0.1       | 0.1        | 93%            |
| <sup>184</sup> W          | SQ-KED                | 0.1       | 0.2        | 93%            |
| <sup>208</sup> Pb         | SQ-KED                | 0.3       | 1.2        | 91%            |

#### 结论:

半导体先进制造对于晶圆表面污染物控制日益严格,尤其是金属污染物需要控制在 10E8At/cm<sup>2</sup>。VPD 法用 HF 酸蒸气对于晶圆表面氧化层刻蚀使表面为疏水性,收集后导入到 ICPMS 对包括 Li Be B 等近 30 种元素进行测定。iCAP TQs 利用冷等离子体和碰撞反应技术,消除氦和硅基引入的多原子离子干扰,使各元素测定具有亚 ppt 级的检出限。同时通过模拟厚氧化层高硅实验,证明在 200ppm 的硅基下,方法仍可获得满意的稳定性和回收率。

## 2 Element GD Plus GD-MS 测定半导体行业 6N+ 铜靶材中的痕量杂质

### 参考标准：

ISO/TS 15538:2020(E) Surface Chemical Analysis – Glow discharge mass spectrometry – Operating procedures 表面化学分析 – 辉光放电质谱法 - 操作流程

GB/T 26017-2020 高纯铜

YS/T 922-2013 高纯铜化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法)

**关键词：**高纯铜 靶材 GD-MS 痕量元素分析

### 摘要：

本文研究运用 Element GD Plus 辉光放电质谱法 (GDMS) 对 6N 高纯铜中的痕量杂质元素含量进行分析。Element GD Plus 使用 MR 4000 及 HR 10000 分辨率, 可完全分离 >70 种杂质元素及其干扰, 可对高纯铜材料做出准确纯度分析。

### 引言：

高纯铜具有优良的延展性、导热性、导电性以及较为稳定的化学性质, 在半导体领域有广泛应用, 例如作为溅射靶材及离子镀膜加工品、电子工业各种连接线、电子封装用键合线、高级合金等。其中, 面板与半导体产业对高纯铜的纯度要求最高, 需分别达到 5N 和 5N5 以上。5N 及以上纯度高纯铜生产技术壁垒较高, 全球范围内能够量产的企业数量较少, 随着面板及半导体产业技术升级, 市场对高纯铜的纯度要求进一步提升。

高纯铜国家标准 GB/T 26017-2020 规定了 HPCu-7N、HPCu-6N5、HPCu-6N、HPCu-5N 四个牌号中 30 个杂质元素的上限及总杂质含量。以 HPCu-6N 为例, 标准规定了其中 S 和 Cl 的含量 <0.5 ppm 和 <5 ppm, 其它大部分杂质元素含量 < 0.05 ppm, Th、U、V 等元素含量 < 0.001 ppm。所有杂质 (不含 S 和 Cl, 其余元素包括但不限于文件所列 28 种: Cd Co Cr Fe Ga Ge Hg K Li Mg Mn Mo Na Nb Ni P Pb Sb Se Si Sn Te Th Ti U V Zn Zr) 总含量不超过 1 ppm。

### 实验部分：

#### 1 仪器配置：

Element GD Plus 辉光放电质谱仪, 高纯石墨离子源配件。此外, 还要求用户实验室具备 100 级洁净室 (洁净台)、优级纯 HNO<sub>3</sub>、一级水、氩气 (纯度 ≥99.999%)、氮气 (纯度 ≥99.99%, 用于吹干样品表面)、机械加工设备等。

#### 2 样品制备：

使用机械加工设备, 将样品制备成直径大于 2 cm 的平板状, 分别以硝酸 (1:1) 和水依次清洗, 用氮气吹干, 装入 Element GD Plus 离子源中。

#### 3 仪器参数设置：

设定放电电流 45 mA, 放电电压 ~750V, 预溅射 5 min (以清除试样表面污染), 数据采集 10 min。<sup>63</sup>Cu 和 <sup>65</sup>Cu 总基体强度 >2 × 10<sup>10</sup> cps (MR)。

辉光放电质谱法 (GDMS) 是进行高纯铜中痕量杂质元素含量的标准方法。YS/T 922-2013 规定的 73 种痕量杂质元素中, K Zn Ge As Se Br Ru Rh 等均存在基体相关的质谱干扰, 是高纯铜分析的难点。Element GD Plus 具备 300、4000、10000 三个固定分辨率, 使用 MR 4000 及 HR 10000 分辨率, 可完全分离 73 种杂质元素及其干扰。杂质元素同位素选择和分辨率设置如下表。

痕量杂质元素同位素选择及分辨率设置

| 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 |
|------|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Li7  | MR  | V51  | MR  | Zr90  | MR  | La139 | MR  | Ta181 | MR  |
| Be9  | MR  | Cr52 | MR  | Nb93  | MR  | Ce140 | MR  | W182  | MR  |
| B11  | MR  | Mn55 | MR  | Mo95  | MR  | Pr141 | MR  | Re185 | MR  |
| F19  | MR  | Fe56 | MR  | Ru101 | HR  | Nd146 | MR  | Os189 | MR  |
| Na23 | MR  | Co59 | MR  | Rh103 | HR  | Sm147 | MR  | Ir193 | MR  |
| Mg24 | MR  | Ni60 | MR  | Pd108 | MR  | Eu153 | MR  | Pt195 | MR  |
| Al27 | MR  | Zn68 | HR  | Ag109 | MR  | Gd157 | MR  | Au197 | MR  |
| Si28 | MR  | Ga69 | MR  | Cd111 | MR  | Tb159 | MR  | Hg202 | MR  |
| P31  | MR  | Ge72 | HR  | In115 | MR  | Dy163 | MR  | Tl205 | MR  |
| S32  | MR  | As75 | HR  | Sn118 | MR  | Ho165 | MR  | Pb208 | MR  |
| Cl35 | MR  | Se77 | HR  | Sb121 | MR  | Er166 | MR  | Bi209 | MR  |
| K39  | HR  | Br79 | HR  | Te128 | MR  | Tm169 | MR  | Th232 | MR  |
| Ca44 | MR  | Rb85 | MR  | I127  | MR  | Yb174 | MR  | U238  | MR  |
| Sc45 | MR  | Sr88 | MR  | Cs133 | MR  | Lu175 | MR  |       |     |
| Ti48 | MR  | Y89  | MR  | Ba138 | MR  | Hf178 | MR  |       |     |

4 测试结果:

4.1 待测元素与干扰分离

Rh 是 Cu 基体中受干扰最严重的元素，主要干扰  $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{65}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$ ，高分辨下可完全分离。

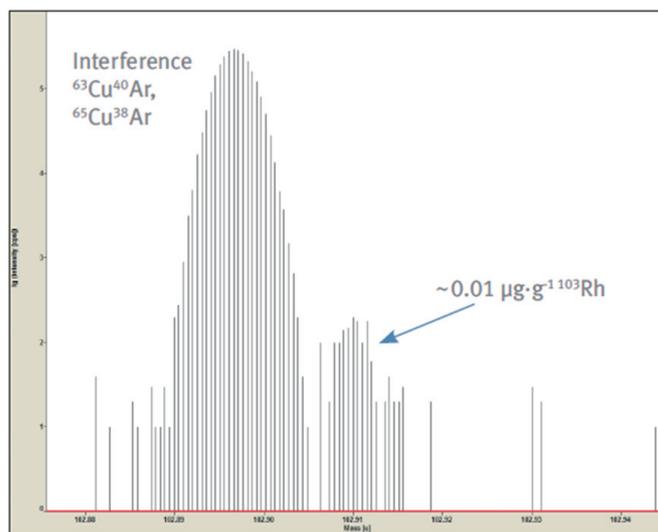


图 1 高分辨模式下 103Rh 与 CuAr 分离情况

其余受 Cu 多原子离子 ( $^{63}\text{Cu}^{12}\text{C}$  vs  $^{75}\text{As}$ ) 或拖尾 (Zn 等) 影响的元素，在 HR 模式下也可获得足够低的背景。

4.2 6N+ 高纯铜检测结果

根据上述方法测定了用户提供的 Demo 样品，结果显示该高纯 Cu 样品中 Ag、S、Cl 为主要杂质，含量分别为 0.05 ppm、0.04 ppm 和 0.84 ppm，其余杂质含量均低于仪器检出限。对比 GB/T 26017-2020，该样品达到 HPCu-6N5 标准，测样结果如下：

实际样品中各杂质元素含量

| 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| Li | <0.005   | As | <0.005   | Sm | <0.001   |
| Be | <0.005   | Se | <0.005   | Eu | <0.001   |
| Be | <0.005   | Br | <0.005   | Gd | <0.001   |
| F  | <0.01    | Rb | <0.001   | Tb | <0.001   |
| Na | <0.005   | Sr | <0.001   | Dy | <0.001   |
| Mg | <0.001   | Y  | <0.001   | Ho | <0.001   |
| Al | <0.001   | Zr | <0.001   | Er | <0.001   |
| Si | 0.009    | Nb | <0.001   | Tm | <0.001   |
| P  | <0.001   | Mo | <0.005   | Yb | <0.001   |
| S  | 0.04     | Ru | <0.005   | Lu | <0.001   |
| Cl | 0.84     | Rh | <0.05    | Hf | <0.001   |
| K  | <0.005   | Pd | <0.05    | Ta | <0.05    |
| Ca | <0.005   | Ag | 0.05     | W  | <0.001   |
| Sc | <0.001   | Cd | <0.005   | Re | <0.001   |
| Ti | <0.005   | In | <0.001   | Os | <0.001   |
| V  | <0.001   | Sn | <0.001   | Ir | <0.001   |
| Cr | <0.001   | Sb | <0.001   | Pt | <0.001   |
| Mn | <0.001   | Te | <0.01    | Au | <0.01    |
| Fe | <0.001   | I  | <0.005   | Hg | <0.005   |
| Co | <0.001   | Cs | <0.001   | Tl | <0.001   |
| Ni | <0.001   | Ba | <0.001   | Pb | <0.001   |
| Cu | 主成分      | La | <0.001   | Bi | <0.001   |
| Zn | <0.005   | Ce | <0.001   | Th | <0.001   |
| Ga | <0.001   | Pr | <0.001   | U  | <0.001   |
| Ge | <0.005   | Nd | <0.001   |    |          |

## 结论

1) Element GD Plus GDMS 检测方法简单，易操作，高效，可满足 6N+ 以上高纯 Cu 的测试。

2) Element GD Plus 的高分辨率模式可完全消除 CuAr 对 Rh 的干扰以及 Cu 基体拖尾，降低背景值，确保所有元素获得 ppb 级别检出限，符合 GB/T 26017-2020 标准规定的 HPCu-6N、HPCu-6N5 要求

### 3 Element GD Plus GD-MS 测定半导体行业钼靶材中的 73 种痕量杂质

#### 参考标准:

ISO/TS 15538:2020(E) Surface Chemical Analysis – Glow discharge mass spectrometry – Operating procedures 表面化学分析 – 辉光放电质谱法 - 操作流程

YS/T 1473-2021 高纯钼化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法

**关键词:** 高纯钼 靶材 GD-MS 痕量元素分析

#### 摘要:

本研究运用 Element GD Plus 辉光放电质谱法 (GDMS) 对高纯钼中的痕量杂质元素含量进行分析。Element GD Plus 使用 MR 4000 及 HR 10000 分辨率, 可完全分离 73 种杂质元素及其干扰, 可对高纯钼材料做出准确纯度分析。

#### 引言:

钼及钼合金溅射靶材已广泛用于电子部件和电子产品中, 如 薄膜半导体管 - 液晶显示器 (TFT-LCD)、等离子体显示器、触摸屏, 还可用于太阳能电池的背电极、玻璃镀膜等领域。近年来, 随着电子行业及太阳能电池的发展, 钼及钼合金作为高附加值电子材料的用量逐年增加。作为钼行业新兴的高端产品, 钼及钼合金溅射靶材的技术含量高, 要求纯度高, 相对密度高, 晶粒细小均匀。辉光放电质谱法采用固体直接进样技术, 具有样品制备简单, 背景低, 测试高效等优点, 在高纯材料检测中展现出强大的能力。对于高纯钼及钼合金检测, 辉光放电质谱法同样具有强大的能力, 具有检出限低, 检测效率高的优点, Element GD Plus 的测样效率可达到 15 分钟 / 样。

#### 实验部分:

##### 1 仪器配置:

Element GD Plus 辉光放电质谱仪, 高纯石墨离子源配件。此外, 还要求用户实验室具备 100 级洁净室 (洁净台)、优级纯 HNO<sub>3</sub>、一级水、氩气 (纯度 ≥99.999%)、氮气 (纯度 ≥99.99%, 用于吹干样品表面)、机械加工设备等。

##### 2 样品制备:

使用机械加工设备, 将样品制备成直径大于 2 cm 的平板状, 分别以硝酸 (1:1) 和水依次清洗, 用氮气吹干, 装入 Element GD Plus 离子源中。

##### 3 仪器参数设置:

设定放电电流 45 mA, 放电电压 ~900V, 预溅射 5 min (以清除试样表面污染), 数据采集 10 min。<sup>96</sup>Mo 基体强度 ~5 x 10<sup>9</sup> cps (MR)。

辉光放电质谱法 (GDMS) 是进行高纯钼中痕量杂质元素含量的标准方法。YS/T 1473-2021 规定的 73 种痕量杂质元素中, K As Se Br Ru Rh Ag In Sn Te Cs Ba La Ce 等均存在基体相关的质谱干扰, 是高纯钼分析的难点。Element GD Plus 具备 300、4000、10000 三个固定分辨率, 使用 MR 4000 及 HR 10000 分辨率, 可完全分离 73 种杂质元素及其干扰。73 种杂质元素同位素选择和分辨率设置如下表。

痕量杂质元素同位素选择及分辨率设置

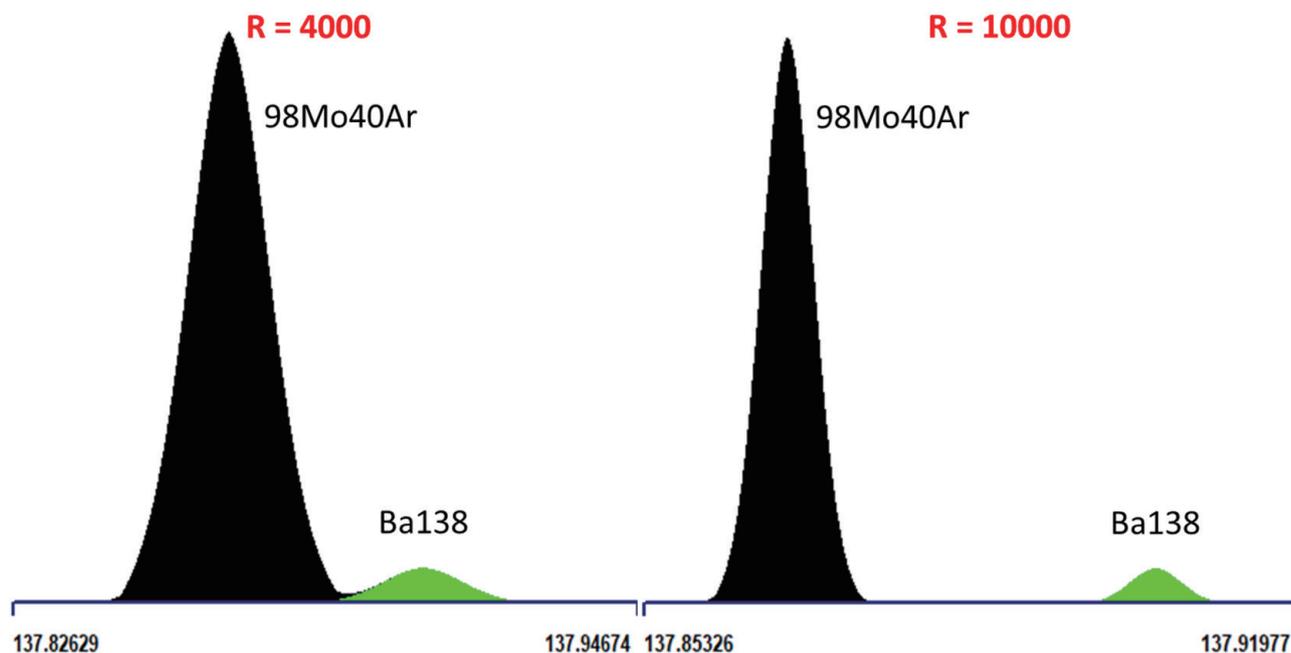
| 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 |
|------|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Li7  | MR  | V51  | MR  | Y89   | MR  | La139 | HR  | Ta181 | MR  |
| Be9  | MR  | Cr52 | MR  | Zr90  | MR  | Ce140 | HR  | W182  | MR  |
| B11  | MR  | Mn55 | MR  | Nb93  | HR  | Pr141 | MR  | Re185 | MR  |
| F19  | MR  | Fe56 | MR  | Mo95  | MR  | Nd146 | MR  | Os189 | MR  |
| Na23 | MR  | Co59 | MR  | Ru101 | HR  | Sm147 | MR  | Ir193 | MR  |

|      |    |      |    |       |    |       |    |       |    |
|------|----|------|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| Mg24 | MR | Ni60 | MR | Rh103 | MR | Eu153 | MR | Pt195 | MR |
| Al27 | MR | Cu63 | MR | Pd108 | MR | Gd157 | MR | Au197 | MR |
| Si28 | MR | Zn68 | MR | Ag109 | HR | Tb159 | MR | Hg202 | MR |
| P31  | MR | Ga69 | MR | In115 | HR | Dy163 | MR | Tl205 | MR |
| S32  | MR | Ge72 | HR | Sn118 | HR | Ho165 | MR | Pb208 | MR |
| Cl35 | MR | As75 | MR | Sb121 | MR | Er166 | MR | Bi209 | MR |
| K39  | HR | Se77 | HR | Te128 | HR | Tm169 | MR | Th232 | MR |
| Ca44 | MR | Br79 | HR | I127  | MR | Yb174 | MR | U238  | MR |
| Sc45 | MR | Rb85 | MR | Cs133 | HR | Lu175 | MR |       |    |
| Ti48 | HR | Sr88 | MR | Ba138 | HR | Hf178 | MR |       |    |

#### 4 测试结果:

##### 4.1 待测元素与干扰分离

Cs-Ce 是钼基体中常见的受干扰元素，干扰离子为 MoAr。以  $^{138}\text{Ba}$  为例进行说明，在  $^{138}\text{Ba}$  同位素处，受  $^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$  组合离子的干扰，区分干扰所需的分辨率  $\sim 4000$ ，当设备状态稍差或钼基体中 Ba 含量较低时，往往需要高分辨模式才能准确测试 Ba 的含量。下图是  $^{138}\text{Ba}$  在不同分辨率下的干扰，可以看出在 4000 分辨率模式下， $^{138}\text{Ba}$  和  $^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$  存在一定的重叠，而在高分辨模式下， $^{138}\text{Ba}$  和  $^{98}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$  可以被完全区分。



中 (左) - 高 (右) 分辨模式下  $^{138}\text{Ba}$  与 MoAr 分离情况

其余在 Mo 基体测试中，其它易受干扰的同位素有 Ge、Se、Br、Sn、Te 等。因此，高分辨的模式的有效使用对于高纯材料的测试是非常重要的，尤其对于组分较多的合金材料。

##### 4.2 高纯钼检测结果

根据上述方法测定了用户提供的 Demo 样品。结果显示，上文提到的易受干扰同位素 (比如 Br、Se、Ge、Sn、Te、La、Ce 等) 即使杂质含量低，Element GD Plus 也能很好的区分干扰，准确测试，确保测试不受干扰影响，如下表：

实际样品中各杂质元素含量

| 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| Li | 0.009    | Ge | < 0.05   | Nd | < 0.005  |
| Be | < 0.01   | Br | < 0.005  | Sm | < 0.005  |
| Be | < 0.005  | Rb | 0.17     | Eu | < 0.001  |
| F  | 0.02     | Sr | 0.14     | Dy | < 0.001  |
| Na | 0.29     | Y  | 0.01     | Ho | < 0.001  |
| Mg | 0.04     | Zr | 0.05     | Er | < 0.001  |
| Al | 1.5      | Nb | < 0.05   | Tm | < 0.001  |
| Si | 1.4      | Mo | 主成分      | Yb | < 0.001  |
| P  | 0.54     | Ru | < 0.05   | Lu | < 0.001  |
| S  | 0.22     | Rh | 0.002    | Hf | < 0.005  |
| Cl | 0.09     | Pd | < 0.005  | Ta | 0.11     |
| K  | 11       | Ag | 0.02     | W  | 61       |
| Ca | 0.9      | Cd | < 5      | Re | 0.19     |
| Sc | < 0.005  | In | 0.06     | Os | < 0.01   |
| Ti | 0.33     | Sn | 0.03     | Ir | < 0.005  |
| V  | 0.15     | Sb | 0.06     | Pt | < 0.05   |
| Cr | 6.5      | Te | 0.18     | Au | < 0.01   |
| Mn | 0.15     | In | 0.003    | Hg | < 0.01   |
| Fe | 16       | Cs | < 0.005  | Tl | 0.009    |
| Co | 0.24     | Ba | 3.1      | Pb | 0.008    |
| Ni | 3.3      | La | 0.97     | Bi | 0.008    |
| Cu | 0.22     | Ce | < 0.01   | Th | < 0.001  |
| Zn | 0.03     | Pr | < 0.001  | U  | 0.64     |
| Ga | < 0.01   |    |          |    |          |

## 结论

1) Element GD Plus GDMS 检测方法简单、易操作、高效，可满足高纯钼或钼合金高效高质量全元素测试，对于易受干扰的元素，能很好的区分干扰，准确识别杂质信号。

2) Element GD Plus 的分辨率模式可通过软件自动控制，实现无人参与的自动化控制，极大的简化了用户操作，提高了用户的工作效率。

## 4 Element GD Plus GD-MS 测定氧化铟锡 ITO 靶材中的杂质元素

**关键词：**ITO 靶材 GD-MS RSF 杂质元素

### 摘要：

本文研究利用 Element GD Plus 辉光放电质谱法 (GDMS) 一次性直接测定 ITO 靶材中的主体元素和痕量元素。由于采用固体样品直接分析技术, 能避免酸溶液带来的杂质干扰, 可快速测定氧化铟锡靶材中的多种痕量杂质。结合 X 射线光电子能谱确定氧化铟锡靶材的主体元素 In 和 Sn 的组分, 通过 GDMS 校正获得二者的相对灵敏度因子 (RSF), 从而对 ITO 中的 In 和 Sn 进行定量, 并利用典型 RSF 对其它痕量元素进行半定量。测试的结果具有较好的准确度和精度。利用校正 RSF 和典型 RSF 相结合进行测试的方法同样适用于类似的掺杂的半导体材料。

### 引言：

掺锡氧化铟薄膜是一种 n 型半导体材料, 主要应用于液晶显示、太阳能电池透明电极等。靶材中的化学组分和杂质浓度对溅射薄膜的导电性和透光率有较大影响, 因此快速有效检测 ITO 靶材中杂质元素的种类和含量对于 ITO 靶材研发制备具有重要意义。

### 实验部分：

#### 1 仪器配置：

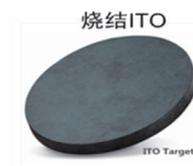
Element GD Plus 辉光放电质谱仪, 高纯石墨离子源配件。此外, 还要求用户实验室具备 100 级洁净室 (洁净台)、氦气 (纯度  $\geq 99.999\%$ )。



ITO粉末 ITO素坯

#### 2 样品制备：

直径 50mm, 厚度 3mm 的 ITO 靶材, 表面平整无需特殊机械加工。若样品为 ITO 粉体, 可将样品烧结为平板状即可直接分析。



烧结 ITO

ITO Target

#### 3 仪器参数设置：

设定放电电流 46.5 mA, 放电电压 -800V, 预溅射 10 min (以清除试样表面污染), 数据采集 15 min。基体信号  $^{115}\text{In} \sim 9.0 \times 10^9$  cps (MR)。Element GD Plus 具备 300、4000、10000 三个固定分辨率, 可完全分离 73 种杂质元素及其干扰。杂质元素同位素选择和分辨率设置如下表：

杂质元素同位素选择及分辨率设置

| 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 |
|------|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Li7  | MR  | V51  | MR  | Y89   | MR  | La139 | MR  | Ta181 | MR  |
| Be9  | MR  | Cr52 | MR  | Zr90  | MR  | Ce140 | MR  | W182  | MR  |
| B11  | MR  | Mn55 | MR  | Nb93  | MR  | Pr141 | MR  | Re185 | MR  |
| F19  | HR  | Fe56 | MR  | Mo95  | MR  | Nd146 | MR  | Os189 | MR  |
| Na23 | MR  | Co59 | MR  | Ru101 | MR  | Sm147 | MR  | Ir193 | MR  |
| Mg24 | HR  | Ni60 | HR  | Rh103 | MR  | Eu153 | MR  | Pt195 | MR  |
| Al27 | MR  | Cu63 | MR  | Pd108 | MR  | Gd157 | MR  | Au197 | MR  |
| Si28 | MR  | Zn68 | HR  | Ag109 | MR  | Tb159 | MR  | Hg202 | MR  |
| P31  | MR  | Ga69 | MR  | Cd111 | MR  | Dy163 | MR  | Tl205 | MR  |
| S32  | MR  | Ge72 | HR  | Sn120 | MR  | Ho165 | MR  | Pb208 | MR  |
| Cl35 | MR  | As75 | HR  | Sb121 | MR  | Er166 | MR  | Bi209 | MR  |
| K39  | HR  | Se77 | MR  | Te128 | MR  | Tm169 | MR  | Th232 | MR  |
| Ca44 | MR  | Br79 | HR  | I127  | MR  | Yb174 | MR  | U238  | MR  |
| Sc45 | MR  | Rb85 | MR  | Cs133 | MR  | Lu175 | MR  |       |     |
| Ti48 | HR  | Sr88 | MR  | Ba137 | MR  | Hf178 | MR  |       |     |

辉光放电质谱法 (GDMS) 分析氧化铟锡 ITO 靶材的 73 种杂质元素时, 可借助 XPS 测定样品中的 In 与 Sn 的质量比 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  ~90%,  $\text{SnO}_2$  ~10%), 从而修正由 GDMS 方法下使用标准相对灵敏度因子 StdRSF 测得的各元素浓度。在无标样环境下, 采用 StdRSF 对被测元素与基体元素离子强度之比进行校正, 大部分杂质元素的相对偏差 RSD 在 30% 以内。

#### 4 测试结果:

GD-MS 采用典型相对灵敏度校正因子进行信号强度比 (IBR) 与实际浓度的之间的换算, 大多数杂质元素的相对偏差 <30%。对于微量杂质元素, 这种程度的偏差是可以接受的。对于主量元素, 该偏差范围过大, 需对主体元素的 RSF 进行修正, 方法是借助 XPS 测定样品中的 In 与 Sn 的质量比 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  ~90%,  $\text{SnO}_2$  ~10%), 调整 In 和 Sn 的 RSF, 使 GD-MS 测试结果与真实浓度吻合。经过修正 RSF 后, 实测样品中 In: Sn 的质量比为 8.92, 相比 XPS 的结果, 误差在 2% 以内。其它杂质元素仍然采用 StdRSF 进行校正。注意的是, GD-MS 测定浓度需再次进行氧含量校正, 才得到 ITO 中真实杂质元素浓度。实测数据如下表。

实际样品中各杂质元素含量

| 元素 | GD-MS 结果 (ppm) | ITO 中含量 (ppm) | 元素 | GD-MS 结果 (ppm) | ITO 中含量 (ppm) |
|----|----------------|---------------|----|----------------|---------------|
| Li | 0.485          | 0.399         | Pd | 14.904         | 12.261        |
| Be | 0.007          | 0.006         | Ag | 3.956          | 3.255         |
| B  | 2.736          | 2.251         | Cd | 2.437          | 2.005         |
| Na | 8.490          | 6.985         | Sb | 1.681          | 1.383         |
| Mg | 9.990          | 8.219         | Te | 2.028          | 1.668         |
| Al | 10.014         | 8.238         | Ba | 2.715          | 2.234         |
| Si | 41.978         | 34.534        | La | 0.051          | 0.042         |
| P  | 6.587          | 5.419         | Ce | 0.017          | 0.014         |
| S  | 13.534         | 11.134        | Pr | 0.113          | 0.093         |
| K  | 1.379          | 1.134         | Nd | 0.074          | 0.061         |
| Ca | 35.645         | 29.324        | Sm | 0.065          | 0.053         |
| Sc | 0.008          | 0.007         | Eu | 0.272          | 0.224         |
| Ti | 0.420          | 0.346         | Gd | 0.018          | 0.015         |
| Mn | 2.633          | 2.166         | Tb | <0.005         | <0.005        |
| Fe | 222.540        | 183.079       | Dy | <0.005         | <0.005        |
| Co | 0.603          | 0.496         | Ho | <0.005         | <0.005        |
| Ni | 25.870         | 21.283        | Er | 0.006          | 0.005         |
| Cu | 5.029          | 4.137         | Yb | <0.005         | <0.005        |
| Zn | 4.239          | 3.487         | Lu | <0.005         | <0.005        |
| Ga | 0.021          | 0.017         | Hf | <0.005         | <0.005        |
| Ge | 0.116          | 0.095         | Ta | <0.005         | <0.005        |
| As | 0.507          | 0.417         | W  | 4.213          | 3.466         |
| Se | 0.628          | 0.517         | Os | 0.117          | 0.096         |
| Rb | 0.052          | 0.043         | Ir | 0.224          | 0.184         |
| Sr | 0.150          | 0.123         | Pt | 3.980          | 3.274         |
| Y  | 0.787          | 0.647         | Au | 0.012          | 0.010         |
| Zr | 16.530         | 13.599        | Hg | 0.118          | 0.097         |
| Nb | 0.009          | 0.007         | Tl | 0.009          | 0.007         |
| Mo | 1.296          | 1.066         | Pb | 3.560          | 2.929         |
| Ru | 0.033          | 0.027         | Bi | 0.267          | 0.220         |
| Rh | 0.001          | 0.001         | Th | <0.005         | <0.005        |
|    |                |               | U  | 0.063          | 0.052         |

## 结论:

- 1) Element GD Plus GDMS 检测方法简单、易操作、高效, 单次测试过程即可测定基体元素 (~100%)、主体元素 (~10%)、微量元素 (ppm) 和痕量元素 (ppb), 可满足氧化铟锡 ITO 靶材样品的分析测试。
- 2) Element GD Plus 的中分辨率、高分辨率模式可完全消除大部分痕量元素受到的基体干扰, 确保所有元素获得 ppb 级别检出限。

## 5 Element GD Plus GD-MS 测定高纯金中的 73 种痕量杂质元素

### 参考标准：

ISO/TS 15538:2020(E) Surface Chemical Analysis – Glow discharge mass spectrometry – Operating procedures 表面化学分析 – 辉光放电质谱法 - 操作流程

GB/T 23611-2009 金靶材

**关键词：**高纯 金 靶材 GD-MS 痕量元素分析

### 摘要：

本研究运用辉光放电质谱法（GDMS）对高纯金中的痕量杂质元素含量进行分析。由于采用固体直接进样技术，同时具有较低的基体效应，在无标样的前提下也可以对杂质含量进行较为准确的分析。

### 引言：

高纯金溅射靶材作为电子工业领域各类芯片及集成电路中电极薄膜制备的关键材料，当电子芯片持续向高密度方向发展时，高纯金靶材的纯度、晶粒尺寸及均匀性等提出了更高的要求。

根据 GB/T 23611-2009《金靶材》产品标准，对于 IC-Au99.999 牌号产品中 14 个杂质元素含量不超过 0.001%，单个元素含量不超过 0.0001%，特别对 Si 元素含量有很高的要求。目前国标中规定的高纯金中杂质元素含量的检测方法中，很难完全满足高纯金的标准。辉光放电质谱法采用固体直接进样技术，同时具有较低的基体效应，在无标样的前提下也可以对杂质含量进行较为准确的分析。

### 实验部分：

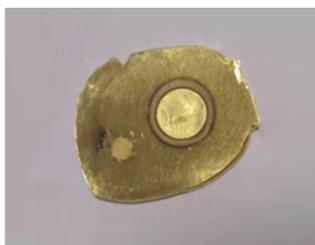
#### 1 仪器配置：

Element GD Plus 辉光放电质谱仪，高纯石墨离子源配件。此外，还要求用户实验室具备 100 级洁净室（洁净台）、优级纯 HNO<sub>3</sub>、优级纯 HCl、一级水、分析纯无水乙醇、氩气（纯度 ≥99.999%）、氮气（纯度 ≥99.99%，用于吹干样品表面）、机械加工设备等等。

#### 2 样品制备：

高纯金靶材无需特殊机械加工。若样品尺寸不合规，可使用机械加工设备，将样品制备成直径大于 2 cm 的平板状，表面不平滑时用 800 目砂纸打磨光滑，然后用王水腐蚀洗净，用纯水反复冲洗，放入乙醇中保存，分析前取出用氮气吹干，装入 Element GD Plus 离子源中。

下图为可直接分析的 Au 圆片和颗粒样品压成的平板状样品。



### 3 仪器参数设置:

设定放电电流 30 mA, 放电电压~850V, 预溅射 3 min (以清除试样表面污染), 数据采集 11 min。 $^{197}\text{Au} \sim 8 \times 10^{-9} \text{ A}$  ( $^{197}\text{Au} \sim 5 \times 10^{10} \text{ cps}$ ) (MR)。

辉光放电质谱法 (GDMS) 分析高纯金中的 73 种痕量杂质元素时, K39 受到 Ar38H1 的干扰, 需 5700 以上的分辨率才能区分干扰。Element GD Plus 具备 300、4000、10000 三个固定分辨率, 可完全分离 73 种杂质元素及其干扰。73 种杂质元素同位素选择和分辨率设置如下表。

痕量杂质元素同位素选择及分辨率设置

| 同位素  | 分辨率 | 同位素  | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 | 同位素   | 分辨率 |
|------|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| Li7  | LR  | V51  | MR  | Y89   | LR  | Ba138 | LR  | Hf178 | LR  |
| Be9  | MR  | Cr52 | MR  | Zr90  | LR  | La139 | LR  | Ta181 | LR  |
| B11  | LR  | Mn55 | MR  | Nb93  | MR  | Ce140 | MR  | W182  | LR  |
| F19  | MR  | Fe56 | MR  | Mo95  | LR  | Pr141 | LR  | Re185 | LR  |
| Na23 | MR  | Co59 | MR  | Ru101 | LR  | Nd146 | LR  | Os189 | LR  |
| Mg24 | MR  | Ni60 | LR  | Rh103 | MR  | Sm147 | LR  | Ir193 | LR  |
| Al27 | MR  | Cu63 | MR  | Pd108 | MR  | Eu153 | LR  | Pt195 | MR  |
| Si28 | MR  | Zn68 | MR  | Ag109 | MR  | Gd157 | LR  | Hg202 | LR  |
| P31  | MR  | Ga69 | LR  | Cd111 | LR  | Tb159 | LR  | Tl205 | LR  |
| S32  | MR  | Ge72 | MR  | In115 | LR  | Dy163 | LR  | Pb208 | LR  |
| Cl35 | MR  | As75 | MR  | Sn118 | MR  | Ho165 | LR  | Bi209 | MR  |
| K39  | HR  | Se77 | MR  | Sb121 | MR  | Er166 | LR  | Th232 | LR  |
| Ca44 | MR  | Br79 | MR  | Te128 | LR  | Tm169 | LR  | U238  | MR  |
| Sc45 | MR  | Rb85 | LR  | I127  | MR  | Yb174 | LR  |       |     |
| Ti48 | MR  | Sr88 | LR  | Cs133 | LR  | Lu175 | LR  |       |     |

#### 4 测试结果:

根据上述方法测定了用户提供的 Demo 样品, 结果显示该高纯 Au 样品中 Al、Si、Fe、Ag 为主要杂质, 含量分别为 2 ppm、1.6 ppm、3.2 ppm、1.8 ppm。对比 GB/T 23611-2009, 该高纯金样品接近 5N, 但未能达到 IC-Au99.999 标准。

表 2 实际样品中各杂质元素含量

| 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) | 元素 | 浓度 (ppm) |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| Li | 0.07     | As | <0.001   | Sm | 0.001    |
| Be | <0.001   | Se | 0.11     | Eu | <0.001   |
| Be | 0.01     | Br | <0.005   | Gd | <0.001   |
| F  | <0.001   | Rb | <0.001   | Tb | <0.001   |
| Na | 0.57     | Sr | 0.004    | Dy | <0.001   |
| Mg | 0.37     | Y  | <0.001   | Ho | <0.001   |
| Al | 2        | Zr | 0.001    | Er | <0.001   |
| Si | 1.6      | Nb | <0.005   | Tm | <0.001   |
| P  | 0.04     | Mo | 0.004    | Yb | <0.001   |
| S  | 0.05     | Ru | 0.01     | Lu | <0.001   |
| Cl | 0.005    | Rh | 0.02     | Hf | <0.001   |
| K  | 0.007    | Pd | 0.21     | Ta | <0.005   |
| Ca | 0.16     | Ag | 1.8      | W  | 0.004    |
| Sc | <0.001   | Cd | <0.001   | Re | <0.001   |
| Ti | 0.17     | In | 0.002    | Os | <0.005   |
| V  | 0.01     | Sn | <0.005   | Ir | <0.001   |
| Cr | 0.08     | Sb | <0.005   | Pt | 0.07     |
| Mn | 0.1      | Te | <0.01    | Au | 主成分      |
| Fe | 3.2      | I  | <0.005   | Hg | <0.005   |
| Co | 0.004    | Cs | <0.001   | Tl | <0.005   |
| Ni | 0.04     | Ba | 0.003    | Pb | 0.05     |
| Cu | 0.05     | La | 0.001    | Bi | 0.05     |
| Zn | 0.01     | Ce | 0.001    | Th | <0.001   |
| Ga | 0.03     | Pr | <0.001   | U  | <0.001   |
| Ge | <0.005   | Nd | 0.002    |    |          |

#### 结论:

1) Element GD Plus GDMS 检测方法简单、易操作、高效, 可满足 5N 以上高纯金靶材样品的测试。

2) Element GD Plus 的高分辨率模式可完全消除 K39 受到 Ar38H1 的干扰, 确保所有元素获得 ppb 级别检出限, 符合 GB/T 23611-2009 标准规定的 IC-Au99.999 要求。

## 6 ICS 6000 测定高纯金属有机化合物中的氯离子

**关键词：**离子色谱 谱睿 薄膜沉积 金属有机化合物 阴离子

### 摘要：

本文研究高纯金属有机化合物（MO 源）在惰性环境中被浓硝酸或混酸消解转变为溶液，再经过简单稀释直接进入 ICS 6000 高压离子色谱，首先经过谱睿技术去除其中的金属离子，然后进入特定的分离色谱柱，一次分离将样品中大量的硝酸基质和常见阴离子杂质预分离，调节时间窗口，杂质阴离子被捕获，再次进入色谱柱进行二次分离，同时硝酸基质被超纯水带入废液，避免了对痕量杂质阴离子分离的影响。实验过程中样品的无需中和即可直接进样，通过淋洗液发生器自动产生 KOH 梯度淋洗液，实现常见阴离子的完全分离；无需配制硫酸再生液，通过自动再生电解抑制器抑制背景电导，避免了外接试剂引入的污染，获得更低的背景和更稳定的结果。实验通过样品的二次分离，满足了高纯金属有机化合物中痕量阴离子的检测要求。

### 引言：

半导体制造是在硅片上加工出各种微观结构，除了用光刻做减法外，还需要通过薄膜工艺做加法，在硅片表面引入非硅材料（如非硅介质层、金属层）实现不同功能。常用的薄膜工艺有化学气相沉积（CVD）和原子层沉积（ALD），化学气相沉积和原子层沉积薄膜材料所需的特种电子化学品被称作 CVD 和 ALD 前驱体源，高纯 ALD/CVD 前驱体材料是电子工业体系的核心源材料之一，其被广泛应用于电脑芯片、太阳能电池、移动通讯等电子器件制造的诸多方面。高纯金属有机化合物（MO 源）是常用的 ALD/CVD 前驱体材料，MO 源中杂质离子含量对半导体的导电性有明显的影响，因此国际半导体设备和材料组织在 SEMI 的多个标准中（如 SEMI C66-0317, C75-0811, SEMI E180-1220 等）对金属离子的含量都有明确规定，随着半导体技术和工艺的迅速发展，前驱体材料生产厂家对阴离子的限量已经达到 ppb 级要求，对高纯 MO 源中的痕量阴离子也有了进一步的探讨，离子色谱为这类高纯 MO 源中痕量阴离子的检测提供了一种有效的技术手段。

### 实验部分：

#### 1 仪器及耗材：

ICS 6000 高压离子色谱（Thermo Scientific Dionex）、IC pure 超纯水机（Thermo Scientific Dionex）、20~100 $\mu$ L、200~1000 $\mu$ L 微量移液器（Fisher Scientific）、AS15 分析柱（4 $\times$ 250mm）、AG15 保护柱（4 $\times$ 50mm）、AERS 500e（4mm）

#### 2 试剂及标准品：

超纯水（产自 IC pure）、阴离子标准溶液（上海计量院）

#### 3 仪器配置：

采用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 进行所有测量。包括 Thermo Scientific™ Dionex™ DC 模块（双进样口、AM 模块含高压十通阀）、Thermo Scientific™ Dionex™ EG 模块（KOH 淋洗液）、Thermo Scientific™ Dionex™ DP 模块（等度泵 + 等度泵）、Thermo Scientific™ Dionex™ AS-AP 自动进样器、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AXP 泵

#### 4 离子色谱条件：

色谱柱：AS 15 分析柱（4 $\times$ 250mm）+ AG 15 保护柱（4 $\times$ 50mm）

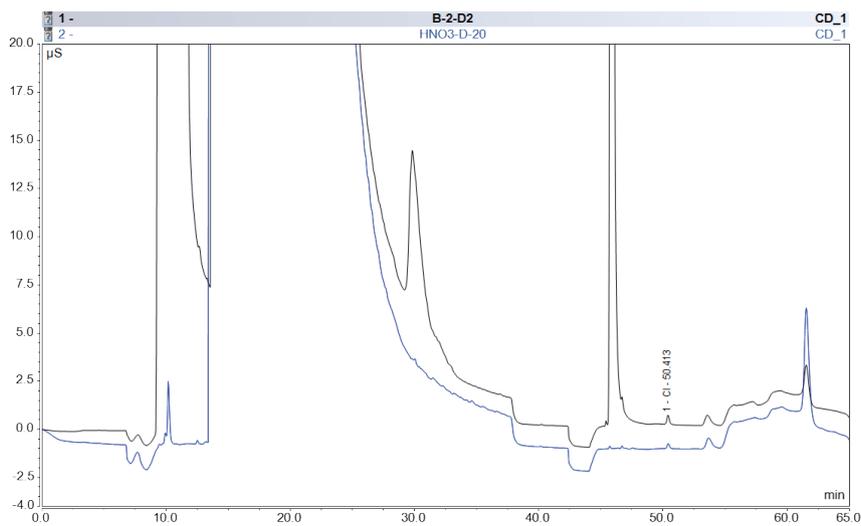
柱温：30 $^{\circ}$ C

淋洗液及梯度条件：在线淋洗液发生 KOH 梯度洗脱

进样量：100 $\mu$ L

## 5 典型色谱图及实验结果:

### 5.1 典型 MO 源消解样品分离谱图:



### 5.2 实验结果:

| No. | Peak Name       | Offset (C0) | Slope (C1) | Range ( ppb ) | Corr.Coeff % |
|-----|-----------------|-------------|------------|---------------|--------------|
| 1   | Cl <sup>-</sup> | -108.4217   | 1219.8418  | 10-100        | 0.9999       |

在优选的样品前处理和色谱条件下，样品中氯离子限量可以控制在 100ppb 以下，甚至更低。

### 结论:

MO 源样品经过混酸消解后，样品中含有大量的金属离子、硝酸、氢氟酸，选用谱睿在线前处理方法可将金属离子去除；同时选用对硝酸保留较强的 AS15 柱，充分分离 Cl<sup>-</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，并通过阀切换切除掉大量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，准确收集 Cl<sup>-</sup> 部分，并进入分析系统，抑制器采用外接水模式，基线平稳，分离良好，Cl<sup>-</sup> 峰处无干扰，本方法灵敏度与准确度高、重复性好，适用于该类复杂基质样品中氯离子的检测。ICS 6000 高压离子色谱系统配备灵活的谱睿前处理设备，集基质去除、浓缩富集、分析检测技术于一体，其灵敏度完全满足高纯 MO 源中痕量阴离子检测要求。

## 赛默飞世尔科技

---

### 上海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼  
邮编 201206  
电话 021-68654588\*2570

### 北京

北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座7层/8层  
邮编 100000  
电话 010-87946888

### 广州

广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景星辉广场北塔204-206 单元  
邮编 510000  
电话 020-82401600

### 成都

成都市临江西路1号锦江国际大厦1406 室  
邮编 610041  
电话 028-65545388\*5300

### 沈阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109 室  
邮编 110013  
电话 024-31096388\*3901

### 西安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦  
1006-08单元  
邮编 710075  
电话 029-84500588\*3801

### 南京

南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室  
邮编 210000  
电话 021-68654588\*2901

### 武汉

武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路  
生物医药园C8栋5楼  
邮编 430075  
电话 027-59744988\*5401

### 昆明

云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字  
楼908单元  
邮编 650021  
电话 0871-63118338\*7001

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国有共21个办事处。本资料中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞  
官方微信



赛默飞  
中国技术培训中心  
China Service Training Center

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC