

TÁC GIẢ

Kyoko Kobayashi

PerkinElmer

Yokohama, Japan

Phân tích tạp chất kim loại trong N-Methyl Pyrrolidone siêu tinh khiết bằng NexION 5000 ICP-MS

Giới thiệu

Trong những năm gần đây, khi các thiết bị bán dẫn ngày càng trở nên nhỏ hơn và tinh

vi hơn, việc ngăn ngừa ô nhiễm kim loại - nguyên nhân gây giảm hiệu năng - đã trở nên quan trọng. Theo đó, việc kiểm soát chặt chẽ tạp chất là cần thiết đối với các hóa chất được sử dụng trong quy trình sản xuất. Một loạt các dung môi hữu cơ được sử dụng trong quy trình sản xuất, như 2-propanol (IPA), 2-acetoxy-1-methoxypropane (PGMEA), 1-methoxy-2-propanol (PGME) và N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Trong số này, NMP được biết đến như một dung môi phân cực có độ hòa tan rất cao, bên cạnh việc dễ dàng xử lý nhờ điểm sôi cao và điểm đóng băng thấp. Do đặc tính này, NMP được sử dụng như một chất tẩy rửa điển hình cho các lớp phủ quang. Nếu kim loại trong chất tẩy rửa còn lại trên mẫu mạch, kim loại này có thể ảnh hưởng đến các đặc tính điện và các đặc tính khác của bán dẫn. Do đó, NMP được sử dụng phải có độ tinh khiết cao.

Quang phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS) là một phương pháp định lượng rất nhạy, có thể phát hiện nhiều nguyên tố ở mức ng/L (ppt) và pg/L (ppq), do đó nó thường được sử dụng như một kỹ thuật kiểm soát tạo chất kim loại trong dung môi hữu cơ và chất phủ quang. Trong quá khứ, việc đo trực tiếp các hợp chất hữu cơ như dung môi hữu cơ và chất phủ quang bằng ICP-MS thường được coi là khó khăn. Do dung môi hữu cơ có khả năng làm thay đổi trạng thái của nguồn ion (plasma) của ICP-MS, khiến việc duy trì plasma trở nên khó khăn. Tuy nhiên, quá trình xử lý trước này có tiềm năng gây nhiễm bẩn, điều này là một thách thức lớn đối với phân tích tạp hàm lượng vết và siêu vết. Tuy nhiên, các công nghệ được PerkinElmer sử dụng, chẳng hạn như bộ tạo RF tự do, đã làm cho việc duy trì plasma ngay cả với các nền mẫu khó, cho phép dung môi hữu cơ được đưa trực tiếp vào plasma. Điều này giảm đáng kể thời gian chuẩn bị và sự nhiễm bẩn trong quá trình phân hủy axit, cho phép phân tích trực tiếp dung môi hữu cơ và các hợp chất hữu cơ như chất phủ quang chỉ với bước pha loãng đơn giản.

Tuy nhiên, nồng độ tạp chất kim loại trong dung môi hữu cơ thương mại đã trở thành một thách thức. Khi yêu cầu về mức độ tạp chất giảm, nồng độ tạp chất của một nguyên tố trong các dung môi hữu cơ tương đối tinh khiết (ví dụ: cấp công nghiệp điện tử) đã tăng cao, điều này đã trở thành một rào cản cho phân tích cấp bán dẫn. Nồng độ tạp chất trong dung môi hữu cơ được phản ánh trong giá trị nồng độ tương đương nền (BEC). Do đó, giá trị BEC cần được cải thiện để đạt được giới hạn định lượng thấp hơn. Vì lý do này, nhiều phòng thí nghiệm kiểm soát chất lượng (QC) sử dụng các dung môi hữu cơ đã được tinh chế bằng phương pháp chưng cất để phân tích ICP-MS. Tuy nhiên, quá trình chưng cất này có nhược điểm là tốn thời gian vì nó được thực hiện dưới điểm sôi của dung môi hữu cơ. Ngoài ra, tùy thuộc vào môi trường chưng cất và các yếu tố khác, có thể xảy ra nhiễm bẩn. Ngoài ra, khi tạp chất trong dung môi hữu cơ được đánh giá bằng phương pháp đưa trực tiếp mà không cần xử lý trước khi phân hủy axit, điều quan trọng là phải loại bỏ hoàn toàn các nhiễu phổ do Argon và Carbon gây ra vì không thể trừ mẫu trắng trong quá trình phân tích. Do đó, ICP-MS cần có khả năng loại bỏ nhiễu cao hơn.

Bản tóm tắt ứng dụng này báo cáo kết quả phân tích 37 nguyên tố trong NMP siêu tinh khiết bằng ICP-MS đa tứ cực NexION® 5000.

Thực nghiệm

Chuẩn bị mẫu và tiêu chuẩn

Trong nghiên cứu này, Supreme Pure (SP)-NMP4 (FUJIFILM Wako Pure Chemicals Co., Ltd.) loại siêu tinh khiết đã được sử dụng để phân tích. Một dung dịch chuẩn hỗn hợp đa nguyên tố (PerkinElmer) và một dung dịch chuẩn đơn nguyên tố (PerkinElmer) được sử dụng làm dung dịch chuẩn và thêm vào các mẫu.

Thiết bị

Một ICP-MS đa tứ cực NexION 5000 đã được sử dụng cho phép đo này. Sự kết hợp của bộ tạo RF tự do và cuộn RF LumiCoil™ được sử dụng trong NexION 5000 cung cấp tính bền vững và độ ổn định cao trong các phép đo dung môi hữu cơ. Giao diện Triple Cone thế hệ thứ hai với công nghệ OmniRing góp phần cải thiện tỷ lệ tín hiệu/nền (S/N). Ngoài ra, thiết kế tứ cực của buồng va chạm Universal (Q2) cho phép sử dụng khí phản ứng mà không cần pha loãng. Kết hợp lại, các tính năng này cho phép NexION 5000 đạt được BEC vượt trội với khả năng loại bỏ nhiễu phổ tuyệt vời.

Điều kiện thiết bị được liệt kê trong Bảng 1. Chế độ phản ứng (DRC) sử dụng NH₃, O₂, H₂ không pha loãng (100%) hoặc hỗn hợp các loại khí này là một cách rất hiệu quả để loại bỏ nhiễu quang phổ bằng cách thay đổi các ion gây nhiễu thành các thành phần không mang điện tích hoặc các ion có số khối khác, hoặc bằng cách tạo ra các ion đa nguyên tố của nguyên tố quan tâm (dịch chuyển số khối). Bằng cách sử dụng 100% khí phản ứng, một lượng nhỏ khí có thể được sử dụng để loại bỏ nhiễu hiệu quả và tạo ra các ion đa nguyên tố, và tứ cực với dải băng tần trong buồng phản ứng ngăn cản sự hình thành nhiễu mới (sản phẩm phụ của phản ứng).

Trong chế độ MS/MS, Q1 và Q3 được đặt dùng một số khối, trong khi ở chế độ Dịch chuyển khối, các nguyên tố cần phân tích được đo dưới dạng ion sản phẩm với khí phản ứng ở số khối cao hơn. Một số nguyên tố không có nhiễu quang phổ được đo ở chế độ Tiêu chuẩn (STD), không thêm dòng khí tại Q2.

Thành phần	Giá trị
Nebulizer	PFA-100, Ultem probe, Free aspiration
Sample Uptake	~ 100 µL/min
Spray Chamber	SilQ Cyclonic
Torch	One-Piece Quartz with 1.5 mm i.d. Injector
Oxygen Gas for Plasma	Around 5% of nebulizer gas
PC3X Peltier Cooler	2 °C
Cones	Pt-tip Sampler and Skimmer, Ni Hyper-Skimmer
RF Power	1600 W (Hot Plasma), 900 W (Cold Plasma)
Measuring Time/Isotope	1 sec
Scan Modes	MS/MS, Mass Shift, Q3 Only
Cell Gases	NH ₃ and O ₂ (all 100%)

Bảng 1. Các thông số thiết bị.

Kết quả và Thảo luận

Bảng 2 cho thấy BEC và giới hạn phát hiện (LOD) từ phân tích SP-NMP.

Bằng cách sử dụng chế độ quét và cấu hình thích hợp (khí và chạm/phản ứng và điều kiện plasma) cho mỗi nguyên tố, chúng tôi đã có thể thu được BEC dưới ppt cho tất cả 37 nguyên tố đo. Điều này chứng minh khả năng loại bỏ nhiễu phổ hiệu quả của NexION 5000 và chất lượng vượt trội của NMP siêu tinh khiết (SP-NMP). Cũng đáng chú ý là kết quả tốt thu được ở Na và Cu mà không cần chưng cất, vốn thường là một vấn đề đặc biệt trong NMP cho cấp công nghiệp điện tử.

Bảng 2. BEC và LOD trong SP-NMP.

Nguyên tố	Q1	Q3	Chế độ quét	Profile	BEC (ng/L)	LOD (ng/L)
Li	--	7	Q3 Only	STD Cold	0.018	0.0015
Na	--	23	Q3 Only	STD Cold	0.57	0.015
Mg	24	24	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.11	0.016
Al	27	27	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.026	0.012
K	39	39	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.23	0.051
Ca	40	40	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.10	0.023
Ti	48	64	Mass Shift	O ₂ DRC	0.018	0.032
V	51	51	MS/MS	NH ₃ DRC	0.017	0.012
Cr	52	52	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.025	0.019
Mn	55	55	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.012	0.012
Fe	56	56	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.66	0.062
Co	59	59	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.0094	0.049
Ni	60	60	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.12	0.31
Cu	63	63	MS/MS	STD	0.076	< 0.001
Zn	66	66	MS/MS	NH ₃ DRC	0.56	0.83
Ga	71	71	MS/MS	NH ₃ DRC	0.050	0.26
Ge	74	90	Mass Shift	NH ₃ DRC	0.071	< 0.001
As	75	91	Mass Shift	O ₂ DRC	0.046	0.24
Sr	88	88	MS/MS	NH ₃ DRC	0.012	0.061
Zr	90	106	Mass Shift	O ₂ DRC	0.0095	< 0.001
Nb	93	125	Mass Shift	O ₂ DRC	0.0047	< 0.001
Mo	98	98	MS/MS	NH ₃ DRC	0.020	0.10
Ru	101	101	MS/MS	NH ₃ DRC	0.029	< 0.001
Pd	105	105	MS/MS	STD	0.034	< 0.001
Ag	109	109	MS/MS	NH ₃ DRC	0.055	0.29
Cd	111	111	MS/MS	NH ₃ DRC	0.14	< 0.001
In	115	115	MS/MS	NH ₃ DRC	0.007	0.017
Sn	120	120	MS/MS	NH ₃ DRC Cold	0.16	0.36
Sb	121	121	MS/MS	NH ₃ DRC	0.047	0.12
Te	130	130	MS/MS	NH ₃ DRC	0.043	0.24
Ba	--	138	Q3 Only	STD	0.0042	0.011
Hf	--	180	Q3 Only	STD	0.0046	0.024
Ta	--	181	Q3 Only	STD	0.0019	0.0097
W	--	182	Q3 Only	STD	0.0094	0.049
Os	--	190	Q3 Only	STD	0.012	0.061
Au	197	197	MS/MS	NH ₃ DRC	0.069	< 0.001
Pb	208	208	MS/MS	NH ₃ DRC	0.034	0.17

Lưu ý: BEC thấp hơn LOD cũng được hiển thị trong bảng.

PerkinElmer U.S. LLC
710 Bridgeport Ave.
Shelton, CT 06484-4794 USA
(+1) 855-726-9377
www.perkinelmer.com

HTI SCIENTIFIC

Hà Nội: Tầng 10 - VP2, Tòa nhà Sun Square, số 21 Lê Đức Thọ, Phường Mỹ Đình 2, Quận Nam Từ Liêm, TP. Hà Nội
Hồ Chí Minh: 203A Võ Thị Sáu, Phường Võ Thị Sáu, Quận 3, TP.HCM
Hotline: 098.123.0055 | Email: sales@htigroup.vn | Website: perkinelmervietnam.vn

Kết luận

Được trang bị các công nghệ mới nhất, bao gồm công nghệ đa tứ cực độc quyền, cuộn tải LumiCoil và bộ tạo RF tự do, NexION 5000 ICP-MS đã chứng minh hiệu suất phân tích dấu vết tuyệt vời bao gồm khả năng loại bỏ nhiễu quang phổ vượt trội trong các phép đo dung môi hữu cơ.

Lời cảm ơn

Chúng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành đến FUJIFILM Wako Pure Chemicals Corporation vì đã cung cấp NMP tinh khiết cao cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- Cheung T. S., et al., "Advantages of a Novel Plasma Generator for the NexION 1100/2200/5000 ICP-MS Systems" PerkinElmer Technical Note, 2024.
- <https://labchem-wako.fujifilm.com/us/category/00282.html> (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation Website)
- Kobayashi K., et al., "Analysis of Metallic Impurities in Organic Solvents Used in IC Fabrication with the NexION 5000 ICP-MS" PerkinElmer Application Note, 2021.
- https://biz.fujifilm.com/ffwkLP_SP-NMP_contact.html (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation Website)
- Badiéi H., et al., "Advantages of a Novel Interface Design for the NexION 2200/5000 ICP-MS" PerkinElmer Technical Note, 2023.

Vật tư tiêu hao sử dụng

Thành phần	Chi tiết	Part Number
Nebulizer	PFA-100 with Ultem Probe	N8152594
Spray Chamber	SiIQ with AMS Gas Port	N8152539
Peltier Cooler	PC3X	N8152382
Torch	Quartz 1.5 mm One-Piece for Organics	N8152616
Cones	Pt Sampler	N8161140
	Pt Skimmer	N8161041
	Ni Hyper-Skimmer	N8160120
Gas Line	O ₂	N8152426
Multi-Element Standards	Multi-Element Solution 3 without Mercury	N9301720
	Multi-Element Solution 4	N9300234
	Multi-Element Solution 5	N9300235
Single-Element Standard	100 µg/mL Osmium (Os)	N9304383

