

采用表面金属提取电感耦合等离子体质谱 (SME-ICP-MS) 表征硅片表面的金属污染物

• 半导体

作者

Tom Gluodenis
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

表面金属提取 (SME) 可与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用来表征硅片表面上的痕量金属污染物。晶圆样品的前处理和分析可在 20 分钟内完成，因此可实现晶圆的实时生产监测。使用本技术获得的检测限超过了 2009 年表面金属污染规范的要求。

前言

当前半导体行业的发展趋势是生产具有更快运行速度、更小尺寸、更高集成度的半导体器件，以及通过提高产量和减少缺陷来降低生产成本。随着器件尺寸不断缩小以满足上述目标，对硅片表面痕量金属污染物的表征变得越来越重要。目前，半导体 IC 器件制造中超过 50% 的产量损失都是由污染引起的。

已采用表面污染浓缩技术（如 SME-ICP-MS）来测定硅片上的天然和热氧化物层纯度。该分析可提供有关金属污染物类型、来源和污染水平的有用信息，几乎覆盖半导体制造中的每个加工步骤。SME-ICP-MS 可在一个液滴中准确分析多达 40 种元素，具有出色的检测限 (ppt 和亚 ppt 级)，晶圆前处理和分析的周转时间仅需 20 分钟。SME-ICP-MS 技术的上述优点使其非常适用于进行晶圆的实时生产监测。

由于样品体积小、基质含硅量高以及需要测定的金属污染物为超痕量水平，导致 SME-ICP-MS 应用面临着较大的挑战。本应用中使用的仪器为 Agilent 7500s ICP-MS，配备有微流雾化器，运行流量为 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。



Agilent Technologies

通过在软提取模式下操作仪器，Agilent 7500s ICP-MS 的出色灵敏度得到了进一步提高^[1,2]。这种操作模式利用 7500s 独有的双提取透镜设计，对第一个提取透镜施加轻微的正电压。这种反常规的优化程序可大大降低整个质量数范围内的背景，而不会损失灵敏度。因此，大多数元素的信号-背景比提高了 10–100 倍。

使用安捷伦独有的屏蔽炬系统 (STS) 基本消除了可能存在的氩多原子离子干扰。与需要 500–550 W 等离子体功率的传统冷等离子体条件不同，Agilent 7500s 能够在更高、更稳定的等离子体条件下运行，有效消除氩相关的多原子干扰。这主要是由于 27.12 MHz 能产生温度更高的等离子体，更有效地促进样品基质解离，因此，相对于低温 40.68 MHz 发生器设计，可获得更高的灵敏度。此外，STS 能高效地将等离子体电位降低到大约 1 eV — 大大低于非屏蔽等离子体锁定装置系统。这样能够实现更好的离子聚焦并更有效地去除干扰，无需样品预处理或复杂的扫描反应/碰撞池技术。

使用微流雾化器、帕尔贴冷却雾化室、宽径炬管中心管和高效的 27 MHz 等离子体发生器可确保样品基质完全电离，从而消除对分析稳定性的担忧。此外，稳定的 Omega II 离子透镜系统的平坦质量响应曲线能够使分析物离子有效传输到四极杆质量过滤器，在整个质量数范围内具有相同的高灵敏度。上述设计相结合，最大限度减少了富硅样品基质所产生的离子抑制效应，无需再使用 MSA（标准加入法）、基质匹配或内标（可能会对进行超痕量分析的样品造成污染）。

方法

样品前处理

将硅片置于洁净的 PTFE 室中，然后暴露于 HF 中以溶解 SiO₂ 表面层。然后用 250 µL 提取液滴扫描晶圆表面。这一步可以手动完成，也可使用自动化晶圆扫描仪完成。提取液滴在晶圆表面上移动时将收集溶解的硅层物质。然后将提取液滴从晶圆表面转移到自动进样器中，通过 ICP-MS 进行分析。本研究所用的校准空白和标样为 0、100、250 和 500 ppt 的 5% HF 和 6% H₂O₂ 溶液。

将高纯硅在 HF 和过氧化物中清洗，然后溶于 10 g HF (49%)、18 g H₂O₂ (30%) 和 72 g UPW 中。注意，硅中可能带有少量金属污染，其经历了从晶体生长到晶圆热处理的所有制造过程。该最终溶液含有 0.59 ppm Si (经独立验证)，作为合成的 SME 基质用于测定加标回收率。使用合成基质而不是实际 SME 液滴的原因在于，在不稀释样品基质的情况下对小样品体积进行加标存在困难。与简单地加标 Si 标准溶液相比，这种样品前处理方法提供了更严格的仪器性能测试。

ICP-MS 分析

采用配备屏蔽炬系统和微流雾化器的 Agilent 7500s ICP-MS 进行分析。以 20 µL/min 的速率自动提升样品。仪器操作条件如表 1 所示。

表 1. ICP-MS 操作条件

参数	STS 条件	软提取条件
RF 功率	800 W	1540 W
采样深度	14.2 mm	9.2 mm
载气流速	0.8 L	1 L
补偿气流速	0.75 L	0 L
提取透镜 1	-152 V	+4 V
提取透镜 2	-22 V	-46 V

使用安捷伦的多重调谐 (Multi-tune) 软件可实现 STS 条件和软提取模式间的自动切换。多重调谐可在一次采集中完成数据采集，一个样品瓶只需一次进样，从而能节省时间并减少潜在的样品污染。此外，所有结果数据都汇总在一份报告中。操作模式之间切换的稳定时间极短，从软提取切换至 STS 条件时仅需 20 秒。之前的研究已经证明，操作模式之间的切换具有长时间稳定性，在 8 小时内 RSD 可稳定在约 3%^[3]。

使用获得的校准曲线来确定 3 σ 检测限。分析含有 5% HF、6% H₂O₂ 和 0.59 ppm 硅（典型的天然氧化物层 — SME 最常见的应用）的合成 SME 样品基质，以评估由基质引起的任何物理或光谱干扰的程度。然后以 10 ppt 的浓度向合成的 SME 基质中加标多元素标准品。分析加标和未加标的基质液滴并计算加标回收率。

结果与讨论

表 2 中的结果显示了校准基质和模拟 SME 基质中一组标准半导体元素的检测限。请注意，即使对于 Ca、K 和 Fe 等非常难分析的元素，也获得了出色的性能。在

校准基质中观察到痕量 Co，这使得该元素的结果偏高；但只高出了 1.38 ppt，仍然符合行业指南要求。所有其他元素，包括高硅基质中的 Co，都获得了亚 ppt 级检测限。此外还需注意，上述结果是在 20 μ L/min 的样品提升速率下得到的，如果使用更常见的 100 μ L/min 微流雾化器，检测限将得到进一步改善。代表性校准曲线如图 1 所示。

表 2. SME 基质中的检测限 (ppt)

元素	质量数	无硅 7500 DL (ppt)	0.59 ppm 硅 7500 DL (ppt)	450 mm 晶圆 DL (原子 /cm ²)	NTRS 2009 要求
Li	7	0.03	0.02	4.1 E5	< 1.0 E11
Na	23	0.20	0.27	8.2 E5	< 2.5 E9
Mg	24	0.17	1.00	6.6 E5	< 1.0 E11
Al	27	0.05	0.16	1.8 E5	< 1.0 E11
K	39	0.57	3.3	1.4 E6	< 2.5 E9
Ca	40	0.26	0.97	6.1 E5	< 2.5 E9
Cr	52	0.04	0.81	7.3 E4	< 2.5 E9
Mn	55	0.02	0.18	3.4 E4	< 2.5 E9
Fe	56	0.3	0.95	5.1 E4	< 2.5 E9
Co	59	1.4	0.58	2.2 E6	< 2.5 E9
Ni	60	0.74	1.0	1.2 E6	< 2.5 E9
Cu	63	0.25	0.14	3.7 E5	< 2.5 E9
Zn	68	0.86	3.0	1.2 E6	< 2.5 E9
Zr	90	0.22	0.27	2.3 E5	不适用
Sn	118	0.29	0.48	2.3 E5	不适用
Ta	181	0.03	0.04	1.6 E4	不适用
Au	197	0.09	0.12	4.3 E4	不适用
Pb	208	0.02	0.09	9.1 E3	不适用

比较分别由校准基质和 SME 合成基质测得的检测限，结果并无显著差异。上述结果表明，屏蔽炬接口能有效去除基质相关的多原子干扰，同时可有效电离高硅基质中具有高电离势的元素（例如 Zn）。Howard 等人

先前的报道进一步证实了屏蔽炬系统可有效去除基质相关的干扰而不损失灵敏度，在文章中作者展示了在含有 100、250、500 和 1000 ppm 硅的 SME 基质中加标 495 ppt 多元素时的定量回收率^[4]。

如果 SME 样品基质导致等离子体电离能量损失，则将获得较差的加标回收率结果。具有高电离能的元素（例如 Zn）将表现出最大信号损失和最低加标回收率。表 3 中的结果表明所有元素均获得了出色的加标回收率，

从而证明了 SME 样品基质造成的等离子体电离抑制可忽略不计。定量回收率还表明不存在任何雾化或传输干扰。注意：所有回收率均在不使用内标的情况下测定，从而简化了样品前处理并消除了潜在的污染源。

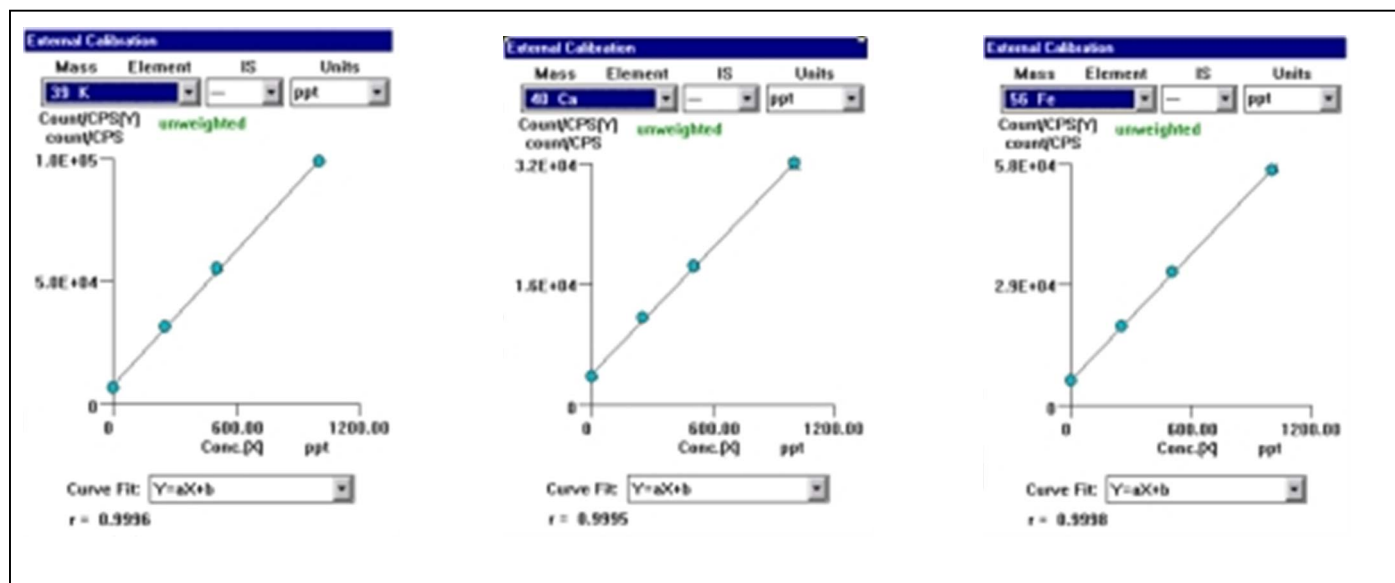


图 1.0、250、500 和 1000 ppt 下 K、Ca 和 Fe 的代表性校准曲线

表 3. 合成的提取液滴中的加标回收率

元素	质量数	浓度 (ppt)	回收率 (%)	元素	质量数	浓度 (ppt)	回收率 (%)
Li	7	9.8	98	Cu	63	9.9	99
Be	9	11.0	110	Zn	68	11.5	115
B	11	9.5	95	Ga	69	9.9	99
Na	23	9.5	95	Ge	70	10.6	106
Mg	24	9.8	98	As	75	9.1	91
Al	27	10.3	103	Sr	88	10.2	102
K	39	9.9	99	Zr	90	10.3	103
Ca	40	9.6	96	Cd	111	9.5	95
Ti	47	10.8	108	Sn	118	10.0	100
V	51	9.9	99	Sb	121	9.6	96
Cr	53	9.4	94	Tl	205	10.0	100
Mn	55	10.0	100	Pb	208	10.0	100
Co	59	10.0	100	Bi	209	9.9	99
Ni	60	10.1	101				

使用表 2 中列出的检测限计算 450 mm 晶圆上表面金属的相应晶圆检测限（原子/cm²）。本研究采用的 SME-ICP-MS 技术的现有性能超出了 2009 年关于 450 mm 晶圆表面污染所规定的要求。

结论

SME-ICP-MS 技术为硅片表面的痕量金属表征提供了一种灵敏且准确的方法。可在不到 20 分钟的时间内实现对硅片的前处理和分析，为生产质量评估提供实时数据。使用 STS 条件可基本消除采用 ICP-MS 分析 SME 液滴基质时的潜在物理干扰。将此功能与软提取操作模式相结合，可使检测能力超过国家技术路线图 2009 年针对 450 mm 晶圆所规定的要求。

参考文献

1. Sakata, K., Yamada, N., Sugiyama, N., *Spectrochim. Acta B*, 2001, 56, 1249
2. Tye, C.T., Sakata, K., *安捷伦科技公司 ICP-MS 期刊*, 2000, 8, 7
3. Tye, C. T., Gutierrez, A., *安捷伦科技公司 ICP-MS 期刊*, 2000, 7, 2000, 2
4. Lian, H., Nicoley, B., Howard, A., and Radle, M., *Semiconductor International*, July 2001

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。
请访问我们的网站 <http://www.agilent.com/chem/icpms>

版权所有 © 2001

安捷伦科技（中国）有限公司

2001 年 10 月，中国出版

出版号：5988-4602ZHCN