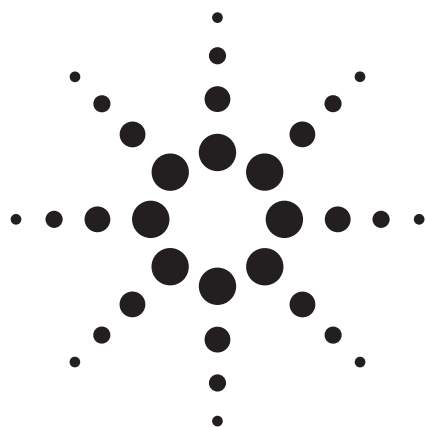


安捷伦 7500cs ICP-MS 在测定半导体级磷酸中痕量金属杂质的应用



半导体

作者

Junichi Takahashi

Kouichi Youno

Agilent Technologies

9-1 Takakura-Cho, Hachioji-Shi

Tokyo, 192-0033

Japan

摘要

采用新型高灵敏度碰撞/反应池电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定了半导体级磷酸中的金属杂质。将 85% (W/W) 磷酸 (H_3PO_4) 稀释 100 倍, 安捷伦 7500cs ICP-MS 仪器分析了磷酸规范和指南 (SEMI C36-0301) 中所规定的所有元素, 该仪器采用可消除多原子离子干扰的八极杆反应池系统 (ORS) 为特色的。通过在碰撞/反应池内加入简单的气体, 如氢气或氦气, 可以容易地消除所有等离子体本身和样品基体所产生的多原子离子对诸如 Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 等目标元素的干扰, 同时对那些不采用池气体模式测定的其它所有元素仍保持很高的灵敏度。安捷伦 7500cs 所具有的屏蔽炬系统 (STS) 和新的离子透镜系统对样品中所有元素具有卓越的信号/背景比, 从而得到杰出的方法检出限 (0.06-28ppt)。0.85% H_3PO_4 中 50ppt 多元素标准加入所得到的优秀回收率证明了安捷伦 7500cs ICP-MS 测定磷酸中 SEMI 所规定的痕量元素的适用性和准确性。

引言

由于半导体元件的临界尺寸 (CD) 越来越小, 所以其制造工艺中的污染控制也越来越重要。特定的污染问题可导致半导体器件缺陷, 所以在生产工艺的各个阶段都必须将污染降低到最小。对生产过程所用的各种化学品中的杂质水平必须进行严密控制和监测。磷酸用于氮化硅膜 (Si_3N_4) 的湿法化学蚀刻。过程中至关重要是硅晶片表面不能被酸里的任何金属杂质所污染, 因为 IC 制造业中 50% 的产率损失是有微量杂质污染导致 [1]。为了减少这种风险, 工艺上用的化学品, 包括磷酸, 在上生产线前都要监测其化学纯度, 而且对于刻蚀槽内的磷酸也要定期取样分析。

干扰消除

在许多半导体应用中, 等离子体和基体引起的多原子离子对一些关键目标元素的重叠干扰是传统四极杆 ICP-MS 的固有问题。自从 1994 年屏蔽炬接口 (STS) 与新颖的 HP4500 推出以来, ICP-MS 在半导体工业中的应用发生了革命性变化, STS 冷等离子体技术被认可为超痕量半导体元素分析的标准技术。这是因为 STS 冷等离子体具有独特的消除等离子体产生的多原子离子对一些关键目标元素如 K (ArH), Ca(Ar), 和 Fe(ArO) 的干扰的能力。然而, 现在专门为半导体应



Agilent Technologies

用设计的7500cs碰撞/反应池ICP-MS的推出,使分析者有了可采用碰撞/反应池技术消除基体干扰的灵活性。7500cs具有最新的离子提取透镜设计,在高功率热等离子体条件下,可将易电离元素(EIE)的背景等效浓度值(BECs)降低到接近STS冷等离子体的水平。所有测定可以在1500W正向功率时进行,仍然可获得安捷伦STS冷等离子体所具有的那些优点。

分析人员完全可以灵活选择分析模式:常规(normal),氦气(He),氢气(H₂),或冷等离子体(Cool plasma),并且可将这些模式任意组合在一个样品分析过程中。7500cs ChemStation 软件会自动采集数据并将结果合并为一个分析报告。

H₃PO₄ 分析

磷酸是高粘度酸(20℃时,粘度为65cP),因此,样品分析之前必须用超纯水稀释100倍。而且,由于磷酸无法通过蒸馏提纯,所以金属杂质通常超过1ppb。表3给出的是SEMI C36-0301规范和指南中对于磷酸中金属杂质的最大允许浓度(ppb)。

采用ICP-MS分析磷酸对传统ICP-MS的挑战是存在着各种各样的分子离子对半导体目标元素的干扰问题。除了等离子体产生的离子对³⁹K(³⁸Ar¹H),⁴⁰Ca(40Ar),以及⁵⁶Fe(40Ar¹⁶O)的干扰外,由于磷酸基体引起的多原子离子对一些重要元素如Ti, Co, Ni, Cu和Zn的干扰而使更具有挑战性(见表1)。

尽管采用7500s的冷等离子体操作时这些等离子体和基体所产生的干扰可以减少,但从表2给出的数据可以看出,采用7500cs八极杆碰撞/反应池(ORS)的ICP-MS还大大改善了半导体关键元素Ti, Zn和Cu的背景等效浓度值(BECs)。

表 1 磷酸的多原子离子对 Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 的干扰

多原子离子	质量	分析元素
PNH	46	Ti
PO	47	Ti
POH	48	Ti
POH ₂	49	Ti
PCO, PN ₂	59	Co
PN ₂ H	60	Ni
PO ₂ , P ₂ H	63	Cu
PO ₂ H	64	Zn
PO ₂	65	Cu
PO ₂ H	66	Zn

表 2 ORS-7500cs 与无反应池 -7500s 的比较

分析元素	7500cs-ORS ICP-MS		7500s- 无反应池 ICP-MS	
	模式	BEC ppt	模式	BEC ppt
Ti(46)	氦气	36	常规	170
Co(59)	氦气	0.47	冷等离子体	0.4
Ni(60)	氦气	21	冷等离子体	23.7
Cu(65)	氦气	3.9	冷等离子体*	2700*
Zn(66)	氦气	9.6	常规	36

* ⁶³Cu 的测量结果

仪器

本工作采用安捷伦的 7500cs ICP-MS 仪器, 该仪器配有八极杆碰撞 / 反应池 (ORS), 屏蔽炬系统 (STS) 以及一个 PFA 惰性配件包 (安捷伦备件编号 G3139A)。该配件包含有一个 PFA-100 高效自吸微流量雾化器, 一个 35mm PFA 末端帽, 一个 35mm PFA 雾室以及一个可拆卸石英炬管, 其中心注入管的内径为 2.0mm, 并且无 O 型密封圈, 无可能的污染。为了避免酸对锥的腐蚀, 本工作使用的是低流量雾化器和铂接口锥。

通过往碰撞 / 反应池内加入氢气或氦气可消除氩等离子体以及样品基体产生的多原子离子对关键目标元素如 Ca, Fe, Ti, Co, Ni, Cu 以及 Zn 的干扰。文献 [3] 提供了利用 ORS 消除干扰的一些方法。用氦气作为反应池气体提供了碰撞理解过程和能量歧视效应 (这就使得 ORS 将目标离子和较大的多原子干扰离子分离)。安捷伦屏蔽炬 (STS) 使进入池的离子具有很低且均衡的能量, 由此大大提高了碰撞 / 反应模式的有效性。氢反应气体可引起离子-分子反应, 可以有效消除等离子体产生的 CO^+ , N_2^+ , Ar^+ , ArO^+ , 以及 Ar_2^+ 的强干扰峰。

7500cs ChemStation 软件控制调谐和数据采集, 自动合并不同采集模式, 数据分析以及分析报告等所有仪器操作。

分析方法

样品制备

由于磷酸粘度大 (比硫酸高 2.4 倍), 样品必须用高纯水稀释 100 倍后测定。样品分析采用标准加入法 (MSA)。校准曲线的浓度范围为 20 到 500ng/L(ppt)。先用任一磷酸样品完成一个 MSA 校准曲线, 然后将它转换成外标法曲线应用于其他磷酸样品。一旦用 MSA 曲线确定了外标法校准曲线, 所有其它样品的浓度都可以用外标法曲线求得, 这样就不需要对所有样品进行标准加入。为了减少样品被污染的风险, 本工作没有使用内标法。接下来的定量分析中, 磷酸样品中加入 50ppt (ng/L) 多元素标准用以评价测量的准确性。

ICP-MS 分析

样品以 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 流速自提升吸入。为了演示仪器的多种操作模式, 本研究同时采用 ORS 和冷等离子体两种消除基体干扰的模式采集数据。比较数据见第四页表 4。除了 Si 和 Sb, 表 4 给出了所有 SEMI 规定元素的分析数据。磷酸中 Sb 的浓度很高, 其 BEC 和检出限 (DL) 显著增加, 50ppt 的标准加入不可能获得准确回收。ICP-MS 准确测定磷酸中超痕量级 Si 还需要进一步进行方法研究。

结果和讨论

表 3 所列举的是 3-sigma 检测限 (ppt), BECs (ppt) 以及在 0.85% H_3PO_4 中一组半导体分析元素的标准加入回收数据。这些数据表明, 本方法对于那些受等离子体和基体干扰的元素如 K, Ca, Ti, Co, Ni, Cu 和 Zn 都具有卓越的分析性能。尤其是 Ti, Co, Ni, Zn 和 Cu 的结果突出证明了 7500cs 消除磷酸基体干扰的有效性 (见表 1), 可以直接测定磷酸中这些元素。Cr 和 Fe 的结果提示样品中存在着一一定量的杂质。Sb 超出校准曲线高点, 未列出结果。其它所有元素的结果都远低于 SEMI 规范和指南中规定的最大允许水平 (ppb), 其回收率也在 SEMI 规定的认可范围: 75%-125%。

表 3 0.85% H₃PO₄ 中所有 SEMI 元素的检测限(3 sigma) 和 BECs 以及加标回收率

元素 (质量)	等离子 体功率	氢气流速 mL/min	氦气流速 mL/min	DL 3sigma N = 10 (ppt)	BEC (ppt)	* SEMI Tier C Spec-Max level	50ppt 加入回收率% (*200 ppt)
Li (7)	常规	4.5	—	0.58	0.44	10	99*
B (11)	常规	—	—	28	110	50	79*
Na(23)	常规	4.5	—	3.4	34	250	97*
Mg(24)	常规	4.5	—	2.3	15	50	99*
Al(27)	常规	4.5	—	3.4	7.0	50	100*
K(39)	常规	4.5	—	3.0	19	150	101*
Ca(40)	常规	5.0	—	5.7	24	150	92
Ti(46)	常规	—	4.5	10	36	50	104
V(51)	常规	—	4.5	0.50	0.31	—	97
Cr(52)**	常规	—	4.5	10**	55**	50	113
Mn(55)	常规	5.0	—	0.80	3.4	50	98
Fe(56)**	常规	5.0	—	22**	180**	100	95
Co(59)	常规	—	4.5	0.40	0.47	50	98
Ni(60)	常规	—	4.5	4.5	21	50	90
Cu(65)	常规	—	4.5	1.7	3.9	50	96
Zn(66)	常规	—	4.5	5.3	9.6	50	90
As(75)	常规	—	4.5	5.3	9.5	50	93
Sr(88)	常规	—	—	0.07	0.13	10	100
Cd(111)	常规	—	—	2.2	5.0	50	107
Sb(121)	常规	—	—	—	>500	1000	—
Ba(138)	常规	—	—	0.20	0.45	50	102
Au(197)	常规	—	—	0.70	1.8	50	99
Pb(208)	常规	—	—	1.4	7.0	50	101

常规等离子体功率 = 1500W; * 未稀释磷酸中最高可接受水平; ** 磷酸中的杂质。

表 4 是 1500W 和冷等离子体 (600W) 对于易电离元素 (EIE) 的结果比较。7500cs 新的离子透镜系统限制了当使用高功率等离子体时接口处 EIE 二次污染的提取, 由此降低了背景, 允许在高等离子体功率 (1500W) 时对超痕量 Li, Na, Mg, Al 和 K 的测定。虽然在高功率条件下, 一些 EIE 的 BEC 和检测限值略高于冷等离子体的数据, 但优于以前采用其他反应池类型的 ICP-MS 分析 1% 磷酸中所获得的结果 [4]。

图 1 是几个代表性的校准曲线。所有元素都获得了极好的相关系数。

表 4 冷等离子体和常规等离子体功率对于 0.85% 磷酸中 EIEs 的检测限 (3 sigma) 和 BECs 比较 (氢气加入流速为 4.5 mL/min)

元素 (质量)	检测限(ppt)		BEC(ppt)	
	冷等离子	常规 +H ₂	冷等离子	常规 +H ₂
Li(7)	0.10	0.58	0.070	0.44
Na(23)	6.7	3.4	28	34
Mg(24)	2.8	2.3	13	15
Al(27)	1.1	3.4	4.1	7.0
K(39)	1.3	3.0	2.4	19

检出限的计算是根据未加标的磷酸溶液测定原始计数的标准偏差 ($n = 3$) 的 3 倍再除以校准曲线的斜率。所得到的检测限都很优秀,磷酸样品中的痕量金属本底浓度对检测限有很大影响,如果有更纯的磷酸的话,检出限应该比现有数据还有进一步改善的余地。0.85% 磷酸中所有元素的检出限在 0.1-28ppt (ng/L) 范围之内。

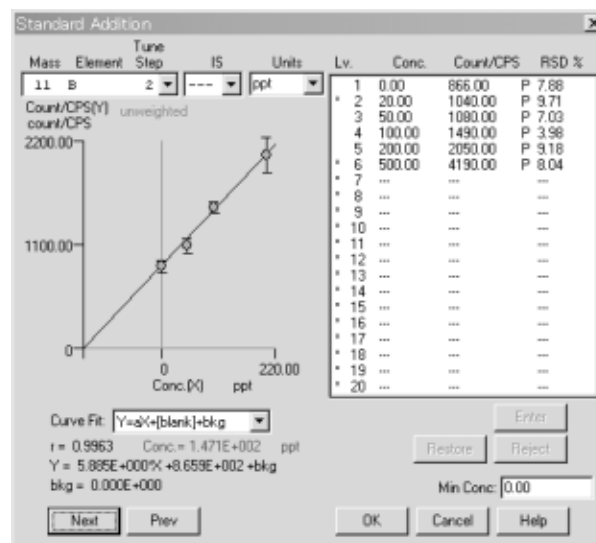
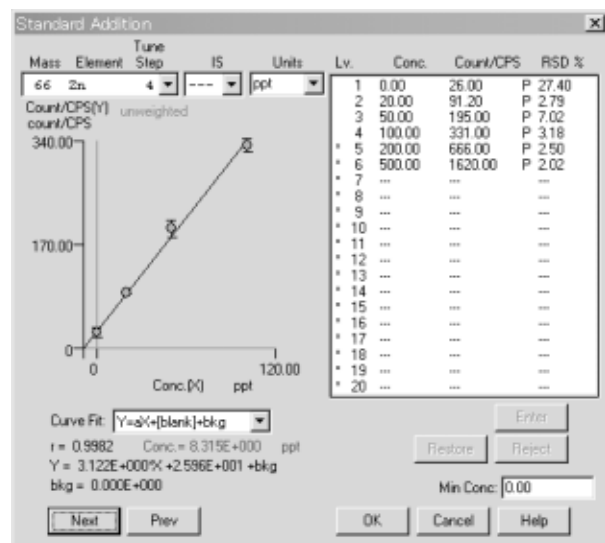
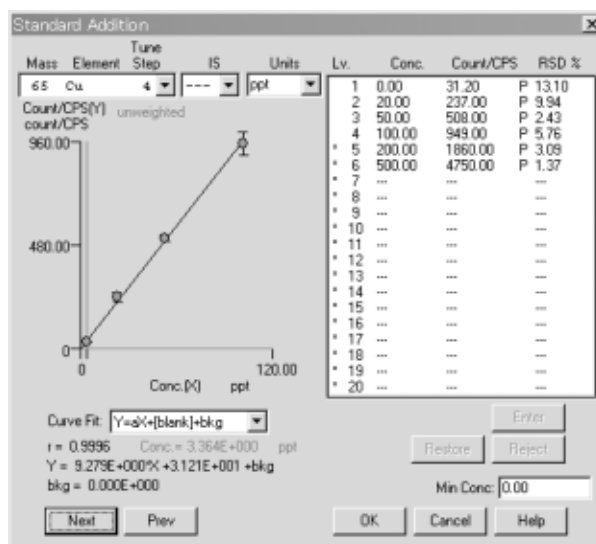
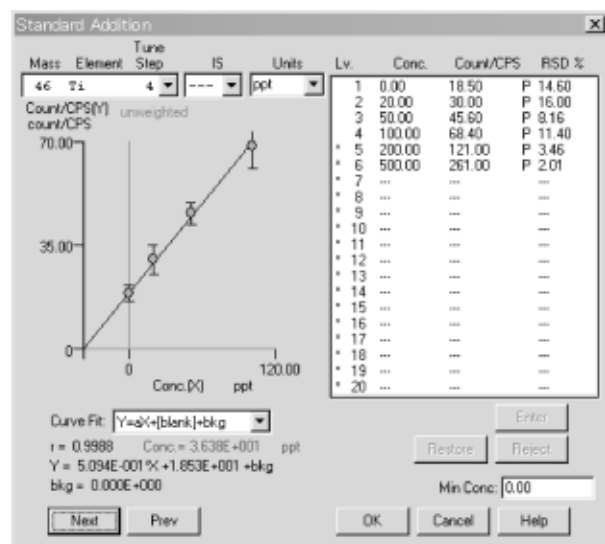


图 1 Ti, Cu, Zn 和 B 标准加入法校准曲线 (空白, 20, 50, 100, 200, 500ppt)

在0.8%的磷酸中加入100ppt标准，在3小时内测定其短期稳定性。此期间内测定稳定性很好，RSD一般小于15%。图2是一些元素的稳定性曲线。

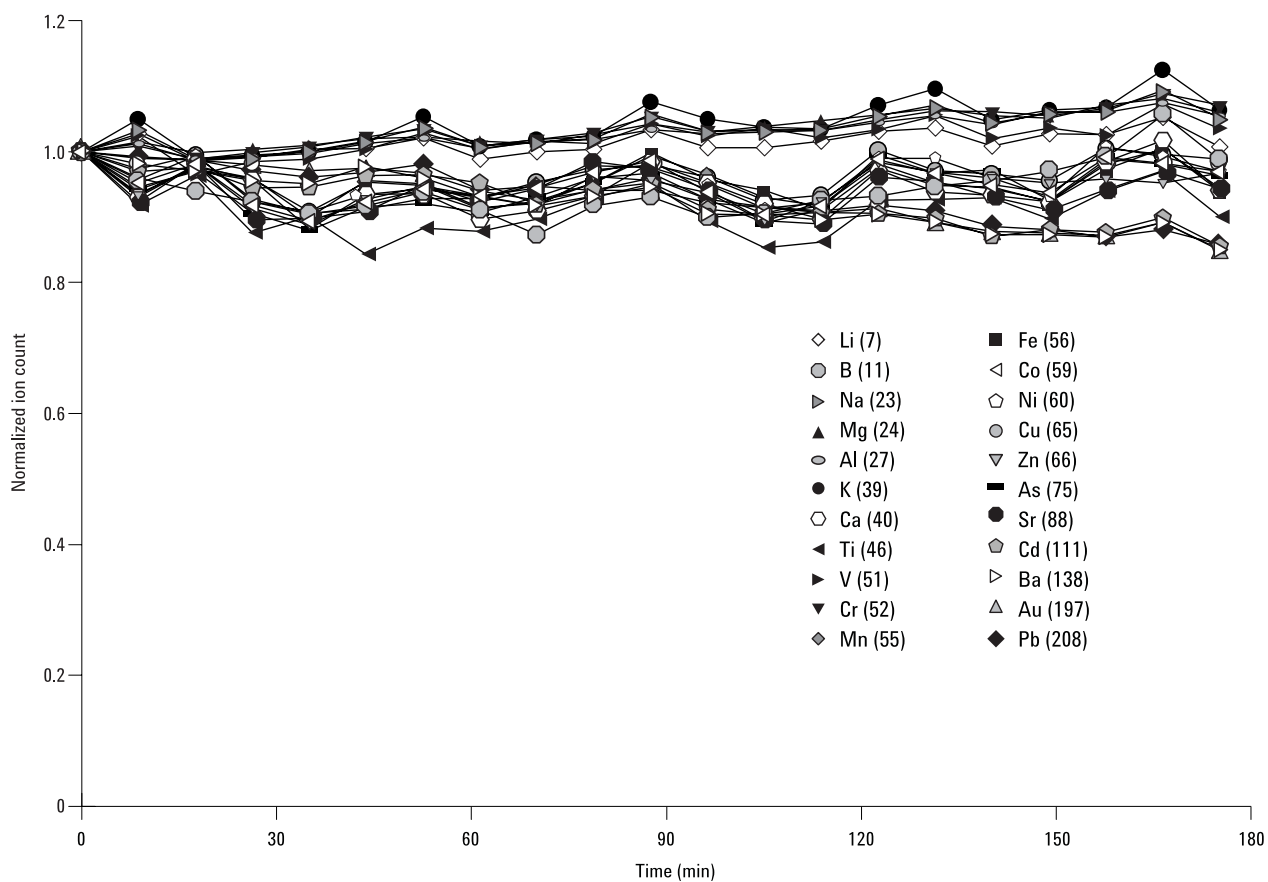


图2 0.85% H₃PO₄ 中加入100ppt多元素标准溶液在3小时内的测定稳定性，每个样品的分析时间包括60秒的提升时间共185秒（积分时间除了Ti为1秒外，其它为0.33秒，重复测量3次。）

结论

采用新型高灵敏度碰撞/反应池电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 将 85% (w/w) 磷酸 (H_3PO_4) 稀释 100 倍, 分析了磷酸规范和指南 (SEMI C36-0301) 中所规定的所有元素。安捷伦 7500cs 的新离子透镜系统具有高离子传输效率, ORS 碰撞/反应池可消除干扰。往池内加入简单的气体, 氢气或氦气, 就可以除去 Ar 基或磷基的多原子离子干扰, 从而可以直接测定磷酸中 ppt 级的 Ti, Cu, 和 Zn。

新的离子提取透镜设计也降低了易电离元素 (EIE) 的背景等效浓度值 (BECs), 即使在 1500W 或 1600W 射频功率操作, 也可以达到与冷等离子体相当的水平。所有元素的分析在高功率条件下操作就可获得安捷伦冷等离子体所具有的那些优点。尽管在高功率时系统的 BEC 和检测限比在冷等离子体条件时略高一些, 但适用于磷酸中痕量杂质的测定, 其分析性能优于其他采用反应池类型的 ICP-MS 仪器分析 1% 磷酸的结果 [4]。

本工作报道的检测限、BEC、回收率以及稳定性数据突出了安捷伦 7500cs 分析磷酸中 ppt 级杂质 (所有重要的 SEMI 规定元素) 的适用性和准确性。所有分析都是直接在目标元素同位素质量上测定, 池和等离子体参数自动切换, 一次分析就可完成所有目标元素的测量。一个样品的总分析时间一般为 4 分钟。所有数据自动合并成一个报告。

样品分析采用标准加入法 (MSA)。只需将第一个样品进行标准加入并建立其标准加入回归曲线, 该回归曲线将可转换成外标校准曲线。采用这种方法避免了对所有分析样品进行加标的程序, 从而提高了仪器的分析效率。

参考文献

1. Werner Kern. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology. William Andrew Publishing; 1993. Chap 2, section 2.3, p.8.
2. K.Sakata, and K.Kawabata. Reduction of Fundamental Polyatomic Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Spectrochim. Acta. 1994; (49B):1027.
3. N. Yamada, J.Takahashi and K.Sakata. The Effects of Cell-gas Impurities and Kinetic Energy Discrimination in an Octopole Collision Cell ICP-MS under Non-Thermalized Conditions. JAAS 2002; 17:1213-1222.
4. K.Kawabata, Y. Kishi, and R.Thomas. The Benefits of Dynamic Reaction Cell ICP-MS Technology to Determine Ultratrace Metal Contamination Levels in High-Purity Phosphoric and Sulfuric Acid. Spectroscopy 2003 Jan; 18 (1):16-31.

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问:

www.agilent.com/chem

有关半导体分析应用请访问:

www.agilent.com/chem/semicon

www.agilent.com/chem

安捷伦对本文中存在的错误，以及因使用本材料造成的任何损失和后果不承担法律责任。

安捷伦科技公司 ©, 2004

2004年3月中国印刷
5988-8901CHCN