

安捷伦 7500cs ICP-MS 在测定半导体级硫酸中杂质元素的应用

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

本应用短文论证了新型高灵敏度反应池电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定半导体级硫酸中无机杂质元素的适用性。应用配备高灵敏度八极杆反应池系统 (ORS) 的安捷伦 7500cs ICP-MS 仪器分析了半导体级硫酸中要求控制的所有金属元素。增强型 ORS 可以消除所有等离子体本身和样品基体产生的多原子离子对待测定的元素, 如 K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn 的干扰, 同时可以提供卓越的离子传输效率和高灵敏度。此外, 所有目标元素都可以在高等离子体功率条件下进行测量, 以利于硫酸基体在等离子体中的完全解离。这样可使得仪器具有高稳定性并且减少日常维护次数。样品经过简单的 10 倍稀释后就可直接测定, 因此避免了传统方法所采用的蒸发赶硫酸基体的方法所遇到的样品污染的问题。

引言

随着现代技术的发展, 半导体制造工业所用的各种高纯试剂中无机杂质的测定变得愈来愈为重要。超大规模集成半导体电路 (ULSI) 的不断发展导致芯片中元件密度的不断增加, 元件间距离变小, 元件间的痕量金属杂质的高导电性可能使芯片的合格率降低。由于半导体器件生产过程中所用的试剂是一个重要的金属元素污染源, 试剂商们一直致力于发展更低无机杂质的产品。硫酸 (H_2SO_4) 是其中之一, 它通常用于清洗晶片表面, 它与过氧化氢合用, 用于有效清除芯片表面任何有机残留物。

干扰消除

对于复杂基体中超痕量元素分析, 基体引起的多原子离子重叠干扰是传统四极杆 ICP-MS 的固有问题。当采用安装高灵敏度的碰撞 / 反应池的 7500cs ICP-MS 时, 可以通过控制池内气体氢气 (反应模式) 或氦气 (碰撞模式) 来达到消除基体干扰的目的。



Agilent Technologies

H₂SO₄ 分析

高纯硫酸产品现在可以达到非常低的杂质水平 (<1µg/L)。要测定硫酸中如此低含量的杂质要面临两个挑战性问题。首先,硫酸的高粘度高沸点使得直接分析难以进行,通常是通过蒸发的方法先除去大量硫酸基体,然后再进行分析。这种方法样品制备时间长,而且容易引起可能的样品污染问题。其次,当应用传统 ICP-MS 仪器进行直接分析时,使用 Shield Torch冷等离子体技术可以成功地消除由等离子体本身产生的多原子离子干扰,如 Ar, ArH, ArO 对 Ca, K, Fe 干扰。但是,硫酸基体产生的 S 基多原子离子对一些重要元素诸如 Ti, Cr, Co, Ni, Cu 和 Zn 的干扰问题却无法消除(见图 1)。

表 1 硫基多原子离子对 Ti, Cr, Co, Ni, Cu 和 Zn 的干扰

多原子离子	质量	受干扰元素
SN	46	Ti
SNH	47	Ti
SO, SN	48	Ti
SOH	49	Ti
SOH ₂ , SO	50	Ti, Cr
SO	52	Cr
SCO	60	Ni
SNOH	63	Cu
SO ₂ , S ₂	64	Zn
SO ₂ H, S ₂ H	65	Cu
SO ₂	66	Zn
SO ₂	68	Zn

采用 7500cs 可以消除这些 S-基干扰,即使是直接分析 10% w/w H₂SO₄ 时,也可以大大降低半导体行业的关键元素钛,铜以及锌的背景等效浓度值(BEC)。表2是7500cs与无反应池的7500s的分析性能的比较。ORS 技术可以使 BEC 值降低 2-3 个数量级。需要指出的是,7500cs 的所有数据都是采用该元素本身的同位素质量处直接测量的。测量硫酸中 Ti 和 Zn 的另外一个方法是采用 NH₃ 作为反应气,使其与待分析元素反应形成多原子复合物使它们的分子量变成 114 和 115, 然后分别在 114 和 115 处测量 Ti 和 Zn 的浓度。

表 2 ORS 仪器 (7500cs) 与无反应池的 7500s 的分析性能比较
比较基体: 9.8% w/w H₂SO₄。 常规方式: 1600 W;
冷等离子体方式: 600 W

分析元素	7500cs-ORC ICP-MS		7500s 无反应池 ICP-MS	
	模式	BEC(ppt)	模式	BEC(ppt)
Ti (47)	氦气	49	常规	1900
Cu (63)	氦气	0.3	冷等离子体	2
Zn (68)	氦气	8	常规	1900

由于 114 和 115 质量处还存在 Cd, Sn 以及 In 的同位素,无法判断信号是来源于 Ti, Zn 还是来源于 Cd, Sn 和 Sn, 所以该方法并不理想。

仪器

本工作采用的仪器是安捷伦 7500cs ICP-MS, 该仪器配有一套 PFA 塑料惰性配件包。该配件包(安捷伦备件编号 G3139A) 备有一个 PFA-100 高效自吸微量雾化器, 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。

7500cs 配有安捷伦独特的数字驱动, 晶控全固态 27.12MHz ICP RF 发生器, 对有机溶剂样品的直接分析可提供卓越的稳定性, 而且操作方便。Shield Torch (屏蔽炬, STS) 作为标准件用于常规分析。STS 可使 ICP 中的离子平均能量降低到大约为 1eV, 并且离子能量的分布宽度仅为 ± 1eV。这就使得 ORS 在碰撞模式工作时更为有效。进入碰撞池的离子的能量扩散越小, 其通过能量歧视 (ED) 效应来消除较低能量的多原子粒子的效率就越高。由于所有多原子粒子都比单原子的目标离子大, 所以它们在反应池内由于碰撞而失去的能量要比分析离子更多。因此, 通过碰撞方式消除干扰并不是基于基体特征或粒子特征而是基于离子的半径。

7500cs 型的另一个重要特征是离子光学部件设计。7500cs 设计了一个新的双提取透镜系统, 它可以在正电压工作。以前的提取透镜设计都是在较高的负电压操作, 这种设计会在截取锥孔内的二次放电中提取易电离元素 (EIEs), 使相应的背景等效浓度值 (BECs) 升高。在冷等离子体模式操作时, 这不成为问题, 因

为二次放电不会发生，EIE 的 BECs 都是在 ppt 水平。而 7500cs 的提取透镜系统即使在 1600W RF 功率操作时 EIE 也能达到冷等离子体模式的 BECs 水平，因此所有应用都可以采用 1600W。

在提取透镜组的后面是一组新型 Omega 透镜，它可以使离子束弯曲离轴进入一个新型的和分析四极杆同轴的高传输效率的 ORS 反应池中。提取透镜和 Omega 透镜都安装在截取锥基座上，可以很容易地取下清洗维护而不必打开真空系统。

在每一个样品分析过程中都可以顺序采用无碰撞 / 反应气模式，氢气或氦气模式采集数据。在本试验中，两种气体模式中使用的反应池气体流速都是 5mL/min，RF 功率设置为 1600W。每个样品分析时间大约为 3 分钟。不同模式的数据结果由多模式调谐功能软件自动合并为一个最终分析报告。

7500cs 系统设计的其它细节参见参考文献 1。

样品制备

样品制备是将浓 H₂SO₄ 98% (w/w) 用超纯水简单稀释成 9.8% (w/w) 的溶液。

定量分析方法

超纯级硫酸样品的分析采用的是标准加入法 (MSA)。9.8% (w/w) 硫酸溶液中加入的多元素标准溶液的浓度分别是 0, 2, 4, 10 ppt。为了避免污染，没有加入内标元素。从标准加入法校准工作曲线可计算出超纯硫酸中目标元素的浓度。一批硫酸样品中的任一个样品用标准加入法测定之后，其 MSA 工作曲线可以转换成一个外标法校准曲线，然后所有其它的样品依次分析后都可以用这一曲线来计算目标元素的浓度，不必对每个分析样品都建立一个 MSA 曲线，大大节省了分析时间，提高分析效率。而且，测定所得到的浓度已考虑了 10 倍的稀释因数，结果为原始样品的浓度值。本实验还在硫酸样品中加入 5ppt (ng/L) 多元素标准溶液来评价该方法的准确性。

结果

图 1 是 9.8% H₂SO₄ (w/w) 分析中具有代表性的 Zn 的标准加入校准曲线。表 3 是本试验得到的硫酸分析的检测限。该检测限是由高纯硫酸样品测定所得的绝对计数值的标准偏差 (n = 3) 的 3 倍除以 MSA 曲线的斜率得到的结果。考虑到基体抑制问题，本试验使用 MSA 曲线的斜率而不是用标准溶液的计数来表示灵敏度。所得到的检测限都很优秀，高纯硫酸样品中的痕量金属本底浓度对检测限有很大影响，因此检出限还有进一步改善的机会。

表 3 是 9.8% (w/w) 硫酸中加入 5ppt (ng/L) 多元素标准的加入回收数据。标准加入回收数据相当不错，尤其是对那些困难元素如 Ti (加入 50ppt)，Cr 和 Zn。这应该归功于 ORS 有效消除硫基多原子离子干扰。

Ti 的 DLs 和 BEC 都较高一些，这可能是硫酸污染所致。其它受硫基多原子离子干扰的元素如 Cr, Ni, Zn 和 Cu 的 BEC 和 DLs 都很好，这表明 ORS 成功地消除了干扰问题。

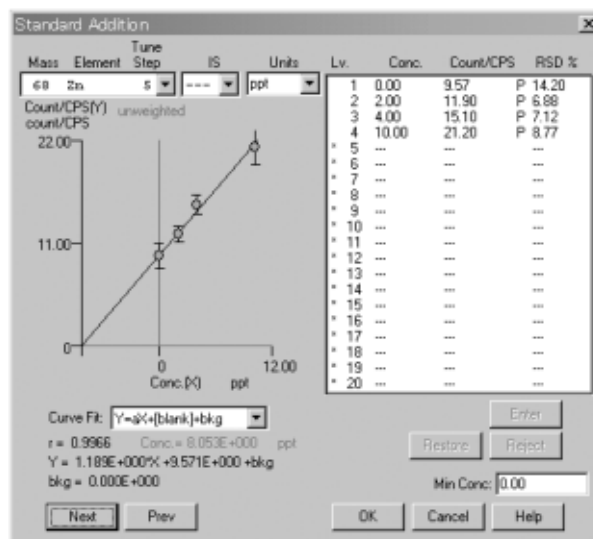


图 1 9.8% H₂SO₄ 中 Zn 的校准曲线

表3 9.8% H₂SO₄ 中所有 SEMI 元素的 DLs (3 Sigma) 和 BECs 以及 5ppt 加标回收率

元素 (质量)	等离子 体功率	氩气流速 mL/min	氦气流速 mL/min	DL 3sigma N = 10 (ppt)	BEC (ppt)	SEMI Tier C 容许最高浓度	5ppt 加标 回收率 (%)
B (11)	常规	—	—	1.6	12	100	107
Na(23)	常规	5.0	—	0.7	6.2	100	140
Mg(24)	常规	—	—	0.1	0.40	100	89
Al(27)	常规	5.0	—	0.6	1.4	100	113
K(39)	常规	5.0	—	2.8	14	100	95
Ca(40)	常规	5.0	—	3.1	21	100	106
Ti(47)	常规	—	5.0	27**	49**	100	87***
Cr(52)	常规	—	5.0	1.0	7.4	100	98
Mn(55)	常规	5.0	—	1.6	3.4	100	87
Fe(56)	常规	5.0	—	1.6	8.9	100	92
Ni(60)	常规	—	5.0	0.3	0.25	100	99
Cu(63)	常规	—	5.0	0.2	0.28	100	87
Zn(68)	常规	—	5.0	2.2	8.1	100	83
As(75)	常规	—	5.0	0.6	0.29	100	93
Sn(118)	常规	—	—	0.4	0.91	100	104
Sb(121)	常规	5.0	—	0.8	2.0	100	100
Ba(138)	常规	—	—	0.08	0.15	100	100
Pb(208)	常规	—	—	0.5	2.2	100	95

* 未稀释硫酸中最高可接受水平； ** 硫酸轻微污染； *** 50ppt Ti 的回收率。

表4是1600W（常规等离子体）和600W（冷等离子体）测定的易电离元素（EIE）数据比较。在高RF功率条件下,7500cs新离子透镜系统减少了接口处二次电离的EIE的提取。尽管在高功率时的BEC和DL比冷等离子体稍高一些,但这些数据显然证明了高功率等离子体（1600W）对超痕量Na, Mg, Al和K的检测能力。

在9.8%的硫酸溶液中加入50ppt标准,在2小时内测定其短期稳定性。结果表明,短期仪器稳定性很好,RSD%一般为3%-4%。具有代表性的一些元素的稳定性曲线示于图2。

表 4 冷等离子体和常规等离子体功率对于 9.8% 硫酸中 EIEs 的 DLs (3 sigma) 和 BECs 比较 (氢气加入流速为 5.0mL/min)

元素 (质量)	DL (ppt)		BEC(ppt)		%回收率	
	冷等离子	常规 + H ₂	冷等离子	常规 + H ₂	冷等离子	常规
Na (23)	0.6	0.7	3.9	6.2	108	140
Mg(24)	0.07	0.1	0.1	0.40*	85	89
Al(27)	0.1	0.6	1.0	1.4	101	113
K(39)	0.9	2.8	8.3	14*	105	95
Ca(40)	1.1	3.1	5.8	21	85	106
Fe(56)	1.3	1.6	2.8	8.9	106	92

* 未加入反应气

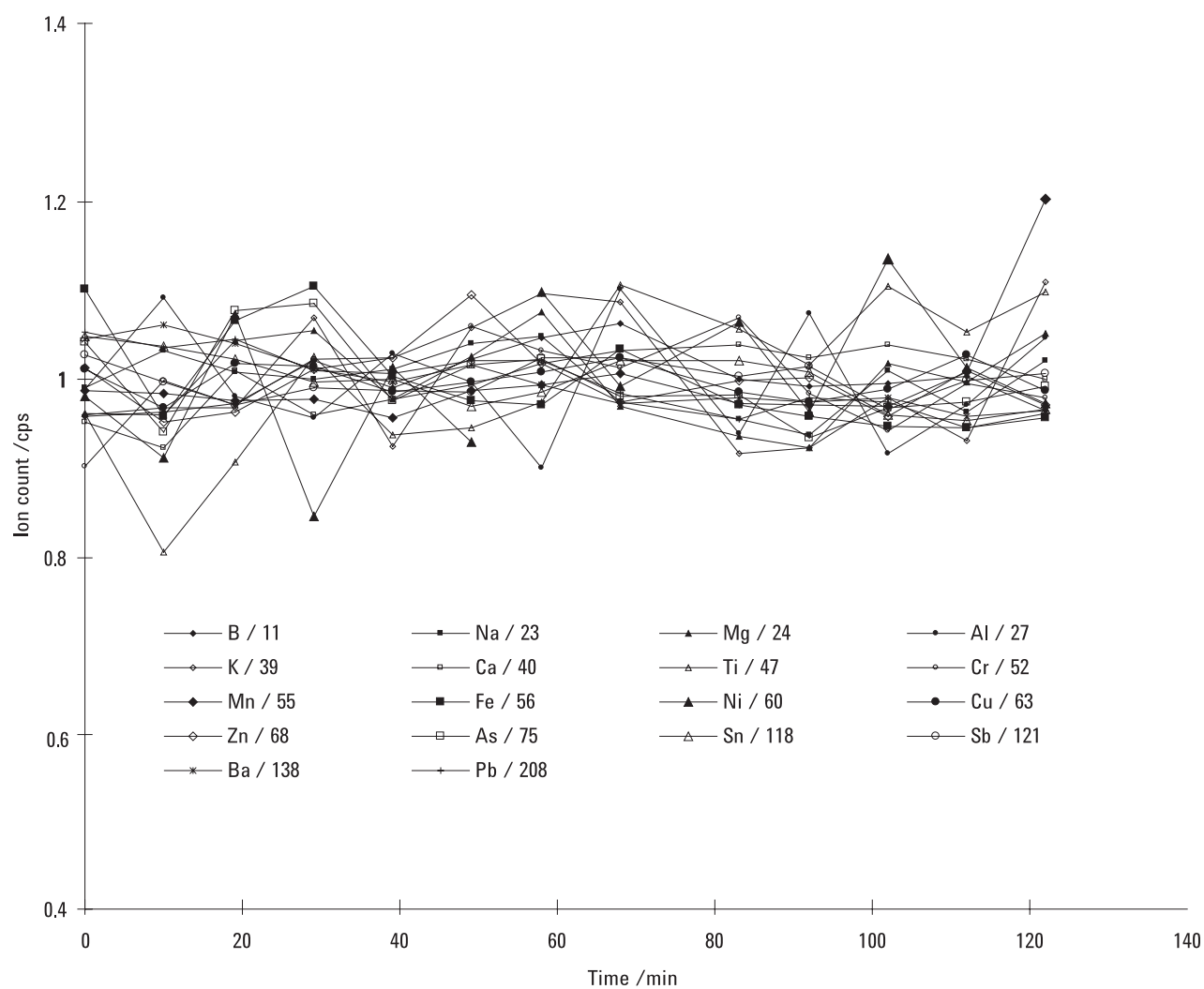


图 2 9.8% H₂SO₄ 中加入 50ppt 标准在 2 小时内的测定稳定性, 每个样品的分析时间包括 60 秒的提升时间共 185 秒 (积分时间除了 Ti 为 1 秒外, 其它为 0.33 秒, 重复测量 3 次。)

结论

采用新型高灵敏度反应池 ICP-MS, 稀释 10 倍分析了 98% H₂SO₄ (w/w) 中 SEMI C44-0301 (硫酸规范和指南) 中规定的元素。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。往反应池内加入简单的气体, 氢气或氦气, 就可以除去等离子体本身或硫酸基体产生的多原子离子干扰, 从而可以直接测定硫酸中所有 ppt 级的 SEMI 元素, 包括 Ti, Cu, 和 Zn。所有分析都是直接在目标元素本身同位素质量上测定, 避免了那种通过测定目标元素在反应池内形成的多原子聚合离子而得到目标元素结果的不确定性。

微流量雾化器与新的高效 Omega 透镜系统应用在 7500cs 上实现了直接喷入 9.8% 硫酸溶液进行分析, 方法具有极好的灵敏度和信号稳定性, 并减轻了接口损耗。即使在 1600W 正向功率操作, 新的离子提取透镜设计也能极大降低 EIE 的 BECs, 达到与冷等离子体条件时的水平, 因而所有分析只需在简单的高功率条件就可获得性能优异的冷等离子体所具有的那些优点。

本工作获得的 DL, BEC, 回收率以及稳定性数据突出表现了安捷伦 7500cs 分析硫酸中 ppt 级杂质 (所有重要的 SEMI 规定元素) 的适用性和准确性。碰撞 / 反应池和等离子体参数自动切换, 在一次分析过程中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速度和利用效率。

参考文献

1. Agilent ICP-MS Journal Issue 15(2003), Agilent Technologies publication 5988-8901EN, www.agilent.com/chem

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/icpms

有关半导体分析的更多信息请访问:

www.agilent.com/chem/semicom

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
5988-9190CHCN

