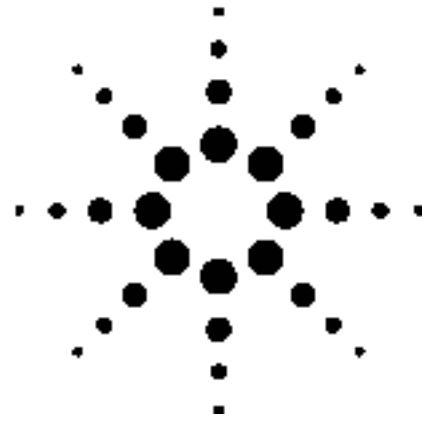


# 使用 Agilent 7500cs ICP-MS 直接分析 光刻胶及相关溶剂

应用

半导体



## 作者

Junichi Takahashi  
Kouichi Youno  
安捷伦科技有限公司  
9-1 Takakura-Cho, Hachioji-Shi  
Tokyo, 192-0033  
Japan

## 摘要

本文介绍了一种使用反应池电感耦合等离子体质谱分析光刻胶的简单方法。利用配备高灵敏度八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cs ICP-MS 分析光刻胶中的所有元素。ORS 消除了 B、Mg、Al、K、Ca、Ti、Cr、Fe 和 Zn 等元素测量时的所有等离子体和基质多原子离子干扰，否则这些干扰物质将限制标准四极杆 ICP-MS 在本应用中的操作。在样品前处理过程中，只需用合适的溶剂将光刻胶样品（30% 树脂）稀释 10 倍，然后即可利用 7500cs 直接进行分析。

## 前言

集成电路 (IC) 的制造是一个复杂的过程，需在数周内完成许多步骤。在缺少持续检测的情况下，可能在制

造过程的任何步骤中（特别是重要的光刻阶段）无意间引入金属污染物。一旦在硅片表面上生长或沉积了一层材料（例如氧化物层），即可施加光敏液体光刻胶层。固化后，光刻胶可防止其覆盖的区域受到蚀刻或电镀。抗蚀剂有多种不同类型。在本应用简报中，介绍了对正性抗蚀剂（p 型）的分析，这类抗蚀剂暴露于紫外 (UV) 光时变为可溶状态。利用正性抗蚀剂处理晶圆时，具有所需模板的掩模在 UV 光源和晶圆之间对准。UV 光照射透过掩模的透明部分，从而使模板暴露在光敏抗蚀剂上。曝光的抗蚀剂变得可溶于显影剂（例如，四甲基氢氧化铵，TMAH，2.38%），并从晶圆表面上除去。然后，使用湿法或干法蚀刻工艺将“掩模图案”蚀刻到晶圆上，除去剩余的未显影/硬化的光刻胶，并重复该过程。

光刻胶中的金属杂质可能导致最终半导体器件的电气性能和可靠性下降。因此，对于这些杂质的可接受限值在不断降低。目前，光刻胶中各种金属杂质（如 Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 和 Zn）的可接受含量在 10–30 ppb 范围内，并将很快降至 10 ppb 以下。因此，监测光刻胶中超痕量水平的这些元素至关重要，并且通常由光刻胶供应商和某些集成电路制造商进行。



Agilent Technologies

通常利用酸消解或干法灰化对光刻胶样品进行前处理，然后利用石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS) 进行分析。尽管这种方法非常耗时并存在潜在危险，但是仍然得到广泛应用。另外，使用酸消解或干法灰化进行样品前处理可能导致挥发性元素（如硼和砷）损失。此方法的其他局限性包括，可能由装置、酸混合物及其他试剂引入污染物，并且 GFAAS 的样品通量也较低。最近开发出一种不同的方法。该方法利用适当溶剂进行简单稀释，然后使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 直接分析光刻胶中的多种元素。许多溶剂都适合作为光刻胶稀释剂，其中包括 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、丙二醇单甲醚 (PGME) 和乳酸乙酯。溶剂中的杂质含量会极大地影响对光刻胶中杂质的检测能力。尽管如此，市面上很难找到超高纯度溶剂。本报告介绍了利用 PGME 进行简单稀释后，使用 ICP-MS 对光刻胶进行分析。在分析之前，在实验室中对溶剂进行了纯化。

## 仪器

Agilent 7500cs ICP-MS 仪器配备八极杆反应池系统 (ORS)，用于去除可能干扰某些元素测量的多原子物质，如表 1 所示。本研究中使用配备有机溶剂引入工具包（部件号 G1833-65038）的 7500cs。该工具包包括具有锥形头的石英窄径中心管炬管（内径 1.5 mm）以及用于有机溶剂的雾化室废液管接头。安捷伦石英同心雾化器（部件号 G1820-65138）以 68  $\mu\text{L}/\text{min}$  的样品提升速率自吸进样。安捷伦独有的经过专门设计的锥形中心管炬管（部件号 G1833-65424）特别适合用于分析光刻胶，因为该炬管需要较窄的中心管且不易发生堵塞。石英雾化室的温度保持在  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 碳的去除

光刻胶的高碳含量（通常由载体溶剂、光活性化合物和聚合物组成）可能导致碳沉积到采样锥上，最终导致孔口堵塞和灵敏度下降。为防止这种情况，在氦气

管线中加入少量氧气以燃烧碳。通过炬管之前的 T 型接头加入氧气。出于安全原因，氧气不应与雾化室中的氦气混合，建议使用经氦气稀释的氧气 (20%)。使用铂尖接口锥代替镍接口锥，因为加入氧气后会产生反应性更高的等离子体，在此环境中镍接口锥会快速劣化。

## 质谱干扰的去除

本研究中使用的光刻胶不仅包含碳、氢和氧，还包含以磺酸形式存在的硫，从而引起潜在的基质多原子离子干扰，如表 1 所示。随着高灵敏度 7500cs 反应池 ICP-MS 的推出，可使用 ORS 反应池内的受控环境或利用安捷伦冷等离子体技术来减少这些质谱背景离子的干扰。本报告展示了使用 7500cs ORS 在氦气和氢气模式下获得的数据。

表 1. 对首选分析物同位素的潜在干扰

分析物	质量数	多原子离子
B	10, 11	$^{12}\text{C}$
Mg	24	$^{12}\text{C}_2$
Al	27	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}$
K	39	$^{40}\text{ArH}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{CH}$
Ca	40	$^{40}\text{Ar}$
Ti	46,	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
Ti	46, 47, 48	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$
Ti	48, 49	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}$
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Zn	64	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

## 实验部分

利用简单的分析方法对光刻胶样品进行分析，所用的操作参数如表 2 所示。将可选的氧气 (20%) 与氦气混合气体流速设置为 0.2 L/min，并将炬管采样深度设置为 8 mm。

使用空白 PGME 和 1 ppb 调谐溶液（含有  $^7\text{Li}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{89}\text{Y}$  和  $^{205}\text{Tl}$  的 PGME），对离子透镜参数和 ORS 气体流速进行优化。在无气体模式下，通过最大程度提

高 Li、Y 和 Ti 的响应，对操作条件进行调谐。在氦气模式下，最大程度提高了  $^{59}\text{Co}$  的每秒计数 (cps) 信号响应，并最大程度减小了质量数为 40 的 Ar 和质量数为 52 的 ArC 的信号响应。在氦气模式下，最大程度提高了  $^{59}\text{Co}$  的响应，并最大程度减小了质量数 63 和 64 处的背景计数。ICP-MS ChemStation 软件具有多重调谐功能，能够将不同的调谐条件自动组合到一次分析运行中。所有元素的结果均列于一份报告中。

由于光刻胶与水接触后会发生沉淀，因此确保 ICP-MS 进样系统中不含水非常重要。使用水溶液时，在等离子体点火后，需要引入 PGME 溶液至少 10 分钟以除去水。在此过程中，将氧气加入等离子体气体中。

**表 2. 7500cs 操作条件**

RF 功率	1600 W
采样深度	8 mm
载气流速	0.6 L/min
补偿气流速	0 L/min
可选气流	含 20% 氧气的氦气
雾化室温度	-5 °C

### 样品前处理

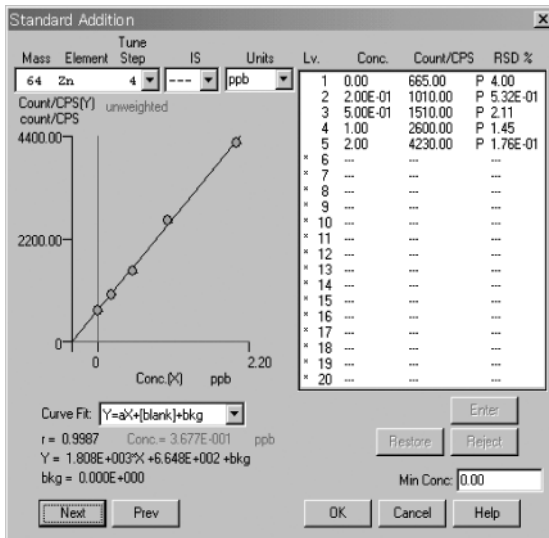
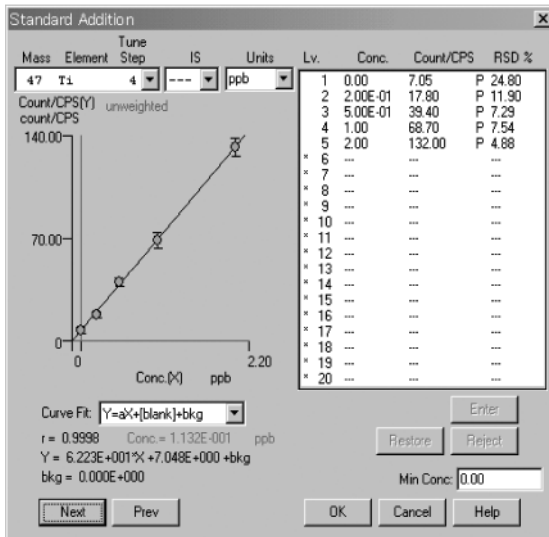
样品前处理仅包括用 PGME 按 1:10 的比例稀释光刻胶样品。

### 定量方法

由于光刻胶和 PGME 之间存在粘度差异，因此单独分析各个样品，并从光刻胶数据中扣除 PGME 的结果以得到净分析值。使用基质匹配的 PGME 和光刻胶标准品对每个样品进行校准。首先，在 PGME 中加入多元素标准品 (SPEX)，使最终加标浓度分别为 0.5、1.0 和 2.0 ppb。根据此外部校准法来测定溶剂中的分析物浓度。未加入内标 (ISTD)，以避免污染风险。外部校准法避免了耗时的标样加入过程（需要对每个样品加标）。针对光刻胶重复该过程。以 0、0.2、0.5、1.0 和 2.0 ppb 的最终加标浓度对光刻胶

(用 PGME 稀释至树脂为 3%) 进行加标。所有其他光刻胶样品浓度均根据此外部校准来测定。同样不使用 ISTD。用稀释倍数对获得的浓度进行校正。由校准曲线获得各种元素的检测限。

通过对光刻胶样品加标 0.5 ppb 的多元素标准品并计算回收率，来判定外部基质匹配校准法的有效性。图 1 示出了基质匹配溶液中 Ti 和 Zn 的代表性校准曲线。观察到获得了优异的线性和卓越的精密密度。



**图 1.  $^{47}\text{Ti}$  和  $^{64}\text{Zn}$  的光刻胶基质匹配校准曲线。两种测量均使用氦气模式**

## 数据采集

使用集成自动进样器 (I-AS) 的 0.3 mm 标准毛细管将光刻胶样品自动吸入 ICP-MS 中, 该自动进样器 (产品编号 G3160A) 是一种专门设计的干净的自动进样器, 可避免在进样阶段造成污染。除 Ti 的积分时间为 3 s 以外, 其他各种元素的积分时间为 1 s, 重复测量三次。对于每个样品, 分析一组共 35 种元素, 每个样品所需的分析时间为 3.5 min。然而, 强烈建议在样品之间使用 PGME 进行清洗, 以防止光刻胶沉淀引起的信号漂移。

## 结果

表 3 显示了本研究获得的稀释 10 倍的光刻胶样品的检测限 (DL)。使用光刻胶的原始响应的三倍标准偏差 ( $n = 7$ ) 除以校准曲线的斜率来计算 DL。使用校准曲线的斜率而不是由标样获得的响应进行计算, 可考虑进任何基质抑制效应。报告的 DL 主要受溶剂空白 (B, 即 PGME) 中金属杂质的限制。

表 3. 光刻胶中的  $3\sigma$  DL 以及加标浓度为 0.5 ppb 的各元素的加标回收率

元素 (质量数)	等离子体 功率 (W)	氢气流速 (mL/min)	氦气流速 (mL/min)	光刻胶 DL (ppb)*	光刻胶 (A) (ppb)*	PGME (B) (ppb)	A - B (ppb)	加标回收率 (%) 0.5 ppb
Li (7)	1600	-	-	0.01	0.029	0.007	0.022	97
Be (9)	1600	-	-	0.004	0.003	0.003	< 0.004	95
B (10)	1600	5	-	0.2	0.279	0.123	< 0.2	87
Na (23)	1600	5	-	0.07	2.677	0.027	2.650	82
Mg (24)	1600	5	-	0.03	0.366	0.003	0.364	94
Al (27)	1600	5	-	0.03	0.217	0.019	0.198	93
K (39)	1600	5	-	0.04	1.220	0.059	1.201	93
Ca (40)	1600	5	-	0.02	0.328	0.023	0.269	96
Ti (47)	1600	-	4.5	0.1	0.113	0.008	< 0.1	104
V (51)	1600	-	4.5	0.009	0.017	0.004	< 0.009	99
Cr (52)	1600	5	-	0.04	0.732	0.001	0.728	97
Mn (55)	1600	5	-	0.004	0.025	0.019	0.024	94
Fe (56)	1600	5	-	0.07	2.317	0.051	2.298	98
Co (59)	1600	-	4.5	0.003	0.020	0.002	0.019	97
Ni (60)	1600	-	4.5	0.06	0.330	0.002	0.281	93
Cu (63)	1600	-	4.5	0.03	0.262	0.001	0.211	97
Zn (68)	1600	-	4.5	0.02	0.369	0.001	0.366	89
As (75)	1600	-	-	0.008	0.010	0.004	0.008	93
Sr (88)	1600	-	-	0.001	0.004	0.040	0.003	91
Zr (90)	1600	-	-	0.007	0.090	0.001	0.089	91
Nb (93)	1600	-	-	0.002	0.010	0.003	0.006	93
Mo (95)	1600	-	-	0.04	0.679	0.005	0.639	96
Ag (107)	1600	-	-	0.001	0.003	0.002	0.002	92
Cd (111)	1600	-	-	0.005	0.008	0.001	0.006	90
Sn (118)	1600	-	-	0.008	0.064	0.001	0.059	89
Sb (121)	1600	-	-	0.003	0.027	0.001	0.025	87
Ba (138)	1600	-	-	0.001	0.007	0.003	0.007	88
Ta (181)	1600	-	-	0.05	0.015	0.002	< 0.05	89
W (182)	1600	-	-	0.006	0.032	0.002	0.029	87
Au (197)	1600	-	-	0.003	0.004	0.003	< 0.003	86
Tl (205)	1600	-	-	0.001	0.005	0.002	0.003	88
Pb (208)	1600	-	-	0.005	0.019	0.002	0.016	87
Bi (209)	1600	-	-	0.001	0.001	0.003	< 0.001	87
Th (232)	1600	-	-	0.0009	0.002	0.001	< 0.0009	85
U (238)	1600	-	-	0.0006	0.000	0.001	< 0.0006	86

\* 用 PGME 将光刻胶样品稀释 10 倍, 得到 3% 的溶液

表 3 还列出了稀释 10 倍的光刻胶样品中加标浓度为 0.5 ppb 的 35 种元素的加标回收率。所有数据均在常规等离子体操作条件（即，RF 正向功率 1600 W）下采集得到。加标回收率良好，特别是 B、Mg、Al、K、Ca、Ti、Cr、Fe 和 Zn 等受到基质和氩气干扰的难以分析的元素。结果突出显示了 ORS 防止多原子离子到达检测器的效率。

通过将 0.5 ppb 标样加入稀释 10 倍的光刻胶（3% 树脂）样品中，并在 2 小时内重复分析加标样品，进行 2 小时的稳定性研究。尽管基质复杂，但是在此期间获得了优异的仪器稳定性，大多数元素的 %RSD 值小于 3%。所有元素的稳定性曲线汇总于图 2 中。

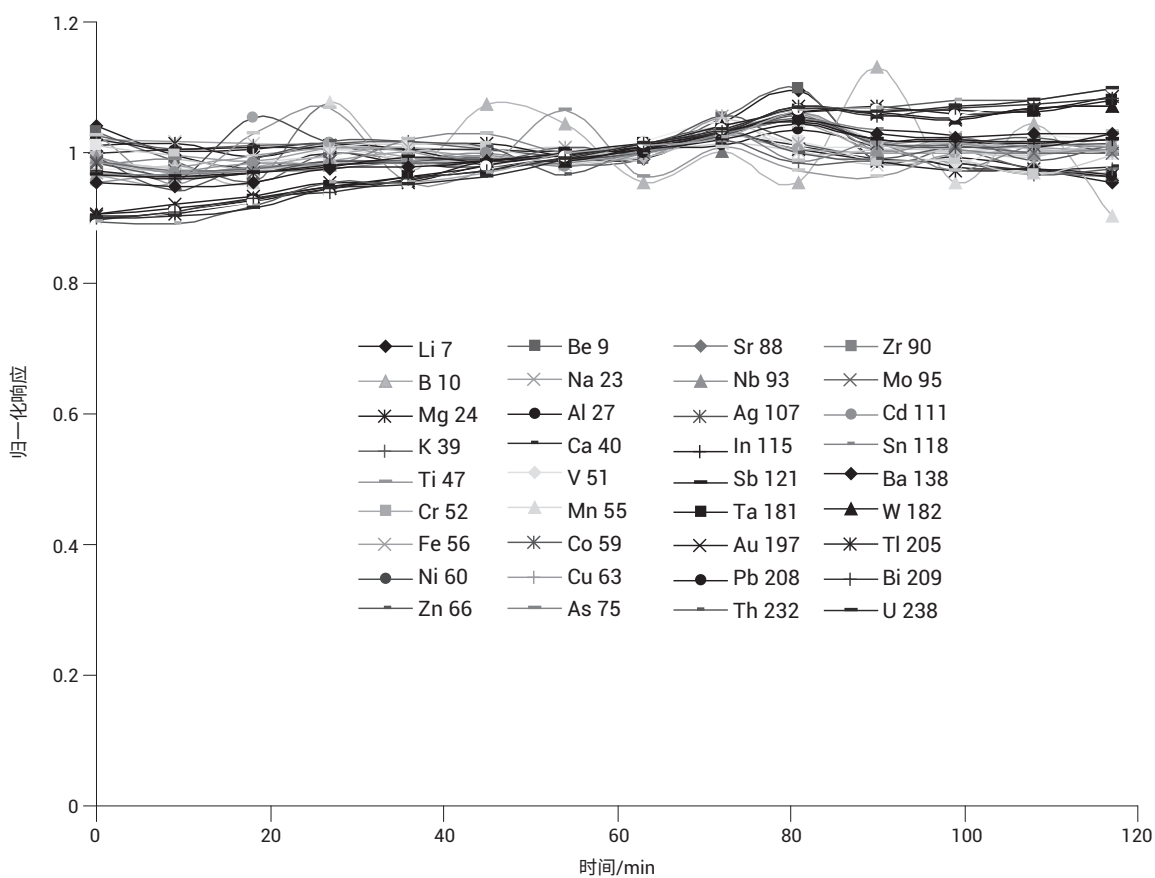


图 2. 3% 光刻胶样品中 35 种元素的两小时稳定性曲线

## 结论

只要 ICP-MS 满足多项关键的设计考虑因素，样品在合适的溶剂中进行稀释后，即可实现可靠的光刻胶分析：

- 进样系统经过优化，能够长时间处理高基质样品。其中包括使用低流量雾化器、冷却雾化室和使用设计用于最大程度减小样品沉积的炬管中心管
- 提供灵活的气体控制机制，以满足分析有机溶剂时添加氧气的需要
- 采用反应池有效去除多原子干扰，同时保持足够的灵敏度进行痕量分析

配备 ORS 的 Agilent 7500cs ICP-MS 符合上述所有设计标准。本应用简报中概述的结果表明：

- 7500cs 中经优化的进样系统可有效分解复杂的抗蚀剂基质（所分析的样品为 3% 树脂）
- ORS 消除了对 B、Mg、Al、Ti、Cr 和 Zn 的基质干扰以及对 K、Ca 和 Fe 的氦相关干扰

这两种强大功能相结合，可在行业要求的浓度水平下实现对关键分析物的可重现测量。

## 更多信息

有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

如需了解半导体测量功能的更多信息，请访问 [www.agilent.com/chem/semicon](http://www.agilent.com/chem/semicon)。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2004  
2004 年 2 月 24 日，中国出版  
5989-0629ZH-CN

