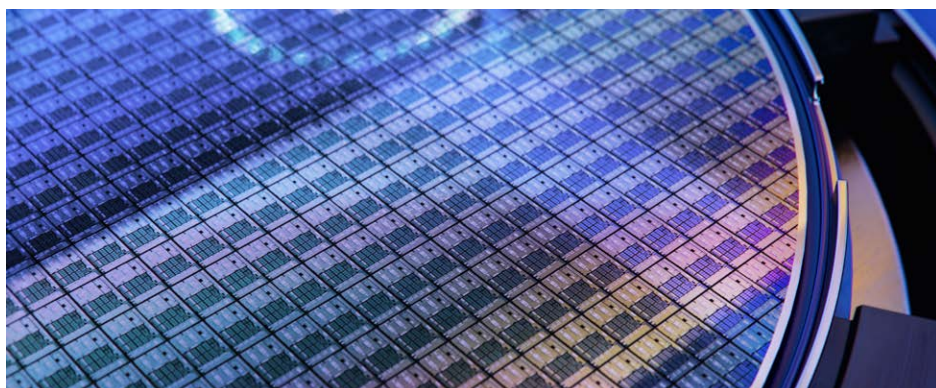


使用 ICP-MS/MS 测定半导体光刻胶中的超痕量杂质元素

通过 PGMEA 溶剂稀释后，使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定半导体光刻胶中的 20 种杂质元素含量



作者

Yu Ying, Xiangcheng Zeng,
Juane Song
安捷伦科技（中国）有限公司
Ed McCurdy
安捷伦科技公司，英国

前言

随着消费电子产品行业的快速发展以及计算机芯片在家庭、汽车、电信、制造自动化、人工智能以及一系列其他高科技产品和行业中的广泛使用，终端应用对半导体的需求也迅速增加。先进集成电路 (IC) 制造工厂 (FABs) 目前以 7 nm、5 nm 或 3 nm 制程节点（每平方毫米约 1.3-2.5 亿个晶体管）生产芯片。当前的行业发展目标是到 2025 年以 2 nm 制程节点生产芯片。更高的器件密度能够在尺寸、速度和功耗方面提供优势，这些对于便携式电子产品都非常重要。为了在这些小尺寸器件上实现所需的性能和质量，必须严格控制制造过程中使用的硅 (Si) 基底和制程化学品中的污染物浓度。

光刻胶 (PR) 是集成电路制造光刻步骤中使用的关键材料之一，在光刻步骤中，复杂的图案被蚀刻到晶圆表面以构建 IC 电路。光刻使用投射到晶圆表面上的紫外图像来再现电路的每一层所需的特定图案，而 PR 是光刻工艺的关键材料。根据不同的应用领域，印刷电路板 (PCB)、液晶 (LC) 和液晶显示器 (LCD) 以及集成电路 (IC) 会使用不同类型的 PR。本研究分析了主要用于 IC 制造过程纯度要求非常高的 IC PR。

在光刻步骤中，PR 被直接涂覆到晶圆表面上，而构建完整电路中交替的导电层和绝缘层的完整制程可能需要重复数十个光刻步骤。因此，必须严格控制 PR 的纯度，以避免污染晶圆表面。其中，PR 中的金属杂质尤为棘手，它们会影响最终半导体器件的电学性能和可靠性，因此对 PR 中金属杂质的要求也越来越严格。目前，针对 IC PR 中的金属杂质，每种元素的最大可接受含量在 1–10 ppb 范围内，未来将降至 1 ppb 以下。因此，监测 PR 中超痕量的金属元素非常重要，这项工作通常由 PR 供应商和 IC 制造商共同完成^[1]。

随着 IC 制程线宽不断缩小，线宽更小的电路更容易受到溶解态和颗粒金属污染物的影响，因此必须对更低浓度的杂质进行监测。为了满足半导体行业测定原材料中超痕量元素杂质的需求，不断提高分析仪器的性能非常重要。先进半导体制程中使用的化学品和超纯水 (UPW) 要求将杂质元素含量控制在 ppt 甚至亚 ppt 水平。因此，串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 越来越多地用于半导体行业中，以确保满足这些要求。Agilent 8900 ICP-MS/MS 是一款串联四极杆质谱，具有高灵敏度、极低背景（通常 < 0.1 cps）和高效的质谱干扰消除能力。这些性能的组合为半导体制程的关键元素提供了亚 ppt 级检出限 (DL)，满足行业要求，使化学品供应商和 IC 制造商能够准确分析高纯度半导体材料中的杂质元素含量。

在本研究中，我们从半导体行业供应商处获得了几种不同的 IC 级光刻胶样品，并使用 8900 ICP-MS/MS 分析了其中的 20 种关键痕量元素。将 PR 样品用丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 溶剂简单稀释，使用 PGMEA 制备标准曲线，采用

外标法进行定量分析。在 1 小时的样品运行期间重复测量加标浓度为 0.1 ppb 的光刻胶样品，获得了出色的稳定性和回收率。结果表明，8900 ICP-MS/MS 量测方法具有优异的稳定性、可靠性和灵敏度。

实验部分

试剂

所有样品均用半导体 G5 级（各种元素含量 < 10 ppt）PGMEA 进行稀释。超纯水 (UPW) 使用实验室中的 Organo Corp（日本东京）超纯水系统制备。

样品前处理

PR 含有光致产酸剂 (PAG)，这些光致产酸剂能够生成电路所需的特定尺寸的微结构。PR 还包含树脂、溶剂和其他添加剂，具体取决于制程应用。树脂会显著影响 PR 的物理性质，也会影响分析流程的各个方面，例如使样品溶液在 ICP-MS 中雾化所需的稀释倍数。IC PR 中树脂的浓度通常相对较低，因此本研究中的 IC PR 样品只需稀释 10 倍，即可满足测量原始样品中的超痕量杂质的需求。将 PR 样品用 PGMEA（常用于 PR 样品前处理的溶剂）稀释。

校准标准品

使用 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 配制包含所有必需元素的多元素校准标样，并加入 2% HNO₃ 以稳定元素组分。NMP 在超纯水和 PGMEA 中均可溶解，是有机样品分析中一种非常有用的中间溶剂。在本研究中，最终的校准标样采用 PGMEA 配制，以匹配样品基体。使用以下安捷伦校准标准品储备液，以涵盖所需的所有分析元素：

- 安捷伦多元素校准标准品-2A（货号 8500-6940）
- 安捷伦多元素校准标准品-4（货号 8500-6942）
- 安捷伦锡元素标准品：1000 µg/mL Sn（货号 5190-8583）

仪器

Agilent 8900 #200 半导体配置 ICP-MS/MS 是高纯度样品分析（例如本研究中分析的 PR 样品）的推荐仪器型号。8900 #200 ICP-MS/MS 的第五个（可选气体）安捷伦气体质量流量控制器 (AMFC)，用于向等离子体中添加氧气 (O₂) 以分析有机样品。8900 #200 进样系统包括 200 μL/min MicroFlow PFA 雾化器、石英雾化室以及石英连接管（带有用于添加可选气体的气体端口）。8900 #200 仪器还包括 Pt 接口锥和 s 透镜，可提供高效离子传输并与冷等离子体操作兼容。8900 配备有机溶剂样品引入工具包 (G3280-60580)，其中包括耐溶剂腐蚀的管线以及 1.5 mm 内径 (ID) 中心管的石英炬管，适用于分析大多数有机溶剂。此外还提供用于分析挥发性溶剂的 1.0 mm 内径中心管的炬管 (G3280-80081) 选项。

当利用 ICP-MS 分析有机溶剂等碳含量较高的样品时，碳可能沉积到采样锥上，堵塞锥孔并导致灵敏度降低。当使用安捷伦 ICP-MS 分析有机溶剂时，使用第五个 AMFC 气体控制器向载气中添加氧气，以分解碳基质并防止积碳。为了确保实验室的气体使用安全性，建议使用含 20% 氧气的氩气氧气混合气 (O₂/Ar)，而不是 100% 纯氧气 O₂。另外，建议通过雾化室与炬管之间的 T 型接头添加 O₂/Ar 混合气。8900（高级应用和半导体配置）包括第五个气体控制器以及用于添加 O₂/Ar 可选气体的 T 型接头。

除了来自有机基质的碳、氢和氧以及来自等离子体气体和周围大气的氩和氮带来的质谱干扰以外，本研究所分析的 PR 样品还包含硫，可能导致其他的质谱干扰出现。各种基质背景可能会对一些关键元素（例如 Mg、Al、Ti、Cr、Fe 和 Zn）造成多原子离子干扰，如表 1 所示。

表 1. 样品基质引起的质谱干扰

分析元素	主要的多原子离子干扰
²⁴ Mg ⁺	¹² C ₂ ⁺
²⁷ Al ⁺	¹² C ¹⁴ NH ⁺ 、 ¹³ C ¹⁴ N ⁺
³⁹ K ⁺	³⁸ ArH ⁺ 、 ¹² C ₂ ¹⁴ NH ⁺
⁴⁸ Ti ⁺	³⁶ Ar ¹² C ⁺ 、 ³² S ¹⁶ O ⁺
⁵¹ V ⁺	³⁴ S ¹⁶ OH ⁺
⁵² Cr ⁺	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺
⁵⁶ Fe ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ 、 ¹² C ₂ ¹⁶ O ₂ ⁺
⁶⁴ Zn ⁺	³² S ₂ ⁺ 、 ³² S ¹⁶ O ₂ ⁺ 、 ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O ⁺ 、 ³⁸ Ar ¹² C ¹⁴ N ⁺

为了使光刻胶样品中的各待测元素获得尽可能低的背景等效浓度 (BEC)，针对不同元素对 ICP-MS/MS 操作条件进行了优化。8900 ICP-MS/MS 可提供高灵敏度和极低的背景噪音（通常 < 0.1 cps），因此信噪比非常高。这一优异的性能与使用 MS/MS 模式的灵活的碰撞反应池操作相结合，可有效消除质谱干扰。8900 支持在不同的等离子体条件之间快速自动切换，因此能够在单次分析中针对各分析元素应用最佳设置。

在本研究中，根据需要使用了几种反应池气体，以为半导体行业中监测的关键元素提供尽可能低的 BEC 和检出限 (DLs)。将氨 (NH₃) 反应气体模式与优化的“warm”等离子体条件（1000 W 左右的正向功率、更大的采样深度和更高的载气流速）相结合。这样的等离子体条件可有效控制有机样品中存在的高强度碳基质谱背景，同时保持 PR 样品分析所需的良好的等离子体稳定性。所有安捷伦 ICP-MS 系统都包括补偿气管线和雾化气管线。这一额外的补偿气控制器能够在不影响雾化过程的情况下改变通过等离子体的总载气流量，从而确保在各种等离子体条件下应用的最佳设置。8900 ICP-MS/MS 的参数设置如表 2 所示。

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 参数设置

调谐模式	NH ₃	H ₂	O ₂
MS/MS 采集参数			
重复次数/样品		3	
扫描次数/重复		100	
积分时间/质量数 (s)		0.6	
等离子体			
RF 功率 (W)	1000*		1550
采样深度 (mm)	18.0		7.0
雾化气 (L/min)		0.65	
补偿气 (L/min)	0.60		0
O ₂ /Ar 可选气体 (L/min)	0.25		0.20
雾化室温度 (°C)		-5	
离子透镜			
提取电压 1 (V)	-150		4.3
提取电压 2 (V)	-15		-250
Omega 偏转电压 (V)	-80		-140
Omega 透镜电压 (V)	5		10
碰撞/反应池			
He 流速 (mL/min)	1.0		
H ₂ 流速 (mL/min)		4.0	
NH ₃ 流速 (mL/min)**	2.0 (20%)		
O ₂ 流速 (mL/min)			0.45 (30%)
八极杆偏转电压 (V)	-15	-16	-4
轴向加速 (V)	0.5		1.5
动能歧视 (V)	-8	0	-8

* 1000 W 等离子体功率可提供高能量、耐受基质的“warm”等离子体条件，适用于有效去除有机基质中的碳基质谱干扰

** NH₃ 池气体为含 10% NH₃ 的 NH₃/He 混合气

结果与讨论

校准曲线

将多元素混标储备液加入 PGMEA 空白中，得到最终浓度为 200、500 和 1000 ng/L (ppt) 的校准标准品。一些难分析的受干扰元素的校准曲线示例如图 1 所示。

曲线的良好线性和校准标准品的出色准确度证明 8900 ICP-MS/MS 能够可靠地检测 PGMEA 溶剂中的非常难分析的受干扰元素至 ppt 水平。

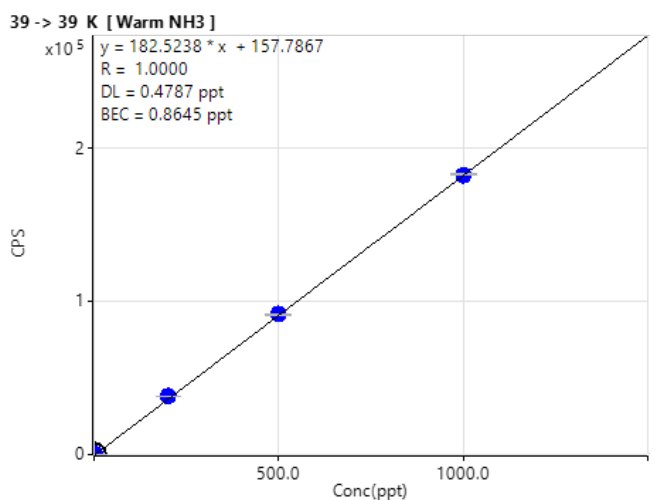
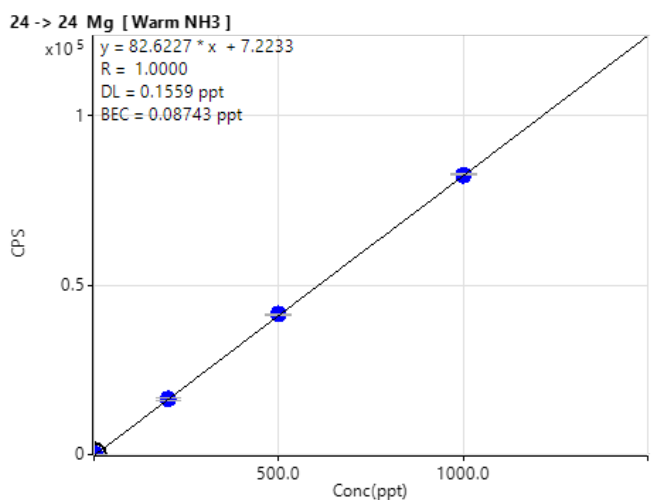
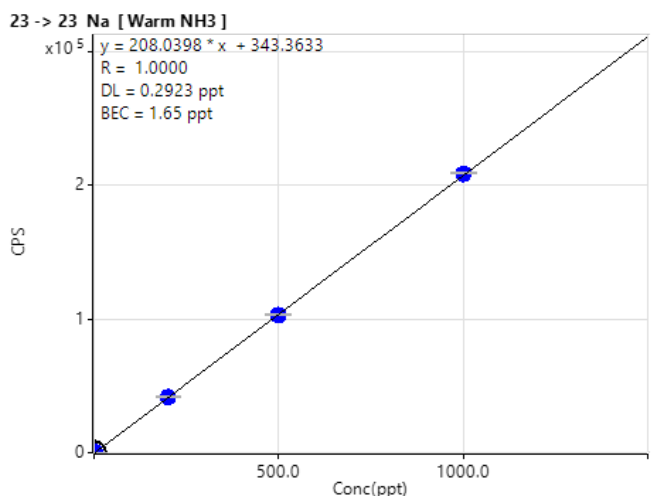


图 1 接下页

图1 (续)

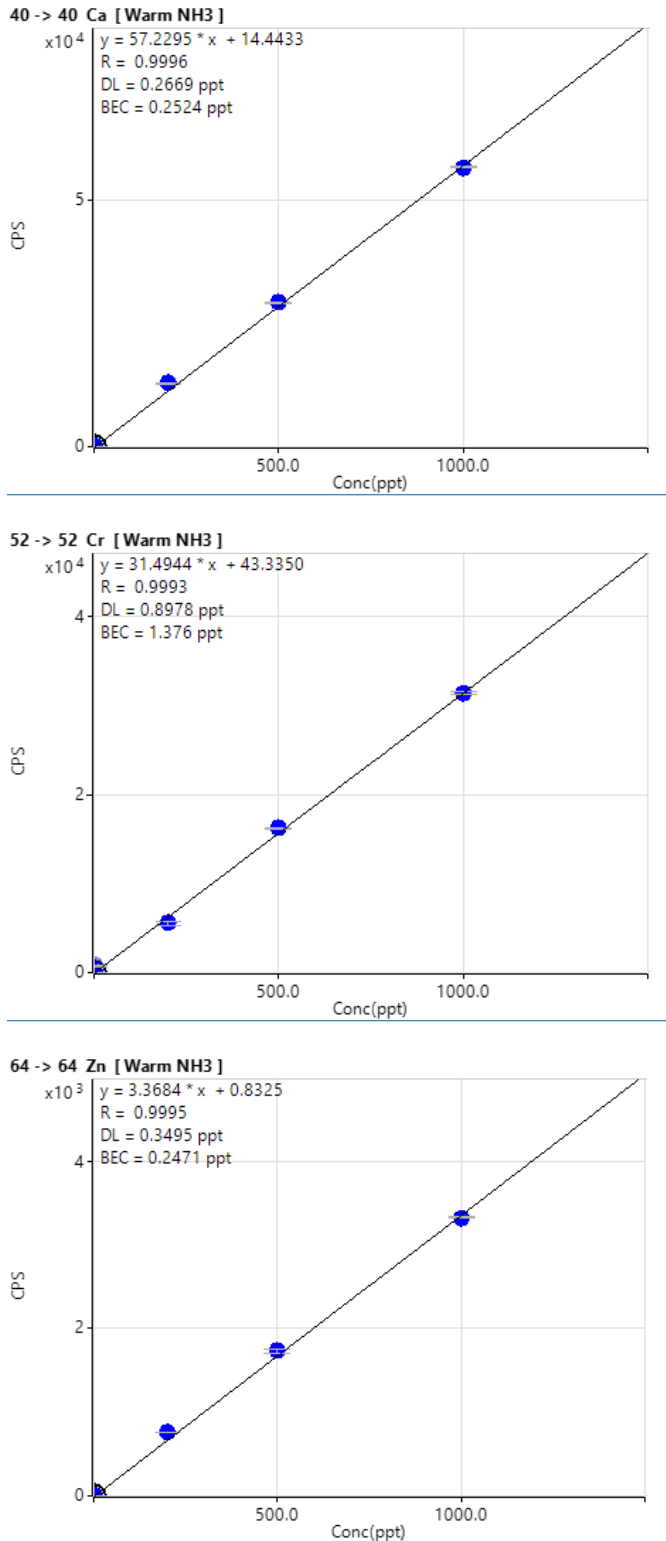


图1. PGMEA 配制所得到的校准曲线

利用校准曲线计算所有被测元素的 BECs 和 DLs, 结果如表 3 所示。除 Pb 在 PGMEA 中为 < 2 ppt 以外, 所有元素的 DLs 均低于 1 ppt。大多数元素的 BECs 低于 0.5 ppt, 只有 Na、Cr、Fe 和 Pb 的 BECs 高于 1 ppt, 这是由于 PGMEA 中存在这些元素的痕量背景贡献。即使在 PGMEA 溶剂中所有测试元素的浓度低于 3 ppt, 远低于该等级 PGMEA 的规格要求 (< 10 ppt)。所获得的低 BECs 和 DLs 不仅证明了高纯度 PGMEA 可作为 IC 级 PR 的溶剂, 而且证明了 8900 ICP-MS/MS 能够有效解决所有测试元素的基质干扰, 包括 Mg、Ti、Cr 和 Zn 等受到严重碳基质相关干扰的元素。

表 3. 用于分析 IC PR 的 PGMEA 溶剂中的测试元素的质量数、调谐模式、BECs 和 DLs

元素	Q1/Q2	调谐模式	DL (ng/L)	BEC (ng/L)
Li	7/7	NH ₃	0*	0*
Na	23/23	NH ₃	0.29	1.70
Mg	24/24	NH ₃	0.16	0.09
Al	27/27	NH ₃	0.28	0.39
K	39/39	NH ₃	0.48	0.86
Ca	40/40	NH ₃	0.27	0.25
Ti	48/64	O ₂	0.31	0.33
V	51/67	O ₂	0.06	0.47
Cr	52/52	NH ₃	0.90	1.40
Mn	55/55	NH ₃	0.08	0.02
Fe	56/56	NH ₃	0.38	2.50
Co	59/59	NH ₃	0.06	0.01
Ni	60/60	NH ₃	0.39	0.15
Cu	63/63	NH ₃	0.36	0.29
Zn	64/64	NH ₃	0.35	0.25
Ag	107/107	NH ₃	0.10	0.02
Cd	114/114	O ₂	0**	0.32
Sn	118/118	H ₂	0.64	0.50
Ba	138/138	O ₂	0.44	0.34
Pb	208/208	O ₂	1.20	1.80

* 空白的所有重复测定中测得的 Li 响应值为零, 因此 DL 和 BEC 均为零

** 空白的所有重复测定中测得的 Cd 响应值相同, 因此标准偏差 (SD) 为零并且 DL 为零

样品测量

本研究分析了三个不同的 IC PR 样品，测量前将样品用 PGMEA 稀释约 10 倍。根据 PGMEA 外部校准曲线确定 PR 样品中的测试元素浓度，经过稀释倍数计算校正后的结果（原始 PR 样品中的浓度，以 $\mu\text{g/L}$ 为单位）如表 4 所示。结果表明，所有三个 PR 样品中的杂质元素含量均较低。少数元素的含量较高，例如 PR 样品 1 中的 Fe、Zn 和 Sn 以及样品 2 中的 Ca。然而，所有测试元素含量均未超出 IC PR 中杂质元素的当前最低范围要求 (1–10 ppb)。样品 3 中的测试元素含量均不高于 0.2 ppb，满足未来制程中 PR 杂质元素含量 < 1 ppb 的要求。

表 4. 三个 IC PR 样品中关键半导体杂质元素的定量结果。稀释倍数计算校正后原始 PR 样品中的结果，以 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 为单位

元素	PR 样品 1 ($\mu\text{g/L}$)	PR 样品 2 ($\mu\text{g/L}$)	PR 样品 3 ($\mu\text{g/L}$)
Li	0.00*	0.00*	0.00*
Na	0.31	0.57	0.12
Mg	0.03	0.05	0.01
Al	0.52	0.05	0.03
K	< BEC	0.57	0.01
Ca	0.25	1.50	0.02
Ti	1.00	0.33	0.05
V	0.09	0.02	0.05
Cr	0.63	0.33	0.05
Mn	< BEC	0.01	0.001
Fe	2.40	0.22	0.05
Co	< BEC	0.001	0.001
Ni	0.03	0.04	0.01
Cu	0.20	0.02	0.01
Zn	1.20	0.08	0.06
Ag	0.19	0.01	0.001
Cd	0.11	0.02	< BEC
Sn	1.40	0.04	0.01
Ba	< BEC	< BEC	< BEC
Pb	< BEC	< BEC	< BEC

*样品的所有重复测定中测得的 Li 响应值为零，因此其浓度均显示为零

通过比较不同稀释倍数下的 PR 样品结果进行方法检验

PR 的粘度（更高）与用于配制校准标准品的 PGMEA 溶剂不同，可能导致样品流速和雾化上的差异。在非半导体应用中，对于由非基质匹配校准标准品引起的样品流速差异，通常使用溶液中添加的内标 (ISTD) 进行校正。根据样品中的 ISTD 相对于标准品的信号差异，对样品中分析物的实测结果进行校正。半导体实验室的分析人员希望减少样品处理并尽可能降低污染风险，因此这些用户通常不希望添加 ISTDs。

在本研究中，通过测定两种不同稀释倍数的同一 PR 样品，对使用非基质匹配 (PGMEA) 校准所计算的 PR 结果进行了验证。将相同的 PR 样品稀释 10 倍（将 1 份样品加入 9 份 PGMEA 中）和 20 倍（将 1 份样品加入 19 份 PGMEA 中），然后根据 PGMEA 校准测定这两份溶液。样品不同稀释倍数进行计算校正后的结果如表 5 所示，表中还列出了两种稀释倍数下所测得的浓度的相对差异分析。测试结果高于 BEC 的 15 种有效元素中，11 种元素的差异在 $\pm 20\%$ 范围内，两种元素在 $\pm 50\%$ 以内。这种良好的一致性证明了 8900 方法的稳定性和基质耐受性，尤其是本次 PR 样品中许多测试元素以个数 ppt 存在。

表 5. 通过分析两种不同稀释倍数（稀释 10 倍和 20 倍）下的相同 PR 样品结果进行方法检验。不同的稀释倍数计算校正后原始 PR 样品中的测试元素结果，以 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 为单位

元素	稀释 10 倍的 PR ($\mu\text{g/L}$)	稀释 20 倍的 PR ($\mu\text{g/L}$)	相对差异 (10 倍/20 倍)
Li	0.000	0.000	NA
Na	0.308	0.272	0.12
Mg	0.053	0.052	0.02
Al	0.547	0.523	0.04
K	0.011	0.049	-3.45
Ca	0.326	0.391	-0.20
Ti	0.040	0.043	-0.07
V	0.091	0.135	-0.48
Cr	0.679	0.701	-0.03
Mn	< BEC	< BEC	NA
Fe	0.080	0.078	0.03
Co	< BEC	< BEC	NA
Ni	0.029	0.040	-0.38
Cu	0.198	0.207	-0.05
Zn	0.119	0.112	0.06
Ag	0.005	0.013	-1.60
Cd	0.019	0.017	0.11
Sn	0.065	0.052	0.20
Ba	< BEC	< BEC	NA
Pb	< BEC	< BEC	NA

NA = 不适用

加标回收率测试

使用多元素标准品，按 0.1 ppb 的加标浓度对 PR 样品进行加标测定考察回收率，对使用 PGMEA 的外部校准及非基质匹配的准确度进行进一步验证。样品浓度结果和加标回收率结果如表 6 所示。在加标浓度为 0.1 ppb 的样品的三次重复测量中，所有元素的平均回收率均在 $\pm 10\%$ 范围内。

表 6. 使用 PGMEA 稀释 10 倍的 PR 样品 (n = 3) 的加标回收率结果

元素	未加标 PR 样品 ($\mu\text{g/L}$)	0.1 ppb 加标 PR 样品 ($\mu\text{g/L}$)	平均加标回收率 (%)
Li	0.001	0.107	106
Na	0.038	0.146	108
Mg	0.012	0.103	91
Al	0.048	0.152	104
K	0.049	0.159	110
Ca	0.048	0.152	104
Ti	0.061	0.162	101
V	0.001	0.095	94
Cr	0.034	0.141	107
Mn	0.004	0.106	102
Fe	0.109	0.206	97
Co	0.001	0.107	106
Ni	0.030	0.122	92
Cu	0.024	0.132	108
Zn	0.105	0.212	107
Ag	0.027	0.118	91
Cd	0.001	0.110	109
Sn	0.011	0.104	93
Ba	0.001	0.097	96
Pb	0.038	0.139	101

长期稳定性

在 1 小时内重复分析稀释 10 倍的 PR 样品（总共重复测定 10 次），对 8900 ICP-MS/MS 方法的长期稳定性和可靠性进行评估。样品 10 倍稀释计算校正后的稳定性测试结果如图 2 所示。这些结果证明 8900 在超痕量检测方面具有出色的稳定性。对于 PR 样品中浓度高于 0.2 $\mu\text{g/L}$ （在 1:10 稀释的样品中浓度 > 20 ng/L ）的测试元素，在一小时分析中得到的 RSD 约为 5% 或更低。对于超痕量杂质元素，例如 Al（0.05 $\mu\text{g/L}$ 下的 RSD 为 11%）、Ca（0.07 $\mu\text{g/L}$ 下的 RSD 为 8%）和 Mn（0.005 $\mu\text{g/L}$ 下的 RSD 为 12%），均获得了良好的稳定性，RSD 约为 10% 或更低。

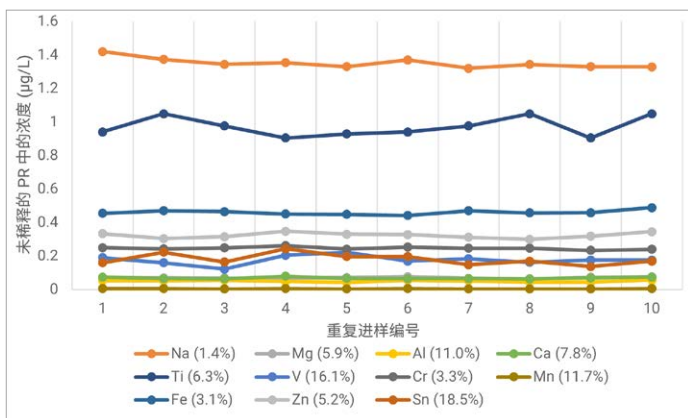


图 2. 在 1 小时内重复运行 PR 样品 (n = 10) 测得的测试元素的稳定性结果。为清晰起见, 省略了一些超低含量的元素。对于未稀释 PR 样品中浓度高于 0.2 ppb (在稀释 10 倍的样品中测得的浓度 > 20 ppt) 的测试元素均获得了出色的稳定性, RSD 为 5% 或更低

结论

本研究证明了 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在测量 IC 级光刻胶样品中 20 种关键杂质元素含量方面的优异性能。专属优化后的用于有机溶剂分析的等离子体条件可确保测试元素的高灵敏度, 同时不影响 ICP-MS 基质耐受性。PR 样品中所有测试元素的重现性 (稳定性) 结果证实了稳定的等离子体条件同时能够耐受 PR 样品基质, 适合长时间的常规分析运行。

8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下运行, 使用多重调谐方法和不同的池气体, 在单次采集中, 测试元素均可实现极低的个位数 ppt 或亚 ppt 级 BECs。低 BECs 表明, 8900 ICP-MS/MS 测试方法可以有效去除 PR 样品中的质谱干扰, 包括由碳基质和其他组分 (例如硫) 引起的严重的多原子离子干扰。

8900 ICP-MS/MS 对于 PR 样品中痕量金属测定的干扰去除能力通过出色的加标回收率得到进一步证明。另外, 相同的 PR 样品在不同稀释倍数下测得的结果之间的一致性确认了 PGMEA 外部校准方法的准确性。通过在一小时内重复运行 PR 样品评估了 8900 检测的稳定性, 即使是超痕量杂质元素也获得了出色的稳定性。

8900 ICP-MS/MS 提供的出色性能可满足当前和未来半导体行业发展下, 先进制程工艺对所用 PR 的检测要求。

参考文献

1. ICP-MS 的应用: 测量半导体制造中的无机杂质, 安捷伦出版物, [5991-9495ZH-CN](https://www.agilent.com/chem/5991-9495ZH-CN)

www.agilent.com/chem/8900ICP-QQQ

DE29723242

本文中的信息、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, 2023
2023 年 5 月 25 日, 中国出版
5994-6089ZH-CN

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

