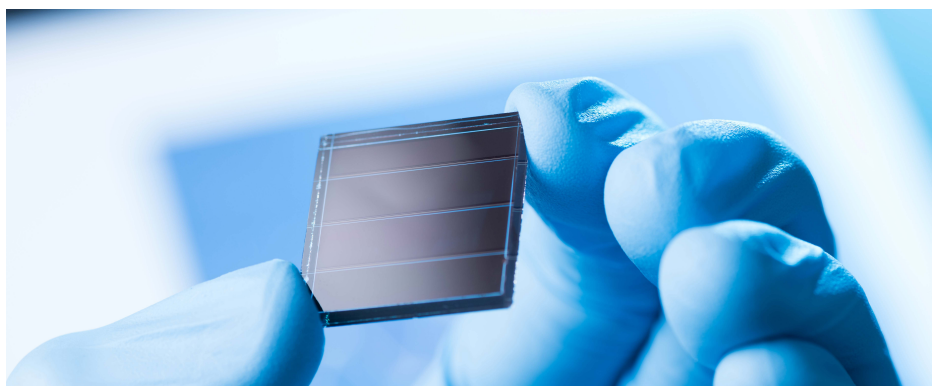


通过 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 直接分析 SiC 和 GaN 晶圆中的金属杂质

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 结合激光剥蚀、气体交换装置和金属标准气溶胶发生装置进行自动分析



作者

Koshi Suzuki, Tatsu Ichinose
和 Katsu Kawabata
IAS Inc., 日本东京日野市

Kazuhiro Sakai
安捷伦科技有限公司,
日本东京八王子市

前言

半导体器件常用于许多电子产品中，在电动汽车 (EV)、通信和数据存储领域也越来越不可或缺。此外，还在研究开发储能系统，以管理由太阳能、风能和潮汐能等间歇性可再生能源所产生的能源。有效的储能系统需要快速、大功率的半导体器件，以便将交流电 (AC) 转换为直流电 (DC) 或将直流电转换为交流电。

功率半导体器件通常在碳化硅 (SiC) 和氮化镓 (GaN) 等宽带隙 (WBG) 材料而非硅 (Si) 制成的晶圆上制造。这些非硅半导体材料由于具有更高的击穿电压和更好的温度耐受性，在电力电子设备中越来越受欢迎。与硅基半导体一样，这些替代材料的电气特性在很大程度上取决于衬底材料的纯度。因此，为了实现功率器件所需的性能和质量，必须使用合适的分析技术密切监测 SiC 和 GaN 晶圆衬底中的污染物水平。全反射 X 射线荧光 (TRXRF) 是一种无损分析技术，已普遍用于 Si 晶圆中金属杂质的分析。

然而，TRXRF 只能测量固体材料的表面，其检出限 (DL) 也无法满足大多数半导体应用的要求。为了改善 TRXRF 的 DLs，可以使用气相分解 (VPD) 进行预浓缩。通常，VPD 使用氢氟酸 (HF) 蒸气来分解 Si 晶圆上的氧化层或表面膜，如 SiN。金属杂质从薄膜或氧化层中释放出来并留在晶圆表面，然后通过扫描喷嘴对回收溶液进行收集。将回收溶液置于晶圆表面并干燥，整个晶圆上收集的金属杂质浓缩至一个小斑点，以便进行 TRXRF 分析。对于一个 12 英寸 (12") 的晶圆，VPD 技术可将 TRXRF 的 DL 改善约 700 倍，尽管表层分解意味着 VPD-TRXRF 不能再被视为无损分析技术。

VPD 样品前处理也可与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 等痕量元素分析技术联用。一旦完成表层分解并收集 VPD 回收溶液，可将液滴直接转移至 ICP-MS 进行分析。VPD-ICP-MS 的 DL 是 VPD-TRXRF 的 1/100，也更容易实现自动化^[1]。

由于 VPD-ICP-MS 具有许多优点，被许多大型硅基半导体制造工厂 (FABs) 广泛用于硅晶圆中金属杂质的分析。仅 HF 蒸气就可用于分解天然氧化层和热氧化 SiO₂ 层及某些薄膜。通过在 VPD 过程中向 HF 蒸气中添加臭氧气体，该技术还可用于蚀刻外延硅、多晶硅层或未氧化的纯硅衬底，从而分析整体硅晶圆衬底中的金属杂质。然而，VPD-ICP-MS 不适用于分析其他晶圆材料 (如 SiC 和 GaN) 中的元素杂质，因为这些材料无法被 HF 蒸气分解。

激光剥蚀 (LA)-ICP-MS 是一种广泛用于固体样品分析的技术，可用于 SiC 和 GaN 晶圆中多种元素的直接分析。然而，使用传统的 LA-ICP-MS 系统准确定量分析半导体晶圆中的痕量污染物存在两大问题：

1. LA 的固体样品必须放置在密闭的剥蚀室中，以排除空气，并确保剥蚀产生的颗粒可以通过载气收集并转移到 ICP-MS 进行分析。但是，即便是市售激光剥蚀系统可以使用的最大剥蚀室也不足以容纳整个 12 英寸晶圆。
2. 由于可用的基质匹配固体标准品有限，固体样品的定量更加困难。对于一些固体材料，如玻璃和某些合金，可以获得经过准确测量的标准物质 (RMs)。这些 RMs 可用作 LA-ICP-MS 的固体校准标准品。然而，不同材料的剥蚀过程也不同，因此校准标准品需要与待分析的样品充分匹配。LA 产生的颗粒数量和尺寸取决于激光波长和被剥蚀材料的特性。标准品和样品之间剥蚀过程的任何差异均会影响使用 LA-ICP-MS 获得的定量结果的准确度。

多年来，研究人员一直试图通过在剥蚀样品的同时使用传统或去溶剂后的雾化器抽吸液体校准标准品来克服缺少固体标准品的问题^[2]。但液体气溶胶中标准品的准确加入量很难计算，因此这种方法容易出现定量误差。此外，加入液体标准品也不能补偿剥蚀率的差异，因此这种方法仍然需要使用内标物或基质元素进行校正。

为了克服这两个问题，IAS Inc (日本东京日野市) 开发了一种新的 LA 技术，该技术使用飞秒 (fs) LA 系统、气体交换装置 (GED)、金属标准气溶胶发生装置-双通道 (MSAG_DS) 和串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 直接分析整个晶圆。图 1 显示了 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 技术的示意图。

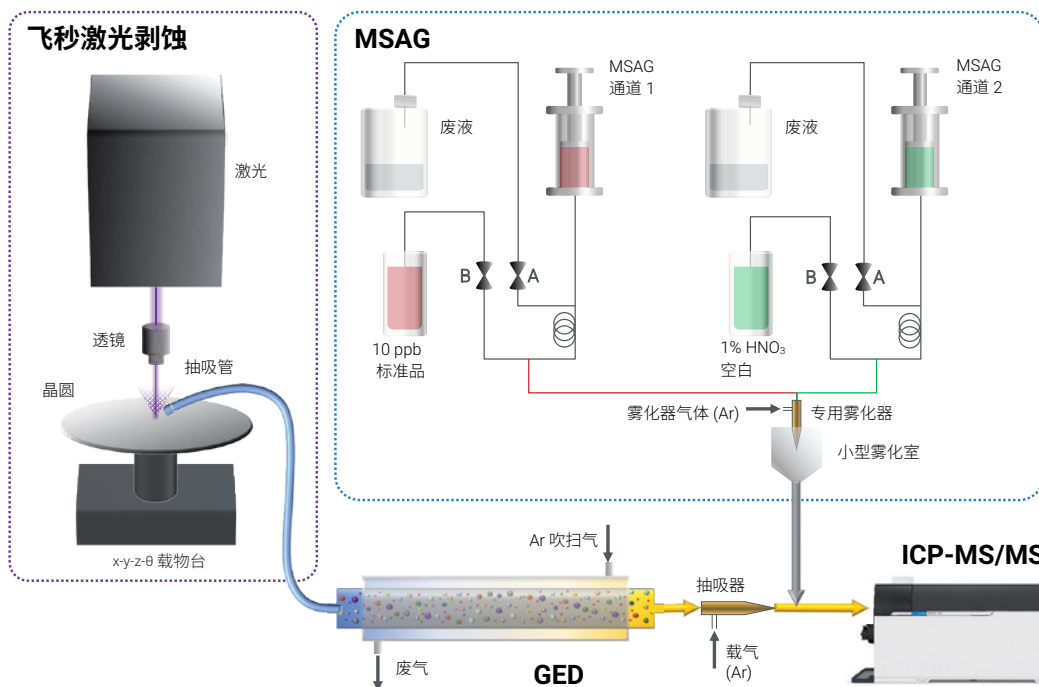


图 1. LA-GED-MSAG-ICP-MS 技术示意图

如图 1 所示，用于 LA-GED-MSAG-ICP-MS 的 LA 系统不需要密闭的剥蚀室，晶圆安装在 x-y-z-θ（旋转）载物台上，并在洁净、无颗粒的空气环境中进行剥蚀。将剥蚀生成的样品材料提取至传输管中并通过 GED，在此处将空气交换为 Ar 载气，然后引入 ICP-MS 等离子体。

GED 使用玻璃膜，根据每种气体的分压，有效交换空气和 Ar 气体 (> 99.99%)^[3]。膜的 Ar 吹扫气体侧的压力略高于空气侧，因此颗粒不能通过膜，不会在 GED 中损失。当向抽吸器提供氩气时，剥蚀产生的颗粒被吸入抽吸传输管，然后通过 GED 进入 ICP-MS。

固体样品分析的校准通过 MSAG 进行，MSAG 将气化的液体校准标准品添加到携带有剥蚀样品材料的干燥气流中。MSAG 以每分钟几微升的速度向特殊设计的雾化器中输送水溶液，该雾化器在 0.3 L/min 的 Ar 气流下运行。当引入雾化器的溶液总流量低于水的饱和水平时，气溶胶完全气化，并且几乎 100% 的溶液都会进入 ICP-MS 的等离子体。在 20 °C 下，0.3 L/min Ar 气流的饱和水蒸气压约为 5 μL/min，因此，在总流速 < 5 μL/min 时，溶液会完全气化。

在更高的溶液流速下，气化会不完全，一些气溶胶可能会滞留在雾化室中，导致溶液损失。使用 MSAG 配合“总消耗量”雾化可以计算出溶液的准确用量，从而计算出每次标准品添加中每种分析物元素的量。

双通道 MSAG 连接到抽吸器和 ICP-MS 炬管之间的气体传输管线上。与干燥等离子体条件相比，以每分钟几微升的速度向等离子体中引入水蒸汽可提高 ICP-MS 的灵敏度。但灵敏度的提高量取决于水蒸汽的量，因此使用两个注射器，以便在标准品添加量发生变化时保持相同的总液体流量，从而确保一致的 ICP-MS 灵敏度。双通道 MSAG 通过一个注射器提供 1% HNO₃ 溶液中的混合金属标准品，并通过第二个注射器提供 1% HNO₃ 空白溶液。通过两个注射器改变标准品溶液和空白溶液的比例，从而能够通过标准加入法 (MSA) 进行定量。引入雾化器的溶液总流速固定为 3 μL/min，以确保完全气化并防止形成液滴。

LA、GED 和双通道 MSAG 与 ICP-MS/MS 的组合能够直接分析 12 英寸的晶圆。通过添加液体标准品进行 MSA 校准为晶圆中污染物的定量分析提供了一种灵活且高度准确的方法，且不需要基质匹配的固体标准品。

LA-GED-MSAG-ICP-MS 提供全自动型号，包括两个前开式晶圆传送盒 (FOUP) 装载端口、晶圆传输机器人和对准器。当加载 FOUP 并在软件内设置自动方法后，将可以自动分析晶圆。有几种专为晶圆分析预设的 LA 方法或“模式”，如全剥蚀、线剥蚀、块剥蚀、深度分析和多点分析。“全剥蚀”方法只需设置总剥蚀时间，即可均匀地剥蚀晶圆的整个表面。线剥蚀方法从 A 点到 B 点进行直线剥蚀，随着 x-y-z-θ 载物台在 x 方向移动样品，振镜沿 y 轴方向在指定宽度内移动剥蚀部位。块剥蚀法类似于线剥蚀法，但仅使用振镜来剥蚀指定的二维 (2D) 区域或块。剥蚀完成后，x-y-z-θ 载物台将样品移动到新的剥蚀部位，并重复块剥蚀。深度分析法与块剥蚀法相似，但在规定的时间延迟后在同一部位重复块剥蚀。多点方法对多个指定大小的点进行剥蚀。

本研究通过 LA-GED-MSAG 联用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对 Si、SiC 和 GaN 晶圆中的污染物元素进行定量分析。此外还研究了该技术对晶圆表面离散颗粒的分析。对于整体定量测量，使用线剥蚀方法分析晶圆，同时使用多点方法测量颗粒和纳米颗粒。

实验部分

试剂与样品

为了通过双通道 MSAG 校准 ICP-MS，使用 10 µg/mL (ppm) 储备标准品 (XSTC-622B, SPEX CertiPrep, NJ, USA) 在 1% HNO₃ 中制备 10 ng/mL (ppb) 多元素标准溶液。对于基质元素 Si 和 Ga，使用 1000 ppm 单元素储备标准品 (SPEX CertiPrep) 在 1% HNO₃ 中制备 10 ppm 标准溶液。使用 TAMAPURE AA-100 HNO₃ (Tama Chemicals Co., Ltd., Kanagawa, Japan) 制备 1% HNO₃ 酸空白和标准溶液稀释液。使用 Puric ω 系统 (Organo Corp., Tokyo, Japan) 产生去离子水 (DIW)。所有化学品均在 ISO 5 级洁净罩中制备。

研究级和测试级 Si、SiC 和 GaN 晶圆均从市场上购买。测试晶圆在行业内用于晶圆生产过程、制造设备的工艺条件验证测试、性能评估和检查。一般而言，研究级晶圆的金属污染物含量高于测试级晶圆。

仪器

8900 ICP-MS/MS (#200, 半导体配置) 配备具有 2.5 mm 中心管的标准石英炬管和标准 Pt 尖采样锥。将标准 s 透镜替换为可选的 m 透镜 (部件号 G3666-67500) 以及用于 m 透镜的 Pt 尖、Ni 基截取锥 (部件号 G3666-67501)。特殊设计的 m 透镜用于在热等离子体条件下尽可能降低来自接口锥的元素背景，这在测定高基质样品中的超痕量分析物时非常重要。

为确保本研究中的 30 种分析物获得更低的 DLs，在 Agilent ICP-MS MassHunter 仪器控制软件中设置了多重调谐方法。该方法可优化调谐条件，使其在对每种分析物保持灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。8900 的 MS/MS 配置可有效去除分析物的质谱重叠，确保获得更低的 DLs 和准确的数据。在本工作中，使用氨气和氢气反应池气体 (含氦气缓冲气体) 来更有效地控制待测分析物的潜在重叠干扰。在数据采集过程中，自动切换池气体和测量模式；对于每种分析物，使用最佳模式进行快速、自动化分析。所有 ICP-MS 反应气体模式均使用相同的热等离子体条件。仪器操作条件和采集参数见表 1。

在剥蚀样品晶圆时对 8900 ICP-MS/MS 进行调谐，通过双通道 MSAG，以 1 µL/min 的速度加入 10 ppb 标准溶液以及以 2 µL/min 的速度加入 1% HNO₃ 空白溶液。

表 1. LA-GED-MSAG-ICP-MS 操作参数

设备	参数	值
带振镜 (galvo) 的飞秒激光	频率 (kHz)	10
	脉冲持续时间 (fs)	290
	波长 (nm)	257 ± 2
	LA 模式	线剥蚀
	振镜扫描速度 (mm/s)	100
	振镜跳跃速度 (mm/s)	1000
	抽吸器 Ar 流速 (L/min)	0.14
GED	吹扫 Ar 流速 (L/min)	4
	GED 池压力 (KPa)	9.8
MSAG_DS	MSAG 雾化器 Ar 流速 (L/min)	0.4
	MSAG 溶液进样流速 (µL/min)	3
	MSAG 储备标准溶液浓度 (ppb)	10
ICP-MS	补偿氦气流速 (L/min)	0.45
	RF 功率 (W)	1500
	采样深度 (mm)	8
	10% NH ₃ /He 流量 (%), 氮气流速 (mL/min)	10%-20%, 2
	H ₂ 流速, 氮气流速 (mL/min)	9, 1

结果与讨论

加标硅晶圆的分析

移取 5 μL 0.1 ppb 混合标准溶液滴在安装在飞秒激光器 x-y-z- θ 载物台上的 12 英寸 Si 晶圆表面 (图 2)。干燥液滴, 然后通过载物台移动和振镜线扫描相结合的方法对干燥的斑点进行剥蚀, 以收集整块晶圆 (背景) 和整个干燥斑点的数据。剥蚀扫描包括沿 40 mm 直线 (由 x-y-z- θ 载物台电机控制) 的 5 mm 宽的剥蚀路径 (由振镜扫描控制)。振镜的高速扫描 (100 mm/s) 和剥蚀的高频率 (每秒 10000 次) 使整个 5 mm 采样线宽上的剥蚀接近瞬时剥蚀。

使用 8900 ICP-MS/MS 的时间分辨分析 (TRA) 瞬时信号测量模式测量了 30 种目标元素, 每个质量数的驻留时间为 50 ms, 总扫描时间为 1.6022 s。所有分析物均使用具有 10% 池气体流速 (1.0 mL/min) 的单一 NH_3 反应气体模式。

图 3 显示了加标晶圆激光剥蚀期间采集的选定元素的 TRA 时间图。采集气体空白 58 s 后, 开始剥蚀, ^{29}Si 的信号迅速上升, 并从 58 s 开始保持稳定, 直至 488 s 停止剥蚀。随着剥蚀位点穿过 Si 晶圆表面的干燥液滴, 其他元素的 TRA 图清楚地显示了加标标准溶液被剥蚀并且信号被 8900 ICP-MS/MS 检测到的时间 (220 至 240 秒之间)。

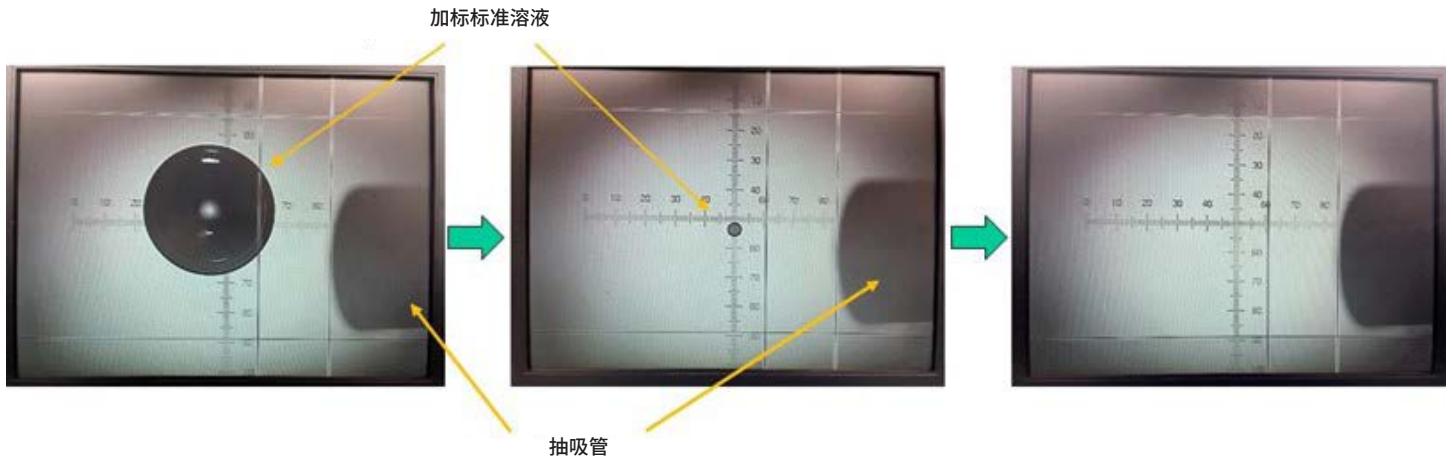


图 2. 硅晶圆上干燥标准溶液 (5 μL , 0.1 ppb) 的照片。抽吸管将剥蚀的材料输送到 GED

由于标准溶液干燥成为晶圆上的一个小斑点 (如图 2 所示), 大多数元素都观察到较矮的尖峰。LA 使分析人员能够可视化污染物元素的空间分布, 与 VPD 技术相比这是一个优势。VPD 可对整个晶圆表面的元素杂质进行汇集, 因此会丢失元素的空间信息。

与大多数其他元素相比, Cu 和 Ag 的峰宽明显更宽。这两种元素对 Si 晶圆衬底具有很强的结合力, 因此在加标液滴干燥时会附着在晶圆表面更大的面积上。Cu 和 Ag (以及贵金属金、铂、钯、银、铑和钌) 对 Si 基体有很强的结合力, 使用最常用的 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ VPD 回收溶液难以从 Si 晶圆中回收这些元素。因此, Cu 和 Ag 的数据说明了 LA 方法的另一个优点: LA 是以物理方式从晶圆表面移除材料进行分析, 而不是依靠化学提取。

Sn 的 TRA 时间图显示整个晶圆表面信号较高 (58 和 488 s 之间), 表明 Si 晶圆材料中存在 Sn 污染。但是仍可观察到加标液滴的信号峰。如果使用典型的 1000 μL VPD 回收溶液从 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ppt) 加标物中收集元素, 则将被稀释 200 倍 (5 μL 加标物稀释至 1000 μL 回收液滴)。这意味着回收溶液中元素的浓度仅 0.5 ppt, 很难检测到许多分析物。相比之下, LA-GED-MSAG-ICP-MS 技术可以很容易地检测分布在整个晶圆基体中的污染物, 以及离散的、小斑点污染物。

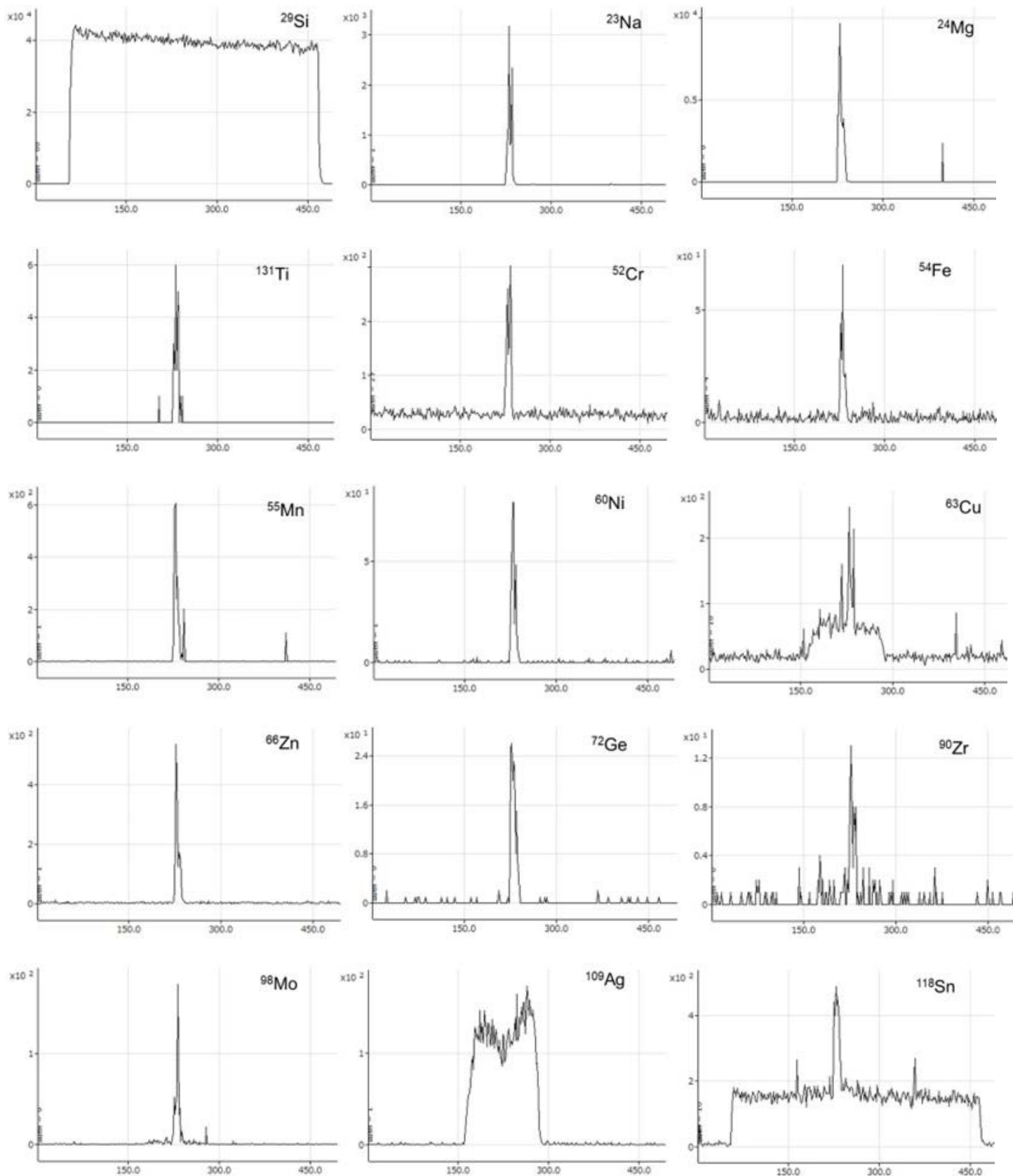


图 3. 加标 Si 晶圆的 TRA

SiC 晶圆的定量分析

通过 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 分析了两种不同等级的 SiC 晶圆（研究级和测试级），表 2 所示为通过加入液体标准品进行校准后的定量结果。每个质量数使用 0.1 s 的积分时间，以谱图模式采集数据（每个晶圆样品重复 3 次）。使用 MSAG 将 10 ppb 混标溶液以 0、1.5 和 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度输送到 ICP-MS 中，获得了氩气空白（无剥蚀）和激光剥蚀 SiC 晶圆的标准添加校准曲线。使用 MSAG 的第二个注射器加入适量的 1% HNO_3 空白溶液，以确保各个标准溶液浓度下引入 ICP-MS 的溶液总体积（空白溶液 + 10 ppb 混标溶液）为 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

对于气体空白和 SiC 晶圆剥蚀，ICP-MS 强度均显示出良好的相关系数。根据校准曲线的斜率计算出每种元素的灵敏度因子，单位为每秒计数 (cps)，并计算了从双通道 MSAG 中引入的每种元素的绝对量，单位为阿克 (ag) 每秒。在气体空白和 SiC 晶圆剥蚀中获得的 MSA 标准品的灵敏度相似，这证明了剥蚀的 SiC 晶圆基体在分析过程中不会造成任何明显的抑制或增强问题。

在不添加标准品的情况下，根据 SiC 样品剥蚀的强度计算出 SiC 晶圆中检测到的每种元素的绝对量（第一个 MSAG 注射器设置为以 0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度引入 10 ppb 标准品，第二个 MSAG 注射器设置为以 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度引入 1% HNO_3 空白）。

表 2. 使用 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 获得的气体空白和 SiC 晶圆剥蚀的标准溶液加标的实测计数，以及两种类型 SiC 晶圆中污染物元素的定量结果

元素	Q1/Q2 质量数	模式	Ar 气体空白						SiC 研究级								SiC 测试级	
			加入 STD 的流速 ($\mu\text{L}/\text{min}$)			校正系数	灵敏度因子 (ag/计数)	含量 (ag)	加入 STD 的流速 ($\mu\text{L}/\text{min}$)			校正系数	灵敏度因子 (ag/计数)	含量 (ag)	氩气空白衬底含量 (ag)	浓度 (wt. ppb)	浓度 (wt. ppb)	
			0	1.5	3				0	1.5	3							
Li	7/7	无气体	3	39195	79088	1.000	6	18	7	39409	78542	1.000	6	41	24	1	0.71	
Na	23/23	无气体	20	52604	96211	0.999	5	97	30	49466	99858	1.000	5	139	43	2	3.7	
Mg	24/24	无气体	0	39651	74212	0.999	6	0	27	37840	73800	1.000	6	170	170	10	4.5	
Al	27/27	NH3	0	60733	117650	1.000	4	0	217	58893	116425	1.000	4	867	867	49	28	
Si	29/29	NH3	404	6041	11807	1.000	44187	1.79E+07	280831	-	-			1.24E+10	1.24E+10			
K	39/39	H2	50	111859	230973	1.000	2	101	43	107748	230706	0.999	2	87	N.D.	N.D.	0.11	
Ca	40/40	H2	70	128770	268200	1.000	2	121	1782	128649	264564	1.000	2	3148	3026	171	20	
Ti	48/131	NH3	0	1865	3621	1.000	128	0	0	1889	3270	0.996	142	0	N.D.	N.D.	N.D.	
V	51/51	NH3	0	34041	64077	0.999	7	0	3	31522	61982	1.000	7	22	22	1	N.D.	
Cr	52/52	H2	113	107972	221432	1.000	2	237	130	102254	214045	1.000	2	282	45	3	2.4	
Mn	55/55	H2	7	163367	336998	1.000	1	10	57	157866	331601	1.000	1	80	70	4	5.6	
Fe	54/54	NH3	13	8338	15752	0.999	29	383	100	7880	15131	1.000	31	3088	2705	153	172	
Co	59/59	NH3	0	74539	144746	1.000	3	0	7	67428	139349	1.000	3	23	23	1	1.7	
Ni	58/58	NH3	3	18839	36661	1.000	13	38	13	39020	79153	1.000	6	76	38	2	1.0	
Cu	65/65	NH3	17	21847	43277	1.000	11	182	204	20022	41185	1.000	11	2311	2128	120	199	
Zn	66/66	NH3	10	16661	32917	1.000	14	141	80	15398	32222	1.000	14	1155	1014	57	8.8	
Ge	74/74	H2	3	40737	83689	1.000	6	17	0	39355	84186	0.999	6	0	0	N.D.	N.D.	
As	75/75	H2	3	12732	24394	1.000	19	57	117	12382	25962	1.000	18	2101	2044	115	143	
Rb	85/85	H2	3	151342	322929	0.999	1	4	0	149380	317095	0.999	1	0	N.D.	N.D.	N.D.	
Sr	88/88	NH3	0	184660	371909	1.000	1	0	27	181220	358258	1.000	1	35	35	2	N.D.	
Zr	90/90	H2	0	52937	97435	0.999	5	0	0	54053	110502	1.000	4	0	N.D.	N.D.	N.D.	
Mo	98/98	NH3	0	25133	48865	1.000	9	0	37	24809	48901	1.000	9	351	351	20	13	
Ag	107/107	无气体	27	78530	160979	1.000	3	78	50	74116	155209	1.000	3	150	72	4	6.3	
Cd	111/111	NH3	0	17643	33594	1.000	14	0	0	16721	34170	1.000	14	0	N.D.	N.D.	N.D.	
Sn	118/118	NH3	33	43856	86267	1.000	5	178	871	44057	88639	1.000	5	4606	4429	250	383	
Sb	121/121	NH3	3	31206	61687	1.000	8	23	17	29768	59715	1.000	8	132	110	6	1.9	
Cs	133/133	NH3	0	168694	328687	1.000	1	0	3	163795	335443	1.000	1	4	4	0	0.24	
Ba	138/138	无气体	0	119589	245917	1.000	2	0	13	114596	244925	0.999	2	25	25	1	N.D.	
W	184/184	无气体	7	33499	63470	0.999	7	51	107	33245	66549	1.000	7	747	696	39	37	
Pb	208/208	无气体	0	74447	147791	1.000	3	0	43	75119	152950	1.000	3	131	131	7	1.1	

由于气体空白和 SiC 晶圆剥蚀的元素灵敏度相似，因此可以使用气体空白中 Si 液体标准品测得的灵敏度因子来计算从晶圆中剥蚀的 Si 量。气体空白中 Si 的灵敏度因子为 44187 ag/计数，晶圆剥蚀中测得的 Si 信号为 280831 cps。可以得到剥蚀的 Si 绝对量为 1.24×10^{10} ag，相当于 1.8×10^{10} ag (0.018 μg) SiC。然后相对于剥蚀的 SiC 总量，计算 SiC 中每种元素的浓度（重量 ppb）。对于测试级 SiC 晶圆，由于空间限制，表 2 中仅列出了浓度结果。

还通过 5 mm（宽度） \times 40 mm（长度）线剥蚀进行了 TRA 采集，以研究研究级和测试级 SiC 晶圆中元素污染物的分布。两种等级的 SiC 晶圆中 Na、Cu 和 Pb 的 TRA 示例图如图 4 所示。使用 10 ms/质量数的驻留时间采集数据。谱图显示，研究级晶圆中存在一些 Na 点污染，两种晶圆的整个表面都存在相对较高的 Cu 污染以及较低但仍可测量的 Pb 污染。

GaN 晶圆的定量分析

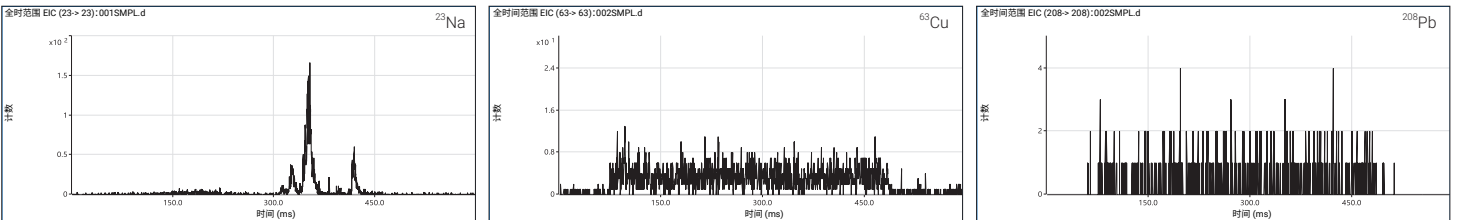
使用 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 分析了两种类型的 GaN 晶圆：单晶 GaN 晶圆和沉积在 Si 晶圆上的 GaN 薄膜。用于分析 GaN 晶圆的数据采集条件与用于 SiC 样品的数据采集条件相同。定量结果（表 3）显示两种 GaN 晶圆之间存在明显差异，GaN 薄膜中大多数元素浓度较低。

当对单晶 GaN 晶圆进行剥蚀时，相对复杂的基体引起了明显的信号抑制，尤其对于轻质量数的元素。然而，使用 MSA 校准可以补偿基质效应，因此生成了 GaN 样品的线性校准曲线，并获得了准确的定量结果。基于剥蚀的 GaN 总量，可计算 GaN 晶圆中每种污染物元素的浓度，与之前描述的 SiC 晶圆污染物的计算方法相似。在剥蚀 GaN 晶圆时，根据 MSA 校准曲线计算 Ga 的绝对量。GaN 晶圆中 Al 的相关系数受到较高且变化的背景信号的影响，可能是由于晶圆表面的 Al 颗粒污染造成的。

单纳米颗粒 (sNP) 分析

通过 LA-GED-ICP-MS 在单纳米颗粒 (sNP) 分析模式下对 Si 晶圆表面的 Pb 颗粒污染进行了评估。使用 0.1 ms 驻留时间连续测量 ^{208}Pb 获得的 TRA 图如图 5 所示。对于较短的驻留时间，例如 0.1 ms，背景信号始终为 0 或 1 个原始计数。这种低背景使单个颗粒或纳米颗粒产生的（较高）信号更容易与背景明确区分。如图 5 中的 TRA 图所示，通过 10 次激光照射检测到的 Pb 信号高于 1 次激光照射检测到的信号。假设 Pb 信号来自表面颗粒污染，而不是来自 Si 衬底中的 Pb 污染，计算出的 5 个计数的 DL 相当于 50 ag、 1.45×10^5 个原子或 10 nm 直径的 Pb 颗粒。

研究级 SiC



测试级 SiC

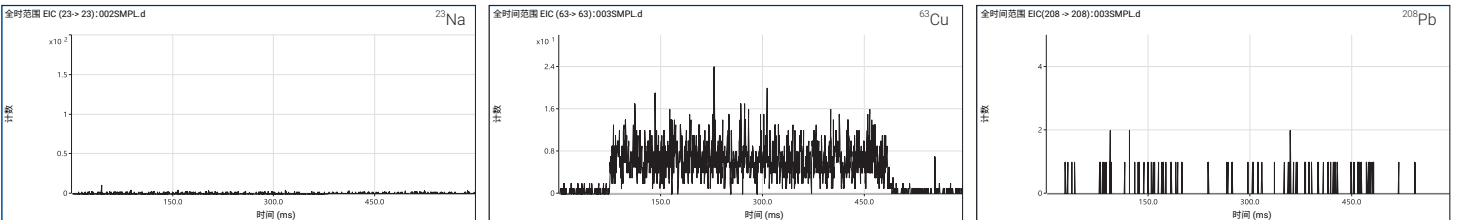


图 4. 两种不同等级 SiC 晶圆中 Na、Cu 和 Pb 的 TRA 谱图（上图：研究级，下图：测试级）

表 3. 使用 LA-GED-MSAG-ICP-MS/MS 获得的气体空白和 GaN 晶圆剥蚀的标准溶液加标的实测计数，以及两种类型 GaN 晶圆中的定量结果

元素	Q1/Q2 质量数	模式	氦气						GaN 晶圆						GaN 层		
			加入 STD 的流速 (μL/min)			校正系数	灵敏度因子 (ag/计数)	含量 (ag)	加入 STD 的流速 (μL/min)			校正系数	灵敏度因子 (ag/计数)	含量 (ag)	氦气空白衬底含量 (ag)	浓度 (wt. ppb)	浓度 (wt. ppb)
			0	1.5	3				0	1.5	3						
Li	7/7	无气体	3	40239	81950	1.000	6	18	10	13918	26175	0.999	19	191	172	81	153
Na	23/23	无气体	73	50484	99757	1.000	5	365	1081	17870	35579	1.000	14	15633	15268	7190	3200
Mg	24/24	无气体	0	39564	77726	1.000	6	0	194	13357	24841	0.999	20	3927	3927	1850	195
Al	27/27	NH3	0	56133	113292	1.000	4	0	27289	121392	87050	0.627	8	227821	227821	107000	8630
K	39/39	H2	63	107814	215580	1.000	2	146	1508	30796	67804	0.998	8	11348	11203	5270	1640
Ca	40/40	H2	137	127174	252131	1.000	2	271	374	37333	77537	1.000	6	2418	2147	1010	2330
Ti	48/131	NH3	0	1355	3017	0.998	165	0	30	457	998	0.998	515	15462	15462	7280	23800
V	51/51	NH3	0	17726	40341	0.998	12	0	3	5861	12559	0.999	40	119	119	56	50
Cr	52/52	H2	127	100797	201464	1.000	2	315	90	27540	60382	0.999	8	745	430	202	44
Mn	55/55	H2	17	142441	279734	1.000	2	30	5654	40801	85900	0.997	6	35153	35122	16500	8
Fe	56/56	NH3	70	93567	182653	1.000	3	191	1625	25911	53142	0.999	10	15737	15546	7320	868
Co	59/59	NH3	0	64558	135866	1.000	4	0	3	19648	41460	1.000	12	36	36	17	N.D.
Ni	60/60	NH3	0	15729	33248	1.000	15	0	7	4509	9627	0.999	52	363	363	171	277
Cu	63/63	NH3	0	40867	86785	0.999	6	0	257	11219	24484	0.998	21	5292	5292	2490	224
Zn	66/66	NH3	3	14820	30208	1.000	17	50	37	4138	8925	0.999	56	2077	2027	954	1010
Ga	71/71	无气体	10	7082	15040	0.999	33792	3.38E+05	588121	684407	756411	0.997	3018	1.77E+09	1.77E+09	-	-
Ge	74/74	H2	0	34708	69674	1.000	7	0	0	11043	23859	0.999	21	0	0	N.D.	N.D.
As	75/75	H2	3	2670	8822	0.975	57	170	63	327	1044	0.966	509	32040	31871	15000	3020
Rb	85/85	H2	3	126855	247073	1.000	2	6	3	46416	99847	0.999	5	15	9	4	N.D.
Sr	88/88	H2	0	136896	262657	1.000	2	0	7	52418	107894	1.000	5	32	32	15	22
Zr	90/90	H2	0	23097	58104	0.993	9	0	0	14902	26108	0.997	19	0	0	N.D.	N.D.
Mo	98/98	无气体	0	22345	40835	0.999	12	0	23	11590	21747	0.999	23	528	528	249	30
Ag	109/109	NH3	27	70575	141850	1.000	4	95	33	22141	45932	1.000	11	359	264	124	N.D.
Cd	111/111	NH3	0	13491	26641	1.000	19	0	3	4358	8979	1.000	56	167	167	78	
Sn	118/118	NH3	43	36044	71381	1.000	7	301	1084	13959	28364	0.999	18	19825	19524	9190	3000
Sb	121/121	NH3	0	23438	48165	1.000	10	0	3	8341	18001	0.999	28	83	83	39	N.D.
Cs	133/133	NH3	7	141286	285532	1.000	2	12	3	54187	111629	1.000	4	13	1	1	N.D.
Ba	137/137	H2	17	11180	21413	1.000	23	396	3	5126	10068	1.000	50	149	0	N.D.	N.D.
W	184/184	无气体	7	27773	48313	0.996	10	72	257	16852	30351	0.998	17	4261	4188	1970	N.D.
Pb	208/208	NH3	0	37024	74482	1.000	7	0	220	14149	29847	0.999	17	3705	3705	1740	N.D.

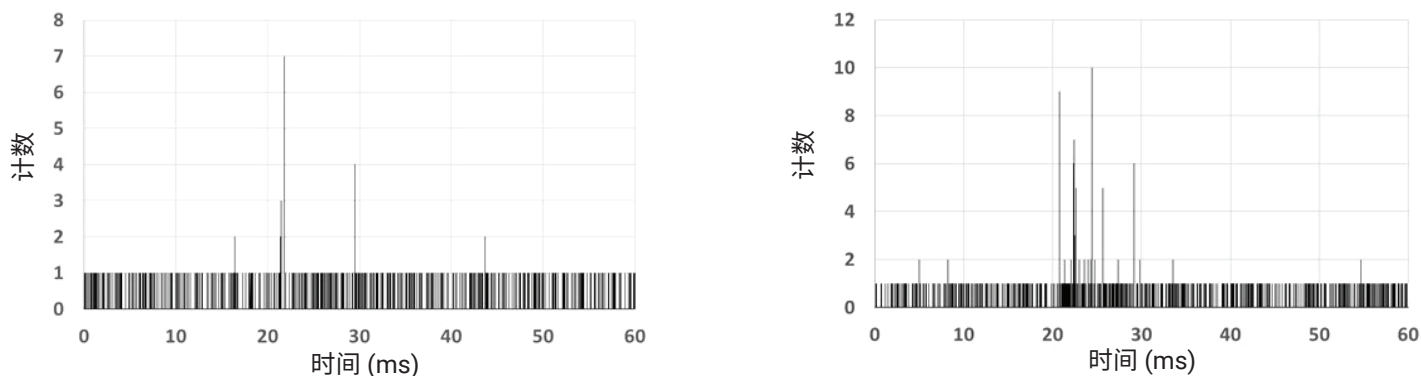


图 5. 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在单纳米颗粒模式下分析 Si 晶圆中的 Pb，驻留时间为 0.1 ms。左图：1 次激光照射。右图：10 次激光照射

结论

研究表明，新开发的 LA-GED-MSAG-ICP-MS 系统克服了传统 LA-ICP-MS 技术进行半导体晶圆杂质分析的局限性。

LA-GED-MSAG-ICP-MS 系统可以分析 12 英寸的晶圆，没有传统激光剥蚀室的尺寸限制问题。通过抽吸管收集激光产生的剥蚀材料，并通过 GED，然后进入 ICP-MS。使用双通道 MSAG，通过两个注射泵注射不同体积的 1% HNO₃ 空白和标准溶液，以便为固体样品剥蚀进行标准加入校准。MSAG 注射器的总流量始终为 3 μL/min，因此几乎 100% 的溶液蒸发并转移至 Agilent 8900 ICP-MS/MS 的等离子体中。这种自动化方法可以在剥蚀晶圆样品的同时，通过标准加入法对多种元素进行定量。

LA-GED-MSAG-ICP-MS 的全自动型号配备了两个 FOUP 装载端口、晶圆传输机器人和对准器，可实现无人值守的晶圆分析。该方法可以看作硅晶圆 VPD-ICP-MS 分析的补充，同时也为不适合采用 VPD 的晶圆（如 SiC 和 GaN 晶圆）的杂质分析提供了解决方案。此外，LA 采样可以提供空间分辨数据，能够测量晶圆表面的颗粒污染物等离散特征和实现晶圆上各种薄膜的深度分析。

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

www.agilent.com/chem

DE32495737

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 10 月 5 日，中国出版
5994-6670ZHCN

参考文献

1. Ichinose, T., Kawabata, K., Sakai, K. Automated Surface Analysis of Metal Contaminants in Silicon Wafers by Online VPD-ICP-MS/MS (使用在线 VPD-ICP-MS/MS 对硅晶圆中的金属污染物进行自动化表面分析)，安捷伦出版物，[5994-6135EN](#)
2. Halicz, L., Günther, D. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 1539–1545
3. Suzuki, K., Nishiguchi, K., Kawabata, K., Yamanaka, M. Analysis of Metallic Impurities in Specialty Semiconductor Gases Using Gas Exchange Device(GED)-ICP-MS (使用气体交换装置(GED)-ICP-MS 分析特种半导体气体中的金属杂质)，安捷伦出版物，[5994-5321EN](#)