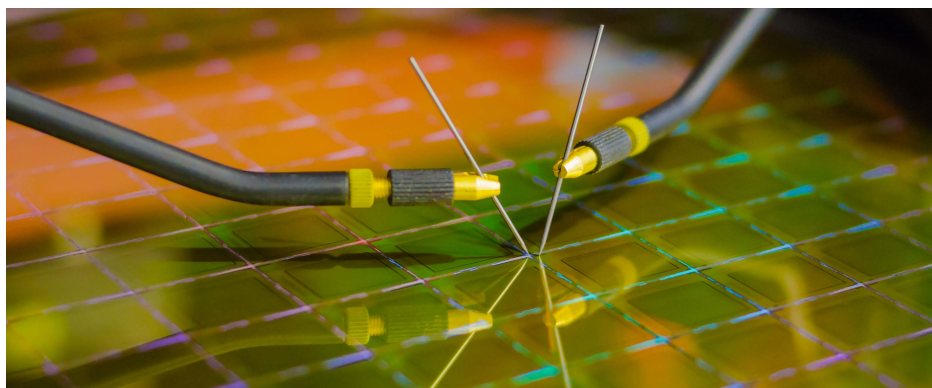


使用气体交换装置 (GED)-ICP-MS 分析 特种半导体气体中的金属杂质

使用配备 GED 的 ICP-MS/MS 和金属标准气溶胶发生装置测量 HF 和 Cl₂ 气体中的总金属和纳米颗粒



作者

Koshi Suzuki, Kohei Nishiguchi,
Katsu Kawabata
IAS Inc, 日本东京日野市
Michiko Yamanaka
安捷伦科技有限公司,
日本东京八王子市

前言

半导体器件在日常电子产品中的应用非常广泛，已成为现代生活中不可或缺的一部分。与集成电路 (ICs) 的设计和制造相关的技术不断发展，以满足行业对更快、更小、集成密度更高、能耗更低的芯片的需求。随着 ICs 架构的发展，结构越来越复杂，线宽越来越窄，且生产步骤越来越多。半导体行业内使用的化学品的质量控制需要跟上芯片设计的发展。

在 IC 制造中使用各种高纯度的特种气体。例如，使用氟化氢 (HF) 蚀刻和清洁硅片，使用氯气 (Cl₂) 对铝和其他金属层进行等离子体蚀刻。由于气体中存在的杂质可能会影响最终器件的产量或性能，因此对这些类型的气体进行分析至关重要。

ICP-MS 等高灵敏度分析技术通常用于测定整个 ICs 制造过程中所用的化学品中的超痕量金属污染（溶解元素和不溶性纳米颗粒 (NPs)）^[1]。通常，气体中的金属杂质包括单元素颗粒或含有多种元素的化合物（颗粒物或气态）。但是，气体难以直接通过 ICP-MS 进行分析，因为即使是少量的这些气体，也会熄灭 ICP-MS 的氩 (Ar) 等离子体。此外，缺少可用于颗粒定量分析的金属气体标准品。

用于 ICP-MS 的 IAS 气体交换装置 (GED) 引入系统是一种成熟的技术，已用于分析空气中的颗粒物^[2-4]。该技术的原理如图 1 所示。将含有金属颗粒的样品气体引入膜内，而 Ar 吹扫气在膜外部流动。由于 Ar 吹扫气流速远高于样品气体流速，因此样品气体几乎完全被氩气交换 (> 99.99%)。颗粒不能穿过膜，因此它们在中心 Ar 气流中离开 GED，然后被引入 ICP-MS 的等离子体中进行分析。在分析颗粒时，样品气体管路内的样品气流速度很重要。必须对其进行优化，以大大减少由于较小颗粒的布朗运动和较大颗粒的引力而导致的颗粒损失^[5]。

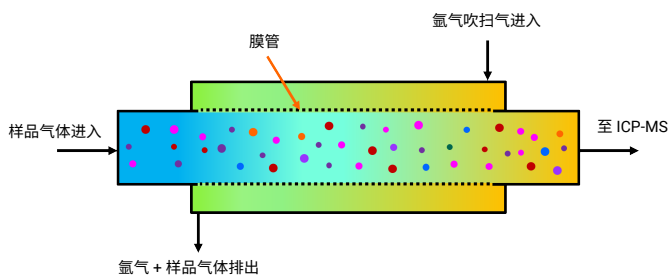


图 1. IAS 气体交换装置的原理。经 IAS 授权转载

在颗粒分析中，使用单纳米颗粒 (sp) 分析模式。使用较短的驻留时间，spICP-MS 可轻松区分来自小颗粒的高于背景噪音的信号^[6,7]。但是，由于气体通过 GED 膜与氩气交换，因此 GED 不能用于分析气态杂质。使用 GED 可以直接将气体样品引入 ICP-MS，而无需通过软件设置膜和谱图数据分析模式。GED 软件可以自动进行两种分析（谱图和单纳米颗粒）。

为分析重要但具有腐蚀性的气体（例如 HCl、HF、Cl₂ 和 NH₃），已经开发出一种新型 GED，使用在电解抛光不锈钢池中封闭的膜。该池用于两种型号的 IAS GED 中：GED_SEMI（具有六根气体入口管线）和 GED_LAB（具有一根气体入口管线）。

在利用 GED-ICP-MS 对气体进行定量分析时，还需要 IAS 金属标准气溶胶发生 (MSAG) 装置（图 2）。MSAG 将几 μL/min 的水性元素标准品溶液引入专门设计的雾化器中，该雾化器以 0.3 L/min 的氩气流速运行。该系统将所有标准品溶液引入 ICP-MS 的等离子体中。因此，引入等离子体中的标准品溶液的绝对量可利用 MSAG 软件通过数学计算得出。然后可以根据 ICP-MS 信号的强度计算以 ag/计数为单位的灵敏度因子 (10⁻¹⁸ g/计数)。当利用 ICP-MS 在瞬态时间分辨分析 (TRA) 模式下测量信号时，可根据灵敏度因子获得一个颗粒的重量，该因子对应于所检出的颗粒的直径。颗粒的浓度可根据检出的颗粒总量（重量）和分析过程中引入等离子体中的总样品气体量来计算。经 MSAG 软件处理的数据会自动发送至 GED 软件以报告最终结果。

本研究采用与 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 集成的 GED_LAB 来分析 HF 和 Cl₂ 气体。IAS 使用适用于 ICP-MS MassHunter 的安捷伦软件开发工具包 (SDK)，开发出通过 GED 软件完全控制 GED-MSAG-ICP-MS 工作流程的软件。

实验部分

试剂与样品

为校准 ICP-MS，利用 0.5% HNO₃，由 10 ppm 多元素标准品溶液 (XSTC-622B, SPEX CertiPrep, NJ, USA) 制备 10 ppb 储备标准溶液。使用 TAMAPURE AA-100 HNO₃ (Tama Chemicals Co., Ltd., Kanagawa, Japan) 制备 0.5% HNO₃ 酸空白和标准稀释剂。使用 Puric ω (Organo Corp., Tokyo, Japan) 产生去离子水 (DIW)。所有化学品均在 ISO 5 级洁净室中制备。样品气体、气体压力调节器和颗粒过滤器购于日本某气体公司。

仪器

GED-MSAG-ICP-MS 技术的示意图如图 2 所示。该系统配备插入样品气体管线中的过滤器。为了检查颗粒是否来自样品气体，使用带有和不带过滤器的 GED 膜进行分析。为分析样品气体中的气态杂质，通过稀释气氩气将少量样品气体绕过膜直接引入 ICP-MS 的等离子体中。

为了校准和定量，MSAG 从两个注射器中以 3 μL/min 的流速引入固定量的溶液。该方法避免了在干燥等离子体中加入水性标准溶液所引起的基质效应。从 MSAG 的每个注射器中引入酸空白和多元标准溶液。通过改变酸空白与标准品溶液的比例来制备校准标样。

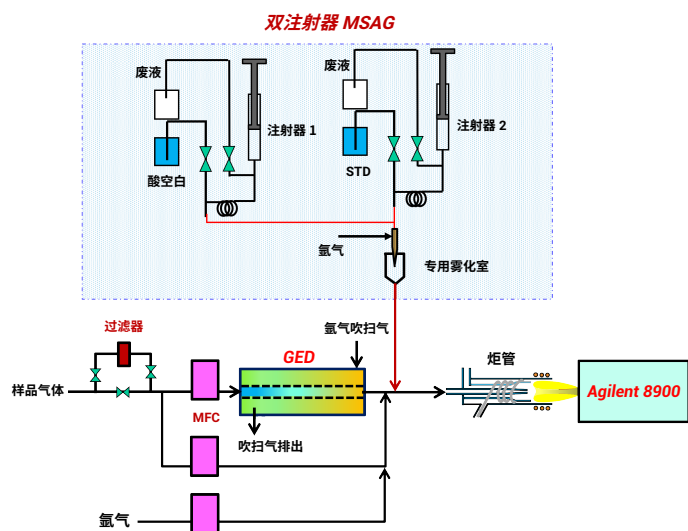


图 2. 与 Agilent 8900 ICP-MS/MS 联用的 GED-MSAG 系统的示意图。经 IAS 授权转载

用于分析半导体级 HF 和 Cl₂ 气体的 GED 的操作条件见表 1。

表 1. IAS GED_LAB 操作参数

参数	值	
	HF	Cl ₂
用于颗粒分析的样品气体流速 (mL/min)	1000	400
Ar 吹扫气流速 (mL/min)	6000	4000
吹扫气出口压力 (kPa)	9.8	9.8
MSAG 雾化器氩气流速 (mL/min)	300	300
MSAG 10 ppb 标准品溶液流速 (μL/min)	1	1
Ar 补偿气流速 (mL/min)	450	300
用于直接分析的样品气体流速 (mL/min)	5	1
用于直接分析的 Ar 稀释气流速 (mL/min)	1130	1230

8900 半导体配置 ICP-MS/MS 配备标准配置、耐 HF 的 PFA 惰性炬管 (带有 2.5 mm Pt 中心管和 Pt 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)。使用 m 透镜以获得更低的碱金属检测限。

利用 GED 软件设置 ICP-MS/MS 方法，以使用单次多重调谐采集在不同池气体模式下测量分析物。本分析采用无气体模式、氨反应模式 (使用 NH₃ 和 He 池气体的混合物) 和氧气反应模式，用原位质量与质量转移测量的组合消除干扰。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。在所有气体模式下使用相同的等离子体条件。仪器采集及操作参数见表 2。通过从 MSAG 引入氩气与 1 μL/min 的 10 ppb 储备标准溶液，对 8900 ICP-MS/MS 进行基础调谐，然后对每种样品气体进行优化。对于 0.5% HNO₃ 空白溶液，所用流速为 2 μL/min。

为尽可能缩短分析时间，对于所有元素使用谱图采集模式，以利用标准加入 (MSA) 法创建校准曲线。在执行颗粒分析时，使用驻留时间为 1 ms 的单纳米颗粒采集模式，并使用相同的调谐参数。

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 操作参数

参数	值		
	无气体	NH ₃ /He	O ₂
扫描模式	MS/MS		
采样深度 (mm)	15		
RF 功率 (W)	1200		
反应池气体流速	-	NH ₃ 35% He 1 mL/min	25%

结果与讨论

氟化氢 (HF)

颗粒分析

图 3 显示了使用单纳米颗粒采集模式与 1 ms 的驻留时间获得的 HF 颗粒金属杂质分析结果。水平轴表示数据采集时间，垂直轴表示 ICP-MS 信号强度，以每 1 ms 的计数为单位。离子强度与原始颗粒中目标元素的质量成正比，假定颗粒呈球形，即可通过信号强度来测定粒径。

图 3 的数据显示，在未经过滤的 HF 中存在许多不同粒径的元素颗粒（例如 Fe、Ni、Cr、Mn、Na、K、Ca、Sn 和 W），而过滤后的 HF 气体中 Fe 颗粒明显较少。这些结果清楚地表明，大多数颗粒通过 GED 并被 ICP-MS 检出。检测到相对较少的高于背景信号的含 Cu、Zn、Al、Sb 和 Ti 的小粒径颗粒。

单纳米颗粒采集模式的较短的驻留时间 (1 ms) 确保每个数据点均具有低背景计数。单纳米颗粒采集模式可轻松测定许多不同元素的小粒径颗粒，如图 3 所示。

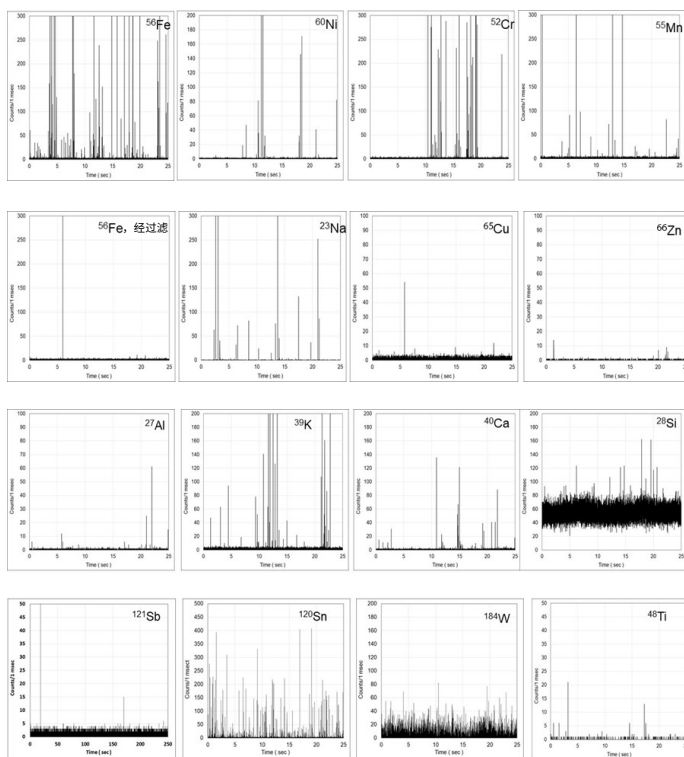


图 3. 使用 GED-ICP-MS 在 spICP-MS 模式下得到的 HF 气体中元素杂质的瞬态信号

由于存在许多小粒径颗粒或气态杂质，Si、Sb 和 W 表现出较高的连续背景。

气态杂质的分析

为考察气态杂质，将 HF 气体与 Ar 稀释气一起以 5 mL/min 的流速直接引入 ICP-MS 中。图 4 显示了来自不受干扰地放置过夜的气瓶 HF 中一些元素的强度趋势。打开气瓶阀后，利用 ICP-MS 分析 B、Ge、Sr、Sn 和 Sb。最初，Sb、Sn、Ge 和 B 的信号增加，然后在 5 分钟内迅速下降，然后在接下来的 5 分钟内逐渐下降。这些结果表明，最佳实践是等待 HF 气瓶中的气相和液相达到平衡后再进行分析。在 11 分钟后检测到 Sb 和 Sn 的尖峰信号，可能是 HF 气瓶中 HF 溶液沸腾引起的。

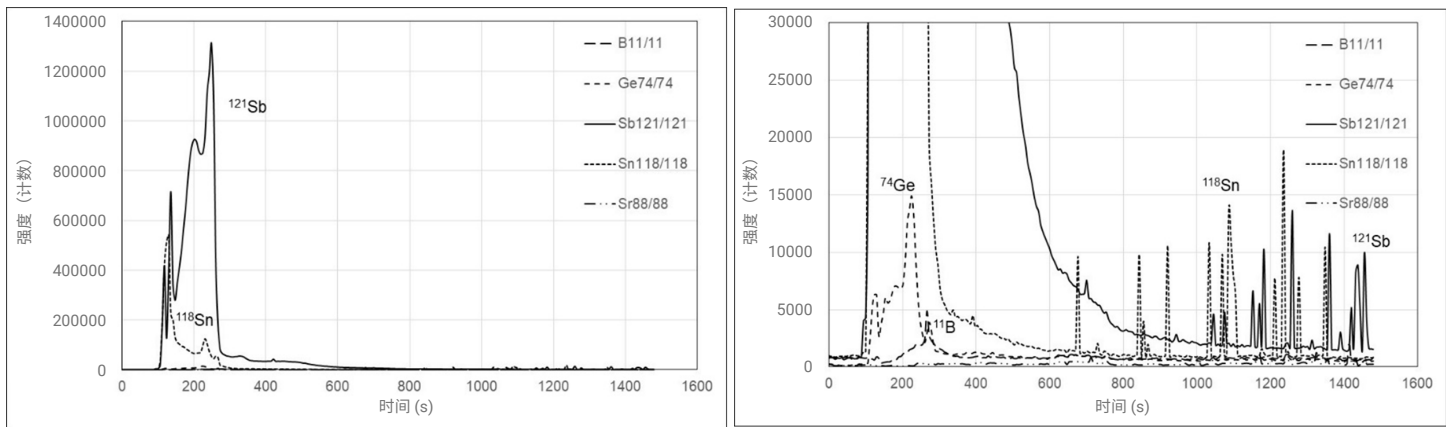


图 4. 打开阀后 HF 气体中元素的趋势 (在 Y 轴上使用不同强度标度显示相同的数据)

在使用谱图采集模式直接分析 HF 时，采用每个质量数 1 s 的积分时间。氩气空白和 HF 气体样品的灵敏度因子（通过软件计算）见表 3。一些元素（如 B、P、Cu、Ge 和 W）在 HF 气体中表现出比氩气空白更高的信号，可能是由于存在挥发性氟化物。由于 HF 基质的影响，HF 气体对大多数元素的灵敏度因子略高于氩气。由于 B 和 P 背景计数高于其他元素，因此在 MSAG 标准溶液中需要更高浓度的这些元素以提高灵敏度因子的准确度。

HF 中的气态金属和颗粒杂质

HF 气体中的气态金属和颗粒杂质总结见表 3。如前所述，直接气体分析使用谱图采集模式，积分时间为 1 s，而单纳米颗粒采集模式使用 TRA 模式，测量时间为 25 s。所有数据均由 GED 软件使用灵敏度因子和引入的 HF 气体的重量自动计算（基于两种方法相应的流速和积分时间）。

使用 GED-spICP-MS 方法检测到 Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ge 和 Ba 颗粒，而使用直接气体分析法无法检出这些元素。GED-spICP-MS 浓度数据以 ng/kg 为单位报告。这些单位是使用谱图模式所报告的数据 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 的 1/1000，因为 GED-spICP-MS 采用的样品气体流速远高于直接气体法。

表 3. HF 气体分析结果摘要，显示了利用直接气体 ICP-MS 分析在谱图采集模式下获得的气态杂质数据以及利用 GED-ICP-MS 在单颗粒分析模式下获得的颗粒物

分析物	Q1 质量数	Q3 质量数	气态杂质						颗粒	
			积分时间 (s)	氫气		HF 气体		空白校正浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HF 气体	
				灵敏度因子 (ag/计数)	浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	灵敏度因子 (ag/计数)	浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		积分时间 (s)	浓度 (ng/kg)
Li	7	7	1	19	< 0.002	15	0.003	N.D.	25	N.D.
B	11	11	1	14	2	88	99	97	25	N.D.
Na	23	23	1	10	0.09	11	2	1	25	0.02
Mg	24	24	1	16	< 0.003	16	< 0.002	N.D.	25	0.006
Al	27	27	1	29	< 0.01	31	< 0.01	N.D.	25	0.008
P	31	47	1	93	0.6	12	124	123	25	N.D.
K	39	39	1	7	0.1	7	0.1	N.D.	25	0.03
Ca	40	40	1	24	< 0.06	26	< 0.06	N.D.	25	0.03
Ti	48	64	1	28	< 0.005	29	0.1	0.1	25	0.007
V	51	51	1	23	< 0.003	24	0.008	0.005	25	N.D.
Cr	52	52	1	23	< 0.007	27	0.023	0.02	25	0.1
Mn	55	55	1	14	0.012	16	0.007	N.D.	25	0.1
Fe	56	56	1	17	0.01	20	0.03	0.02	25	0.8
Co	59	59	1	20	< 0.004	23	< 0.004	N.D.	25	0.002
Ni	60	60	1	92	< 0.07	106	< 0.07	N.D.	25	0.1
Cu	65	65	1	12	0.006	15	0.3	0.3	25	0.02
Zn	66	66	1	137	< 0.08	177	< 0.04	N.D.	25	0.009
Ga	69	69	1	18	< 0.003	23	0.009	0.006	25	N.D.
Ge	74	90	1	38	0.02	40	0.2	0.2	25	0.03
As	75	91	1	167	0.2	172	418	418	25	N.D.
Se	80	96	1	2012	< 0.3	2198	0.8	0.5	25	N.D.
Sr	88	88	1	10	< 0.003	11	< 0.003	N.D.	25	N.D.
Zr	90	90	1	17	< 0.002	21	< 0.002	N.D.	25	N.D.
Mo	98	98	1	48	< 0.01	57	0.05	0.04	25	N.D.
Ag	107	107	1	22	< 0.003	26	< 0.007	N.D.	25	N.D.
Cd	111	111	1	26	< 0.002	29	0.02	0.02	25	N.D.
Sn	118	118	1	32	< 0.009	39	0.03	0.02	25	1
Sb	121	121	1	37	0.02	43	0.05	0.03	25	0.5
Ba	138	138	1	11	< 0.002	11	< 0.001	N.D.	25	0.002
W	184	184	1	31	< 0.008	29	0.04	0.03	25	0.09
Pb	208	208	1	17	< 0.004	16	< 0.003	N.D.	25	N.D.

氯气 (Cl₂)

图 5 显示了在带有过滤器和不带过滤器的条件下使用 GED-ICP-MS 在 spICP-MS 模式下采集的 Cl₂ 气体的颗粒分析结果。

在未安装过滤器的情况下，检测到大量 Ca、Cr、Mn、Fe、Ni 和 Cu 颗粒，而 P、Ge、As、Sn 和 Sb 则显示出可能由挥发性氯化物引起的连续背景。

观察到 Ba、W 和 Bi 的计数较低。但是，不带过滤器时一个计数信号的频率高于带有过滤器时的结果，这可能是由于小颗粒（如 Ba、W 和 Bi）未形成挥发性氯化物。

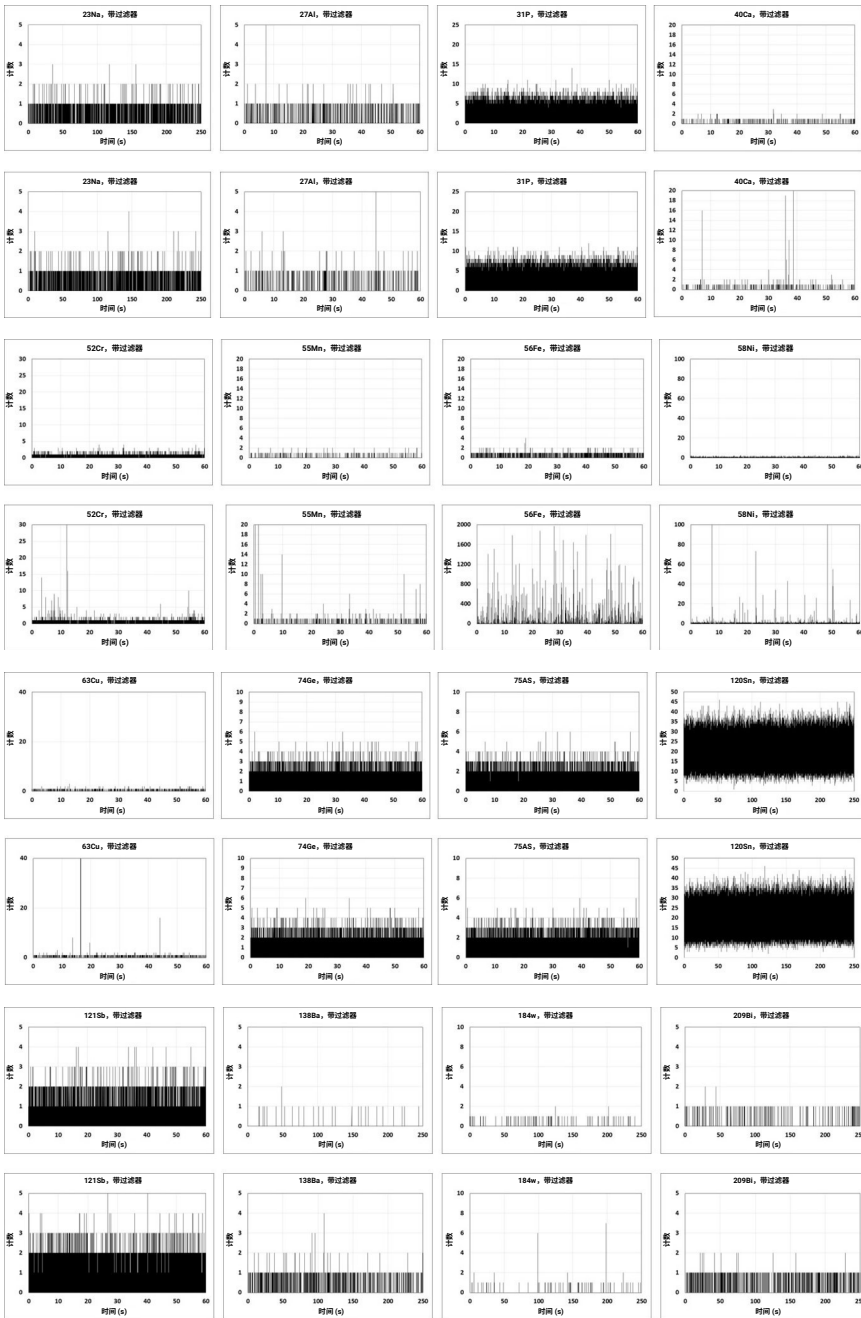


图 5. 在带有过滤器和不带过滤器的条件下，使用 GED-ICP-MS 在 spICP-MS 模式下得到的氯气中的元素瞬态信号

氯气中的气态金属和颗粒杂质总结见表 4。直接气体分析显示, P、Fe、Cu、Ge、As、Sn 和 Sb 的浓度相对较高, 它们形成挥发性氯化物。GED-spICP-MS 分析检测到一些浓度低得多的颗粒杂质。

表 4. Cl₂ 分析结果摘要, 显示了利用直接气体 ICP-MS 分析在谱图采集模式下获得的气态杂质数据以及利用 GED-ICP-MS 在单颗粒分析模式下获得的颗粒物

分析物	Q1 质量数	Q3 质量数	气态杂质						颗粒	
			积分时间 (s)	氫气		氯气		空白校正浓度 (µg/kg)	氯气	
				灵敏度因子 (ag/计数)	浓度 (µg/kg)	灵敏度因子 (ag/计数)	浓度 (µg/kg)		积分时间 (s)	浓度 (ng/kg)
Li	7	7	0.45	60	0.000	47	0.002	0.003	250	N.D.
Na	23	23	0.45	22	< 0.003	18	0.01	0.009	250	0.001
Mg	24	24	0.45	37	0.000	36	0.000	N.D.	250	N.D.
Al	27	27	0.45	32	0.008	44	0.01	0.002	60	N.D.
P	31	47	0.45	363	161	431	941	780	60	N.D.
K	39	39	0.45	18	0.02	24	0.02	N.D.	60	N.D.
Ca	40	40	0.45	22	0.007	26	0.003	N.D.	60	0.001
Ti	48	64	0.45	28	< 0.002	31	0.000	N.D.	60	N.D.
V	51	51	0.45	25	0.000	41	0.1	0.1	60	N.D.
Cr	52	52	0.45	20	0.5	36	1	0.8	60	0.002
Mn	55	55	0.45	12	< 0.002	26	< 0.001	N.D.	60	0.004
Fe	56	56	0.45	15	0.02	33	21	21	60	2.3
Ni	58	58	0.45	34	0.05	71	0.2	0.2	60	0.036
Co	59	59	0.45	16	< 0.001	18	0.000	N.D.	60	N.D.
Cu	63	63	0.45	36	0.02	86	3	3	60	0.006
Zn	66	66	0.45	92	0.000	310	0.3	0.3	60	N.D.
Ga	69	69	0.45	17	0.000	35	0.03	0.03	60	N.D.
Ge	74	74	0.45	21	0.02	70	3	3	60	N.D.
As	75	91	0.45	271	< 0.1	791	43	43	60	N.D.
Sr	88	88	0.45	11	< 0.001	12	0.000	N.D.	60	N.D.
Zr	90	106	0.45	20	< 0.005	22	0.000	N.D.	60	N.D.
Mo	98	98	0.45	55	< 0.007	82	< 0.05	N.D.	60	N.D.
Ag	107	107	0.45	23	< 0.003	26	0.000	N.D.	60	N.D.
Cd	111	111	0.45	32	< 0.004	35	0.000	N.D.	250	N.D.
Sn	120	120	0.45	35	1	38	60	59	250	0.21
Sb	121	121	0.45	37	0.07	43	2	2	60	0.24
Ba	138	138	0.45	13	< 0.001	14	< 0.001	N.D.	250	0.002
W	184	184	0.45	32	< 0.004	29	0.000	N.D.	250	N.D.
Pb	208	208	0.45	18	< 0.002	17	0.000	N.D.	60	N.D.

结论

利用 GED-MSAG-ICP-MS 分析半导体行业中所用气体中的气态金属杂质和颗粒。随着 ICs 变得更小、更快、更节能，评估特种气体中的总金属杂质水平是一项越来越重要的应用。

为处理 HF 和 Cl₂ 等腐蚀性气体，GED 配备封闭在电解抛光不锈钢池中的膜。利用双注射器 MSAG，使用 MSA 引入受控浓度的酸空白和多元标准溶液，对 Agilent 8900 ICP-MS/MS 进行自动校准。

8900 ICP-MS/MS 使用 MS/MS 获得了高灵敏度、低背景以及对干扰的有效控制，能够检测气体中的低浓度溶解气态污染物元素和纳米颗粒。

8900 ICP-MS/MS 在单颗粒 (sp)-ICP-MS 模式下操作，使用 1 ms 的驻留时间，该 GED-MSAG-ICP-MS 技术能够检测 HF 和氯气中的各种金属颗粒。为分析在 GED 膜中损失的气态金属杂质，通过 Ar 稀释气体将 HF 和氯气直接（无 GED）引入 ICP-MS/MS 的等离子体中。在谱图采集模式下采集数据，且结果显示了在气体中检测到的气态金属杂质的范围。

GED-MSAG-ICP-MS 技术还可以用于检测半导体行业关注的其他特种气体，包括 NH₃、CO₂、HCl、NF₃、SiH₂Cl₂ 和 SF₆。

警告 化学危险

本方法未提及与其使用相关的安全问题。分析员应负责穿戴适当的全套个人防护设备并遵守所有适用安全流程。

www.agilent.com/chem/8900icp-qqq

DE34987855

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，2022
2022 年 10 月 25 日，中国出版
5994-5321ZH-CN

参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质，安捷伦出版物，[5991-9495ZH-CN](#)
2. Kohei Nishiguchi et al., Real-time multielement monitoring of airborne particulate matter using ICP-MS instrument equipped with gas converter apparatus, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23, 1125-1129
3. Robert Kovacs et al., Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 142-147
4. Yoshinari Suzuki et al., Real-time monitoring and determination of Pb in a single airborne nanoparticle, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 947-949
5. S.-L. von der Weiden et al., Particle loss calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atoms. Meas. Tech. Discuss.*, **2009**, 1099-1141
6. Yoshinori Shimamura, Donna Hsu, Michiko Yamanaka, 使用 spICP-MS/MS 对半导体制程化学品进行多元纳米颗粒分析，安捷伦出版物，[5994-0987ZH-CN](#)
7. Donna Hsu, Yoshinori Shimamura, Brian Liao, Michiko Yamanaka, Chun-Hua Chen, Chiu-Hun Su, Ching Heng Hsu, Analysis of Nanoparticles in Organic Reagents by Agilent 8900 ICP-MS/MS in spICP-MS Mode (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下对有机试剂中的纳米颗粒进行分析)，安捷伦出版物，[5994-1306EN](#)

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

