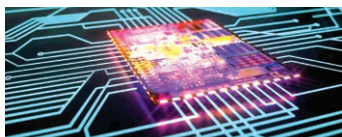


2018 年 4 月，第 72 期



## 第 1 页

了解半导体行业的需求如何推动安捷伦 ICP-MS 的创新

## 第 2-3 页

半导体行业中的 ICP-MS 和 ICP-MS/MS

## 第 4-5 页

用于半导体制造的高纯度酸分析

## 第 6 页

电子烟中痕量金属的测定

## 第 7 页

美国等离子体光谱化学会议上的观点

## 第 8 页

服务于半导体行业：安捷伦创新；安捷伦 ICP-MS 出版物

# 了解半导体行业的需求如何推动安捷伦 ICP-MS 的创新

**Ed McCurdy, ICP-MS 产品营销专员, 安捷伦科技公司, 英国**

在本期 ICP-MS 期刊中，我们将深入了解 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 在半导体行业中发挥的作用。自 20 世纪 90 年代以来，安捷伦与领先的半导体制造商和化学品供应商密切合作，开发出有助于应对这一快速发展的行业所面临挑战的 ICP-MS 系统和应用。从离轴离子透镜和低温等离子体到具有 MS/MS 运行模式的独特高灵敏度 8900 ICP-MS/MS，安捷伦一直处于对该行业至关重要的关键 ICP-MS 创新的最前沿。



图 1. Agilent 8900 半导体配置串联四极杆 ICP-MS 和 I-AS 系列自动进样器

# 半导体行业中的 ICP-MS 和 ICP-MS/MS

Katsuo Mizobuchi、Abe Gutierrez、Bert Woods 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技公司

## 半导体简介

半导体器件制造需要严格控制污染源; 业内人士估计, 污染造成了约 50% 的产量损失。

污染控制从高纯度晶圆衬底开始。衬底通常为硅, 但也可使用其他材料, 如碳化硅、氮化硅和砷化镓。高纯度电子级硅的纯度必须介于 9N 和 11N 之间 (99.9999999% 至 99.999999999%)。就污染而言, 9N 纯度是指固体 Si 中全部杂质元素的最大浓度为十亿分之一 (ppb)。

除高纯度晶圆衬底以外, 必须精心控制晶圆制造过程中使用的化学品纯度, 以免增加污染物。金属污染物令人关注, 因为它们会通过降低介质击穿电压等原因而影响成品器件的电气性能。

晶圆制造过程的简化示意图如图 1 所示。对每个导电或绝缘层进行沉积、掩模和蚀刻, 留下复杂的特征图案, 线宽小至 10 纳米 (nm)。10 nm 相当于约 40 个 Si 原子。增加掺杂区域, 其中沉积或注入特定的原子以改变硅的导电率。

基于 Si 的集成电路 (IC) 包含数百万个单独的晶体管。这些晶体管由氧化物、多晶硅、氮化硅绝缘体和导电金属互连件的图案层构成。层与层之间通过“通孔”连接, 形成 3D 结构。

目前的“10 nm”几何结构所具有的特征仅有 20 世纪 70 年代能够在电路中制造特征的 1/1000 左右。这种尺寸的减小和密度的增加需要同时改进对污染的控制。由此产生了对更高纯度化学品的需求, 同时对 ICP-MS 性能也提出了更高的要求。

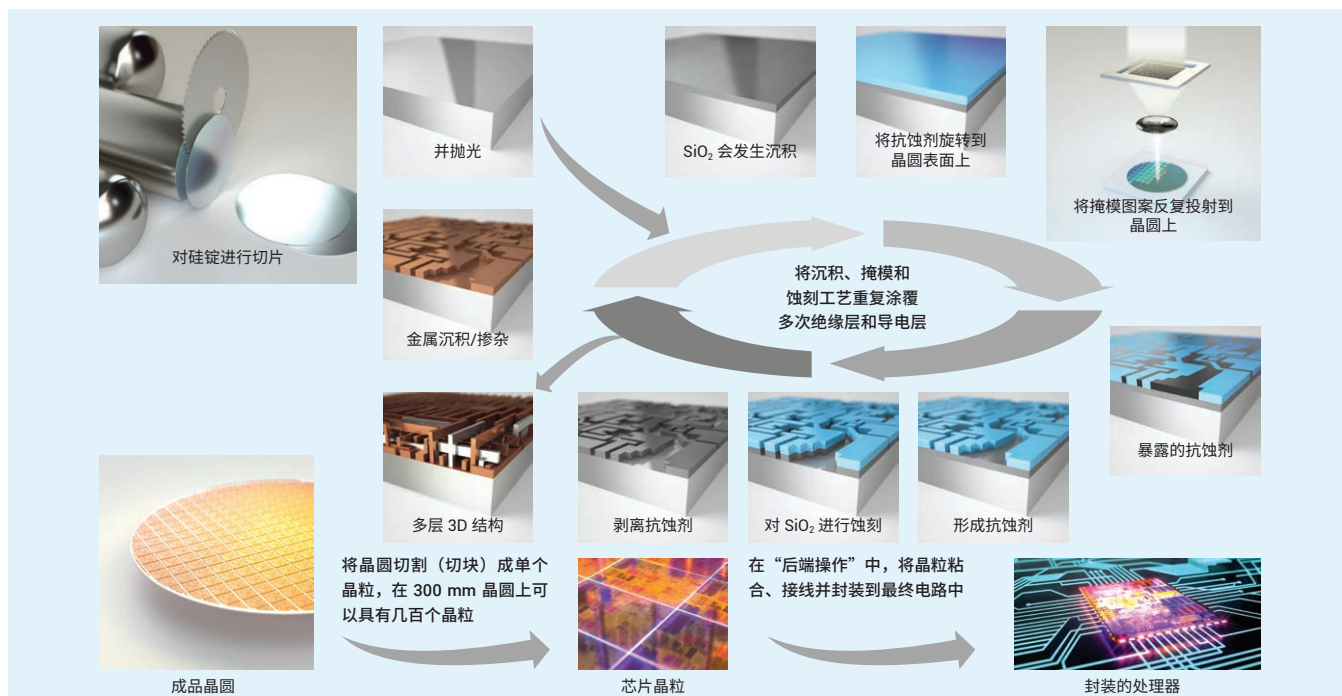


图 1. 显示出硅晶圆制造典型步骤的简化示意图

## 半导体制造中的 ICP-MS

**ICP-MS 技术发展：**当 ICP-MS 在 20 世纪 80 年代问世时，因其高灵敏度、低检测限和多元素检测能力，半导体制造商和化学品供应商对其非常感兴趣。随着“低温等离子体”在 HP 4500 上的开发，ICP-MS 的应用在 20 世纪 90 年代得到快速发展。低温等离子体使 ICP-MS 测定痕量 Na、K、Ca 和 Fe 成为可能，因此半导体制造商和化学品供应商不再需要使用石墨炉 AAS 测量这些元素。

ICP-MS 制造商不断改进技术，最近推出了串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。自 2012 年推出以来，Agilent 8800 ICP-MS/MS 比单四极杆 ICP-MS 提供了更高的灵敏度、更低的背景和更出色的干扰物质控制。这使得监测更多数量的低浓度污染物元素成为可能，包括 Si、P、S 和 Cl 等难以分析的元素。随着 8900 ICP-MS/MS 的推出，安捷伦将继续支持半导体行业推动更小尺寸器件架构、更高产量和更高器件性能的发展。

**材料：**硅晶圆衬底及相关层和涂层中的金属污染可使用表面金属提取 (SME) 或气相分解 (VPD) 进行监测。在 VPD 技术中，使用 HF 蒸气溶解表面层（裸 Si 或天然/热氧化 SiO<sub>2</sub>），并将溶解的金属收集到一滴 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 中进行 ICP-MS 分析。用于芯片制造的其他材料适合通过 ICP-MS 进行分析，包括三甲基镓 (TMG)、三甲基铝 (TMA)、二甲基锌 (DMZ)、四乙氧基硅烷 (TEOS) 和三氯硅烷 (TCS) 等金属有机化合物。此类化合物是用于在金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 和原子层沉积中薄金属膜或外延晶体层生长的前体。Al、Cu、Ti、Co、Ni、Ta、W 和 Hf 等纯金属用作物理气相沉积 (PVD) 的溅射靶，以在晶圆表面上形成薄金属膜。高 k 值电介质材料包括 Zr、Hf、Sr、Ta 和稀土元素 (REE) 的氯化物及氧化物。这些材料的可接受污染物浓度各有限制，需要使用 ICP-MS 进行分析。

**工艺化学品：**在 IC 制造过程中，晶圆经过许多加工步骤，如图 1 所示。所用的化学品与晶圆表面接触，因此对污染的控制至关重要。一些常用化学品的示例如表 1 所示。

表 1. 半导体工艺化学品

工艺	常用化学品
清洗	纯水、SC-1 (NH <sub>4</sub> OH 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )、SC-2 (HCl 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )、SPM (硫酸-过氧化氢混合物，即 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的混合物)、DHF (稀 HF)、IPA (异丙醇)、甲醇
形成	光刻胶、PGME (丙二醇单甲醚)、乳酸乙酯、NMP (N-甲基吡咯烷酮)、TMAH (四甲基氢氧化铵)
蚀刻	HF、NH <sub>4</sub> F、H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 、KOH、DMSO (二甲基亚砷)、MEA (单乙醇胺)
抛光	CMP (化学机械平坦化) 浆液、草酸、NH <sub>4</sub> OH

在控制污染方面，最关键的工艺化学品包括超纯水 (UPW) 和 RCA 标准清洗 (SC) 溶液 SC-1 和 SC-2。RCA 清洗步骤除去晶圆表面的化学污染物和颗粒物杂质，而不损伤芯片。SC-1 (溶于去离子水 (DIW) 中的 NH<sub>4</sub>OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 用于除去晶圆表面的有机残留物、膜和颗粒。然后用 SC-2 (溶于 DIW 中的 HCl 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 除去离子型污染物。

**SEMI 规格：**SEMI 指国际半导体产业协会，负责发布工艺化学品和气体的标准和规格等等。许多半导体行业制造商目前正在使用 3 级或 4 级化学品 (B 级或 C 级规格，适用于 800–90 nm 之间的几何尺寸)。但是，随着尺寸更小架构的发展，他们面临着升级至 D 级或 E 级化学品规格的压力。E 级要求 DL 低于 0.1 ppt 并能够准确加标回收 0.5 ppt 的目标元素，因此需要更高性能的 ICP-MS/MS。

## 更多信息

请参阅第 5 页和第 8 页所列的应用简报。

# 用于半导体制造的高纯度酸分析

Kazuo Yamanaka 和 Kazuhiro Sakai, 安捷伦科技公司, 日本

## 前言

高纯度酸在半导体器件的制造中发挥重要作用, 因此需要有超高纯度。HNO<sub>3</sub> 广泛用于晶圆加工 (包括单晶硅、多晶硅和铝的湿法蚀刻) 过程中。将 HCl 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和去离子水的混合物用作标准晶圆清洗过程的一部分。

本文讨论了对 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 中亚 ppt 级痕量元素的分析。

**硝酸:** 利用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 直接分析未稀释的商品级 (61%–68%) HNO<sub>3</sub>。直接分析可简化样品前处理, 并避免在稀释过程中引入污染物。

**DL 和 BEC:** 使用在多种调谐模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 总共测量了 49 种元素, 在每个样品瓶的单次进样过程中自动切换。所有 SEMI 目标元素均获得了良好的线性和亚 ppt 级检测限 (DL)。Na、K、Ca 和 Fe 的代表性标样添加校准曲线如图 1 所示。所有 49 种元素的测定结果均低于 SEMI 标准 C35-0708 B 级所规定的 69%–70% HNO<sub>3</sub> 明显低于 1 µg/L (ppb) 的最大限量 [1]。

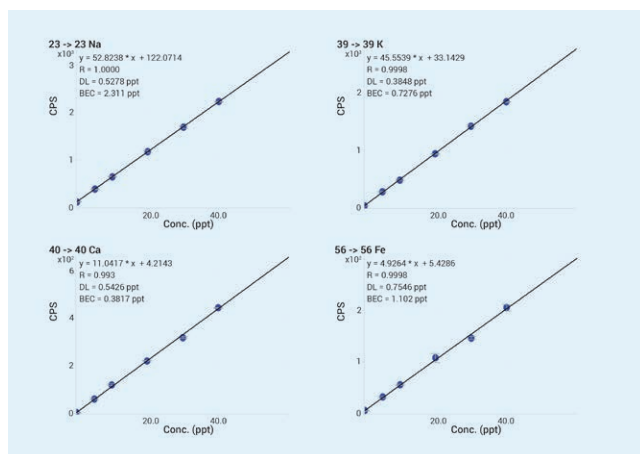


图 1. 高纯度 68% HNO<sub>3</sub> 中若干 SEMI 规格元素的校准曲线

**盐酸:** 半导体级 HCl 为 37%–38%, 相比之下, 商品级 HCl 为 20% 或 36% (如本研究中所用)。在所有等级下, 非常高的氯化物基质导致若干多原子离子的形成, 对一些关键元素造成显著的光谱干扰。例如, H<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> 对 <sup>39</sup>K<sup>+</sup> 的干扰、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 对 <sup>51</sup>V<sup>+</sup> 的干扰、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH<sup>+</sup> 对 <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> 的干扰、<sup>37</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 对 <sup>53</sup>Cr<sup>+</sup> 的干扰、<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> 对 <sup>72</sup>Ge<sup>+</sup> 的干扰、<sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> 对 <sup>74</sup>Ge<sup>+</sup> 的干扰和 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> 对 <sup>75</sup>As<sup>+</sup> 的干扰。使用在多种调谐模式下运行的 8900 ICP-MS/MS 总共测量了 50 种元素, 包括所有 SEMI 标准 C27-0708 C 级规格分析物。每种模式的数据将自动合并到每个样品的单个报告中。

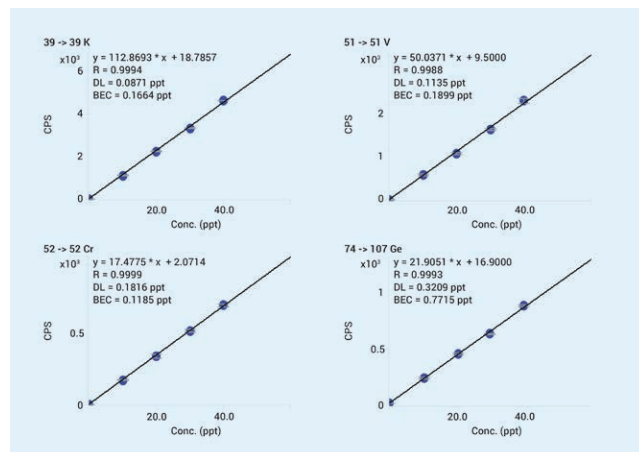


图 2. 高纯度 20% HCl 中 <sup>39</sup>K、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr 和 <sup>74</sup>Ge 的标样添加方法 (MSA) 校准曲线表现出低 BEC 和良好的线性

**DL 和 MDL:** 20% HCl 中的所有 50 种元素均获得了个位数的 ppt 或亚 ppt 级 DL 和 BEC。

**定量结果:** 表 1 显示了通过 MSA 测得的高纯度 20% HCl 和较低纯度的 36% HCl 中所有 SEMI 规格元素的定量数据。

表 1. 高纯度 HCl 中 SEMI 规格元素的定量结果

元素	样品 1 20% HCl	样品 2 36% HCl	DL	元素	样品 1 20% HCl	样品 2 36% HCl	DL
ng/L				ng/L			
Li	< DL	< DL	0.032	Fe	0.27	7.6	0.24
B	4.1	15	0.55	Ni	< DL	< DL	0.66
Na	0.15	6.4	0.064	Cu	0.12	0.57	0.10
Mg	< DL	6.5	0.077	Zn	< DL	1.1	0.14
Al	< DL	23	0.20	As*	48	39	0.73
K	0.17	1.5	0.087	Cd	0.10	0.34	0.090
Ca	0.68	13	0.44	Sn	3.3	2.3	0.57
Ti	0.074	1.4	0.051	Sb	1.5	0.95	0.66
V	0.19	4.6	0.11	Ba	0.005	< DL	0.005
Cr	< DL	0.55	0.18	Pb	0.023	0.13	0.028
Mn	< DL	0.071	0.016				

\* As DL 在不同的高纯级 HCl (用 DIW 将 34% 高纯级 HCl 稀释至 20%) 中测得, 因为样品 1 疑似受到该元素的污染。As 污染通过  $m/z$  91 和 93 处测得的子离子质谱图得到确认。有关详细信息, 请参阅安捷伦出版物 5991-8675EN

结果表明, 8900 ICP-MS/MS 能够测量 HCl 中浓度远低于 SEMI C 级规格中最大限值 100 ppt 的污染物 [2]。SEMI 规格针对的是半导体级 (37%–38%) HCl, 而本文所展示的数据针对的是 20% 和 36% 的 HCl。但即使考虑到这一差异, 8900 ICP-MS/MS 仍然能够测量浓度远低于当前行业要求的高纯度半导体级 HCl 中污染物限值的污染物。

## 结论

在 MS/MS 模式下运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 能够提供高纯度 HNO<sub>3</sub> 和 HCl 中超痕量元素分析所需的高灵敏度、低背景以及对干扰物质的无与伦比的控制。

## 参考文献

- SEMI C35-0708, Specifications and guidelines for nitric acid (2008)
- SEMI C27-0708, Specifications and guidelines for hydrochloric acid (2008)

## 有关半导体的应用简报

- 使用 ICP-MS/MS 分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质, [5991-8675EN](#)
- 使用 ICP-MS/MS 直接分析高纯度硝酸中的痕量金属杂质, [5991-8798EN](#)
- 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定高纯度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的超痕量元素, [5991-7701EN](#)
- 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下测定超纯半导体级硫酸中的痕量元素, [5991-7008EN](#)
- 超低浓度磷、硫、硅和氯的分析, [5991-6852CHCN](#)
- 采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 测定超纯水中的超痕量钙, [5991-1693CHCN](#)
- 利用 ICP-MS 直接分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质, [5990-7354EN](#)
- 利用 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质, [5990-7914EN](#)
- 利用 ICP-MS 对三氯硅烷进行痕量元素分析, [5990-8175EN](#)



# 电子烟中痕量金属的测定

Pablo Olmedo<sup>1</sup>、Ana M. Rule<sup>1</sup>、Ana Navas-Acien<sup>2</sup>、Walter Goessler<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 约翰霍普金斯大学彭博公共卫生学院，美国马里兰州巴尔的摩市；<sup>2</sup> 哥伦比亚大学梅尔曼公共卫生学院，美国纽约州纽约市；<sup>3</sup> 格拉茨大学化学研究所，奥地利格拉茨

## 前言

尽管电子烟的毒性和健康影响尚不确定，但其用量仍在日益增加。电子烟 (ENDS) 通常使用电池供电的金属加热线圈来加热液体，这种液体通常含有植物甘油、丙二醇、调味剂和尼古丁。加热后的液体形成气溶胶或蒸汽，使用者吸入蒸气（雾化），由非烟草来源获得尼古丁“体验”。电子烟蒸气中不含烟草烟雾中存在的有害燃烧产物，因此雾化可提供一种危害较小（尽管并非完全安全）的替代吸烟方法。在本研究中，使用三重串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 研究金属从电子烟加热线圈到罐内的液体以及到产生的气溶胶的转移。

## 实验部分

**仪器：**所有测量均采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS。仪器在无气体和氦气 (He) 条件下（反应池气体流速 4.0 mL/min He），在单四极杆模式下运行。

**样品：**从 56 个电子烟使用者装置的再充分配器、气溶胶和罐中的电子烟液体中采集样品。

## 结果与讨论

**定量结果：**不同装置中测得的金属浓度 (µg/kg) 差异极大 (图 1)。与再填充液中的浓度相比，除 Fe 以外的所有其他元素的中值在气溶胶样品和从罐中采集的液体中均明显升高。结果表明金属元素来源于加热线圈。气溶胶中 Pb 的浓度中值比再填充分配器的浓度中值高 25 倍以上。大约 50% 气溶胶样品中的 Pb 浓度高于 US EPA 规定的健康限值。气溶胶中 Ni、Cr 和 Mn 的浓度中值也接近或超出安全限值。

## 结论

本研究表明电子烟是暴露于若干有毒金属的潜在来源。与再填充液体相比，气溶胶和罐样品中的浓度更高，表明污染来源于加热线圈。

## 更多信息

Metal Concentrations in e-Cigarette Liquid and Aerosol Samples: The Contribution of Metallic Coils, <https://ehp.niehs.nih.gov/ehp2175/>

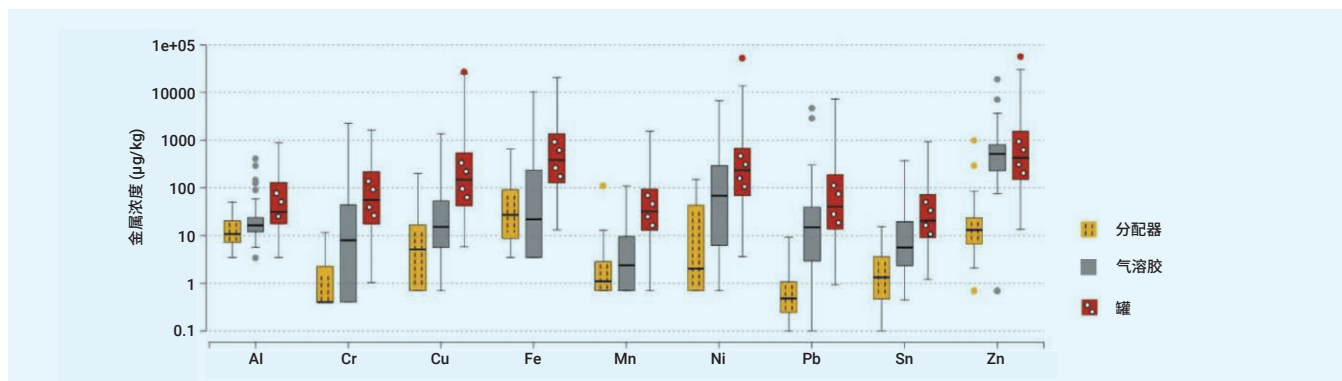


图 1. 电子烟液体再充分配器、气溶胶和罐样品中的金属浓度箱线图

# 美国等离子体光谱化学会议上的观点

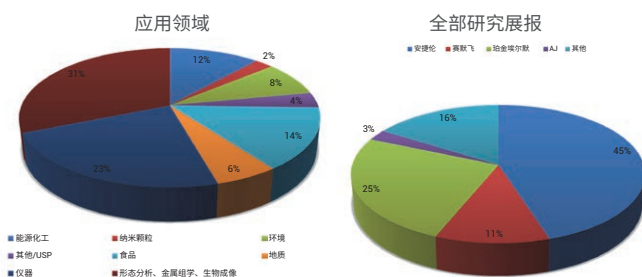
Chuck Schneider, 北美光谱产品营销经理, 安捷伦科技公司

## 第二十年一度的会议

2018年冬季等离子体光谱化学会议 (WPC) 在佛罗里达州阿米莉亚岛的 Omni 阿米莉亚岛种植园度假村举行。约 600 名来自世界各地的代表讨论了有关等离子体光谱化学的重要议题。与最近亚太地区 WPC 上讨论的主题类似，在为期六天的会议所涉及的众多主题中，包括单纳米颗粒和单细胞分析、激光剥蚀、同位素比和同位素稀释以及形态分析。串联四极杆 ICP-MS 仍然是等离子体仪器领域的热门话题。

## 有关研究展报的详细信息

研究展报中可以看到多种应用领域，包括能源化工、食品、环境、单纳米颗粒和制药。最大的焦点在于形态分析和仪器。还可以看出，几乎一半的研究展报都采用了安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 系统。



## 安捷伦的贡献 — 全球团队的努力

安捷伦的全球技术专家团队拥有广泛的代表性，充分体现了此次会议的国际范围。安捷伦 ICP-MS、ICP-OES 和 MP-AES 营销和研发团队的代表与来自北美应用团队的同事一起参加了此次会议。团队之间提供了近 40 张/场研究展报或口头演讲，另外安捷伦主办了五场不同的客户活动。

首次推出的安捷伦软件新手训练营使客户能够掌握 ICP Expert 和 ICP-MS MassHunter 软件的实践操作经验。旨在提高方法开发、方法优化和数据报告等技能的研讨会深受所有与会者的欢迎。

安捷伦 ICP-MS 应用工程师 Mark Kelinske 主持了一场有关用 MS/MS (单位质量分辨率) 控制干扰物质的热门话题午餐会。在另一场午餐会上，来自安捷伦的 Paul Krampitz 展示了 ICP Expert 的新软件功能如何能够提高 ICP-OES 数据的质量。

安捷伦还举办了 8800/8900 用户组会议。Brooks Applied Labs (BAL) 技术总监 Hakan Gurleyuk 发表了主题演讲。Gurleyuk 博士讨论了 ICP-MS/MS 系统在其实验室成功的过程中所发挥的作用。

安捷伦客户答谢活动的与会者乘坐有轨电车前往阿米莉亚岛历史博物馆。来宾了解了阿米莉亚岛的海盗历史，游览途中一些人伴着 Pirate Punch 鸡尾酒过了一把“海盗”瘾。博物馆参观结束后，在附近餐厅举行了晚餐，人们在 DJ 的带动下欢舞并拍照留念。



安捷伦的 Lindsey Whitecotton、Patrick Simmons 和 Jenny Nelson

**下一届会议预告：**欧洲冬季等离子体光谱化学会议将于 2019 年 2 月 3 日至 8 日在法国波城举行。

## 服务于半导体行业：安捷伦创新产品

当 ICP-MS 在 20 世纪 80 年代首次推出时，因其高灵敏度而迅速为半导体制造商和供应商所采用。自那时起，安捷伦一直引领 ICP-MS 的发展，以满足这一日益增长的需求。满足半导体行业苛刻要求的创新成果通常也使 ICP-MS 的其他用户获益：

- 所有安捷伦系统中的离轴离子透镜系统提供了极高的灵敏度
- 在 HP 4500 上达到完善的低温等离子体使半导体应用不再需要 GFAAS
- HP 4500 的小型台式设计使其成为当时最适合安装在洁净室中的系统
- 低流量惰性样品引入系统能够控制污染并处理非常小的样品体积（如小于 500  $\mu\text{L}$  的 VPD 液滴）
- 7700 ICP-MS 引入了适用于洁净室的不锈钢机箱
- 在 8800 和 8900 ICP-MS/MS 上使用 MS/MS 控制反应化学过程，从而达到前所未有的干扰物质分辨率
- 8900 ICP-MS/MS 的低污染气路降低了 DL
- 安捷伦在高纯度和高性能材料分析方面拥有深厚的应用专业背景

## 半导体相关的更多应用简报

- 对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测，[5991-6432EN](#)
- 利用 GC-ICP-MS/MS 以亚 ppb 级的检测限分析氢化物气体污染物，[5991-5849EN](#)
- 使用激光剥蚀与 Agilent 7900 ICP-MS 联用对高纯度金属进行定量分析，[5991-6239CHCN](#)

## 安捷伦 ICP-MS 出版物

如需查看并下载最新的 ICP-MS 文献，请访问 [www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)

- **应用简报：**使用梯度洗脱反相 HPLC-ICP-MS/MS 测定双氯芬酸及其相关化合物，[5991-9077EN](#)
- **应用概述：**使用 Agilent 7800 ICP-MS 分析 10 nm 金纳米颗粒，[5991-8827ZHCN](#)
- **应用简报：**使用 HPLC-ICP-MS/MS 对葡萄酒中的砷进行形态分析：验证扩展的 PDA 元素分析手动方法，[5991-8833EN](#)

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

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，2018  
2018 年 3 月 29 日，中国出版  
5991-9184ZHCN

