

作者

Kenneth Ong

PerkinElmer, Inc.
Singapore

NexION 300S ICP-MS测定 半导体级硝酸 中的杂质

引言

目前，由于半导体器件在设计时都选择更小的线宽，因此就更容易受到低浓度杂质的影响。在半导体工业中，硝酸（ HNO_3 ）被广泛用来与氢氟酸（HF）配制混酸，改变扩散或限速率的蚀刻。这两种酸配成的混酸常被用于蚀刻和在前端

处理中暴露临界层。在这一阶段，实际的设备（包括晶体管和电阻器）被创建。一个典型的前端处理主要包括以下几个步骤：晶片表面的制备、二氧化硅（ SiO_2 ）的增长、模式化和后续注入或扩散添加剂以获得所需的电性能、栅介质的增长或沉积，以及蚀刻。任何金属杂质的存在都将对IC器件的可靠性产生不利影响。在半导体实验室进行其他半导体材料分析时也常常会使用硝酸，因此使用的硝酸需要具有高纯度和高质量。SEMI标准C35-0708对硝酸中的金属污染物按元素和等级规定了限量。

由于具有快速测定各种工艺化学品中超痕量浓度 (ng/L或万亿分之) 待测元素的能力, 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 已成为了质量控制不可缺少的分析工具。然而, 在传统的等离子体条件下, 往往存在氩离子与基质成分结合产生多原子干扰的情况。一些常见的干扰主要包括: $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 对 $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 对 $^{40}\text{Ca}^+$, 以及 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的干扰。虽然低温等离子体已经被证明能够有效减少氩干扰, 但却比高温等离子体更容易造成基体抑制, 在测定高温元素或电离能较高的元素时尤为明显。此外, 较低的等离子体能量可能会生成其他一些未曾在高温等离子体条件下观察到的多原子干扰。

使用多极和非反应气体的碰撞池已被证明可以有效减少多原子干扰。但是这种方法必须使用动能歧视去除反应产生的副产物, 这将会造成灵敏度的下降。反应池技术 (Dynamic Reaction Cell™ (DRC™)) 是一种通过四级杆质量过滤器建立动态带通, 只有特定质量范围的离子能够通过反应池的校正技术, 因此也只有受控的反应可以发生。即使在反应中使用反应性非常强的气体, 如 NH_3 和 O_2 。反应池也可以防止生成的不需要的副产物离子通过。

PerkinElmer公司的NexION® 300 ICP-MS配置的通用池技术 (Universal Cell Technology™), 同时提供了碰撞模式 (使用KED)、反应模式 (配置DBT) 和标准模式 (通用池中不通入气体) 三种测定模式, 因此仪器操作人员可以根据实际测定的要求选择最适合的模式, 并能在一个分析方法中进行不同模式的切换。

本应用报告证明了PerkinElmer公司的NexION 300 ICP-MS去除干扰, 从而在使用高温等离子体的条件下

通过一次分析就能够对 HNO_3 中全部痕量水平的杂质元素进行测定的能力。这一实验在一次测定中同时使用标准模式和反应模式可以得到最好的分析结果。

实验条件

HNO_3 的浓度通常约为70%。在本实验中, 将浓度为55%的超纯 HNO_3 (Tampure-AA 10, Tama Chemicals, 日本东京) 进行5倍稀释。标准溶液使用浓度为10 mg/L的多元素标准溶液 (PerkinElmer Pure, 珀金埃尔默公司, 美国康涅狄格州谢尔顿) 配制。实验使用的仪器为NexION 300S ICP-MS (珀金埃尔默公司, 美国康涅狄格州谢尔顿)。仪器参数和进样系统组件如表1所示。

结果

使用标准加入法对 HNO_3 样品进行定量分析。图1-4分别为K、Ca、Fe和Ni的标注曲线, 由图可见均呈现较好的线性。这可能是由于选用的 NH_3 反应气和动态带通调谐消除了所有的多原子干扰。

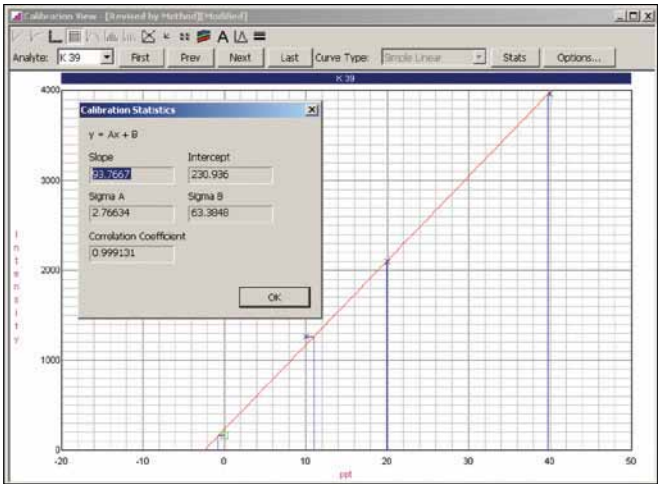


图1. K标准曲线, 反应气 NH_3 流量为0.6 mL/min。

表1. NexION 300S ICP-MS的仪器参数和进样系统组件。

雾化室:	石英旋流	等离子体气流量:	18 L/min
炬管:	标准石英	辅助气流量:	1.1 L/min
喷射管:	2mm石英	雾化气流量:	1.01 L/min
采样锥:	铂金	射频功率:	1500 W
截取锥:	铂金	积分时间:	1 sec/mass
雾化器:	Meinhard®A型同心石英雾化器	重复次数:	3

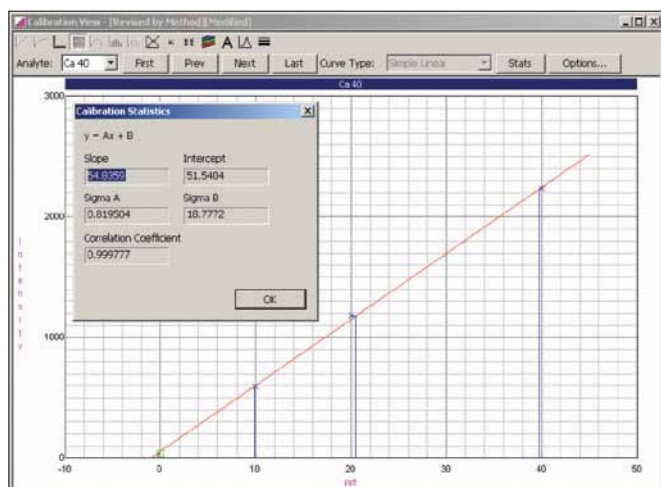


图2. Ca标准曲线, 反应气 NH_3 流量为1 mL/min。

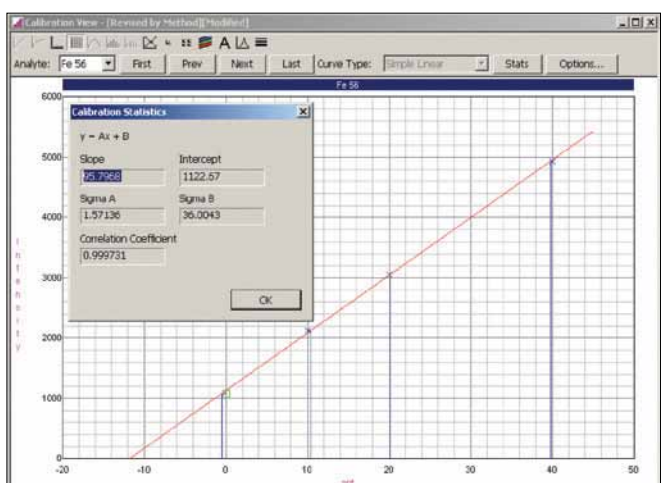


图3. Fe标准曲线, 反应气 NH_3 流量为0.6 mL/min。

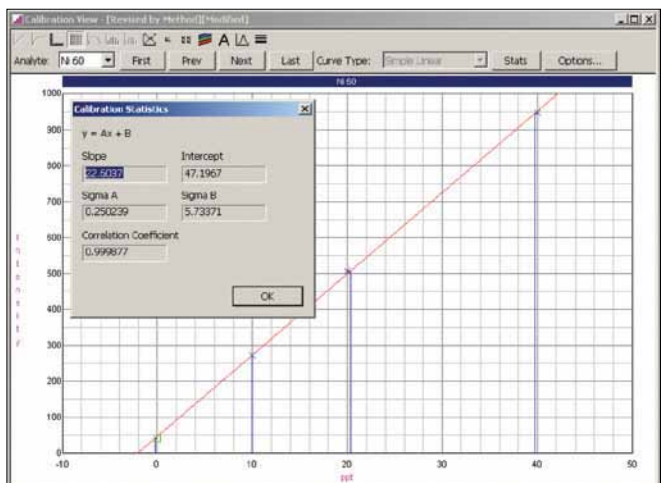


图4. Ni标准曲线, 反应气 NH_3 流量为0.3 mL/min。

检出限 (DLs) 和背景等效浓度 (BECs) 都使用10% HNO_3 进行测定, 从而计算出10% HNO_3 的灵敏度。检出限 (DLs) 的计算由标准偏差乘以3得到, 而背景等效浓度 (BECs) 则通过测定信号强度得到。回收率由加标10 ng/L的溶液测定计算得到。结果总结于表2。

通过向NexION 300S连续进样加标浓度为10 ng/L的10% HNO_3 溶液10小时进行稳定性试验。由图5和图6可见, 仪器的稳定性极佳, 10小时以上测试结果的RSDs < 3% (表2最后一列)。稳定性结果和加标回收率数据更证明了NexION 300S ICP-MS具有分析 HNO_3 基质中SEMI规定的所有元素的能力。

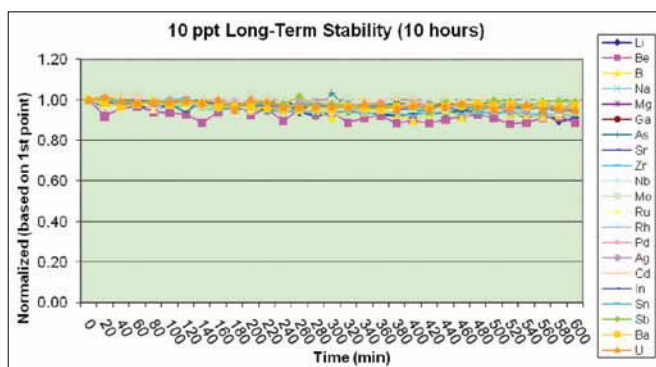


图5. 浓度为10 ng/L的第一组待测元素10小时长期稳定性试验 (归一化强度值)。

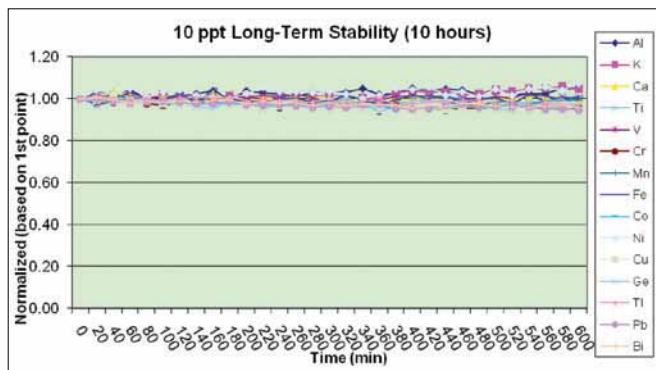


图6. 浓度为10 ng/L的第二组待测元素10小时长期稳定性试验 (归一化强度值)。

表2. 10% HNO₃中所有待测元素的检出限 (DLs)、背景等效浓度 (BECs) 和10 ng/L的加标回收率。

待测元素	质量数	反应气流量* (mL/min)	RPq	DL (ppt)	BEC (ppt)	10 ppt 回收率	%RSD
Li	7	0	0.25	0.03	0.04	102%	2.7
Be	9	0	0.25	0.1	0.03	103%	3.3
B	11	0	0.25	1	11	100%	3.2
Na	23	0	0.25	0.2	3.3	103%	2.1
Mg	24	0	0.25	0.1	0.4	102%	1.3
Al	27	0.6	0.5	0.4	1.0	96%	1.5
K	39	0.6	0.5	0.8	7	113%	1.7
Ca	40	1	0.5	0.5	3.2	97%	1.1
Ti	48	0.3	0.5	0.3	1.2	103%	1.8
V	51	0.6	0.5	0.04	< DL	103%	1.3
Cr	52	0.3	0.5	0.5	2.0	102%	1.8
Mn	55	0.6	0.7	0.06	0.44	98%	1.3
Fe	56	0.6	0.5	0.9	7	113%	1.5
Co	59	0.3	0.5	0.03	0.18	106%	1.4
Ni	60	0.3	0.7	0.6	1.0	99%	1.8
Cu	63	0.3	0.5	0.2	1.3	103%	1.9
Zn	64	0.3	0.65	0.5	0.8	103%	2.9
Ga	69	0	0.25	0.07	0.24	103%	1.1
Ge	74	0.3	0.65	0.4	0.6	105%	1.8
As	75	0	0.25	0.2	0.7	100%	2.1
Sr	88	0	0.5	0.02	0.03	106%	1.4
Zr	90	0	0.25	0.05	< DL	102%	1.4
Nb	93	0	0.25	0.02	0.03	100%	1.2
Mo	98	0	0.25	0.1	< DL	98%	1.8
Ru	102	0	0.25	0.1	< DL	96%	1.5
Rh	103	0	0.25	0.03	0.07	104%	1.2
Pd	106	0	0.25	0.3	0.4	102%	1.8
Ag	107	0	0.25	0.2	0.4	102%	1.7
Cd	114	0	0.25	0.1	< DL	101%	1.5
In	115	0	0.25	0.01	< DL	102%	1.6
Sn	120	0	0.25	0.2	0.7	99%	1.7
Sb	121	0	0.25	0.03	0.10	103%	1.6
Ba	138	0	0.25	0.03	0.04	101%	1.3
Ta	181	0	0.25	0.01	< DL	103%	2.0
W	184	0	0.25	0.05	< DL	100%	1.8
Pt	195	0	0.25	0.1	0.3	105%	1.9
Au	197	0	0.25	0.3	0.5	93%	–
Tl	205	0	0.25	0.01	< DL	104%	1.2
Pb	208	0	0.25	0.04	0.09	102%	1.5
Bi	209	0	0.25	0.02	< DL	103%	1.8
U	238	0	0.25	0.005	< DL	102%	1.9

*反应气为NH₃。

结论

NexION 300S ICP-MS在对HNO₃中ng/L水平的超痕量杂质进行日常定量分析时表现出了极强的可靠性和适宜性。通用池由计算机控制进行标准模式和反应模式的切换,这样就可以使用高温等离子体在一次进样中对所有元素进行无干扰分析。

参考文献

1. SEMI Standard C35-0708, SEMI Standards, <http://www.semi.org/en/index.htm>

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编: 201203

电话: 021-60645888

传真: 021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。