



应用说明

ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪

作者

Koshi Suzuki

Kohei Nishiguchi

Katsu Kawabata

IAS Inc.

日本东京日野市

使用气体交换装置 (GED) ICP-MS 直接分析氯化氢 气体中的金属杂质

简介

在当今快节奏的世界中，半导体已成为一种不可或缺的设备。对更快、更小、集成度更高、能耗更低的芯片的需求正在不断增加。

因此，器件结构变得更加复杂，从而导致生产步骤增加：淀积、光刻、蚀刻、灰化、平坦化、清洗和干燥。在较窄的线宽下，生产过程中需要将金属污染严格控制在较低ppt-ppq范围内。半导体制造过程中金属污染的潜在来源无处不在，从硅晶圆本身、加工中使用的气体和化学品，一直到设施和设备。因此，拥有能够精确测量超痕量水平金属污染的仪器至关重要。

为此，电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 因其出色的检测能力成为半导体领域中用于检测金属杂质最常用的分析工具。目前用于控制半导体制造行业金属污染的分析方法如下：

1. 气相分解 (VPD) 后模拟硅晶圆的分析：薄膜中的金属杂质可在硅 (Si) 晶圆表面蚀刻、灰化、清洗或干燥过程中沉积到硅晶圆上，并在植入过程中嵌入到晶圆中。对于这些污染物，硅晶圆本身可以通过VPD-ICP-MS进行分析。¹尽管该技术的优势在于它可以评估整个过程中的污染，但挑战在于它不能识别污染源。该技术已被用作半导体制造 (FAB) 中的内置工具，并已与AMHS (自动物料处理系统) 和SECS (SEMI设备通信标准) /HSMS (高速SECS消息服务) /GEM300 (制造设备通信和控制通用模型) 集成，可全天候运行。

2. 用于清洗、蚀刻、干燥和光刻的化学品的分析：这些化学品可直接或经ICP-MS稀释后进行分析。该步骤可评估来自卡车、储罐和罐体的半导体化学品中的金属污染。该应用的内置系统还允许全天候运行。
3. 用于淀积、蚀刻、灰化和吹扫的气体的分析：这些工艺中使用的气体可能是总元素和粒子元素污染的来源。由于ICP-MS系统中的Ar等离子体只允许引入少量气体，因此通常认为这些气体很难通过ICP-MS直接分析。此外，迄今为止仅表征了少数气体中的金属含量，从而使得该应用的校准特别具有挑战性。由于这些原因，迄今为止最常用的是使用撞击器的气体鼓泡技术，然后进行ICP-MS分析。这种方法的工作原理是，当气体被引入撞击器中的溶液中时，金属杂质会沉积到溶液中。然而已经发现，当使用这种方法评估含有粒子的空气样本时，只有小粒子（例如5 nm）被溶液充分保留（>80%），而较大的粒子（>30 nm）未能充分保留，保留率约为10%。²其根本原因是当气体鼓入溶液中时，气体仅与溶液部分接触，从而导致观察到低保留率。当氯化氢（HCl）和氨气（NH₃）等高溶解性气体被引入撞击器中时，可能会导致捕集溶液回流。为了避免这个问题，通常会加入少量惰性气体，如N₂。然而，在这种情况下，脱气的N₂气泡通常伴有粒子，从而降低了它们在捕集溶液中的浓度。鼓泡后，溶液被手动转移到ICP-MS进行分析。然而，该过程耗时且会导致更高的污染风险。因此，迫切需要一种更简单、更快速的分析技术。

气体交换装置（GED）是一种可以分析气体中金属粒子的技术，历史上一一直被用于分析大气中的粒子。^{3,4,5}通过这种技术，样品气体被引入到膜筒内侧，氩（Ar）吹扫气体被引入到膜筒外侧，如图1所示。由于膜筒内侧样品气体的分压高于膜筒外侧的分压，因此样品气体会扩散到膜筒外侧。另一方面，由于膜筒外侧的Ar气分压高于内侧，Ar气会扩散到膜内部。Ar吹扫气体流量远大于样品气体流量，因此样品气体几乎完全被Ar气取代（>99.99%）。样品气体中的任何粒子都不会穿过膜，而是留在膜筒内。

因此，粒子被Ar气流带出GED，可以直接引入到ICP-MS的Ar等离子体中进行分析。

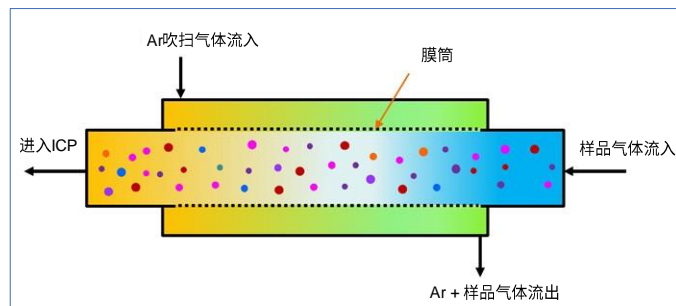


图1. GED膜示意图。

对于定量GED分析，使用金属标准气溶胶生成（MSAG）。该方法在Ar雾化气流量为0.3 L/min的专用雾化器中加入几 μL/min的元素标准水溶液。由于标准溶液的引入量小于这一Ar气流下的水饱和量，所以100%的气溶胶可以被引入到ICP-MS的等离子体中。因此，可以计算引入到等离子体中的标准溶液的绝对量，并且可以使用以ag/计数为单位的灵敏度因子进行定量。当对瞬态信号进行ICP-MS分析时，可以得到与粒子直径相对应的粒子的原子量。对于该应用，必须使用能够在极短的驻留时间（<100 μs）下运行的ICP-MS平台，以便准确表征瞬态信号，因为这可确保获得准确的粒子计数和粒子尺寸。

本文介绍了使用珀金埃尔默集成GED和MSAG的NexION® 5000多重四极杆ICP-MS分析HCl气体中的金属杂质。

仪器

GED有两种模式可用于半导体制造中特殊气体的分析：GED_SEMI有六条进气管线，GED_LAB只有一条进气管线。在本实验中，使用GED_LAB分析HCl。图2为本实验中使用的MSAG-GED-ICP-MS示意图。GED和MSAG的出口直接插入NexION 5000 ICP-MS的炬管进样器中。对于HCl样品气体，可以在使用或不使用过滤器以及GED膜的情况下将其引入等离子体中。对于HCl气体的粒子分析，采用不带过滤器的GED膜，过滤器管线用于确定粒子是否来自样品气体。进行气态杂质分析时绕过GED，将样品气体用Ar气稀释后引入ICP-MS的等离子体中。双进样器MSAG用于定量，可通过MSAG的双进样器引入酸空白和多元素标准溶液。酸空白：改变标准溶液比例，实验过程中总液量为3 μL/min。

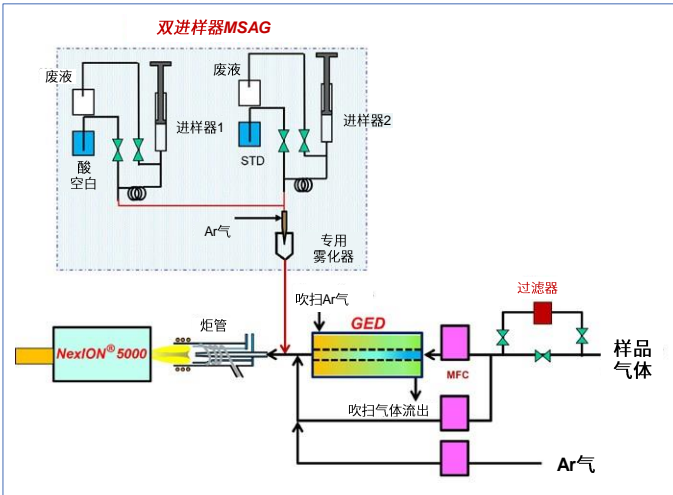


图2. MSAG-GED-ICP-MS系统示意图。

实验

试剂和样品

用0.5% HNO₃从10 ppm多元标准溶液（XSTC-622B, SPEX CertiPrep, 美国新泽西州）中制备用于ICP-MS校准的10 ppb储备标准溶液。TAMAPURE AA-100 HNO₃（Tama Chemicals Co., Ltd.日本神奈川）用于酸化标准溶液和制备0.5% HNO₃酸空白。

去离子水（DIW）使用的是Puric ω（Organo Corp., 日本东京），所有化学品均在ISO 5级洁净橱中制备。

10 L的HCl气瓶和气压调节器购自日本的一家气体公司。

仪器条件

表1列出了用于HCl气体分析的GED操作条件。

表1. GED_LAB参数

参数	数值
用于粒子分析的样品气体流量（mL/min）	600
吹扫Ar气流量（L/min）	4
GED池压力（KPa）	9.8
MSAG雾化Ar气流量（mL/min）	300
MSAG 10 ppb标准溶液流量（μL/min）	1
补充Ar气流量（mL/min）	120
用于直接分析的样品气体流量（mL/min）	0.2
稀释Ar气流量（mL/min）	830

表2列出了NexION 5000多重四极杆ICP-MS的仪器条件。为了更好地分解等离子体中的气体，使用了单一的热等离子体条件，并使用NH₃和O₂反应气体来克服干扰问题。

表2. NexION 5000 ICP-MS的仪器条件。

参数	数值
炬管	2 mm内径的可拆卸铂进样器
射频功率	1500 W热等离子体
测量时间	直接气体分析为0.45 s （定量分析法）
直接气体分析的重复次数	3次
池模式	标准与反应
池载气	NH ₃ 和O ₂

结果和讨论

采用GED_LAB模式研究了HCl气体的气体交换效率。图3展示了在不同GED吹扫气体流量下，样品气体流量与ICP-MS检测到的气体信号强度之间的关系。

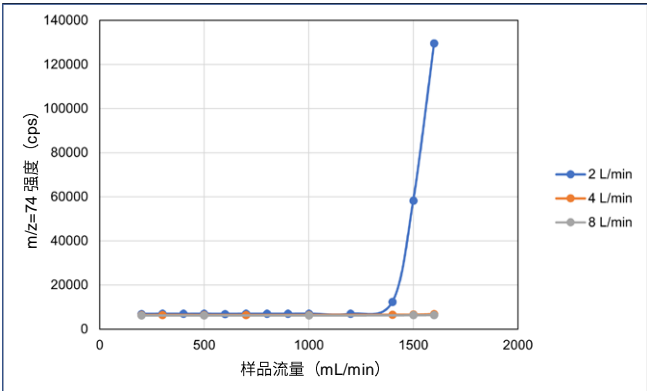


图3. HCl气体的气体交换效率。

为了确保适当的气体交换效率，实验过程中将Ar吹扫气体流量固定在4 L/min，引入GED的HCl气体流量为600 mL/min。

采用GED_LAB模式进行HCl气体中的粒子分析。驻留时间设置为1 ms，并使用Syngistix™ ICP-MS软件上的纳米分析模式。当ICP-MS背景为1000 cps时，每毫秒驻留时间其应给出1个计数。图4-1和图4-2显示了多种元素的时间图表。其中上图带过滤器，下图无过滤器。当气体中存在可能被过滤器捕获的粒子时，带过滤器的背景几乎为0或1个计数，即²⁴Mg、⁴⁰Ca、⁴⁸Ti、⁵¹V、⁵⁹Co、⁹⁸Mo、¹⁸⁴W和²⁰⁸Pb。很明显，在无过滤器器的情况下，可以检测到HCl气体中的许多粒子。对于一些元素—³¹P、⁷⁵As、¹²⁰Sn和¹²¹Sb，即使带过滤器也显示出更高的背景，这似乎是由于气态杂质造成的。在图4-2的右下角，显示了带和不带过滤器的Mo结果以及不带过滤器的Ar气结果。一些粒子被过滤器捕获。然而，过滤的HCl和没有过滤的Ar之间存在差异。使用过滤的HCl获得的1或2个计数读数高于未过滤的Ar气的读数。这些1或2个计数信号可能是通过过滤器的气态杂质或非常小的粒子。

图5显示了三小时内Fe的瞬态信号。刚打开气瓶阀门后检测到较多的Fe粒子 (^{56}Fe 无过滤器①)，信号在几小时内发生变化 (^{56}Fe 无过滤器②)，3小时后稳定 (^{56}Fe 无过滤器③)。当HCl气体通过过滤器时，信号显著降低 (^{56}Fe 无过滤器④)。信号不稳定被认为是由气瓶中液化气的汽化引起的。随着HCl气体的消耗，液体被汽化以保持液体温度下的蒸气压，并且液体温度因汽化热而降低。当气体的消耗量高于汽化速度时，

液体会沸腾，液体中的粒子可能会释放到气相中。一些其他元素，如Na、K、Ti和Sn，也表现出类似的不稳定性。根据MSAG标准加入到HCl气体得到的灵敏度和Fe的密度（即7.874 g/mL），1计数强度相当于5.7 nm的Fe直径。

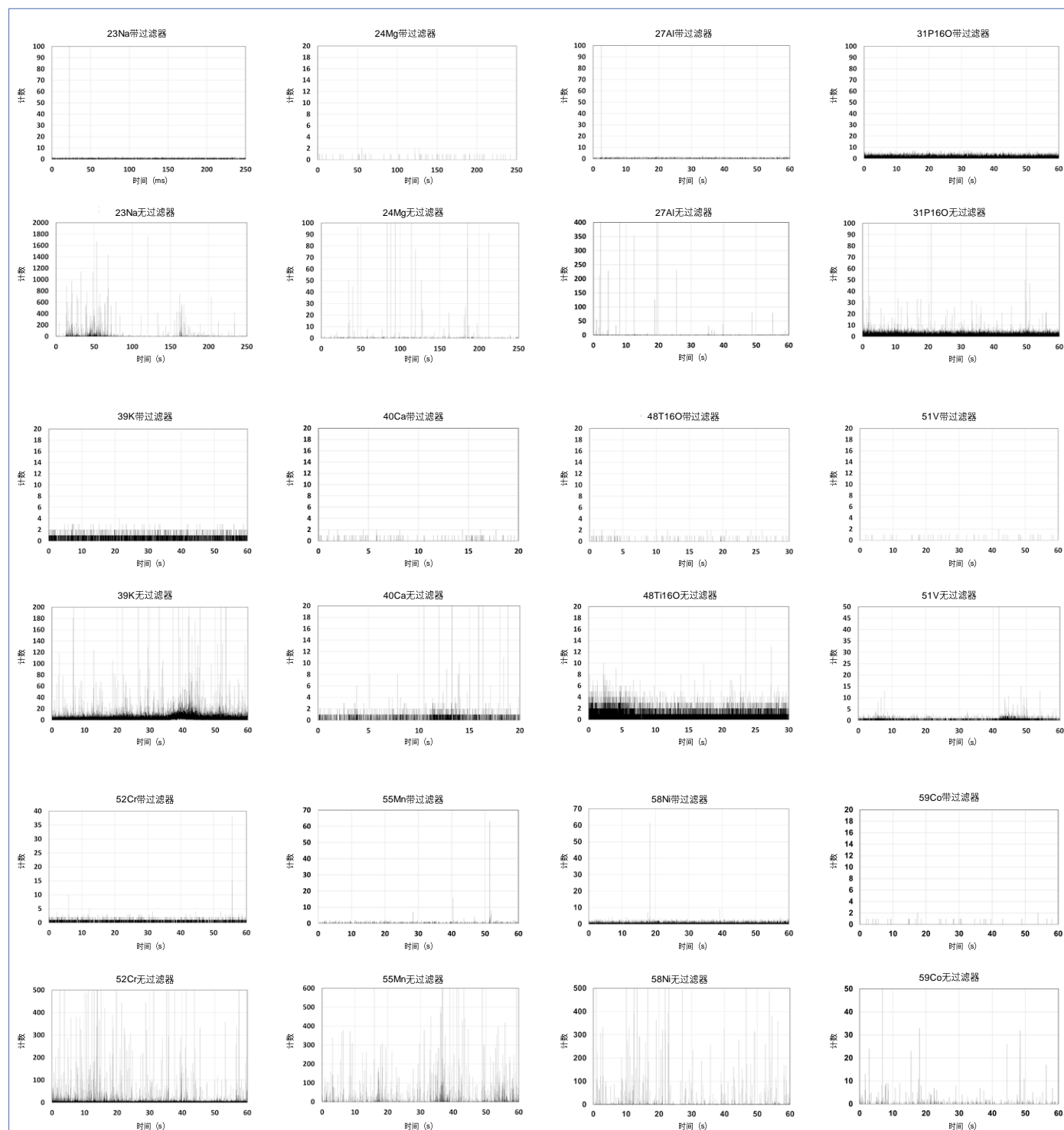


图4-1. HCl气体上图：带过滤器；下图：无过滤器。

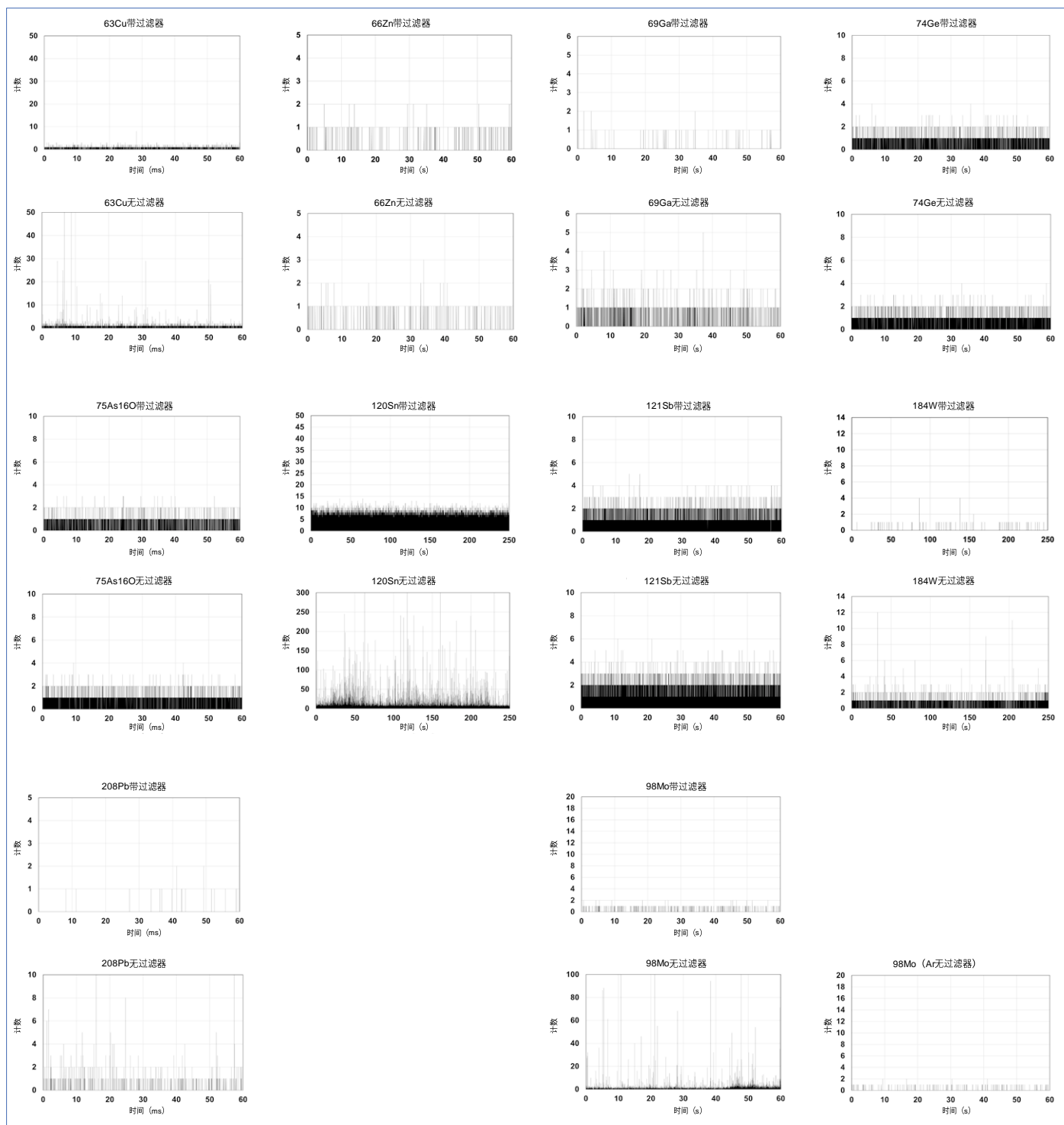


图4-2. HCl气体上图：带过滤器；下图：无过滤器；右下角98Mo：Ar气空白

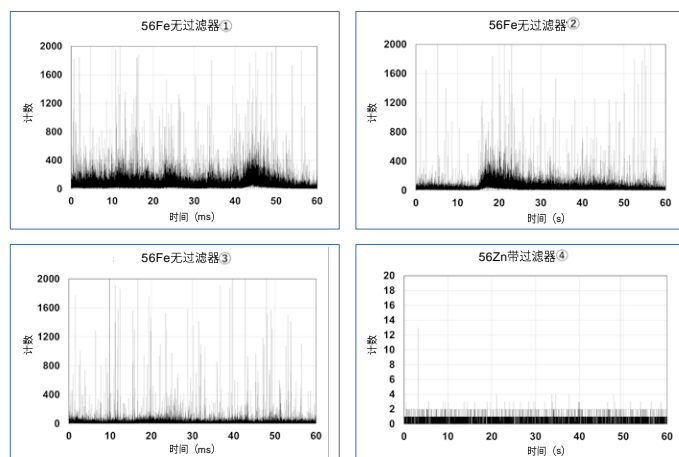


图5. HCl气体中的Fe: ①打开气瓶阀门后; ②1小时后; ③3小时后; ④带过滤器。

由于GED-ICP-MS检测到一些气态杂质, 因此不使用GED直接分析HCl气体。Ar气仅引入0.2 mL/min的气体 (进入炬管进样器的总气流为1.25 mL/min)。图6显示了强度趋势。打开气瓶阀门后, Sn和Sb信号先升高后降低, 1小时后趋于稳定。Ge和As信号分别在2.5小时和4小时后逐渐增强并趋于稳定。

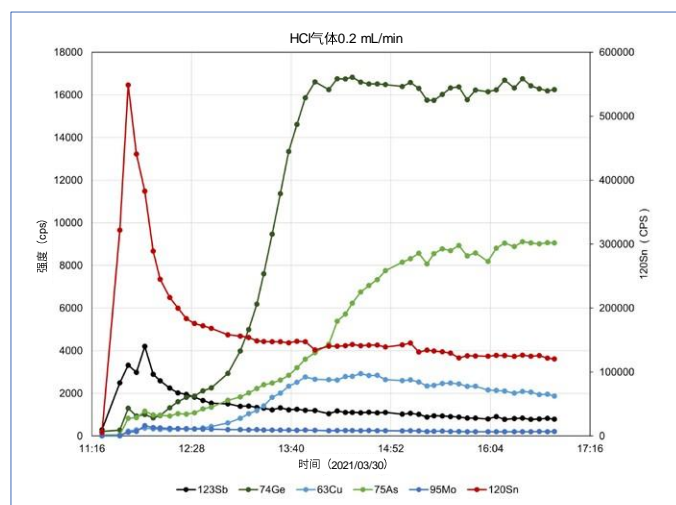


图6. 通过直接分析得到HCl气体中元素的趋势。

表3显示了粒子和气态杂质的HCl气体分析结果。使用MSAG标准添加法计算浓度。添加到Ar空白气体和HCl气体中的标准样品的强度有很大差异: Li、Na、Mg、Al、Ti、As、Mo和Ag等元素在HCl中的灵敏度高于Ar气中, P、V、Zr、Cd和Pb等元素在HCl中的灵敏度低于Ar气中。差异的原因尚不清楚, 但必须使用标准添加法才能获得准确的结果。此外, 为了获得更高的样品气体流量, 使用较低的Ar气流量也是至关重要的, 因此用于MSAG的Ar气流量固定在300 mL/min。

使用扫描模式时, 所有的背景计数都是累积的, 无法识别少数信号计数。另一方面, 瞬态信号模式可以轻松区分信号的几个计数。如图4-1和4-2所示, 采用GED进行粒子分析可以清楚地显示一些Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Co、W和Pb粒子, 但采用扫描方式通过积分时间为0.45秒的HCl气体直接分析无法检测到这些元素。直接HCl气体分析也测试了瞬态信号模式, 但由于气体流量过低 (即0.2 mL/min), 粒子可能被捕获在采样气体管线中, 因此没有观察到粒子信号。

另一方面, GED无法检测P、V、Ge、As、Sn和Sb等气态杂质, 而直接HCl气体分析模式可以检测到它们。

NexION 5000 ICP-MS的MS/MS和质量位移扫描模式仅允许固定质量数离子进入四极杆通用池, 防止Cl和NH离子与样品中的其他离子发生副反应。从而可以实现完全无干扰的ICP-MS分析。

GED软件与NexION 5000的Syngistix™ ICP-MS软件相集成, 允许访问Syngistix软件的数据集和方法文件, 可为直接分析气体中的金属杂质提供自动化解决方案。

表3. HCl气体的结果。

元素	质量	使用GED的粒子			直接气体				
		积分时间 (秒)	浓度 (ng/kg)	积分时间 (秒)	Ar (cps)	Ar + STD (cps)	HCl (cps)	HCl + STD (cps)	浓度 (ng/kg) HCl – Ar
Li	7/7	250	0.005	0.45	0	30,852	0	55,102	N.D.
Na	23/23	250	0.12	0.45	2	62,657	9	99,699	15
Mg	24/24	250	0.008	0.45	0	42,882	0	57,544	N.D.
Al	27/27	60	0.017	0.45	10	60,090	6	69,112	N.D.
P	31/47	60	1.5	0.45	2,411	38,538	2,586	31,380	14,000
K	39/39	60	1.2	0.45	37	111,032	33	120,730	N.D.
Ca	40/40	60	0.15	0.45	9	97,360	9	106,194	N.D.
Ti	48/64	60	0.72	0.45	1	37,861	7	44,084	27
V	51/51	60	0.073	0.45	0	74,564	292	68,807	680
Cr	52/52	60	1.74	0.45	581	96,456	67	96,151	N.D.
Mn	55/55	60	0.31	0.45	2	167,237	2	168,823	N.D.
Fe	56/56	60	33	0.45	32	136,656	3,876	140,699	4,500
Ni	58/58	60	0.46	0.45	29	58,403	66	56,978	48
Co	59/59	60	0.006	0.45	0	108,607	1	110,188	N.D.
Cu	63/63	60	0.03	0.45	8	56,121	1,872	58,996	8,700
Zn	66/66	60	0.003	0.45	6	19,915	31	17,662	530
Ga	69/69	60	0.009	0.45	3	127,200	27	115,844	23
Ge	74/74	60	0.03	0.45	223	133,279	12,156	126,898	44,000
As	75/91	60	0.27	0.45	51	8,850	9,055	18,124	320,000
Sr	88/88	60	N.D.	0.45	0	221,504	1	225,230	N.D.
Zr	90/106	-	-	0.45	0	369,977	0	336,718	N.D.
Mo	98/98	60	0.46	0.45	4	43,826	11,350	63,485	51,000
Ag	107/107	-	-	0.45	0	60,160	0	71,920	N.D.
Cd	111/111	250	N.D.	0.45	1	100,486	0	87,879	N.D.
Sn	120/120	250	N.D.	0.45	5,506	53,986	120,436	(*1) 131,845	180,000
Sb	121/121	60	0.23	0.45	370	58,668	1,116	58,625	3,100
Ba	138/138	250	N.D.	0.45	0	106,331	0	128,845	N.D.
W	184/184	250	0.051	0.45	0	36,557	0	40,978	N.D.
Pb	208/208	60	0.007	0.45	0	121,929	0	103,510	N.D.

N.D.: 无法检出

结论

MSAG-GED-ICP-MS为气体中金属杂质的分析开辟了新的机遇,提供了一种强大的分析解决方案,满足了半导体行业的苛刻需求。通过GED在短驻留时间下进行粒子测量可以检测HCl气体中几纳米的粒子。当采用过滤器测量粒子时,仍可检测到一些粒子信号。过滤的HCl气体中粒子的来源仍然未知,需要进一步调查。

GED_SEMI型号有6条进气管线,可通过GED软件自动切换。这使得GED_SEMI系统可以作为半导体制造过程中气体中金属杂质分析的内置分析工具。

还针对其他气体对GED膜进行了测试,例如 Cl_2 、 NH_3 、 HF 、 NF_3 、 SF_6 、 CO_2 和 SiH_2Cl_2 ,相关结果将呈现在后续发表文章中。

将这些功能与NexION 5000 ICP-MS独特的多重四极杆技术、快速扫描和热等离子体中异常低的背景当量浓度相结合的新机遇,为半导体和电子行业提供了前所未有的利好。

参考文献

1. Ichikawa, M. *et al.*, "Analysis of Metallic Impurities in Si Wafers Using Fully Automated VPD-ICP-MS", PerkinElmer Application Note, 2021.
2. Wei, Z. *et al.*, "Collection efficiency of a midjet impinger for nano particles in the range of 3-100 nm.", *Atmospheric Environment*, 2010, 44, 872-876.
3. Nishiguchi, K. *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.
4. Kovacs, R. *et al.*, "Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 142-147.
5. Suzuki, Y. *et al.*, "Real-time monitoring and determination of Pb in a single airborne nanoparticle", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 947-949.

珀金埃尔默企业管理(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
中文网址: www.perkinelmer.com.cn
客户服务电话: 800 820 5046 400 820 5046



欲知我们全球办事处的完整名单, 请访问www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2021, PerkinElmer, Inc.保留所有权利。PerkinElmer®是PerkinElmer, Inc.的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。