

作者

Kenneth Ong

PerkinElmer, Inc.
Singapore

NexION 300S ICP-MS测定硅晶 片中的杂质

引言

控制硅基半导体器件中的杂质含量是至关重要的，因为即使是超痕量的杂质（包括碱和碱土元素、过渡金属）都可能会导致器件发生缺陷，如击穿电压或高暗电流。

出于质量控制的目的，常规分析的硅主要有两种类型：体硅和硅晶片表面。对体硅的分析可以使用一种非常强的酸将硅完全消解，如氢氟酸（HF）。硅晶片表面的分析最常用的方法是气相分解，包括使用极少量的酸（通常是HF）滴一滴在表面收集晶圆表面上的杂质。这样得到的样品体积通常约为200 μ L。体硅的分析不存在样品体积的问题，但是为了尽量减少样品前处理耗费的时间，还是需要较小的样本量。因此，对两种类型硅的分析都需要具有处理小体积样品和高硅基质干扰，并且进样系统能够耐HF能力的仪器。由于每个样品的分析时间通常约为2-3分钟，实验通常使用的都是样品提升速率从20-100 μ L/min的低流量雾化器。

表1. NexION 300S ICP-MS的仪器参数和进样系统组件。

雾化室:	PFA Scott	雾化器:	20 µL/min PFA-ST
炬管:	高效石英	等离子体气流量:	18 L/min
喷射管:	PFA-铂金	辅助气流量:	1.1 L/min
进样锥:	铂金	射频功率:	1600 W
截取锥:	铂金	积分时间:	1 sec/mass

由于许多重要的待测元素在使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 分析时会受到等离子产生的分子和同位素的干扰 (如: ArO^+ , ArH^+ , 和 Ar^+) , 因此对许多重要的待测元素的分析都很困难, 这进一步增加了分析硅杂质的难度和复杂性。通过向通用池中通入适当的低流量反应气和使用独特的动态带通调谐 (DBT) 的功能, 就能够在离子束进入四级杆质谱前用化学方法将干扰去除, 而这两个功能都是PerkinElmer公司的NexION® 300 ICP-MS所兼具的。NexION 300 ICP-MS的另一个优点是能够一直在强劲的高温等离子体状况下运行, 从而有效分解样品基质。此外, NexION 300 ICP-MS能够在一次分析运行中, 同时包括使用反应模式 (使用反应气) 分析和使用标准模式 (不使用反应气) 分析的元素, 这就不需要分析两次样品或使用两种不同的等离子体条件。仪器的软件可以将两种模式 (反应模式和标准模式) 得到的结果合并, 并在一份报告中打印出来。

本应用报告证明了PerkinElmer公司的NexION® 300S ICP-MS使用低流量雾化器对小体积硅样品中的杂质元素进行测定的能力。

实验条件

样品制备: 用少量高纯浓HF和 HNO_3 对一个体硅样品进行消解。通常情况下, 用一个干净、干燥的PTFE瓶称取0.1 g粉碎的硅晶片, 然后加入1 mL HF和0.5 mL HNO_3 。由于反应非常剧烈, 应采用少量、连续等量添加的方式加入 HNO_3 。反应无需加热, 加入的HF 和 HNO_3 可以完全溶解硅。

将消解好的样品分为若干等分, 然后分别进行稀释, 得到Si含量分别为100、500、1000、2000和5000 ppm的样品溶液。每个样品最终的酸浓度都调节为

2% HF 和1.5% HNO_3 。每一Si浓度都准备两个样品, 并且其中一个使用标准溶液加标 (PerkinElmer Pure, 珀金埃尔默公司, 美国康涅狄格州谢尔顿), 以进行加标回收实验。标准曲线系列使用多元素标准溶液 (PerkinElmer Pure, 珀金埃尔默公司, 美国康涅狄格州谢尔顿) 配制, 酸度也控制在2% HF和1.5% HNO_3 (Tama Chemicals, 日本东京)

仪器条件: 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。

测定的元素及选择的分析模式见表2。

表2. 待测元素和分析模式。

待测元素	模式
B, Na, Mg, Cu, Mo 和 Cd	标准模式 (不使用反应气)
Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co 和 Zn	反应模式 (使用反应气)

结果

由于硅是一种耐高温元素，在等离子体中往往会形成氧化物，尤其是在使用冷等离子体条件时更容易形成氧化物。这些硅的氧化物会沉积在锥接口的表面上，造成明显的信号漂移。NexION 300S ICP-MS具有使用高温等离子体条件在所有分析中大大降低这种信号漂移的能力。为了显示使用更强大的高温等离子体条件的优势，将多元素加标浓度为100ppt的硅样品溶液（硅浓度为2000ppm）在NexION 300S ICP-MS仪器上连续进样2个小时，进样过程中不清洗，并且每5分钟读数一次。结果见图1和图2，有图可见，即使是在连续雾化样品溶液的条件下，标准模式和反应模式下测定的各元素信号都非常稳定。

使用标准加入法进行定量分析，加标曲线系列溶液中硅含量均为2000ppm，酸度均为2% HF和1.5% HNO₃，然后使用曲线对各种硅样品中每一个待测元素进行定量。Ca, Fe 和 Co的标准曲线分别见图3-5。

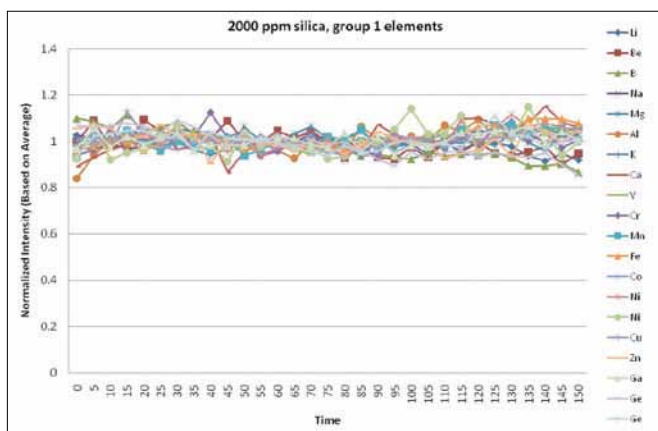


图1. 连续进样分析多元素加标浓度为100ppt的硅样品溶液（硅浓度为2000ppm），第一组。

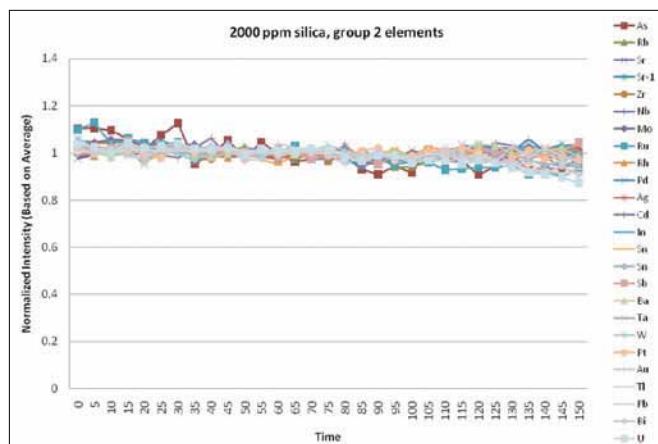


图2. 多元素加标浓度为100ppt的硅样品溶液（硅浓度为2000ppm），第二组。

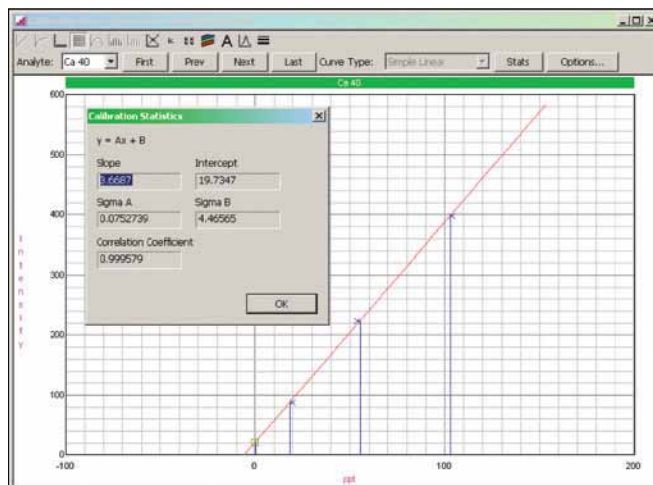


图3. Ca标准曲线，反应气NH₃流量为1 mL/min。

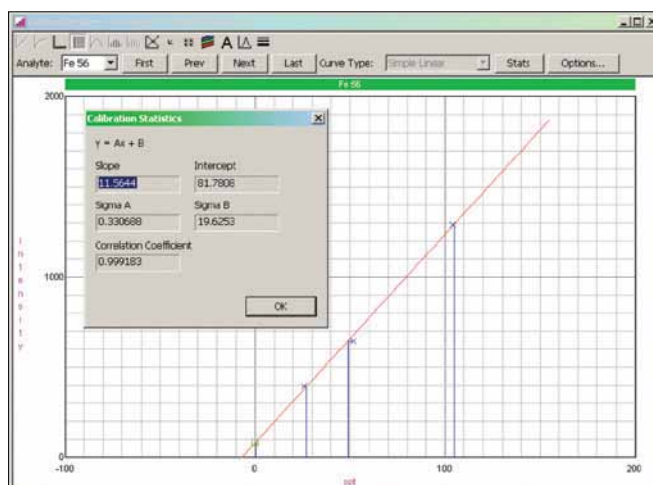


图4. Fe标准曲线，反应气NH₃流量为0.6 mL/min。

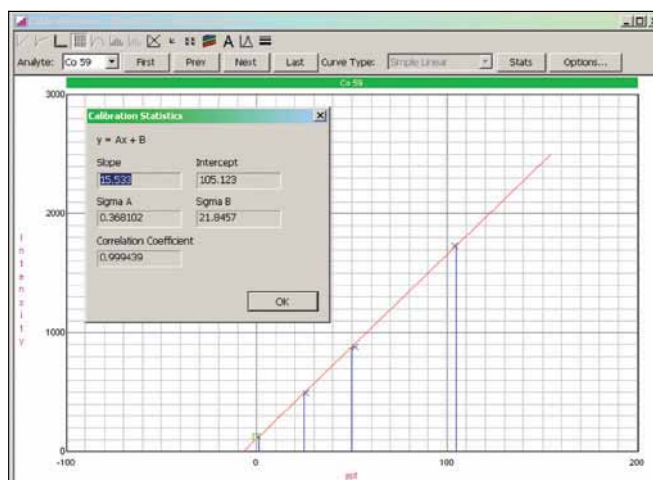


图5. Co标准曲线，反应气NH₃流量为0.3 mL/min。

从标准曲线图可以推断出NexION 300S仪器的背景水平不受等离子体温度的影响,因此当样品提升速率为20 μL/min时,Ca,Fe和Co的背景等效浓度(BEC)都仅在ppt浓度水平。使用高温等离子体分析这类基质的样品的优势在于可以加速CaF₂(Ca在HF基质中形成)等多原子离子的分解。而这些物质在低温等离子体条件下是不能被分解的,这也将造成Ca的灵敏度偏低。然而,使用NexION 300S的高温等离子体可以有效分解这类物质,从而保持了Ca的灵敏度。此外,使用通用池的反应模式还可以消除Co的多原子干扰物ArF⁺,使得可以测定低浓度的Co。

通过加标回收实验确定样品中Si不产生明显基质抑制的浓度。实验对多元素加标浓度为100ppt, Si浓度不同的样品溶液进行了回收率测定,结果列于图6。这一实验表明,标准加入法标准系列溶液Si浓度为2000ppm时,可以分析Si含量高达5000ppm的样品。同时,这一实验还发现信号抑制率不到20%,对于这类基质的分析而言可谓极佳。

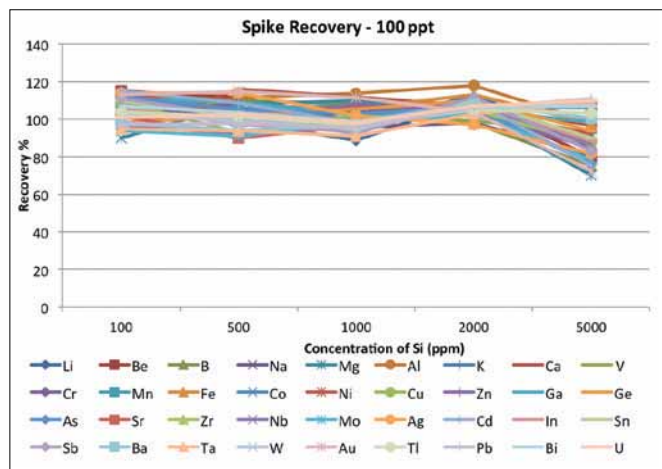


图6. 多元素加标浓度为100ppt, Si基质浓度为100ppm到5000ppm的样品进行的加标回收试验。

除了进行上述加标回收实验外,还进行了多元素加标浓度为50ppt, Si含量为2000ppm的加标回收实验。结果见表3。由表3可见,所有测定元素的回收率都大于90%,这一结果对于这种基质的分析是非常好的。表3同时还列出了检出限,检出限的计算是使用空白溶液(酸浓度为2% HF/1.5% HNO₃, Si浓度为2000ppm)检测值的标准偏差乘以3得到的。由于分析Si基质样品不需要将标准曲线系列溶液进行基体匹配,因此NexION 300S ICP-MS的检出限是通过测定不含Si的溶液得到的。

表3.Si含量为2000ppm溶液(单位为ng/L)的检出限(DLs)和加标浓度为50 ng/L时,所有测定元素的回收率。

待测元素	质量数	反应气流量* (mL/min)	RPq	DL(ppt)	50 ppt 回收率
Li	7	0	0.25	2.6	110%
Be	9	0	0.25	5	101%
B	11	0	0.25	5.8	97%
Na	23	0	0.25	2	106%
Mg	24	0	0.25	1.9	111%
Al	27	0.6	0.5	4	107%
K	39	0.6	0.5	2	107%
Ca	40	1	0.5	1.7	109%
V	51	0.3	0.5	0.9	93%
Cr	52	0.3	0.5	3	97%
Mn	55	0.6	0.7	0.7	105%
Fe	56	0.6	0.5	2.8	103%
Co	59	0.3	0.5	0.8	99%
Ni	60	0.3	0.7	3	96%
Cu	63	0.3	0.5	3.5	98%
Zn	64	0.3	0.65	4.2	105%
Ga	71	0.6	0.5	3	97%
Ge	74	0.3	0.65	4	110%
As	75	0	0.25	10	96%
Sr	88	0.6	0.5	1.5	103%
Zr	90	0	0.25	2.8	101%
Nb	93	0	0.25	1.8	103%
Mo	98	0	0.25	2	102%
Ag	107	0	0.25	1	115%
Cd	114	0	0.25	1	110%
In	115	0	0.25	1.6	109%
Sn	120	0	0.25	2	110%
Sb	121	0	0.25	2	110%
Ba	138	0	0.25	1.6	104%
Ta	181	0	0.25	2	99%
W	184	0	0.25	2	99%
Au	197	0	0.25	3	98%
Tl	205	0	0.25	1.8	100%
Pb	208	0	0.25	1.7	103%
Bi	209	0	0.25	2	102%
U	238	0	0.25	2.8	100%

*反应气使用NH₃。

结论

本应用报告的数据表明NexION 300S ICP-MS能够有效消除 $^{40}\text{Ar}^+$ 对 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$ 对 $^{59}\text{Co}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{56}\text{Fe}^+$ 的干扰, 以及其他一些使用氨气作为反应气时ICP-MS常见的、麻烦的干扰。通过调节动态带通调谐参数消除不希望生成的反应副产物, 并且通过在一个分析方法中联合使用反应模式和标准模式, 就可以在一次分析中对多元素进行分析, 提高了实验室的工作效率。此外, 加标回收实验表明NexION 300S ICP-MS在使用高温等离子体的条件下, 当Si基质含量高达2000ppm时也可以显著的减少基质抑制效应。这表明使用NexION 300S ICP-MS对Si基质样品分析时使用一条简单的外标法的标准曲线就能够将基质抑制效应降到最低。

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>

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。