

&gt;1-78

⑩  
IC 用高纯试剂中金属杂质分析

TN47

朱春富 吴琼

电子部电子专用材料质量检测中心, 300192 天津

**A 摘要** 对 HCl、HF 和 HNO<sub>3</sub> 三种 MOS 级高纯试剂中 18 种金属杂质用发射光谱进行分析研究, 取 20ml 样品, 加入适量甘露醇络合硼杂质, 在有机玻璃防尘罩内低温挥发基体富集杂质, 最后将杂质溶液转移到一对平头电极上, 用电弧光谱进行测定。检测限为 0.2~4.0 (ng/ml), 加入标准的回收率绝大部分在 90% 以上。

**关键词** 大规模集成电路, 高纯试剂, 发射光谱

金属杂质

## 前言

近 20 种 MOS 级高纯试剂是当前国内用于大规模集成电路 (LSIC) 制造工艺中清洗剂和腐蚀剂的重要辅助材料。为保障 LSIC 产品的质量, 要求所用的高纯试剂中金属和非金属杂质含量极低, 尤其是超大规模集成电路 (VLSIC), 对高纯试剂的质量要求更为苛刻, 要求 30 种以上的杂质总浓度  $< 1 \times 10^{-5} \%$ , 而每一种金属杂质含量应  $< 1 \times 10^{-7} \%$ 。对高纯试剂的质量分析, 国外有的分析者做了大量的研究工作<sup>[1,2]</sup>。本文采用发射光谱法对国内两个厂家生产的 MOS 级高纯 HCl、HF、HNO<sub>3</sub> 三种高纯试剂中 18 种常见金属杂质进行分析研究, 并与美国 Balazs 分析实验室提供的美国 IC 用高纯试剂的质量数据进行比较<sup>[1]</sup>。

## 实验部分

## 一、仪器及试剂

1. 仪器: 德国产 PGS-2 两米光栅光谱仪, 狭缝 15 $\mu$ m; 天津产 PWF-20 型交流电弧发生器, 辅助间隙 0.7mm, 电流 8A, 曝光时间 40s, 天津 II 型紫外感光板。
2. 超纯盐酸: 将 MOS 级高纯盐酸, 用等温扩散法提纯并经鉴定后使用。
3. 超纯水: 将二次离子交换水用石英蒸馏塔再次蒸馏提纯 (加入适量甘露醇络合硼), 经鉴定后使用。

## 二、标准溶液及工作曲线绘制

将杂质元素的原始标准逐级稀释成浓度为每 0.1ml 含 0.3, 0.1, 0.03, 0.01, 0.003 ( $\mu$ g) 的系列标样, 并同时含 0.05 $\mu$ g Be 内标元素, 20 $\mu$ g NaF 载体及 0.1% 的甘露醇络合剂络合硼元素。绘制工作曲线时, 将这 5 个不同浓度的标准溶液, 各取 0.1ml 滴在预先涂有聚丙

乙烯苯溶液为封闭剂的一对石墨电极上(每个浓度平行操作3份,取其平均值),在有机玻璃防尘箱内用红外线灯烤干后,进行摄谱。最后测量表1中各杂质元素分析线对的谱线黑度值,用 $\log R - \log C$ 绘制标准工作曲线,图1是部分杂质元素的工作曲线。

### 三、杂质元素的分析线及检测限

表1 杂质元素的分析线对及检测限

元素	分析线 (nm)	内标线 (nm)	检测限 (ng)	元素	分析线 (nm)	内标线 (nm)	检测限 (ng)
Au	242.79	Be 265.07	0.5	Ni	300.25	Be 332.13	0.2
B	249.77	Be 265.07	0.5	Bi	306.77	Be 332.13	0.2
Sb	252.85	Be 265.07	1.4	Al	309.27	Be 332.13	2
Fe	259.94	Be 265.07	2	Ti	309.47	Be 332.13	0.5
Mn	260.56	Be 265.07	0.2	Ca	317.90	Be 332.13	3
Mg	280.27	Be 265.07	4	V	318.54	Be 332.13	0.5
Pb	283.31	Be 265.07	0.5	Cu	327.39	Be 332.13	2.0
Sn	284.00	Be 265.07	2	Zn	334.13	Be 332.13	1.5
Cr	284.33	Be 265.07	0.5	Co	345.35	Be 332.13	0.5

### 四、实验方法

对于MOS级高纯样品必须取足够多的量,并将基体分离,富集杂质后才能达到检测限的要求。本实验对HCl、HF、HNO<sub>3</sub>三种MOS级高纯试剂分别取20ml(每个样品平行取3份,求其平均值),在铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚内加入0.5ml 1%甘露醇溶液作为硼杂质的络合剂,并带3份空白实验。将试样坩埚移入有机玻璃防尘罩内的低温电炉上(电炉置于高纯石墨套内),用调压器控制电压,使温度控制在100℃~110℃之间,不让样品沸腾,使它慢慢挥发,20ml样品约4h挥发完。然后取下坩埚用0.2ml提纯过的约1mol/L HCl盐酸溶解杂质,并加入0.05μg Be内标和20μg NaF载体,混匀后用低温微热,使杂质溶液浓缩至约0.2ml体积,将杂质溶液转移到一对石墨平头电极上,在红外灯下烤干后进行发射光谱测定。

## 结果与讨论

### 一、光谱激发光源辅助间隙的选择

为获得光谱激发的稳定性和较低检测限,选择光源较佳的辅助间隙是重要的。不同激发光源的较佳辅助间隙也不一样,通过实验选择0.7mm(如图2)。

### 二、杂质元素的蒸发曲线

为了确定合适的曝光时间,对杂质元素进行分段曝光的蒸发实验,结果如图3(a)(b)。

### 三、硼元素络合剂的确定

高纯试剂中的重金属杂质在低温挥发基体时不会有较大的损失,但对于硼元素情况就不一样了,当试样是氟化物或氯化物状态时,在挥发基体过程中,硼元素会严重损失,影响分析结果的真实性。但如果加入适量的甘露醇,使硼元素形成稳定的络合物,则能有效地防止试样中硼元素的损失,国外作者<sup>[3]</sup>和我们的实验都证明了这一点。

### 四、光谱载体的选择及效果

为了增加光谱强度而得到较低检测限,需要加入光谱载体,在这方面,国内外作者和我们都曾作过大量的实验研究<sup>[4,5]</sup>。发现加入适量的氟化钠(或氯化钠)能使杂质谱线增强,其机理是这两种易挥发的化合物可增加被测元素进入放电区的速度,并快速提高电弧温度以及

增加杂质原子在放电区域中的停留时间,使杂质元素得到充分激发,从而增强了光谱强度,降低了检测限。图4是加入不同NaF载体对光谱强度的影响,当加入20 $\mu\text{g}$ 时可得到最大谱线强度。

### 五、加入标准的回收率

加入标准的回收率是检验分析方法准确度的重要标志,分别取同样体积试样两组(每组平行操作3份),一组加入杂质标准溶液,另一组不加杂质标准溶液,作为空白,按照样品分离处理的程序将基体分离和富集杂质后,进行光谱测定。为了比较,用电弧光谱对0.03 $\mu\text{g}$ 进行回收,用ICP光谱对1.0 $\mu\text{g}$ 和3.0 $\mu\text{g}$ 进行回收。表2~表4列出了HCl、HF、HNO<sub>3</sub>三种高纯样品中加入不同浓度杂质元素的电弧光谱和ICP光谱回收率比较。从表中数据看出,绝大部分元素的回收率均在90%以上。

### 六、国内不同厂家生产的高纯试剂质量的比较

我们对国内两个厂家的MOS级HCl、HF、HNO<sub>3</sub>三种高纯试剂中金属杂质含量进行分析比较(表5)。从表中看出,2<sup>#</sup>厂家的HF质量较好(92年5月生产),但HCl质量较差(90年8月生产),这可能由于存放时间太长所致。

### 七、中国两个厂家和美国两个厂家生产的三种高纯试剂的质量比较

91年在上海召开的《超大规模集成电路的材料与工艺特性》国际会议上,美国Balazs分析实验室提供了不同厂家生产的VLSIC用的几种主要试剂中杂质含量数据<sup>[1]</sup>。这里我们列出美国两个厂家和中国两个厂家生产的HCl、HF、HNO<sub>3</sub>三种高纯试剂中金属杂质含量比较(表6~表8)。

表2 HCl中杂质的电弧光谱和ICP光谱回收率比较

方法 加入	电弧光谱		ICP光谱		ICP光谱	
	0.03 $\mu\text{g}$		1.0 $\mu\text{g}$		3.0 $\mu\text{g}$	
元素	测出值 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出值 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出值 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %
B	0.031	103	0.95	95	2.50	83
Fe	0.032	106	1.48	148	3.70	123
Cu	0.033	110	1.04	104	2.70	90
Mn	0.029	97	1.06	106	2.72	92
Mg	0.028	93	1.06	106	2.72	92
Ca	0.032	106	0.98	98	2.69	90
Au	0.028	93	0.92	92	2.63	88
Pb	0.030	100	1.00	100	2.91	97
Cr	0.030	100	1.06	106	2.76	93
Ni	0.028	93	1.04	104	2.80	94
Al	0.028	93	1.03	103	2.50	83
Zn	0.027	90	0.85	85	2.21	74
Ti	0.030	100	1.7	170	4.48	149
Co	0.032	106	1.07	107	2.64	88
Sn	0.035	116	/	/	/	/
Bi	0.025	83	/	/	/	/
Sb	0.030	100	/	/	/	/
平均		99.4		108		96

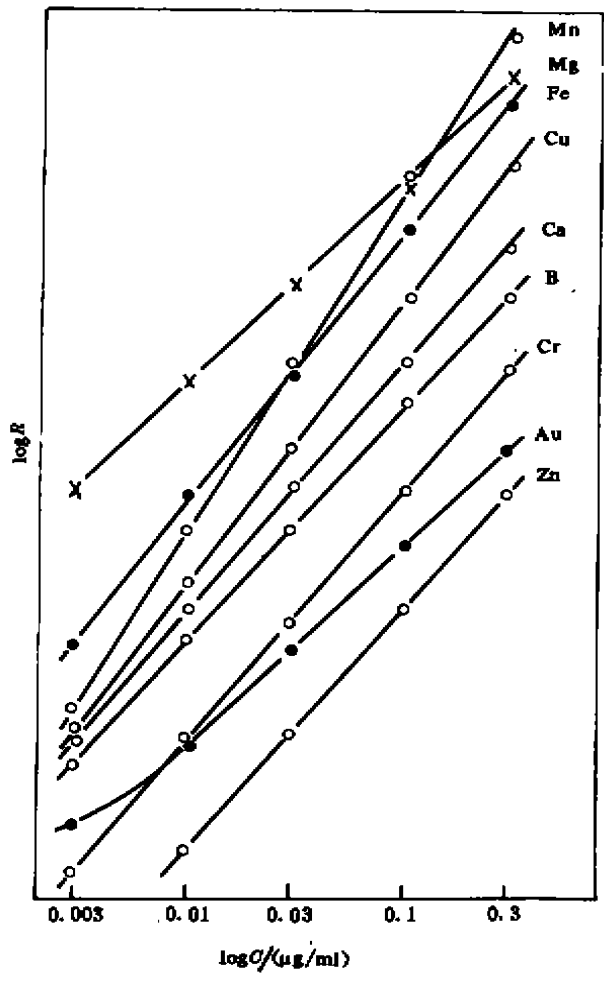


图1 部分杂质元素的标准工作曲线 (经过平移)

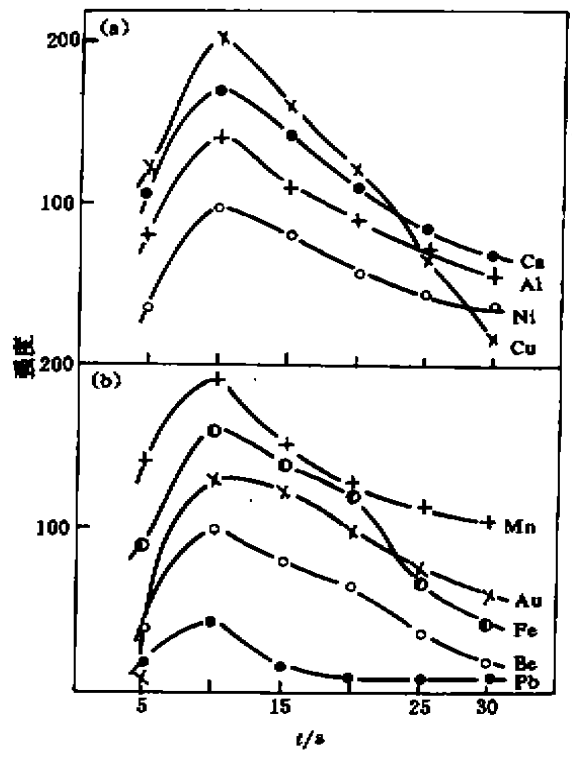


图3 部分杂质元素的蒸发曲线 (a) (b)

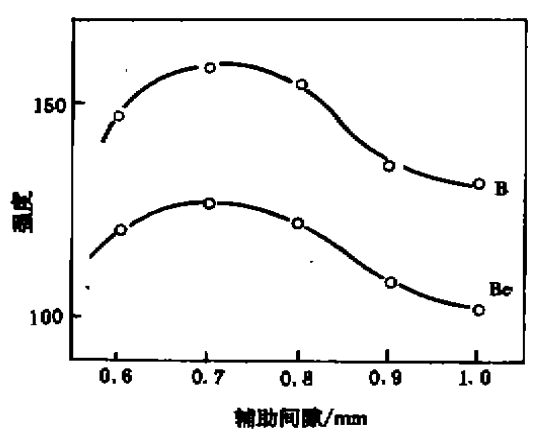


图2 激光光源较佳辅助间隔选择

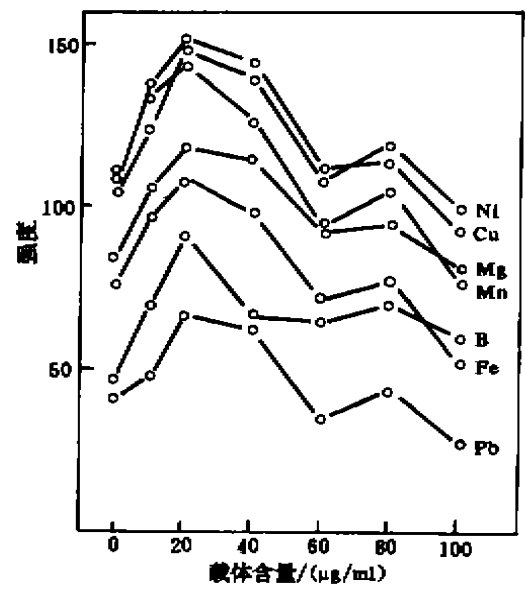


图4 加入不同量 NaF 载体对谱线强度的影响

表 3 HF 中杂质的电弧光谱和 ICP 光谱回收率比较

方法 加入	电弧光谱		ICP 光谱		ICP 光谱	
	0.03 $\mu\text{g}$		1.0 $\mu\text{g}$		3.0 $\mu\text{g}$	
元素	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %
B	0.031	103	0.92	92	/	/
Fe	0.035	116	1.35	135	3.48	116
Cu	0.030	100	1.00	100	2.62	87
Mn	0.027	90	1.00	100	2.69	90
Mg	0.040	133	1.08	108	/	/
Ca	0.029	96	/	/	2.79	93
Au	0.027	90	0.98	98	2.54	85
Pb	0.033	110	0.94	94	2.85	95
Cr	0.029	97	1.05	105	2.72	91
Ni	0.029	97	0.99	99	2.76	92
Al	0.031	103	1.08	108	/	/
Zn	0.035	116	1.26	126	/	/
Ti	0.029	97	1.65	165	4.31	143
Co	0.040	133	0.99	99	2.61	87
Sn	0.028	93	/	/	/	/
Bi	0.027	90	/	/	/	/
Sb	0.031	103	/	/	/	/
平均		103.8		110		98

表 4 HNO<sub>3</sub> 中杂质的电弧光谱和 ICP 光谱回收率比较

方法 加入	电弧光谱		ICP 光谱		ICP 光谱	
	0.03 $\mu\text{g}$		1.0 $\mu\text{g}$		3.0 $\mu\text{g}$	
元素	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %	测出量 ( $\mu\text{g}$ )	回收率 %
B	0.027	90	0.73	73	2.94	98
Fe	0.035	116	1.19	119	3.81	129
Cu	0.029	97	0.86	86	2.61	87
Mn	0.032	106	0.89	89	2.73	91
Mg	0.040	133	0.93	93	2.80	93
Ca	0.035	116	0.87	87	2.58	85
Au	0.033	110	/	/	/	/
Pb	0.028	93	0.91	91	2.94	98
Cr	0.031	103	0.90	90	2.77	92
Ni	0.030	100	0.92	92	2.79	93
Al	0.027	90	0.76	76	2.50	83
Zn	0.030	100	0.79	79	2.27	80
Ti	0.026	86	1.46	146	4.46	148
Co	0.038	126	0.86	86	2.64	88
Sn	0.029	96	/	/	/	/
Bi	0.031	103	/	/	/	/
Sb	0.032	106	/	/	/	/
平均		104		93		97

表5 国内两个生产厂家三种MOS级高纯试剂的质量比较 (ng/ml)

元素	盐酸 (HCl)		氢氟酸 (HF)		硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	
	1#厂家	2#厂家	1#厂家	2#厂家	1#厂家	2#厂家
B	12.1	14.6	3.3	1.1	4.2	1.6
Fe	17.5	61.7	75.0	18.5	25.0	37.5
Cu	2.3	59.0	10.6	3.7	4.7	3.8
Mn	0.4	1.4	1.4	13.0	0.5	0.6
Mg	28.5	23.0	28.0	13.0	22.5	11.5
Ca	22.3	920.0	17.0	2.4	25.0	153.0
Au	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Pb	3.4	84.0	8.8	<0.5	4.0	12.5
Sn	4.5	137.0	4.6	3.7	25.0	2.4
Cr	<0.5	7.7	2.8	<0.5	3.6	5.6
Sb	16.5	82.5	60.5	7.5	26.4	25.0
Ni	<0.2	1.3	<0.2	<0.5	<0.2	1.8
Bi	2.8	16.1	10.0	1.1	3.9	14.0
V	<0.2	<0.5	<0.2	<0.5	<0.2	<0.5
Al	13.0	27.0	56.5	11.0	27.5	9.4
Zn	<1.5	84.0	115.0	<1.5	6.5	9.2
Ti	<0.2	1.2	12.5	<0.5	2.0	1.2
Co	<0.2	<0.5	<0.2	<0.5	<0.2	<0.5
总量	126	1522	412	80	158	290

表6 中国和美国不同厂家生产的高纯HCl中金属杂质含量比较 (ng/ml)

杂质元素	中国1#厂家	中国2#厂家	美国1#厂家	美国2#厂家
B	12.1	14.6	<2.0	14.0
Fe	17.5	61.7	15.0	<5.0
Cu	2.3	59.0	0.3	1.0
Mn	0.4	1.4	0.3	1.0
Mg	28.5	23.0	4.0	22.0
Ca	22.3	920	19.0	87.0
Au	<0.2	<0.2	<10.0	<10.0
Pb	3.4	84.0	0.2	0.1
Sn	4.5	137.0	/	/
Cr	<0.5	7.7	0.6	0.3
Sb	16.5	82.5	<0.1	<0.1
Ni	<0.2	1.3	0.3	0.2
Bi	2.8	16.1	/	/
V	<0.2	<0.5	0.8	<1.0
Al	13.0	27.0	3.0	5.0
Zn	<1.5	84.0	12.0	<1.0
Ti	<0.2	1.2	<2.0	<2.0
Co	<0.2	<0.5	<0.1	<0.1
总量	126	1522	60	139

表7 中国和美国两个不同厂家生产的高纯 HF 中金属杂质含量比较 (ng/ml)

杂质元素	中国 1# 厂家	中国 2# 厂家	美国 1# 厂家	美国 2# 厂家
B	3.3	1.1	5.0	<2.0
Fe	75.0	18.5	9.0	<5.0
Cu	10.6	3.7	0.3	0.1
Mn	1.4	13.0	2.0	<0.1
Mg	28.0	13.0	7.0	0.5
Ca	17.0	2.4	14.0	5.0
Au	<0.2	<0.2	<10.0	<10.0
Pb	8.8	<0.5	0.2	0.1
Sn	4.6	3.7	/	/
Cr	2.8	<0.5	0.3	0.1
Sb	60.5	7.5	<0.1	<0.1
Ni	<0.2	0.5	<0.2	<0.1
Bi	10.0	1.1	/	/
V	<0.2	<0.5	<0.2	<0.1
Al	56.5	11.0	4.0	5.0
Zn	115.0	<1.5	<1.0	<1.0
Ti	12.5	<0.5	6.0	12.0
Co	<0.2	<0.5	<0.1	<0.1
总量	411	80	49	31

表8 中国和美国两个不同厂家生产的高纯 HNO<sub>3</sub> 中金属杂质含量比较 (ng/ml)

杂质元素	中国 1# 厂家	中国 2# 厂家	美国 1# 厂家	美国 2# 厂家
B	4.2	1.6	2.0	<2.0
Fe	25.0	37.5	45.0	<5.0
Cu	4.7	3.8	2.0	0.3
Mn	0.5	0.6	0.3	0.1
Mg	22.5	11.5	4.0	2.0
Ca	25.5	15.3	31.0	8.0
Au	<0.2	<0.2	<10.0	<10.0
Pb	4.0	12.5	0.1	<0.1
Sn	25.0	2.4	/	/
Cr	3.6	5.6	10.0	2.0
Sb	26.4	25.0	0.1	<0.1
Ni	<0.2	1.8	0.4	0.2
Bi	3.9	14.0	/	/
V	<0.2	<0.5	<0.2	30.0
Al	27.5	9.4	5.0	3.0
Zn	6.5	9.0	8.0	<2
Ti	2.0	1.2	<2.0	30.0
Co	<0.2	<0.5	<0.1	<0.1
总量	158	290	110	83

注: k, Na, Li, P 杂质是采用其他检测手段, 这里未列出这些数据。

## 参 考 文 献

- 1 Marjorie K. Materials and process characterization for ULSI. 1991, (ICMPC '91), P10.
- 2 Norbert H E. *Solid State Tech.*, 1990, (10), S1-S4.
- 3 Feldman. *Commun. in soil Sci. Plan Anal.* 1986, 17 (1), 1-25.
- 4 Лавленко, И. Ж. Аналит. Химия, 1972. 2. 27, No. 11. 2125.
- 5 天津电子材料试验厂编著,《光谱技术及超纯分析》, 1977年, 国防工业出版社。

## THE ANALYSIS OF METAL IMPURITY IN HIGH PURITY CHEMICAL REAGENTS

ZHU Chunfu and WU Qong

*Electronic Materials Characterization Center of the Machinal & Electronic Ministry, 300192 Tianjing*

**Abstract** 18 kinds of metal impurities in MOS grade HCl, HF and HNO<sub>3</sub> were analyzed by emission spectroscopy. A proper volume of C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> was added to 20 ml sample to form boron impurity complex, and the substrate volatilization and impurity concentration were carried out in an organic glass hood at low temperature. 20 μg of NaF was added as spectroscopic carrier and the solution was transferred to 2 flat headed graphic electrodes to perform arc spectroscopy analysis. The detection limit is 0.2—4 ng/ml and the recovery rate of added standard is greater than 90% for most elements.

**Keywords** Large scale integrated circuit, High purity chemical reagent, Emission spectroscopy

(Received Aug. 28, 1992)



**ZHU Chunfu** senior engineer of Electronic Materials Characterization Center of Machinal & Electronic Ministry, was born in 1937. He graduated from Yun Nan University in 1963. Now he is engaged in the field of ICP spectroscopy and analysis of impurities in silicon crystal, compound semiconductor material GaAs and chemical reagents used in VLSIC processing. This paper is supported by the National Eighth Five-Year Research Project.