

# 电感耦合等离子体质谱 在半导体高纯材料分析中的应用

李陈鑫

(上海市计量测试技术研究院, 上海 201203)

**摘要:** 本文综述了近十几年来电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在半导体行业高纯材料分析方面的应用,分别讨论了IC硅片表面、光伏硅材料、三氯氢硅、四氯化硅、高纯试剂、超纯水、高纯气等物质中痕量杂质元素的分析方法。

**关键词:** ICP-MS; 晶圆; 多晶硅; 三氯氢硅; 四氯化硅; 高纯试剂; 高纯气; 痕量分析

## 前言

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是80年代发展起来的新的检测技术,已成为当代最强有力的元素分析手段之一,其以卓越的痕量分析能力,被广泛应用于多个领域。对痕量分析要求最高的,莫过于在半导体工业中对高纯材料的杂质分析,本文对近十几年来电感耦合等离子体质谱在半导体工业高纯材料方面的分析应用做一综述,分别讨论了IC硅片表面、光伏硅材料、三氯氢硅、四氯化硅、高纯试剂、超纯水、高纯气等物质中痕量杂质元素的分析方法。

## 1 ICP-MS分析技术的原理及其突出优点

电感耦合等离子体质谱分析法是将电感耦合等离子体(ICP)技术和质谱(MS)技术结合起来,利用等离子体作为离子源,由接口将等离子体中被电离了的试样离子引入质谱仪,用质谱仪对离子进行质量分析(按 $m/z$ 比值将不同的离子分开)并检测记录,根据所得质谱图进行定性定量分析。

具有以下几个优点:

(1)灵敏度高:ICP-MS仪器的灵敏度一般高出ICP-AES一到两个数量级,从而对多数元素能达到更低的检出限;

(2)动态线性范围宽;

(3)可多元素同时分析;

(4)分析速度快,单个样品一般在几秒钟内完成;

(5)分析元素范围广,能分析元素周期表中

除碳、氢、氧外的绝大多数元素。

正因为这些优点,使ICP-MS分析技术广泛应用于半导体工业用高纯材料的痕量杂质分析中。

## 2 IC硅片表面杂质分析

高纯度单晶硅片(也叫晶圆, wafer)是IC芯片制造业的基础材料,芯片的制造过程就是在硅片表面经光刻、掺杂、刻蚀、热扩散等多种工艺几百道工序形成各种微电子元件组成复杂的极大规模集成电路(ULSI)的过程,工艺生产过程中硅片表面极痕量金属污染的存在都有可能对器件功能失效或可靠性变差,有统计表明IC制造业50%产品良率的降低都是由于污染造成的<sup>[1]</sup>。因此IC生产过程中对硅片表面杂质污染的控制极为重要,监测需非常严格,允许的金属杂质含量水平很低,这对化学分析技术是一挑战。不断革新的ICP-MS技术,以其杰出的超痕量级( $ng/L$ 或 $ppt$ )检测性能和多元素同时快速分析能力,成为硅片表面污染监控中一种必不可少的手段。

硅片表面痕量金属杂质污染的分析,难度在于样品的前处理过程。如果处理过程用酸过多,则稀释倍数大势必影响到检测下限。如何使用尽量少的酸,而又能有效地完全地萃取表面金属,同时还避免过程中引入新的污染,一直是研究的重点。国外有很多ICP-MS用于硅片表面杂质元素分析的方法报道<sup>[2-9]</sup>,这些方法大致分为三类,一类称为VPD(Vapor Phase Decomposition)或SME(Surface Metal Extraction),是在一特氟龙或聚乙烯材质的密

闭容器中先用 HF 蒸汽分解硅片表面的自然氧化层或工艺热氧化层, 同时也溶解了存在于氧化层表面或内部的金属杂质, 再用一滴 (约几百微升至 2ml) HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液在硅片表面滚一遍, 收集溶解下来的金属; 另一类方法叫 LDD (Liquid Drop Decomposition) 或 DE (Drop Etching), 省去了使用氢氟酸蒸汽的步骤, 直接用一滴 HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液去溶解硅片表面氧化层, 该法同前一方法相比, 简单方便, 但是得到的溶液中 Si 基体浓度将会比 VPD 法高一个数量级, 对某些元素的检测下限可能会有所影响。还有第三种方法 DSE, 使用 HF/HNO<sub>3</sub> 混酸, 这样除溶解了硅片表面氧化层外, 还会对硅表面有一浅层刻蚀, 可以测定硅浅表面层的金属杂质, 通过改变 HF 和 HNO<sub>3</sub> 及水的配比可以控制刻蚀深度。M. B. Shabani 等<sup>[8]</sup> 对这些方法做了综述, 比较了 VPD、DE、DSE 这几个方法的优缺点。Chung Hye Young 等<sup>[9]</sup> 研究了 VPD 法使用不同酸时对硅片表面金属杂质的收集效率, 试验中分别采用三种酸: HNO<sub>3</sub>, HF, HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 比较结果表明, 使用 HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液时效果最优。

### 3 光伏多晶硅、单晶硅杂质分析

在能源日益短缺的今天, 如何开发利用新的无污染能源, 保护我们的地球已经成为全球共同关注的话题。太阳能产业, 正是应运而生的朝阳产业, 为全人类的发展和生存提供了坚实的基础。专家预测太阳能产业在二十一世纪前半期将超过核电成为最重要的基础能源之一。

晶体硅材料 (包括多晶硅和单晶硅) 是最主要的太阳能光伏材料, 其市场占有率在 90% 以上, 而且在今后相当长的一段时期也依然是太阳能电池的主流材料。随着太阳能产业的迅猛发展, 太阳能电池对多晶硅需求量的增长速度高于半导体多晶硅的发展, 预计到 2010 年太阳能电池用多晶硅的需求量至少在 30000 吨以上。

多晶硅中的金属杂质含量水平是影响最终太阳能电池光电转换效率的主要因素之一。多晶硅中存在的少量金属杂质会在硅禁带中引入了深能级, 成为光生少数载流子的复合中心, 减短了少子寿命, 从而严重影响太阳电池的光电转换效率。所以, 在太阳能用多晶硅的生产过程中对其中的金属杂质含量要进行严格控制, 并需要使用高精度的痕量检测手段对杂质含量进行检测, 以便调整生产工艺, 保证产品质量。

过去对硅材料杂质元素的分析采用电感耦合

等离子体发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[10-11]</sup>, 但随着要求检出限的降低, ICP-MS 逐渐取代 ICP-AES 成为光伏硅材料体相杂质分析的主要手段。硅材料样品的形态包括有硅块、硅棒、硅粉、硅片等, 样品前处理一般需用 HF/HNO<sub>3</sub> 混酸加以溶解。多晶硅中磷和硼元素的分析尤为重要, 但测定却比较困难, 在硅基体中, <sup>30</sup>Si<sup>1</sup>H 的多原子会干扰 <sup>31</sup>P 的测定, 而硼是一个易挥发元素, 在样品制备过程中易于损失。安捷伦科技的 Takahashi<sup>[12]</sup> 介绍了 ICP-MS 分析太阳能级硅的方法, 消除硅对磷测定的干扰又避免损失硼。

### 4 三氯氢硅、四氯化硅

三氯氢硅是改良西门子法生产太阳能级多晶硅的原料, 四氯化硅是硅烷法、流化床法生产太阳能级多晶硅的原料, 同时高纯四氯化硅还可以用于生产通信光纤。三氯氢硅和四氯化硅常温下为液体, 易挥发, 遇水气易水解成二氧化硅。样品处理通常利用其挥发温度低的特点, 在微热情况下通过惰性气体将其主体从挥发器中带走以去除基体, 再用酸溶解残渣及杂质。郭峰等<sup>[13]</sup> 报道了用改进的挥硅-ICP-MS 法测定高纯四氯化硅中 Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn 九种金属元素。

### 5 其它支撑材料

#### 5.1 超净高纯试剂分析

超净高纯试剂 (国际上 IC 业称之为 Process Chemicals) 是半导体生产过程一类重要的辅原料, 品种很多, 包括氢氟酸、硝酸、硫酸、盐酸、氨水、双氧水等超纯无机试剂, 和异丙醇 (IPA)、丙酮、四甲基氢氧化铵 (TMAH)、N-甲基丙络烷酮 (NMP)、丙二醇甲基醚乙酯 (PGMEA) 等超纯有机试剂。超纯试剂在 IC 生产中用量大, 其纯度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都有着十分重要的影响。对超纯试剂的分析已成为试剂生产商和使用单位的常规工作, 其分析方法国内外有许多文献报道<sup>[14-24]</sup> 半导体工业的快速发展对这些超纯化学品的分析提出了越来越高的要求, 例如 SEMI (国际半导体设备与材料协会) Grade5 规定的适用于 90nm 以下 IC 工艺的双氧水、硝酸、氢氟酸等关键试剂的杂质限量已经低到了 10ppt 的水平。如此低的检测下限要求须 ICP-MS 技术本身不断革新, 以适应半导体工业发展的需要。如何处理高基体的影响, 实现足够低的检出限, 是超纯化学品分析过程中的主要挑战。为此, 动态反应池技术 (DRC)、八极杆碰撞反应池技术 (ORS)、膜去溶技术等被

广泛应用于此类样品的分析。对于双氧水, 氨水, 氢氟酸, 硝酸, 盐酸, 丙酮等易挥发样品, 配合使用去溶剂型雾化器, 可直接进样分析, 如刘国强等<sup>[22]</sup>将膜去溶进样系统和 ICP-MS 联用测定 COMS II 氢氟酸和丙酮中金属离子的含量。对于高沸点难挥发性高粘度强酸, 如硫酸、磷酸; 或水溶性的有机物, 如 NMP<sup>[23]</sup>、TMAH<sup>[25]</sup> 等, 可在稀释一定倍数后采用标准加入法分析。

### 5.2 超纯水分析

超纯水 (UPW) 主要应用于半导体生产中晶圆片的清洗, 大部分工艺步骤都需要用到, 且用量较大, 因此对超纯水的质量监控也是生产过程污染控制的关键。对于超纯水中痕量元素的准确分析取决于仪器是否有足够低的检出限。PerkinElmer 公司的陈建敏、游维松<sup>[26]</sup>介绍了在常规等离子体条件下, 使用动态反应池 (DRC) 技术, 在不损失仪器灵敏度的情况下, 消除离子干扰, 通过计算机方便地控制常规模式与 DRC 模式自动切换, 一次分析完成所有痕量元素的测定。

### 5.3 高纯气体分析

多种高纯气体被应用于 IC 的制作工艺中, 包括大宗气体和特种气体, 这些气体中可能含有以微小悬浮颗粒形式存在的痕量金属杂质, 如果混入工艺过程中将严重影响半导体器件的性能和成品率。对于高纯气中金属杂质的分析, 一般是采用一定方法将气体样品中的金属杂质捕集到溶液中, 然后以该溶液为样品进行分析。因此, 如何能使样品气中的金属杂质高效率地完全地捕集在溶液中是一个很重要的问题。日本的宫崎和之等人<sup>[27]</sup>在论述并比较了各种捕集方法的基础上, 设计了采用气相色谱法用填充剂的新捕集法, 确定了填充柱法是捕集

金属杂质的最有效方法。填充柱法要根据样品气的种类、浓度进行预处理实验, 通过改变填充柱的长度来决定最佳捕集条件。该方法可测定  $10^{-9}$  及低于  $10^{-9}$  级的金属杂质。

### 6 结语

ICP-MS 技术历史虽短, 但已取得了很大发展, 并在半导体工业分析中发挥重大作用。随着半导体工业的不断快速发展, 对各种半导体工业用材料纯度要求还会越来越高, 这也将不断挑战 ICP-MS 的检测极限, 需要无机质谱分析工作者和仪器制造商不断努力, 开发更优的技术, 来满足半导体工业快速发展的需要。

### 参考文献

- [1] Werner K. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology [M]. William Andrew Publishing, 1993.
- [2] Huiling L, Beau N, Arnold J H, et al. Silicon Wafer Thermal Oxide Characterization by Surface Metals Extraction ICP-MS [J]. Agilent Technologies ICP-MS Journal, 1999, 11(5): 5.
- [3] Tom G. Characterization of Surface Metal Contamination on Silicon Wafers Using Surface Metal Extraction Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SME ICP-MS) [J]. Agilent Technologies publication 5988-4602EN, 2001, (10): 1-5.
- [4] Horn M. Applications of ICP-MS in semiconductor industry [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 364: 385-390.

(上接第 184 页)

成本最低, 而 P&T 技术成本最高; 在监测分析方面, MNA 技术花费最高, 而 AS 技术花费较低。综合以上各项投资最后得出, P&T 技术修复总成本最高, AS 技术修复总成本最低。在治理时间方面, 除了 MNA 技术修复时间较长以外, 其他修复技术没有明显优劣之分。其修复效果由好到差依次为: P&T 技术->AS 技术->PRB 技术->MNA 技术。

### 参考文献

- [1] 李定龙, 那金, 张文艺, 等. 淮河流域盱眙段浅层地下水有机污染物特征及成因分析[J]. 水文地质工程地质, 2009; (05):
- [2] 高庆然. 齐鲁石化公司地下水石油污染现状及污染模拟研究[D]. 苏州大学, 2007;
- [3] 王芳, 吴启堂, 卫泽斌, 等. 城市污泥植物处理系统与污泥中转处理场建设[J]. 生态环境, 2008; (03):