

作者:

Mina Ichikawa

Yoko Kishi

Tatsu Ichinose

Katsu Kawabata

IAS Inc.

Hino, Tokyo, Japan

使用全自动 VPD-ICP-MS 分析硅晶片中的金属杂质

介绍

硅 (Si) 晶片, 又称“硅片”, 是一种非常薄的硅材料片。它是性能优异的半导体材料, 广

泛应用于现代电子产品和高端电子元件中。硅是最常见的半导体材料, 对制造日常电子产品 (如计算机和智能手机) 以及能量转换应用 (如高效太阳能电池) 中的电路至关重要。随着越来越多的行业在电子产品和服务中使用半导体器件和硅晶片, 芯片上元件集成的规模在不断扩大, 因此对含有较少杂质的硅晶片的需求也在不断增加。由于硅晶片的生产涉及许多微加工步骤, 质量控制 (QC) 过程的一个重要环节是拥有一项可靠的技术, 以识别在生产过程中可能加入的金属杂质。

标准方法是使用控片检查每一个制造步骤, 并分析硅晶片表面的杂质。作为一种非破坏性检测技术, 全反射 X 射线荧光 (TRXF) 已普遍用作分析硅晶片表面的金属杂质的内联分析工具。虽然使用该方法来分析薄膜表面非常理想, 但却无法分析薄膜内部的杂质。此外, TRXF 的检出限在 $E10-E12 \text{ atoms/cm}^2$ 左右, 这与目前的要求相差甚远, 因此难以或无法分析一些较轻的元素, 如锂、钠、镁和铝。为了提高分析检测能力, 气相分解 (VPD) 作为 TRXF 的预浓缩技术被开发出来。

VPD 技术是一种破坏性技术，它利用了氟化氢 (HF) 与硅和沉积在硅衬底上的薄膜之间发生的反应化学。HF 与氧化物和氮化物等薄膜反应，但不与硅晶片反应，因此薄膜中的金属杂质在薄膜分解后仍残留在硅衬底上。然后，使用装有扫描溶液的扫描喷嘴扫描整个硅衬底的表面，收集金属杂质，干燥扫描溶液，以进行 TRXF 分析。经过此步骤，检测限变为 E8-E10 atoms/cm²，仍然高于要求。此外，干燥后的氮化物薄膜表面并不光滑，这导致 X 射线反射效果不佳。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是最敏感的元素分析技术之一。该技术已被用于半导体行业，分析用于清洁、蚀刻、干燥的化学品中金属杂质的亚 ppt 水平，以及分析 VPD 处理后的硅晶片。扫描溶液无需干燥即可直接进行分析，并且可达到 E5-E7 atoms/cm² 的检出限。因为硅晶片的表面粗糙度对于 ICP-MS 分析来说不像 TRXF 那样关键，所以 ICP-MS 技术可以应用于包括体硅、金属膜、图形硅片和贵金属等在内的更多应用领域。

本应用说明将介绍用于识别硅晶片生产过程中产生的金属杂质的仪器设置、仪器参数和分析步骤。此处呈现的结果是珀金埃尔默公司和 IAS Inc. 合作成果的一部分，旨在为质量控制和保证打造全自动解决方案，以便半导体制造 (FAB) 工厂在硅晶片生产过程中可以全天候筛选和识别金属杂质。

实验

样品和样品制备

在本应用中，所有化学品和溶液均从市售供应商处购买，另行说明的情况除外。VPD 流程中使用了纯度为 50% 的半导体级 HF (大金工业株式会社，日本大阪) 制备扫描溶液时，使用了 TAMAPURE-AA-100 (Tama Chemicals Co. Ltd., 日本神奈川県)、HF、H₂O₂、HNO₃ 和 HCl。常规扫描溶液使用了 3% HF 和 4% H₂O₂ 溶液以及王水 (HNO₃/HCl, 比例为 1:3) 溶液，以分析拥有耐化学性的贵金属。

用于 ICP-MS 校准的 10 ppb 标准储备溶液使用了 10 ppm 的多元素标准溶液 (SPEX CertiPrep, 美国新泽西州 Metuchen), 介质浓度为 5% HNO₃。10 ppb ISTD 储备溶液使用了 1000 ppm 的单一 Be 和 In 标准溶液 (SPEX CertiPrep), 介质浓度为 5% HNO₃。本应用说明中分析的硅晶片样品 (300 mm) 是在前开式运输箱 (FOSB) 中进行分析的。

仪器设置

本应用中使用的仪器是通过将拥有两个 12 英尺前开式硅晶传送盒 (FOUP) 装载端口的 Expert_PS™ 全自动 VPD 设备 (IAS Inc, 日本东京日野) 与珀金埃尔默的 NexION® 5000 多重四极杆 ICP-MS 平台来联用实现的。VPD-ICP-MS 的示意图见图 1。NexION 5000 ICP-MS 的支持信息在其产品说明¹ 中有详细描述。

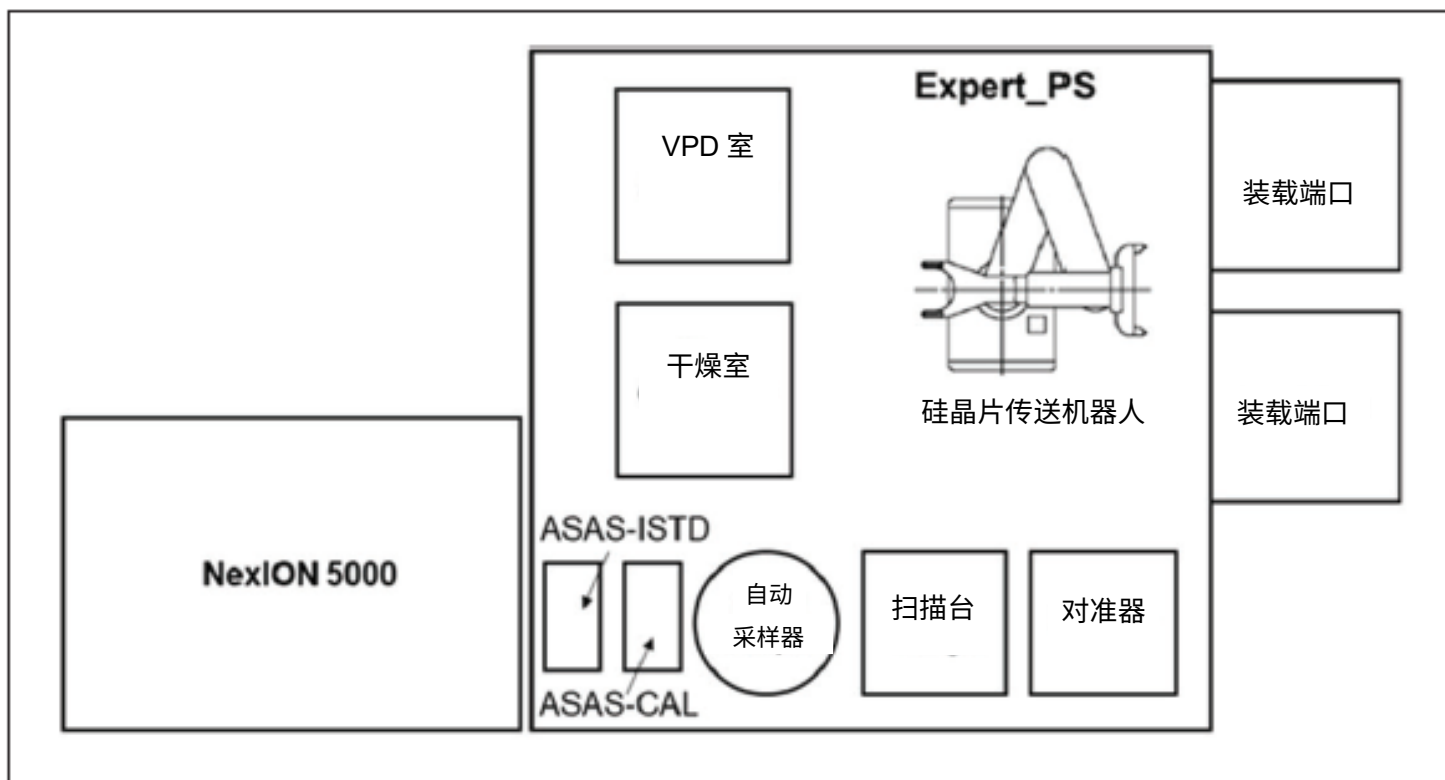


图 1. VPD-ICP-MS 系统示意图

通过使用半导体行业标准协议 SEMI E84 与桥式起重机运输 (OHT) 进行通信, Expert_PS VPD 系统旨在与半导体制造工厂中的 SEMI 设备通信标准 (SECS)、制造设备通信和控制通用设备模型 (GEM300) 以及自动物料搬运系统 (AMHS) 兼容。

FOUP 由 OHT 运载并装载到 Expert_PS 一个装载端口上。读取 FOUP ID, 然后进行夹持和对接, 并在 FOUP 门打开的同时映射硅晶片槽。映射信息和 FOUP ID 被发送到 CIM-HOST, 以验证槽映射信息并为每个硅晶片分配处理程序编号。CIM-HOST 将数据发送回 Expert_PS, 然后从 FOUP 中取出第一个硅晶片, 自动进行 VPD、扫描和 ICP-MS 工作。完成 ICP-MS 分析后, 根据扫描面积将元素的浓度 pg/mL (ppt) 换算成 atoms/cm^2 并发送至 CIM-HOST。完成对所有硅晶片的分析后, OHT 会自动取走 FOUP。

Expert_PS 系统有八个主要的标准组件: 装载端口、硅晶片传送机器人 (WTR)、对准器、VPD 室、扫描台、自动采样器、干燥室和自动加标系统 (ASAS)。一些可选部件包括体蚀刻模块、平衡室、边缘扫描、用于贵金属分析的王水扫描溶液和硅晶片倒装。用 WTR 将硅晶片从 FOUP 中取出, 并用对准器将其对准和居中, 调整凹口位置。然后将硅晶片转移到 VPD 室, 通入由 PFA 雾化器产生的 HF 蒸汽, 蚀刻薄膜。薄膜中的金属杂质将作为残留物留在硅衬底上。

之后将硅晶片转移到扫描台。双重扫描喷嘴装入扫描溶液并与硅衬底表面接触, 扫描合适区域以回收硅衬底上的金属杂质。扫描溶液被收集到自动采样器的小瓶中, ICP-MS 将自动对其进行分析。

对于裸硅晶片来说, 扫描溶液中硅的浓度约为 $10 \mu\text{g/mL}$ (ppm), 但对于某些薄膜来说, 浓度可能还要更高。如果硅的浓度太高, ICP-MS 的灵敏度可能会受到影响, 并且会在 ICP-MS 锥体尖端产生 SiO_2 沉积。为了最大限度地减少锥体处的沉积, 控制锥体尖端的温度至关重要。NexION 5000 ICP-MS 使用带有镍基的铂金锥体, 可一直保持高温, 最大限度地减少锥体处的沉积。即使在热等离子体条件下, 其独特的超截取锥体也能最大限度地减少锥体的钠和钾污染。硅晶片可以在 VPD 之后和扫描之前 (预干燥功能) 转移到干燥室, 以去除扫描溶液的硅基质。干燥室也用于清除扫描后硅晶片上的任何酸性残留物。

大多数薄膜可以用 HF 蒸汽蚀刻, 但部分薄膜, 如硅外延、多晶硅、WSi 和 Ti, 不能仅用 HF 蒸汽蚀刻。针对此类薄膜和硅衬底, Expert_PS 系统拥有体蚀刻功能, 该功能使用 HF 蒸汽和臭氧气体的混合物, 可对其进行有效蚀刻。体蚀刻功能可用于深度剖析离子植入硅晶片中金属杂质或高温下硅衬底的金属扩散行为。然而, 体蚀刻后, 硅晶片的表面变得粗糙且亲水, 而且扫描溶液往往会从扫描喷嘴中流出。双重扫描喷嘴和 N_2 壁功能显著改善了扫描溶液的保持能力, 可对亲水玻璃或蓝宝石硅晶片进行扫描。由于硅晶片的斜面和边缘区域与匣盒接触, 交叉污染的可能性更大。Expert_PS 系统拥有专利模块, 可对斜面和边缘的指定区域进行扫描。

Fe、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn 和 Ti 是典型的关键性污染元素, 普遍存在于环境中, 可用常规扫描溶液, 如 HF 和 H_2O_2 进行回收。然而, 由于近期各种新的元素被应用于制造过程中, 因此需要使用不同的化学方法从硅衬底中回收这些元素。王水扫描溶液可以有效回收 Ru、Au、Pt 和 Ag 等贵金属, 在 ICP-MS 分析前应稀释 10 倍。由于王水扫描溶液与标准扫描溶液不同, 必须使用其他优化参数和方法。

Expert_PS 软件与珀金埃尔默 ICP-MS 的 Syngistix™ 软件相互通信, 允许自动标准添加系统 (ASAS), 为每个基质提供不同的校准曲线。Expert_PS 可集成两种 ASAS: 一种用于添加内标溶液, 另一种添加标准校准溶液。将约 $1 \mu\text{L/min}$ 内标溶液 (ISTD) 和 $0.5\text{-}10 \mu\text{L/min}$ 的多元素标准溶液添加到自吸样品溶液中。由于自吸式 PFA 雾化器的样品提升率取决于大气压力和样品溶液的粘度, 所以样品提升率由 ASAS 的两个光学传感器测量, 并自动添加适量的 STD 溶液。Expert_PS 软件拥有 QC 功能, 可以检查 VPD-ICP-MS 系统的性能。如果其中一项检查项目超限, 将自动执行预设的操作。如果在第三次操作后仍未得到纠正, 则会向 CIM-HOST 发送警报。

仪器条件

表 1 显示了 Expert_PS 的操作条件。VPD 时间和 O₃ 发生器功率针对裸硅晶片和不同的体蚀刻深度进行了优化。对体蚀刻硅晶片使用 120 秒预干燥功能。双重扫描喷嘴吸入 1000 μL 扫描溶液，并将 800 μL 在施加真空的内外喷嘴之间排出。为了避免扫描溶液的损失，对体蚀刻硅晶片的扫描速度略有降低。扫描喷嘴和晶片之间的间隙保持在 0.2 mm，拥有专利的 N₂ 壁功能仅用于王水扫描溶液。N₂ 壁功能将扫描溶液推回到双重扫描喷嘴，并对双重扫描喷嘴施加真空，将扫描溶液保持在喷嘴内。

表 1. Expert_PS 系统操作条件。

参数	值
硅晶片尺寸	300 mm
VPD 时间	200 sec (裸硅晶片) 600 sec (0.1 μm 体蚀刻) 1800 sec (1 μm 体蚀刻)
VPD 气体流速	1000 mL/min (N ₂) 5000 mL/min (O ₂ 用于体蚀刻)
O ₃ 发生器功率	30 % (0.1 μm 体蚀刻) 90 % (1 μm 体蚀刻)
预干燥时间	120 sec at 100 °C
扫描速度	30 mm/sec (裸硅晶片) 20 mm/sec (体蚀刻硅晶片)
扫描溶液体积	1000 μL
边缘排除	5 mm

表 2 显示了 NexION 5000 ICP-MS 的仪器条件。仅使用了一种热等离子体条件，以便更好地分解等离子体中的硅衬底，同时使用了 NH₃ 和 O₂ 反应气体来克服干扰。

表 2. NexION 5000 ICP-MS 的仪器条件。

参数	值
雾化器	C-Flow S (Saville, 美国明尼苏达州)
样品提升	105 μL/min 由 ASAS II 测量
雾化气流速	1.0 L/min
炬管	可拆卸式 2 mm 内径铂金中心管
射频功率	1500 W 热等离子体
测量时间/质量数	1 sec
重复次数	3
反应模式	标准和反应
反应气	NH ₃ 和 O ₂

结果和讨论

图 2 显示了从 Expert_PS 的自动进样器到 NexION 5000 ICP-MS 的 PFA 雾化器的样品流程示意图。常规扫描溶液是由自动进样器的冲洗口自吸而入的，而 ASAS 流量传感器则用于测量样品提升率。ASAS-CAL 注射泵添加了适当的标准储备溶液，以生成 0、0.25 和 1 ppb 的校准曲线，随后添加了 0.5 ppb 的质控溶液。ASAS-ISTD 还以 1% 的样品提升率添加了 ISTD 溶液。在分析 FOSB 中的第一个硅晶片之前，用扫描喷嘴取空白扫描溶液，用 ICP-MS 进行分析，以确保扫描喷嘴和 ICP-MS 都是干净的。每 10 个硅晶片样品分析一次质控溶液。

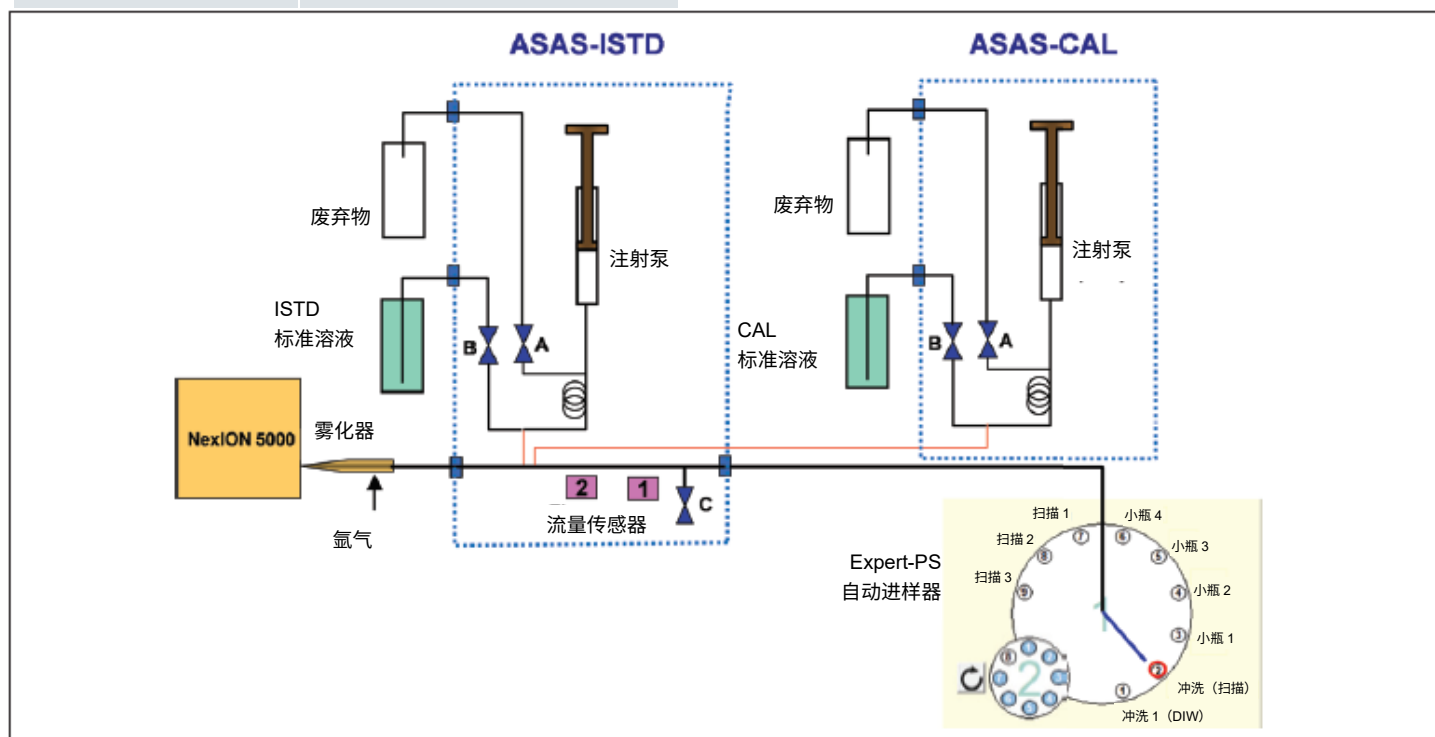


图 2. VPD-ICP-MS (NexION 5000 ICP-MS 和 Expert_PS VPD 系统) 的样品流程示意图。

表 3 显示了裸硅晶片以及 1 μm 体蚀刻硅晶片的的结果，图 3 显示了硅晶片表面的对比照片。体蚀刻后表面变得粗糙、暗淡和亲水，而裸硅晶片仍保有光泽度和疏水性。根据实际扫描面积，计算裸硅晶片表面的杂质浓度，单位为 atoms/cm^2 。通过体蚀刻前后硅晶片的重量损失计算体蚀刻硅晶片的深度。计算体蚀刻硅晶片的杂质浓度，单位为 atoms/cm^2 。

表 3. 硅晶片分析结果

分析物	模式	Q1/Q3	反应气流速 (mL/min)	RPq	裸硅晶片		1 μm 体蚀刻	
					结果(ppt)	结果 (atoms/cm ²)	结果(ppt)	结果 (atoms/cm ²)
⁷ Li	STD	7/7	0	0.25	< 0.12	< 1.6E + 07	< 0.12	< 1.6E + 10
²³ Na	STD	23/23	0	0.25	1.2	4.8E + 07	2.7	1.1E + 11
²⁴ Mg	STD	24/24	0	0.25	0.14	5.3E + 06	6.0	2.3E + 11
²⁷ Al	DRC (NH ₃)	27/27	0.6	0.45	1.1	3.7E + 07	3.1	1.1E + 11
³⁹ K	DRC (NH ₃)	39/39	0.6	0.45	1.9	4.4E + 07	1.1	2.6E + 10
⁴⁰ Ca	DRC (NH ₃)	40/40	1.0	0.45	1.2	2.7E + 07	18	4.1E + 11
⁴⁸ Ti	DRC (NH ₃)	48/131	0.6	0.25	< 0.2	< 3.8E + 06	2.1	4.0E + 10
⁵¹ V	DRC (NH ₃)	51/51	0.3	0.45	<0.046	8.2E + 05	0.4	7.2E + 09
⁵² Cr	DRC (NH ₃)	52/52	0.6	0.45	1.6	2.8E + 07	2.0	3.5E + 10
⁵⁵ Mn	DRC (NH ₃)	55/55	0.6	0.45	0.13	2.2E + 06	0.5	8.3E + 09
⁵⁶ Fe	DRC (NH ₃)	56/56	0.6	0.45	1.9	3.1E + 07	2.2	3.6E + 10
⁵⁹ Co	DRC (NH ₃)	59/59	0.3	0.45	0.10	1.6E + 06	< 0.088	< 1.4E + 09
⁶⁰ Ni	DRC (NH ₃)	60/60	0.3	0.45	0.7	1.1E + 07	2.4	3.7E + 10
⁶³ Cu	DRC (NH ₃)	63/63	0.3	0.45	1.1	1.6E + 07	1.3	1.8E + 10
⁶⁶ Zn	DRC (NH ₃)	66/66	0.3	0.45	0.69	9.6 + 06	< 0.52	< 7.3E + 10
⁶⁹ Ga	DRC (NH ₃)	69/69	0.6	0.45	< 0.031	< 4.1E+05	< 0.031	< 4.1E + 08
⁷⁴ Ge	DRC (NH ₃)	74/90	0.3	0.45	0.27	3.4E + 06	3.2	4.0E + 10
⁷⁵ As	DRC (O ₂)	75/91	1.1	0.45	< 0.64	< 7.8E + 06	8.1	9.9E + 10
⁸⁸ Sr	DRC (NH ₃)	88/88	0.6	0.45	< 0.025	< 2.6E + 05	0.15	1.6E + 09
⁹⁰ Zr	STD	90/90	0	0.25	< 0.1	< 1.0E + 06	< 0.1	< 1.0E + 09
⁹⁸ Mo	DRC (NH ₃)	98/98	0.6	0.45	0.33	3.1E + 06	< 0.31	3.0E + 09
¹⁰⁷ Ag	STD	107/107	0	0.25	< 0.19	< 1.6E + 06	3.9	3.3E + 10
¹¹¹ Cd	STD	111/111	0	0.25	< 0.18	< 1.5E + 06	< 0.18	< 1.5E + 09
¹¹⁸ Sn	STD	118/118	0	0.25	< 0.28	< 1.5E + 06	12	9.2E + 10
¹³⁸ Ba	STD	138/138	0	0.25	< 0.048	< 3.2E + 05	< 0.048	< 3.2E + 08
¹⁸⁴ W	STD	184/184	0	0.25	< 0.15	< 7.4E + 05	< 0.15	< 7.4E + 08
²⁰⁸ Pb	DRC (NH ₃)	208/208	0.6	0.45	< 0.13	< 5.7E + 05	< 0.13	< 5.7E + 08

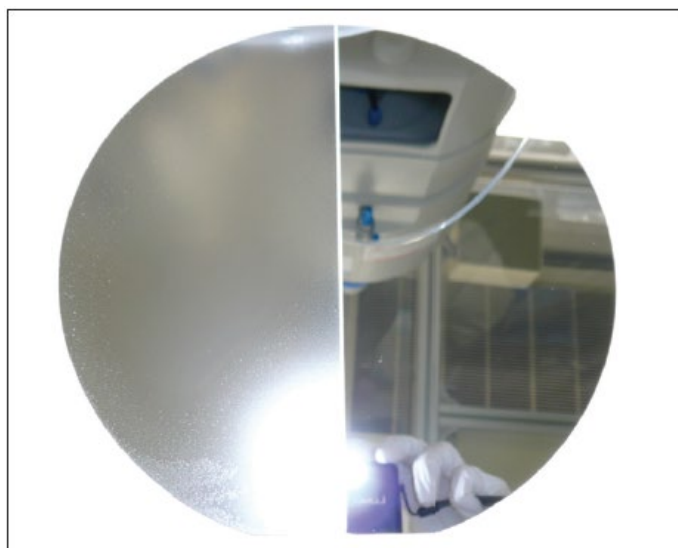


图 3. 硅晶片表面照片——左图：硅晶片体蚀刻后；右图：裸硅晶片

图 4 显示的是边缘扫描的放大图。在双重扫描喷嘴的内喷嘴和边缘板之间排放了 300 μL 常规扫描溶液，以接触硅晶片的斜面和边缘。

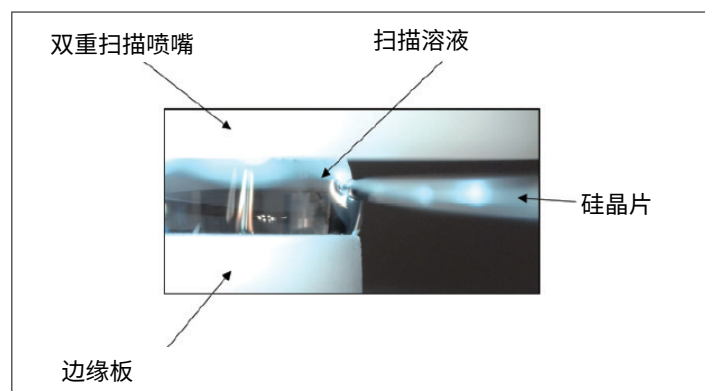


图 4. 边缘扫描的放大照片

图 5 显示 ^{11}B 植入硅晶片的深度谱。0.1 μm 体蚀刻重复 20 次。目标 ^{11}B 的植入深度为 1 μm ，深度谱显示出良好的一致性。在更浅的位置检测到 Al 和 Fe 等一些杂质。

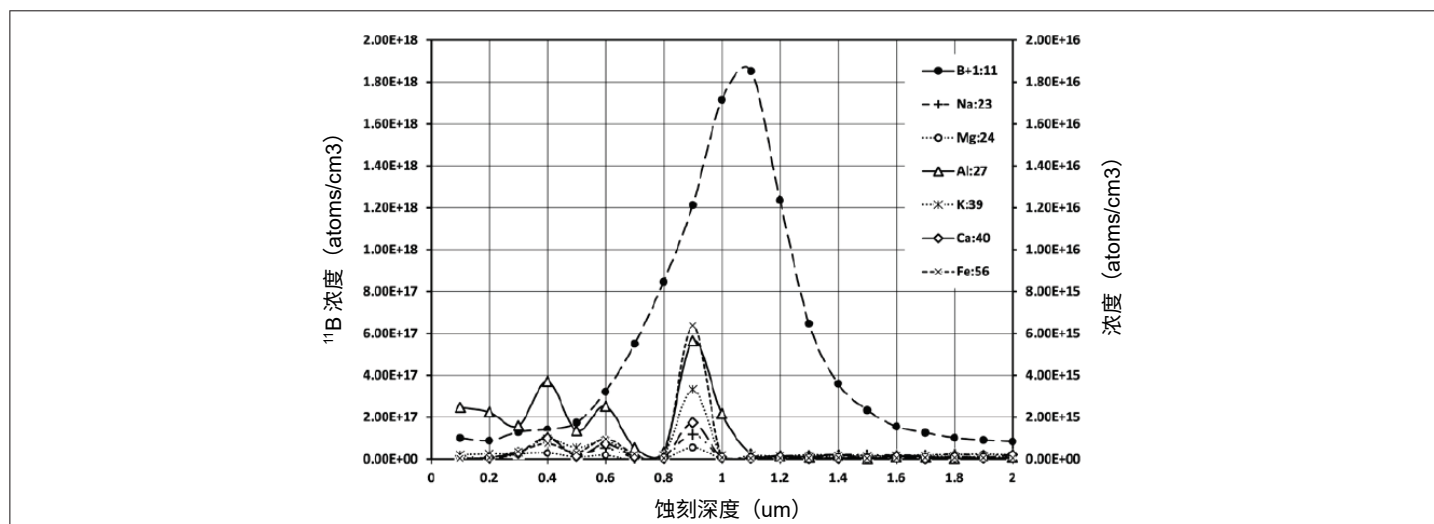


图 5. ^{11}B 植入硅晶片。

表 4 显示了硅晶片上贵金属的回收率。将一滴 1000 μL 1 ppb 的多元素标准溶液滴在裸硅晶片上，制备加标硅晶片。VPD 完成后，仅使用浓缩王水扫描溶液重复扫描 3 次。在 ICP-MS 分析之前，扫描王水溶液自动用 DIW 稀释了 10 倍。可以看出，一些元素在常规的 $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 扫描溶液中的回收率较低，而王水扫描溶液提高了分析物的回收率。NexION 5000 ICP-MS 使用三种操作模式来克服干扰。使用 NH_3 反应气体的反应模式和离子聚焦模式(IGM)可有效去除许多干扰离子。质量转移模式配合离子提取模式用于分析 Ti、Ge 和 As 等元素。 ^{48}Ti 使用氨气进行质量转移，测定质量数为 131 的钛氨络合离子 ($^{48}\text{Ti}({}^{14}\text{N}^1\text{H}_3)_4{}^{14}\text{N}^1\text{H}$) ^{75}As 使用氧气进行质量转移，测定质量数为 91 的砷氧离子 ($^{75}\text{As}^{16}\text{O}$) 分别避免了 SiO 和 ArOF 的干扰。 ^{74}Ge 在质量 74 上没有任何特别的干扰，但 Ge 与氨气反应进行质量转移后，分析锗氨络合离子 ($^{74}\text{Ge}^{14}\text{N}^1\text{H}_2$) 具有更好的灵敏度与更低的背景等效浓度 (BEC)。

表 4. 使用不同扫描溶液的硅晶片元素回收率 (%)

扫描溶液	元素						
	Au	Ir	Pt	Rh	Ru	Pd	Ag
3% HF + 4% H_2O_2	7	28	20	25	26	14	9
王水	99	99	89	91	92	98	99

结论

由珀金埃尔默公司和 IAS 公司合作完成的这项应用工作的结果表明，Expert_PS VPD 系统可以与 NexION 5000 多重四极杆 ICP-MS 结合使用，为分析硅晶片中的金属杂质提供了全自动解决方案。该解决方案的实现得益于 ICP-MS 的灵敏度和其在进行痕量分析时可有效避免质谱干扰的强大功能，以及 Expert_PS VPD 系统可消除操作人员的手动操作和化学暴露来避免硅晶片污染的特性。

引用

1. "NexION 5000 Multi-Quadrupole ICP-MS" PerkinElmer Product Note, 2020.

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
www.perkinelmer.com.cn



欲获悉全球办事处的完整清单，请登录 www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2021 珀金埃尔默公司。保留所有权利。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。