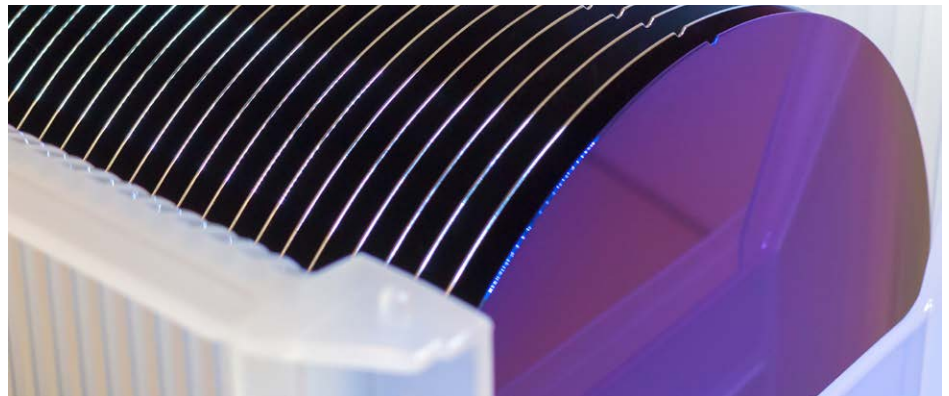


## 利用在线 VPD-ICP-MS/MS 对硅晶圆表面的金属污染物进行自动化分析

Agilent 8900 ICP-MS/MS 与 IAS Expert PS VPD 联用，为晶圆的 7\*24 全天候自动化污染控制提供所需的灵敏度和稳健性



### 作者

Tatsu Ichinose 和  
Katsu Kawabata  
IAS Inc., 日本东京都日野市  
Kazuhiro Sakai  
安捷伦科技有限公司,  
日本东京都八王子市

### 前言

半导体微芯片或集成电路 (ICs) 广泛应用于各种产品中，影响着现代生活的方方面面。在制造这些集成电路的过程中，半导体制造厂 (FABs) 必须严格控制所有污染源，以尽量提高良率，并确保成品芯片具有所需的可靠性和性能<sup>[1]</sup>。大多数集成电路都是在硅衬底或“晶圆”上制造的，晶圆的起始材料为石英岩（砂），石英岩经提纯后可以获得块状多晶硅。多晶硅经过进一步加工，形成纯净的单晶硅锭，再从中切割出晶圆片。

石英岩中的主要污染元素是铁 (Fe)、铝 (Al)、钙 (Ca) 和钛 (Ti)，而在将石英岩转化为 98% 纯硅的碳热还原过程中还可能引入其他元素。通过气相提纯和化学气相沉积，可以去除大部分杂质，得到纯度约为 8 个 9 (8N) 的硅，用于制造集成电路的晶圆。8N 纯度（即 99.999999%）对应固体 Si 中低于 10 ng/g (ppb) 的污染物总含量。在空白晶圆制备过程中使用的切片、抛光等工艺，例如化学机械平坦化或抛光 (CMP) 所用的浆料，可能会引入痕量元素污染。此外，在后续的“前道”工艺（如清洗、蚀刻、氧化生长和离子注入）中也可能引入金属污染。

在集成电路制造过程中，最令人担忧的元素杂质是过渡金属和碱金属元素，但这些元素在硅晶圆中的分布并不一定均匀。Fe 可能通过硅衬底扩散到表面氧化层中，而 Ti 杂质水平可能因单晶 Si 锭熔化和冷却过程中的偏析而变化。为确保金属污染物的浓度不会对集成电路器件产生不利影响，必须采用合适的表面分析技术监测晶圆中痕量金属的浓度。当暴露于大气中的氧气 (O<sub>2</sub>) 和水时，晶圆表面上的裸硅层迅速氧化为 SiO<sub>2</sub>，这种自然氧化层通常不足 2 nm 厚<sup>[2]</sup>。如果集成电路设计需要绝缘膜，则需将晶圆置于 900–1200 °C 的 O<sub>2</sub> 或水蒸气环境中加热，从而在其表面形成更厚的氧化层。该热氧化层的厚度可达 100 nm (0.1 μm)。

对于天然和热氧化形成的 SiO<sub>2</sub>，均可使用气相分解 (VPD) 与 ICP-MS 相结合来测量氧化物层中极低浓度的痕量金属。VPD-ICP-MS 同样适用于分析其他晶圆表面层与薄膜（如氮化硅 (SiN)）中的金属污染物。VPD 是一种表面金属提取 (SME) 技术，其使用氟化氢 (HF) 蒸气来分解晶圆表面的 SiO<sub>2</sub> 层 (SiO<sub>2</sub> + 6 HF → H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O)。然后通过使用一滴回收溶液扫描整个晶圆表面，收集从 SiO<sub>2</sub> 层中释放出的金属污染物以及残留在晶圆表面的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>。回收溶液通常为稀 HF 与过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 的混合溶液，但有时也会使用盐酸/过氧化氢混合溶液 (HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 等替代方案。待溶解的金属污染物收集完成后，将液滴从晶圆表面转移到 ICP-MS 进行分析。

表面金属污染同样可以通过全反射 X 射线荧光 (TRXRF) 进行测量，这是一种非破坏性技术，但其检出限相对较差，为 E+10 至 E+12 个原子/cm<sup>2</sup>。通过将金属污染物预浓缩到一个蒸干的 VPD 斑点中可以改善 TRXRF 的检出限，但 VPD-ICP-MS 可以提供更高的灵敏度，尤其是对于质量较轻的元素，如 Li、Na、Mg 和 Al。当使用高灵敏度串联四极杆 ICP-MS 系统（如 Agilent 8900 ICP-MS/MS）时，VPD-ICP-MS 的检出限通常为 E+05 至 E+07 个原子/cm<sup>2</sup>，而 VPD-TRXRF 的检出限一般为 E+08 至 E+10 个原子/cm<sup>2</sup>。此外，VPD-ICP-MS 也比 VPD-TRXRF 更易于实现自动化，更符合半导体制造厂对硅晶圆超痕量污染物进行在线监测的需求。

许多大型半导体制造厂采用与安捷伦 ICP-MS 集成的自动化 VPD 系统，对硅晶圆中的痕量金属污染物进行常规生产控制。与手动系统相比，自动化 VPD-ICP-MS 减少了人力投入，降低了污染风险，并能生成更高质量的数据。安捷伦 ICP-MS 仪器兼容所有主流的自动化（及手动）VPD 系统，其性能已在全球多家前沿半导体制造厂的实际应用中得到了验证。

如图 1 所示，VPD-ICP-MS 流程主要包括三个步骤：

1. 将 Si 晶圆置于 VPD 室中，并暴露于 HF 蒸气，HF 蒸气会分解自然氧化层或热氧化形成的 SiO<sub>2</sub> 表面层，使金属污染物沉积在晶圆表面
2. 将扫描液滴（例如，250–1000 μL 的 3% HF/4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）置于晶圆表面上，并且按照精密控制的路径让液滴“扫描”整个晶圆表面。扫描液滴在晶圆表面移动时，会收集步骤 1 中从 SiO<sub>2</sub> 层中释放出来的金属污染物
3. 将扫描液滴从晶圆表面上转移至 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 系统进行分析

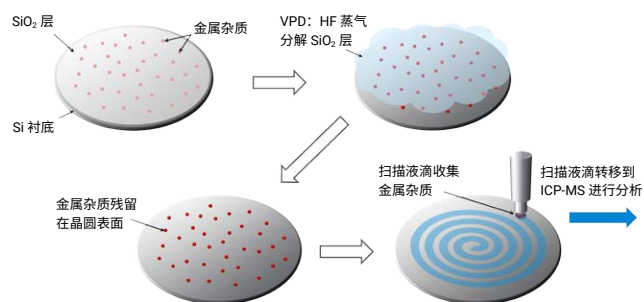


图 1. VPD-ICP-MS 流程示意图

本研究采用全自动 VPD-ICP-MS 系统，该系统由 IAS Expert PS (IAS Inc., Hino, Tokyo, Japan) 与 Agilent 8900 ICP-MS/MS 组成。通过用已知量的痕量元素人为污染硅晶圆表面，然后测量 VPD 扫描液滴中的回收率，对该自动化 VPD-ICP-MS/MS 方法进行了评估。

Expert PS 自动化 VPD-ICP-MS 系统<sup>[3, 4]</sup> 与 IAS Inc. 的自动化标准加入系统 (ASAS) 兼容<sup>[5, 6]</sup>。在本研究中，使用一台 ASAS (ASAS-CAL) 由储备液配制外部校准标样，并自动进行加标回收率测试。ASAS 还可自动在线加标，以建立标准加入法 (MSA) 校准曲线。使用另一台 ASAS (ASAS-ISTD) 将 ISTD 溶液自动引入 ICP-MS。除简化分析以外，自动化进样系统还可减少手动样品处理需求，降低出错风险，并有效避免潜在的样品污染。ASAS/VPD-ICP-MS 系统的示意图如图 2 所示。

## 实验部分

### VPD HF 蒸气与扫描液滴溶液

在洁净室中配制 Expert PS 各化学溶液端口所需的溶液。用于生成 HF 蒸气的溶液由湿法蚀刻半导体级 HF (50% 水溶液，购自 Daikin Industries Ltd., Osaka, Japan) 制备。

用于收集溶解金属的扫描液滴，则采用 TAMAPURE-AA-100 试剂 (Tama Chemicals Co.Ltd., Kanagawa, Japan) 配制了两种溶液：一种是 3% HF 与 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液，用于回收大多数金属；另一种为王水 (HNO<sub>3</sub> 与 HCl 体积比 1:3)，用于回收贵金属。王水滴在完成扫描后，需要稀释 10 倍，然后再送入 ICP-MS 进行分析。

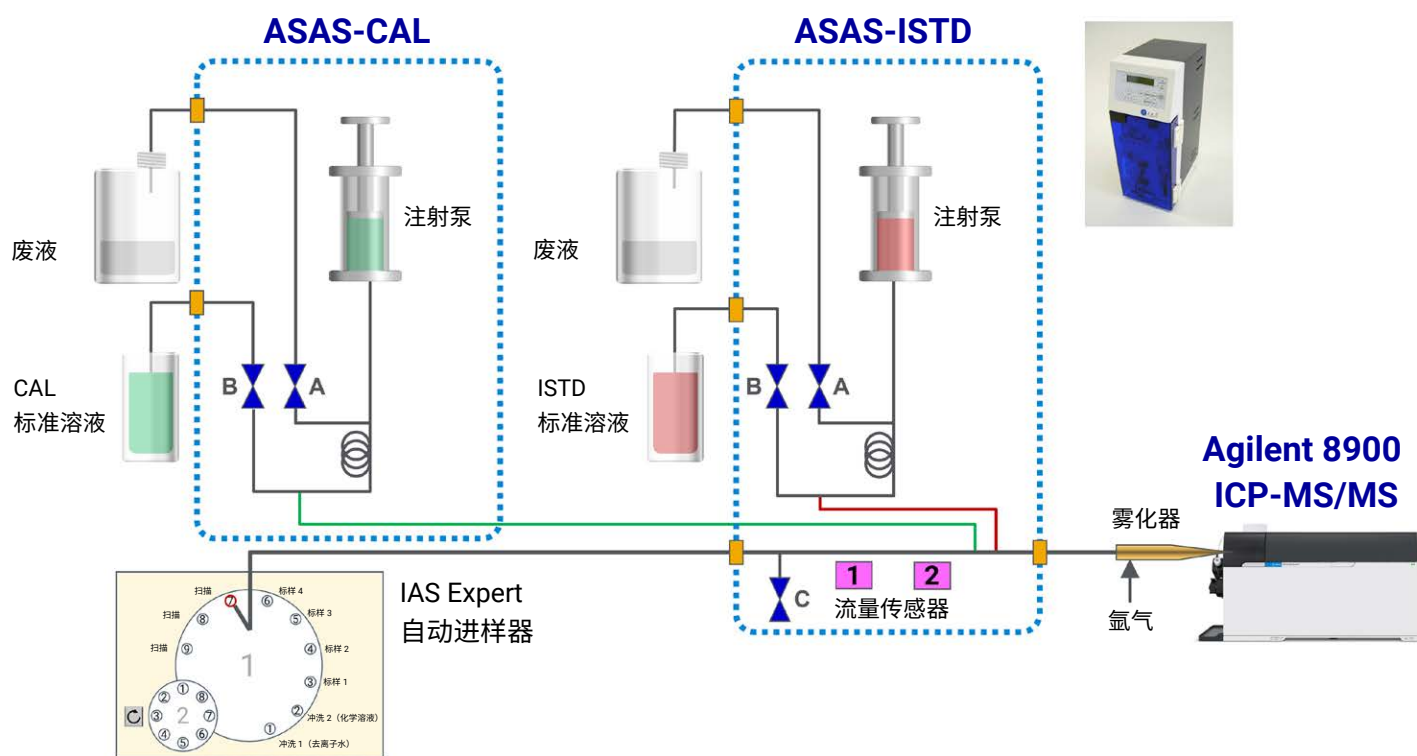


图 2. ASAS 和自动进样器的示意图，它们是自动化 VPD-ICP-MS 系统的重要组成部分。示意图基于 IAS Inc. 提供的原图修改

## ASAS-Cal 系统的校准标样

将 10 ng/mL (ppb) 多元素混合标准溶液加入高纯度 3% HF/4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中，得到用于外部校准的校准标样。使用 5% HNO<sub>3</sub> 稀释 10 µg/mL (ppm) 多元素混标 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, US)，制得工作标准溶液。将 10 ppb 工作标准溶液置于干净的样品瓶中，并连接至 ASAS-Cal 系统的标样管线。分析所需的所有校准溶液均由 ASAS 自动配制，其基质组成与扫描溶液保持一致。

针对加标回收率测试，配制 5 ppb 多元素标准溶液。取 1000 µL 加标溶液滴加到 Si 晶圆表面，使其自然晾干。然后用扫描溶液扫描 Si 晶圆表面以收集污染物元素，再将扫描液滴引入 ICP-MS 进行分析。

## ASAS-ISTD 系统的内标

第二台 ASAS 用于引入 ISTD 溶液，该溶液含 10 ppb 铍 (Be) 和铟 (In) (基质为 5% HNO<sub>3</sub>)，由 1000 ppm 单元素标准品 (SPEX CertiPrep) 制得。将 ISTD 溶液与样品在线混合，ISTD 的终浓度为 100 pg/mL (ppt)。

## 样品

本研究分析的 Si 晶圆样品尺寸为 300 mm (12 英寸)，由日本一家半导体制造厂提供，并通过前开式运输盒 (FOSB) 进行运输。部分型号的 FOSB 可以直接对接 VPD-ICP-MS 系统。此外，半导体制造厂常用的晶圆传输容器前开式晶圆传送盒 (FOUP) 也可通过 Expert PS 设备进行操作。单个 FOSB 或 FOUP 最多可容纳 25 片晶圆。

## 仪器

### ICP-MS

将 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#200, 半导体配置) 与 IAS Expert PS (图 3) 进行光学校准并联用，以构建完全集成的自动化 VPD-ICP-MS 系统。8900 ICP-MS/MS 的进样系统配备含 C-Flow 雾化器的 PFA 惰性工具包 (Saville, Eden Prairie, MN, USA)，并采用标准铂尖接口锥。

8900 ICP-MS/MS 具有非常稳定的等离子体，具备分析热氧化 SiO<sub>2</sub> 所需的基质耐受性 (扫描液滴中的 Si 基质浓度最高可达 5000 ppm，具体取决于氧化物层的厚度)。此外，8900 还能提供超高灵敏度和超低背景 (通常 <0.1 cps)，并支持 MS/MS 模式，可有效去除谱图重叠干扰，实现更低的检出限和更高的准确度。

在高级半导体应用中，核心要求是使每种分析物达到尽可能低的检出限。在测量超痕量金属污染物时，实验室通常使用多重调谐方法，即在测量各种溶液的过程中依次采用多个调谐步骤。该方法可优化调谐条件，使其在对每种分析物保持灵敏度的同时，能够除去不同类型的干扰物。在本研究中，采用了多种等离子体条件 (热等离子体、温等离子体和冷等离子体) 及反应池气体 (O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>) 来检测分析物。等离子体 RF 发生器配备先进、高稳定性电子元件，结合小体积反应池和快速池气体切换技术 (仅需数秒即可稳定)，意味着即使对于微量的 VPD 扫描溶液，也能轻松完成每次分析的多个调谐步骤。

### Expert PS

Expert PS VPD-ICP-MS 系统专为半导体制造厂设计，可与半导体制造厂的计算机集成制造 (CIM) 主机系统集成。因此，Expert PS 完全兼容自动化系统的 SEMI 协议，包括通过天车搬运系统 (OHT) 与 FOUPs 通信。在半导体制造厂中，OHT 将装有多个 Si 晶圆的 FOUP 送入 Expert PS 的其中一个装载端口。一旦 FOUP 被识别，CIM 主机将发送指令，完全控制 VPD-ICP-MS 对每个晶圆依次进行分析，并将 ICP-MS 分析结果返回给 CIM 主机。分析完 FOUP 中的所有晶圆后，OHT 将自动从 Expert PS 的装载端口移走 FOUP。

Expert PS 和 8900 ICP-MS/MS 的基本操作条件分别见表 1 和表 2。

表 1. IAS Expert PS 运行参数

参数	设定值
Si 晶圆尺寸 (mm)	300
VPD 时间 (s)	200
VPD 气体流量 (mL/min)	1000
O <sub>3</sub> 发生器	未使用
预干燥	未使用*
扫描速度 (mm/s)	30
边缘排除 (mm)	5
扫描溶液 1	3% HF + 4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
扫描溶液 2	王水
扫描溶液体积 (μL)	1000

\*仅用于批量蚀刻和特殊薄膜

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 操作条件

参数	调谐模式 1, 冷等离子体, H <sub>2</sub> + He	调谐模式 2, 温等离子体, H <sub>2</sub> + He	调谐模式 3, 热等离子体, He + O <sub>2</sub>	调谐模式 4, 热等离子体, O <sub>2</sub>
RF 功率 (W)	600	1200	1500	
采样深度 (mm)	20			
雾化气流量 (L/min)	0.80			
补偿气流量 (L/min)	0.45	0.65	0.50	
样品提升速率 (μL/min)	100 (由 ASAS 控制)			
池气体 (流量, mL/min)	He (1.0); H <sub>2</sub> (3.0)	He (4.0); H <sub>2</sub> (2.0)	He (2.0); O <sub>2</sub> (0.2 mL/min, 或满量程的 15%)	O <sub>2</sub> (0.4 mL/min, 或满量程的 25%)
积分时间 (s/同位素)	1.0			

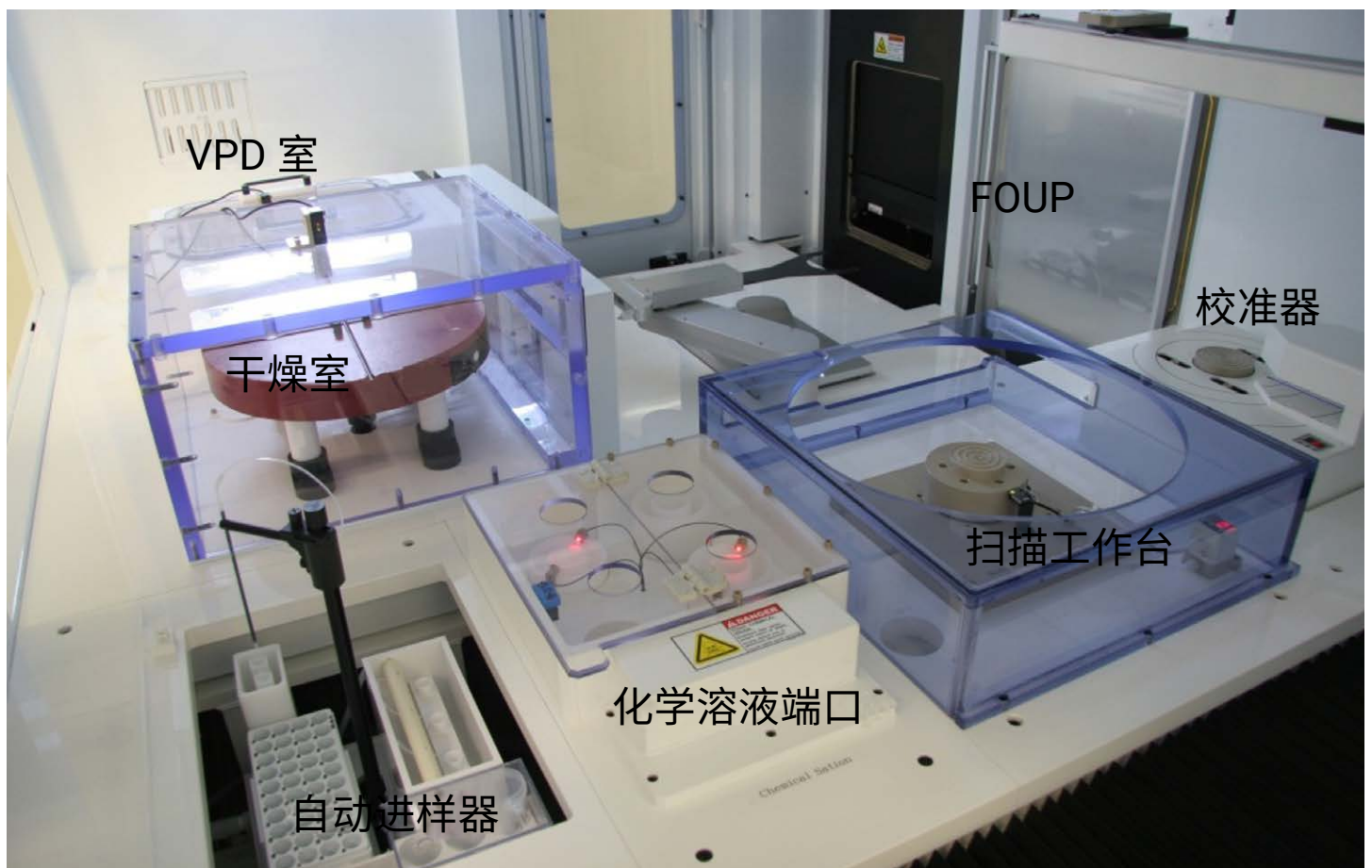


图 3. Expert PS 的内部视图。图片由 IAS Inc 提供

全自动 VPD-ICP-MS 程序通过 IAS 为 Expert 系统开发的智能 VPD-ICP-MS 软件进行控制。该程序在参考文献 4 中有详细介绍，主要包括以下操作：

1. 接口软件自动执行校准和 QC 检查
2. 两个 ASAS 系统自动添加 ISTD 溶液和 ICP-MS 校准标样溶液
3. 自动冲洗和清洗用于收集扫描溶液的扫描喷嘴及样品瓶
4. 软件根据公式 1 自动生成元素浓度结果，单位为“个原子/cm<sup>2</sup>”

公式 1：Si 晶圆上元素浓度的计算公式：

$$\text{晶圆表面浓度 (个原子/cm}^2\text{)} = \frac{\text{来自 Expert 扫描体积 (mL)} \times \text{来自 ICP-MS ICP-MS 结果 (pg/mL)} \times 10^{-12} \times N_A}{\text{原子量 (g/mol)} \times \text{扫描区域面积 (cm}^2\text{)}}$$

$N_A = \text{阿伏伽德罗常数}$

例如，1 ppt (pg/mL) Fe、1 mL 扫描溶液、300 mm 晶圆 (706 cm<sup>2</sup>) 得到  $1.5 \times 10^7$  个原子/cm<sup>2</sup> (业内常表述为 1.5 E+07)。该计算全程由软件自动完成。

## 结果与讨论

### VPD-ICP-MS 的检出限

表 3 所示的检出限根据扫描空白溶液三次重复测量结果的标准偏差乘以三 (3 × SD) 计算得出。

表 3. VPD-ICP-MS 采集条件和检出限

元素	调谐模式	MS/MS 设置		检出限	
		Q1	Q2	pg/mL	个原子/cm <sup>2</sup>
Li	冷, H <sub>2</sub> /He	7		0.02	2.3 E+06
Na	冷, H <sub>2</sub> /He	23		0.49	1.8 E+07
Mg	冷, H <sub>2</sub> /He	24		0.13	4.5 E+06
Al	冷, H <sub>2</sub> /He	27		0.94	3.0 E+07
K	冷, H <sub>2</sub> /He	39		0.26	5.7 E+06
Ca	冷, H <sub>2</sub> /He	40		0.71	1.5 E+07
Ti	热, O <sub>2</sub>	48	64	0.23	4.1 E+06
V	热, O <sub>2</sub>	51	67	0.07	1.2 E+06
Cr	冷, H <sub>2</sub> /He	52		0.10	1.6 E+06
Mn	冷, H <sub>2</sub> /He	55		0.01	2.3 E+05
Fe	冷, H <sub>2</sub> /He	56		0.57	8.7 E+06
Co	冷, H <sub>2</sub> /He	59		0.12	1.7 E+06
Ni	冷, H <sub>2</sub> /He	60		0.37	5.4 E+06
Cu	冷, H <sub>2</sub> /He	63		0.27	3.6 E+06
Zn	热, O <sub>2</sub>	64		0.31	4.1 E+06
Ge	热, He/O <sub>2</sub>	74		0.52	6.1 E+06
Sr	热, He/O <sub>2</sub>	88		0.02	1.7 E+05
Zr	热, O <sub>2</sub>	90	106	0.10	8.9 E+05
Nb	热, O <sub>2</sub>	93	125	0.02	1.5 E+05
Mo	热, He/O <sub>2</sub>	95	127	0.09	7.8 E+05
Sn	热, He/O <sub>2</sub>	118		0.71	5.1 E+06
Sb	热, He/O <sub>2</sub>	121		0.22	1.5 E+06
Ba	热, He/O <sub>2</sub>	138		0.09	5.9 E+05
Hf	热, He/O <sub>2</sub>	178	194	0.04	2.1 E+05
Ta	热, He/O <sub>2</sub>	181	213	0.02	1.2 E+05
W	热, He/O <sub>2</sub>	182	214	0.05	2.2 E+05
Pb	温, H <sub>2</sub> /He	208		0.47	1.9 E+06

## 定量数据与加标回收率

通过 VPD-ICP-MS/MS 获得的 Si 晶圆表面杂质的定量分析结果如表 4 所示。结果以“pg/mL”和“个原子/cm<sup>2</sup>”为单位报告。

为评估定量方法的准确性，采用自动化 VPD-ICP-MS 系统对加标 Si 晶圆进行了三次分析。依据三次液滴扫描结果，使用以下公式计算各元素的回收率：

$$(\text{第 1 次}/(\text{第 1 次} + \text{第 2 次} + \text{第 3 次})) \times 100$$

如表 4 所示，除了 Cu 的回收率为 81% 以外，其他元素的回收率均在 100% ± 5% 以内。Cu 对 Si 晶圆具有强吸附性，导致部分 Cu 残留在晶圆表面上，未完全溶解于 HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 扫描溶液液中。

表 4. 通过分析 HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 扫描溶液获得的元素定量数据和加标回收率

元素	实测浓度		加标回收率 %
	pg/mL	个原子/cm <sup>2</sup>	
Li	< 0.02	< 2.3 E+06	100
Na	< 0.49	< 1.8 E+07	100
Mg	1.30	4.6 E+07	98
Al	1.53	4.8 E+07	98
K	< 0.26	< 5.7 E+06	100
Ca	4.59	9.8 E+07	98
Ti	0.60	1.1 E+07	100
V	< 0.07	< 1.2 E+06	99
Cr	0.17	2.8 E+06	99
Mn	< 0.01	< 2.3 E+05	100
Fe	7.22	1.1 E+08	99
Co	< 0.12	< 1.7 E+06	100
Ni	0.53	7.7E+06	100
Cu	0.43	5.8 E+06	81
Zn	< 0.31	< 4.1 E+06	100
Ge	< 0.52	< 6.1 E+06	99
Sr	< 0.02	< 1.7 E+05	98
Zr	< 0.10	< 8.9 E+05	100
Nb	< 0.02	< 1.5 E+05	97
Mo	< 0.09	< 7.8 E+05	98
Sn	7.41	5.3 E+07	99
Sb	< 0.22	< 1.5 E+06	99
Ba	0.62	3.8 E+06	98
Hf	< 0.04	< 2.1 E+05	100
Ta	< 0.02	< 1.2 E+05	97
W	0.30	1.4 E+06	96
Pb	< 0.47	< 1.9 E+06	95

铂族元素 (PGEs)、Ag 和 Au 对 Si 晶圆的吸附性比 Cu 更强。因此，对于 PGEs，建议单独使用王水扫描溶液（浓 HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 混合）。利用王水扫描溶液获得的六种贵金属的加标回收率结果如表 5 所示。扫描完成后，将扫描溶液稀释 10 倍，然后再进行 ICP-MS/MS 分析。除 Pt 的回收率在 100% ± 15% 范围内，其余金属的回收率均在 100% ± 10% 范围内。

表 5. 利用王水扫描溶液获得的贵金属的加标回收率

	Pd	Ag	Ir	Pt	Au	Ru
回收率 (%)	90	96	95	86	93	90

## 结论

自动化 VPD-ICP-MS 系统可准确分析硅晶圆中的污染元素，大大减少了样品处理需求，并降低了污染风险。Agilent 8900 ICP-MS/MS 与 IAS Expert PS 联用，凭借 ICP-MS/MS 方法卓越的干扰消除能力和高灵敏度，实现了超痕量污染物的准确检测。

该系统对所有元素的检出限均低于 3.0 E+07 个原子/cm<sup>2</sup> (< 1 pg/mL)，加标回收率数据证明了该方法在测定 Si 晶圆超痕量污染物方面的准确性。

IAS Expert PS/Agilent 8900 自动化 VPD-ICP-MS 系统已部署在全球前沿的半导体制造厂中，为集成电路生产提供了可靠的技术支持。IAS VPD 与安捷伦 ICP-MS/MS 的集成系统获得行业广泛认可，得益于设备的稳健性与可靠性，以及仪器的稳定性和卓越性能。VPD-ICP-MS/MS 系统可以完全集成到半导体制造厂的计算机集成制造系统中，实现全天候、全自动的 Si 晶圆污染控制，且全年无休。

## 参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质，安捷伦出版物，  
[5991-9495ZH-CN](#)
2. Bohling C., Sigmund, W., Self-Limitation of Native Oxides Explained, *Silicon*, **2016**, 8:339–343
3. Expert: Auto Scanning System - Fully Automated VPD-ICP-MS, International Analytical Solutions (IAS) Inc., 2023年6月访问，<https://iasinc.jp/english/>
4. Auto Scanning System, Fully Automated VPD-ICP-MS, Expert, [IAS Inc. 出版物](#)
5. Automated Standard Addition System (ASAS II), [IAS Inc. 出版物](#)
6. Sakai, K., Mizobuchi, K., Kobayashi, R., Automated Analysis of Ultratrace Elemental Impurities in Isopropyl Alcohol (异丙醇中超痕量杂质元素的自动化分析)，安捷伦出版物，[5994-0273EN](#)

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com/chem/8900ICP-QQQ](http://www.agilent.com/chem/8900ICP-QQQ)

DE45922979

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。