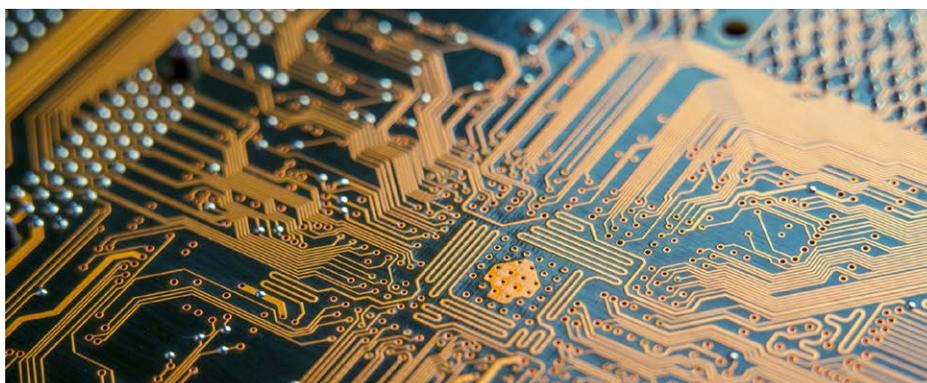


使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析高纯度铜中的超痕量杂质

使用可选的“m 透镜”测定高基质样品中低 ppt 级的碱金属



作者

Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司，日本

前言

铜 (Cu)、铝 (Al)、钽 (Ta)、钨 (W) 和铪 (Hf) 等金属对于半导体器件的制造至关重要。金属溅射靶材用于通过化学气相沉积 (CVD) 或物理气相沉积 (PVD) 等薄膜沉积技术形成导电或绝缘 (介电) 层。导电金属 (最初是 Al, 现在通常用 Cu) 用作布线层内的互连件和层间的“通孔”。复杂的大规模集成电路 (IC) 微处理器芯片可能包含数十层互连的“导线”，总长度可达 100 km 左右 (1, 2)。为确保最终设备的高性能和高产率，这些组件需要由纯度极高的金属制成。

半导体制造商根据应用不同，可能需要采用 5N (纯度“5 个 9”，99.999%) 至 9N (纯度 99.999999%) 甚至更高等级的高纯度电子级金属。6N 金属 (纯度 99.9999%) 总共仅包含 1 mg/kg (ppm) 的目标杂质，因此，每种单独的杂质元素在固体金属中的含量通常低于 0.01 ppm 或低于 0.005 ppm。

通常使用辉光放电质谱 (GD-MS) 测定高纯度金属中的痕量污染物。然而, GD-MS 非常昂贵, 并且需要使用包含目标痕量元素的固体金属校准标样。GD-MS 的数据采集速度相对较慢, 导致样品通量较低 (每个样品需要大约 10 分钟或更长时间), 使用低温冷却离子源时通常用时更长。作为分析对象的固体样品与液体消解物相比, 在无人值守分析中样品的更换显得更加棘手。

ICP-MS 广泛用于半导体材料的质量控制, 但是在存在高基质的情况下, 难以测量某些超痕量水平的元素。自 20 世纪 90 年代以来, 使用“冷”或低能等离子体运行的 ICP-MS 成为一种强大的工具, 被广泛用于分析高纯度化学品和材料。冷等离子体可抑制基于氩气的高强度干扰物质 (如 Ar^+ 和 ArO^+) 的形成, 实现对低浓度 ^{40}Ca 和 ^{56}Fe 的分析。冷等离子体条件还有利于分析碱金属元素, 相对于热等离子体条件, 可提供更低的背景等效浓度 (BEC)。低温等离子体减少了来自接口锥和离子透镜的痕量易电离元素 (EIE) 的二次电离, 从而为这些元素提供较低的背景信号。但是冷等离子体并非普遍适用, 因为低功率等离子体的能量也较低, 导致其分解样品基质的能力较差。对高基质水平较差的耐受性, 使其在分析高基质、高纯度样品 (如电子级金属) 时尤为棘手。

本应用简报介绍了一种使用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 测量高纯度铜中超痕量杂质的新方法。针对 Agilent 8900 ICP-MS/MS 开发出一种可选的离子透镜 (称为“m 透镜”), 从而能够在耐受基质的高功率等离子体条件下对超低浓度的碱金属进行测量。m 透镜具有优化的几何结构, 可最大程度减小沉积在 ICP-MS 接口组件上的 EIE 背景信号。

实验部分

样品前处理

所有样品和标样均采用购自日本神奈川县的 Tama Chemicals Co. Ltd 的 5% 半导体级 TAMAPURE AA-100 硝酸 (HNO_3) 配制。在 PFA 样品瓶中配制并分析溶液, 该样品瓶在使用前经稀 HCl 和 HNO_3 清洗以及超纯水 (UPW) 冲洗。

配制 0.1% 铜 (Cu) 溶液用于分析。在稀 HNO_3 中对 9N 高纯铜样品进行清洗, 并用 UPW 冲洗, 然后称取约 0.05 g, 将其溶于 5 mL 50% HNO_3 (1:1 浓 HNO_3 :UPW) 中。用 UPW 将溶液定容至刻度 (50 mL), 使总稀释倍数达到 1000 倍, 且基质含量为 0.1%。8900 ICP-MS/MS 能够耐受百分比级的溶解固体, 但是更高倍的稀释可允许使用非基质匹配校准。这样就无需使用包含所有目标元素的有证金属标准品。8900 ICP-MS/MS 的检测限极低 (大多数元素为亚 ppt 级), 即使在样品稀释倍数较高的情况下也能实现超痕量分析。

1000 倍的稀释倍数简化了将消解溶液中的实测浓度 (单位为 ng/L, ppt) 转换为原固体中的浓度 (单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ppb) 的过程。

49 种元素的校准标样由几种混合的多元素标准储备液 (SPEX CertiPrep, NJ, USA) 制得。为最大程度减小由物理样品传输和雾化效应引起的信号抑制, 对校准标样与 Cu 样品消解物的 HNO_3 浓度 (5%) 进行基质匹配。

在所有样品和标样中加入三种内标 (ISTD) 元素 Be、Sc 和 In 的混合物, 其加标浓度分别为 5.0 ppb、0.5 ppb 和 0.5 ppb。添加 ISTD 以补偿标样 (无 Cu) 和 0.1% Cu 溶液之间的基质差异, 并校正任何长期信号漂移。

仪器

所有测量均采用半导体配置的 Agilent 8900 ICP-MS/MS。标准 PFA 雾化器在自吸模式下运行, 连接至标准石英雾化室和带有 2.5 mm 内径中心管的石英炬管。8900 ICP-MS/MS 配备标准 Pt 尖采样锥、可选的 m 透镜 (部件号 G3666-67500) 以及可选的用于 m 透镜的 Pt 尖、Ni 基截取锥 (部件号 G3666-67501)。用于 m 透镜的截取锥还需要采用非标准型截取锥基座 (部件号 G3666-60401)。

调谐和方法

使用热等离子体条件 (1% CeO^+/Ce^+) 确保对高浓度 Cu 基质具有良好的耐受性。利用单碰撞/反应池 (CRC) 调谐模式测量 Cu 样品中的所有 49 种分析物元素。采用氧气 (O_2) 和氢气 (H_2) 混合物作为反应池气体, 以使用 MS/MS 原位质量和质量转移模式的组合去除干扰物质。操作条件汇总于表 1, 采集参数如表 2 所示。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	设置
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8.0
载气流速 (L/min)	0.70
尾吹气流速 (L/min)	0.46
提取电压 1 (V)	0.0
提取电压 2 (V)	-70
Omega 偏置电压 (V)	-60
Omega 透镜电压 (V)	8.0
反应池气体流速 (mL/min)	O ₂ = 0.2; H ₂ = 7.0
八极杆偏置电压 (V)	-10
动能歧视 (V)	-10
轴向加速 (V)	+2.0

表 2. 采集参数

元素	Q1/Q2	主要干扰物质	扫描方法	测定的离子	积分时间 (s)	ISTD
Li	7/7		原位质量	Li ⁺	0.5	Be
B	11/11		原位质量	B ⁺	2.0	Be
Na	23/23		原位质量	Na ⁺	0.5	Sc
Mg	24/24		原位质量	Mg ⁺	0.5	Sc
Al	27/27		原位质量	Al ⁺	0.3	Sc
Si	28/28	N ₂ ⁺ , CO ⁺	原位质量	Si ⁺	0.5	Sc
P	31/47	NOH ⁺ , Cu ⁺⁺	质量转移	PO ⁺	2.0	Be
S	32/48	O ₂ ⁺ , Cu ⁺⁺	质量转移	SO ⁺	2.0	Be
K	39/39	ArH ⁺	原位质量	K ⁺	0.5	Be
Ca	40/40	Ar ⁺	原位质量	Ca ⁺	0.3	Sc
Ti	48/48	SO ⁺	原位质量	Ti ⁺	0.5	Sc
V	51/51	(ClO ⁺)	原位质量	V ⁺	0.3	Sc
Cr	52/52	ArC ⁺	原位质量	Cr ⁺	0.3	Sc
Mn	55/55	ArNH ⁺	原位质量	Mn ⁺	0.3	Sc
Fe	56/56	ArO ⁺	原位质量	Fe ⁺	0.3	Sc
Co	59/59		原位质量	Co ⁺	0.3	Sc
Ni	60/60		原位质量	Ni ⁺	0.5	Sc
Zn	68/68	ArNN ⁺ , CuHHH ⁺	原位质量	Zn ⁺	2.0	Sc
Ga	71/71		原位质量	Ga ⁺	0.5	In
Ge	72/72	ArAr ⁺	原位质量	Ge ⁺	0.5	In
As	75/91	(ArCl ⁺)	质量转移	AsO ⁺	1.0	In

表 2 (续). 采集参数

元素	Q1/Q2	主要干扰物质	扫描方法	测定的离子	积分时间 (s)	ISTD
Se	78/78	ArAr ⁺	原位质量	Se ⁺	3.0	In
Rb	85/85		原位质量	Rb ⁺	0.3	In
Sr	88/88		原位质量	Sr ⁺	0.5	In
Zr	90/106		质量转移	ZrO ⁺	0.5	In
Nb	93/125	CuNO ⁺	质量转移	NbOO ⁺	0.3	In
Mo	95/127	CuOO ⁺	质量转移	MoOO ⁺	0.5	In
Ru	99/99	ArCu ⁺	原位质量	Ru ⁺	0.5	In
Rh	103/103	ArCu ⁺	原位质量	Rh ⁺	0.3	In
Pd	105/105	ArCu ⁺	原位质量	Pd ⁺	0.5	In
Ag	107/107		原位质量	Ag ⁺	0.3	In
Cd	111/111		原位质量	Cd ⁺	1.0	In
Sn	118/118		原位质量	Sn ⁺	0.5	In
Sb	121/121		原位质量	Sb ⁺	0.5	In
Te	125/125		原位质量	Te ⁺	3.0	In
Cs	133/133		原位质量	Cs ⁺	0.5	In
Ba	137/137		原位质量	Ba ⁺	0.5	In
Hf	178/194		质量转移	HfO ⁺	0.5	In
Ta	181/213		质量转移	TaOO ⁺	0.5	In
W	182/214		质量转移	WOO ⁺	0.5	In
Re	185/185		原位质量	Re ⁺	0.5	In
Ir	193/193		原位质量	Ir ⁺	0.5	In
Pt	195/195		原位质量	Pt ⁺	0.5	In
Au	197/197		原位质量	Au ⁺	0.5	In
Tl	205/205		原位质量	Tl ⁺	0.3	In
Pb	208/208		原位质量	Pb ⁺	0.3	In
Bi	209/209		原位质量	Bi ⁺	0.3	In
Th	232/248		质量转移	ThO ⁺	0.3	In
U	238/270		质量转移	UOO ⁺	0.3	In

结果与讨论

5% HNO₃ 空白的 BEC 和 DL

由各种分析物的校准曲线获得 5% HNO₃ 的背景等效浓度 (BEC)。三种碱金属元素 (Li、Na 和 K) 的校准曲线如图 1 所示。这三种元素的 BEC 分别为 0.1 ppt、6.1 ppt 和 5.4 ppt, 表明使用 m 透镜获得了极低的背景信号。图 1 中还显示了 Si、P 和 S 的校准曲线。这些挑战性元素的 BEC 分别为 231 ppt、7.2 ppt 和 84 ppt。P 和 S 具有相对较高的第一电离势 (IP), 因此在冷等离子体条件下电离效果不佳。在本研究中使用热等离子体条件, 这些电离效果不佳的元素以及其他元素 (如 B、Zn、As、Cd、Ir、Pt 和 Au) 均在低 ppt 级浓度下得到测量。

5% HNO₃ 空白中所有 49 种元素的 BEC 和 3σ DL 如图 2 所示。溶液中大多数元素的 BEC 均低于 1 ng/L (ppt)。考虑到 1000 倍的稀释倍数, 该 BEC 值相当于固体 Cu 中的含量低于 1 μg/kg (ppb)。这一灵敏度水平表明, 8900 ICP-MS/MS 方法适用于对高纯度 Cu 中的这些超痕量杂质元素进行分析。在所用的热等离子体条件下, 碱金属元素 Li、Na 和 K 还获得了低 ppt 级 BEC。对于最具挑战性的元素, 获得了数十至数百级别的 BEC: S (84 ppt) 和 Si (231 ppt)。

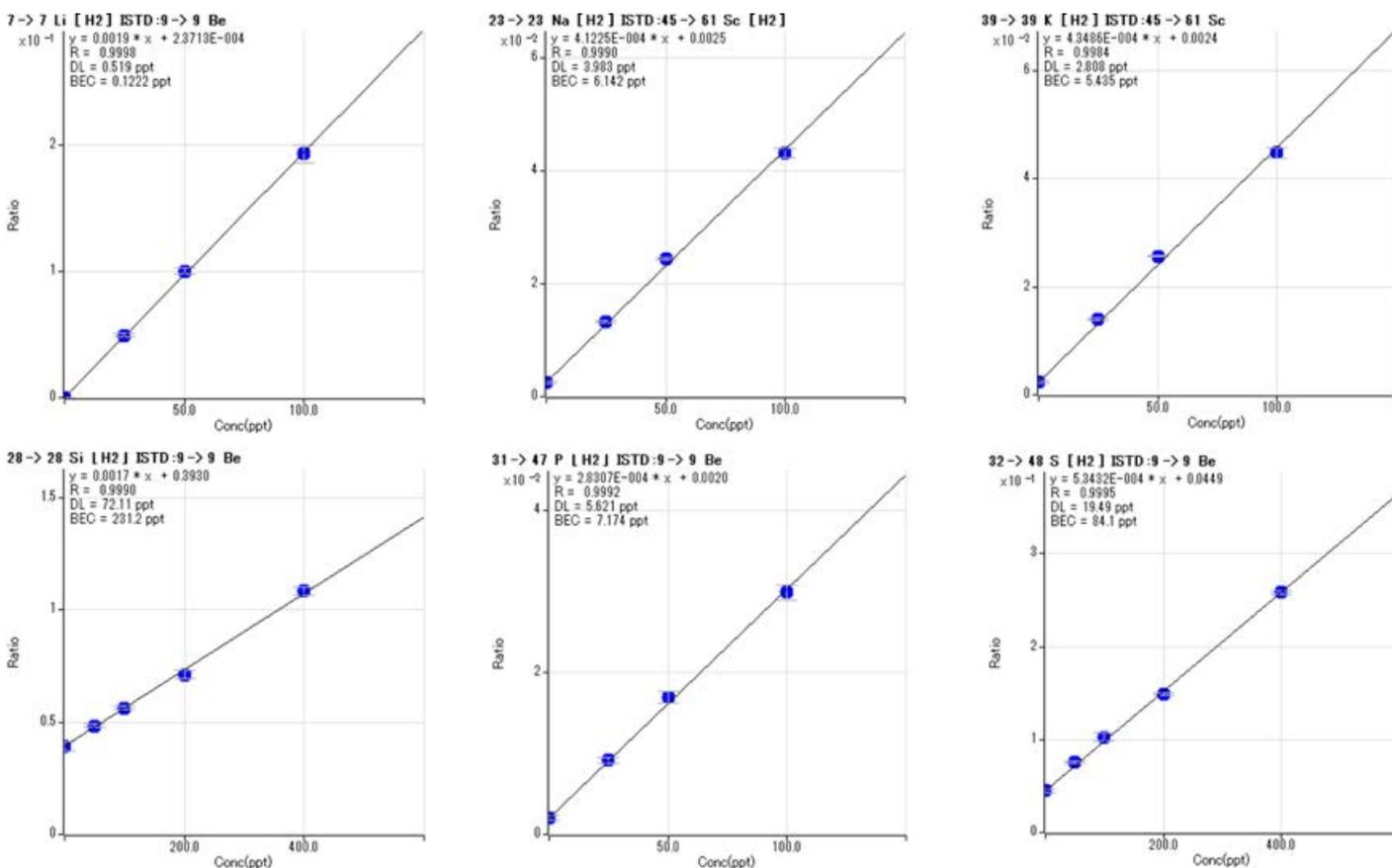


图 1. 易电离元素 Li、Na 和 K 以及挑战性元素 Si、P 和 S 的校准曲线

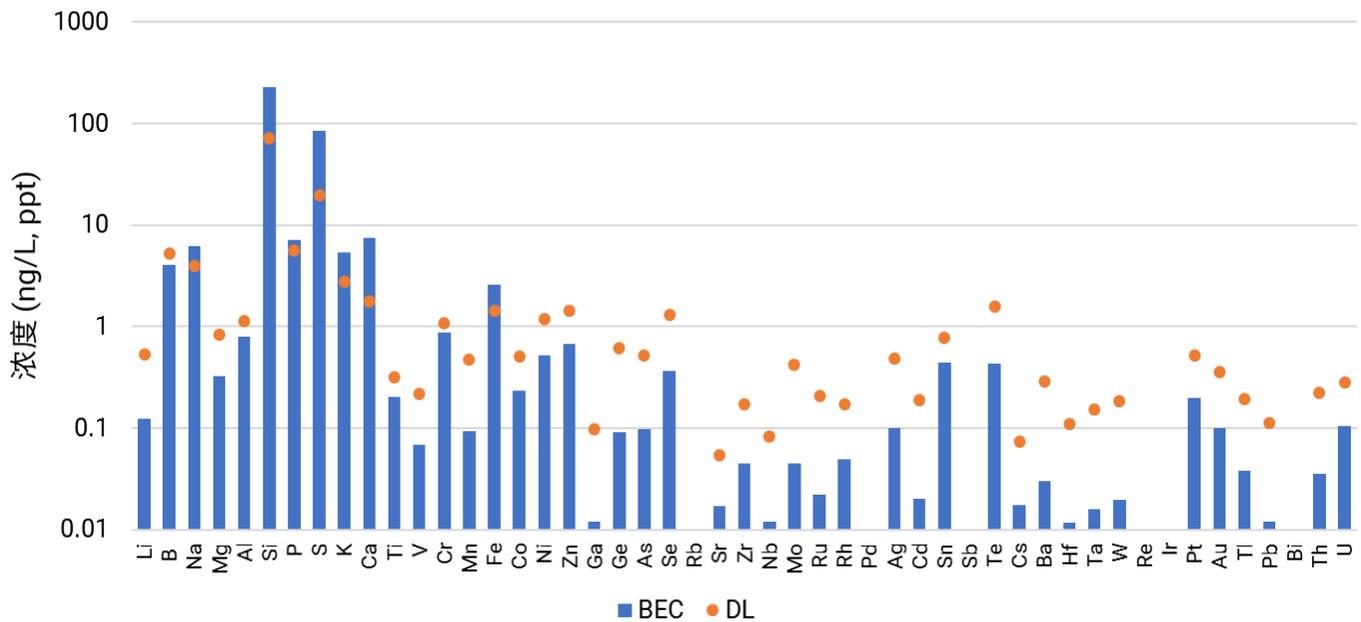


图 2. 5% HNO₃ 空白中 49 种元素的 BEC 和 3σ DL。无法计算 Rb、Pd、Sb、Re、Ir 和 Bi 的 BEC 和 DL，因为在空白的所有重复测定中，实测响应均为零

测定 0.1% 9N 高纯铜中的杂质

利用 8900 ICP-MS/MS 方法测定 0.1% 高纯铜溶液中 49 种元素的浓度。采用 ISTD 校正法校正合成标样（不含 Cu 基质）和 0.1% Cu 样品之间的信号差异。非基质样品和 Cu 基质样品之间的信号差异均小于 30%，证明了所用热等离子体条件的稳定性。

在消解物中测得的所有元素（除 Si、S 和 Te 以外）的浓度均低于 10 ppt，如图 3 所示。测得的大多数元素的浓度为 1 ppt 或更低，相当于固体金属中的浓度低于 1 μg/kg (ppb)。O₂ + H₂ 混合反应池气体消除了 ArCu⁺ 对 Ru⁺、Rh⁺ 和 Pd⁺ 的显著质谱干扰（见表 2）。去除干扰物质后，能够测定 ppt 或亚 ppt 级（在固体金属中相当于 ppb 或亚 ppb 级）的这些元素。

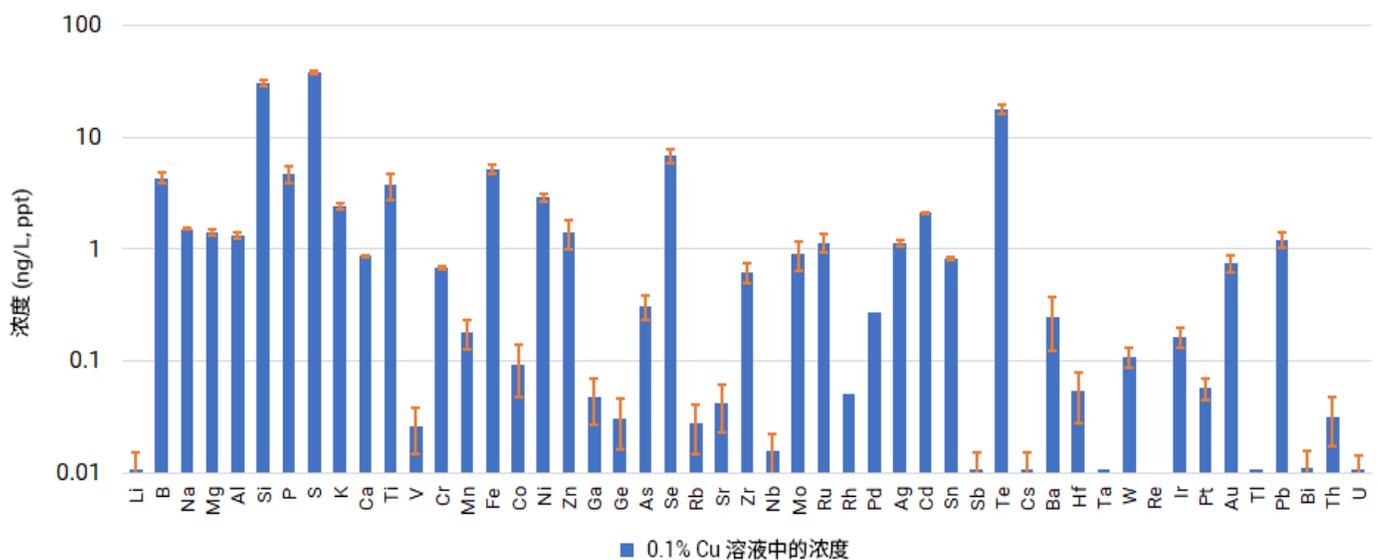


图 3. 0.1% 9N Cu 样品中 49 种元素的实测浓度（误差线 = 三个样品的标准偏差）。溶液中以 ng/L (ppt) 显示的值相当于原固体金属中的 μg/kg (ppb) 值。报告的 Re 浓度为 0.000 ppt。Rh、Pd、Ta、Re 和 Tl 的 SD 为零

加标回收率

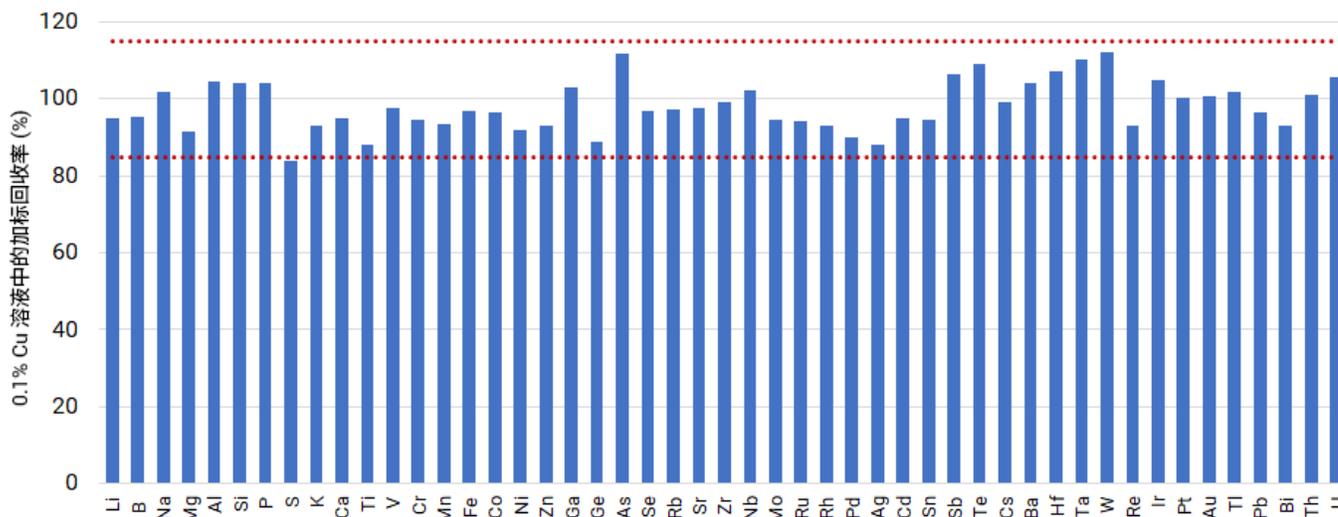


图 4. 0.1% Cu 溶液中 50 ppt (S、P 和 Si 加标浓度为 200 ppt) 浓度下的加标回收率测试结果。大多数元素的回收率处于 90%–110% 范围内。红色线指示 85%–115% 回收率的上限和下限

为验证方法，对所有 49 种杂质元素进行加标回收率测试。在 0.1% 9N 铜空白溶液中加入 50 ppt 元素标准品 (Si、P 和 S 加标浓度为 200 ppt)。所有 49 种元素的回收率均处于 84%–112% 范围内，且大多数元素处于 90%–110% 范围内，如图 4 所示。

结论

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 能够快速准确地分析高纯度铜金属消解物中的超痕量杂质。可选的 m 透镜确保在热等离子体条件下最大程度减小碱金属元素的背景信号。该方法使用了 MS/MS 模式与混合反应池气体 ($O_2 + H_2$)，具有以下性能优势：

- 采用耐受基质的热等离子体条件，大多数杂质（包括碱金属元素）均获得了低 ppt 级的 BEC
- 硫和硅（使用 ICP-MS 最难以测量的元素）获得了数十至数百 ppt 级的低水平 BEC

- 无需对 Cu 基质进行基质匹配，因为 ISTD 能够校正标样（在 5% HNO_3 中）与样品（在 0.1% Cu）的基质差异
- 使用这种快速简单的方法与单一混合反应池气体模式，能够对 0.1% 高纯度 Cu 样品中的总共 49 种超低含量元素进行测定

参考文献

1. Larry Zhao, All About Interconnects, *Semiconductor Engineering*, 2017, accessed October 2018, <https://semiengineering.com/all-about-interconnects/>
2. Katherine Bourzac, Making Wiring that Doesn't Trip Up Computer Chips, *MIT Technology Review*, 2012, accessed October 2018, <https://www.technologyreview.com/s/428466/making-wiring-that-doesnt-trip-up-computer-chips/>

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。