

半导体级高纯氨水中痕量杂质元素的检测

张晓蝶 杨玉才 王静静

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454150

摘要: 针对半导体SEMI G5级高纯氨水 ≤ 10 ppt金属杂质管控需求, 建立氨气动能歧视碰撞池四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测方法。根据氨水浓度差异化前处理, 采用四点标准加入法抵消强碱性基体效应, 优化等离子体与碰撞池参数消除多原子质谱干扰。方法学验证表明, 目标金属杂质检出限 $0.12 \sim 2.5$ ppt, 日内、日间精密性与加标回收率均符合SEMI行业标准。该方法无需高分辨质谱, 依托常规ICP-MS设备即可完成多元素同步检测, 配套完整质控流程, 适用于高纯氨水原料、中控、成品出厂工业化质量管控, 为湿电子化学品超痕量金属检测提供标准化方案。

关键词: 半导体级高纯氨水; 痕量金属离子; ICP-MS; 基体效应; 标准加入法

引言

高纯氨水是半导体晶圆清洗、湿法刻蚀关键湿电子化学品, 其中痕量金属杂质会造成器件漏电、阈值漂移, 严重降低芯片良率。按照SEMI标准, G5级高纯氨水单项金属杂质限值 ≤ 10 ppt, 对检测灵敏度与抗干扰能力要求严苛。石墨炉原子吸收法(GFAAS)仅能单元素检测, 检出限达不到管控标准; 普通四极杆ICP-MS直接测氨水时, 高浓度 NH_4^+ 引发基体信号抑制, 同时 $^{38}\text{ArH}^+$ 、 $^{40}\text{ArO}^+$ 等多原子离子与K、Fe、Cr同位素重叠, 基线噪声显著升高, 单纯调试仪器参数无法实现亚ppt级定量^[1,2]。现阶段行业主流成熟方案为四极杆ICP-MS搭配氨气动能歧视碰撞池(KED)开展高纯氨水痕量金属离子检测, 设备普及度高、运维成本低。本文基于现有通用ICP-MS检测技术体系, 针对氨水原液浓度、杂质水平采用差异化前处理方式; 针对氨水碱性基体特性优化整机工作条件, 通过KED模式去除多原子干扰、标准加入法补偿基体信号抑制, 建立适配SEMI G5等级的标准化检测流程^[3,4]。经多批次成品样品实测验证, 方法稳定可靠, 可直接落地企业来料、中控、成品出厂全流程质控。

1 半导体级高纯氨水中痕量金属离子的检测原理、仪器与试验材料

1.1 高纯氨水及痕量金属离子概述

半导体湿电子化学品依据SEMI行业标准划分纯度等级, 分级以单项金属杂质最大允许浓度为核心依据, G5级单项金属杂质限值 ≤ 10 ppt。高纯氨水需管控的痕量金属离子包含碱金属(Na^+ 、 K^+)、碱土金属(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、过渡重金属(Fe、Cu、Ni、Cr、Zn离子)及U、Th放射性杂质等三十余种。金属离子杂质来源主要分为四类: 原料液原生残留、精馏提纯工序分离不完全、

输送PFA管道/包材微量溶出及环境污染等。微量金属离子进入晶圆制程后会嵌入半导体晶格, 造成器件永久性电学损伤, 因此需实现亚ppt级别精准定量。

1.2 ICP-MS检测高纯氨水痕量金属离子技术原理

本文采用行业通用四极杆ICP-MS, 依托等离子体高温电离液相中全部金属离子, 通过四极杆质量过滤器按质荷比分离目标离子, 电子倍增器采集离子信号完成定量, 是当前超纯化学品痕量金属离子检测主流成熟设备。氨水为强碱性基体, 大量 NH_4^+ 会在离子透镜形成空间电荷壁垒, 排斥轻质金属离子、降低信号强度; 本文优先采用标准加入法, 在样品基质内梯度加标, 完全匹配基体环境, 消除外标法带来的基体定量偏差。等离子体中Ar、N、O、H结合生成 $^{38}\text{ArH}^+$ 、 $^{40}\text{ArO}^+$ 、 $^{40}\text{ArN}^+$ 等多原子团簇, 与K、Fe、Cr同位素重叠。普通四极杆无高分辨分离能力, 行业成熟解决方案为氨气动能歧视碰撞反应池(KED): 氨气与体积大、动能低的多原子干扰离子发生碰撞损耗能量, 目标金属离子动能更高可顺利通过碰撞池, 从源头压低基线噪声, 无需扇形磁场高分辨质谱即可满足ppt级检测需求^[2,4]。

1.3 试验仪器、试剂与超净试验环境

实验选用四极杆ICP-MS(Agilent)、最小分度值为 0.1 mg 的电子天平等。试剂采用 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水、Multi-element Calibration Standard 3/4/5三类混合标准储备液, 分级配制现配现用工作标准溶液, 配置体积分数2%稀氨水、2%稀硝酸用于仪器管路清洗。全部PFA器皿统一采用20%(体积分数)超纯硝酸 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 高温浸泡48 h, 超纯水多次冲洗后氮气吹干备用。所有实验操作均在百级超净实验室内完成, 严格管控实验环境温湿度, 有效规避环境粉尘带来的金属污染干扰。

2 基于现有 ICP-MS 技术的高纯氨水检测方法优化试验

2.1 样品差异化前处理方案

针对28 %~30 %高浓度高纯氨水,取洁净干燥的100 mL PFA瓶称重,加入约35 g超纯水称量后,称取15 g高纯氨水原液混匀待测;浓度 $\leq 10\%$ 低浓度高纯氨水无需稀释,原液直接上机检测,全程不添加硝酸酸化试剂^[3]。

2.2 ICP-MS工作参数优化

基于ICP-MS通用调试规范,采用1 $\mu\text{g/L}$ 多元素调谐液单因素优化等离子体参数,以元素灵敏度、 CeO^+/Ce^+ 氧化物产率、 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ 双电荷产率为评价指标,确定最优参数:射频功率1350 W,载气流量1.05 L/min,辅助气0.80 L/min,冷却气15.0 L/min,采样深度5.0 mm;碰撞池氦气流量4.2 mL/min, KED电压3.0 V^[4,5]。优化仪器采集模式,通过延长积分时间降低基线噪声,提升易干扰金属离子的检出性能。相较于全扫描模式,跳峰采集模式信噪比更佳、检测效率更高,适用于超纯化学品微量金属检测。针对高干扰同位素,采用窄范围分段跳峰结合氦气碰撞模式,可有效降低背景噪声,消除基体及多原子质谱干扰。

2.3 基体与质谱干扰识别现有ICP-MS配套消除技术

2.3.1 氨水基体物理干扰及消除

高浓度氨水雾化后大量 NH_3 进入等离子体,改变等离子体温度与电子密度,气溶胶传输效率下降; NH_4^+ 形成空间电荷效应,轻质金属离子信号产生抑制,长时间连续测试易发生锥口铵盐堆积,信号漂移加剧。可通过优先选用标准加入法完全匹配样品基体,控制连续上机时长,定期使用稀硝酸冲洗锥组件与雾化室,减缓铵盐累积^[2]。

2.3.2 多原子离子质谱干扰及KED消除机制

检测体系典型重叠干扰: $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 干扰 ^{39}K 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 干扰 ^{56}Fe 、 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ 干扰 ^{54}Cr 。常规四极杆ICP-MS无法依靠质量分辨分开重叠离子,行业通用成熟方案为氦气KED碰撞池,多原子离子体积大、碰撞损耗能量更多,无法通过离子筛选通道,金属目标离子动能保留完整,实现干扰分离,微调氦气流量与KED电压可进一步压低Cr、V残留背景,以 ^{56}Fe 、 ^{39}K 同位素为例,开启KED模式后质谱背景计数由 10^4cps 降至 10^2cps ,基线噪声降低2个数量级,有效消除多原子离子重叠干扰。^[4]

2.3.3 定量方法

G5级高纯氨水以四点标准加入法为仲裁定量方法。先测试待测原液的初始信号,根据样品质量计算梯度加标用量,逐级向待测液中添加混合标准溶液,依次完成四次梯度加标测试^[4,6]。标准化检测流程,样品分级处理

后经PFA滤膜过滤,仪器启用KED跳峰模式,四点标准加入法测定,平行复测并穿插质控样监控仪器。针对U、Th、Pb、Co等亚ppt级超痕量金属离子,可通过延长积分时间、提升单同位素扫描次数等方法,结合大体积进样方式强化检测信号强度,匹配低浓度标准体系,可满足SEMI G5级超痕量杂质的检测下限要求。

3 方法学验证、样品实测、质量管控与工业应用

3.1 ICP-MS检测方法学性能验证

依据分析化学规范,选取对应浓度空白高纯氨水基质连续平行测定11次,以 3σ 计算方法检出限, 10σ 计算定量限;各元素MDL范围0.12~2.5 ppt, U、Th放射性杂质检出限低至0.12 ppt,整体检出能力优于SEMI G5行业管控标准^[1,6]。精密度试验:分别以高低浓度高纯氨水基质配制多梯度加标溶液,开展日内重复性与日间再现性试验。结果表明,方法日内、日间相对标准偏差均满足SEMI行业规范要求,检测精密度良好^[1,6]。加标回收率(准确度):向高纯氨水原样中添加混合金属标准溶液开展加标回收试验,不同类别金属离子的回收率均处于行业合格区间,方法准确度良好,可满足工业品控检测需求^[1,6]。

3.2 批量高纯氨水样品实测结果分析

采用本次优化的ICP-MS分级前处理标准化方法,对多批次SEMI G5级成品高纯氨水开展检测,可有效检出多种常见痕量金属杂质。样品杂质分布规律与行业研究结论一致:碱金属与碱土金属为主要杂质类型,主要来源于原料原生杂质及输送管路微量溶出;过渡重金属杂质主要受生产设备腐蚀与工艺波动影响;放射性金属离子含量均符合半导体行业严苛管控标准^[2]。

3.3 检测误差来源及质量保证方案

本方法误差分为系统误差和随机误差。系统误差包含标液配制偏差、基体不匹配、器皿溶出与长期基体漂移;随机误差包含信号噪声、记忆效应、雾化效率波动与锥口铵盐沉积等。普通四极杆无高分辨能力,亚ppt区间背景噪声更高,低浓度定量不确定度偏大。

依据标准化质控规范制备质控样品,选用杂质含量接近检出限的量产高纯氨水为基底,添加混合阳离子标液配制质控样品,匹配实际检测基质环境,保障质控有效性。根据检测样品体量差异化设置质控节点,把控检测全程稳定性:少量样品于检测前后各开展一次质控检测;批量样品分别在检测前期、中期、末期完成质控校验,实现全过程质量监控。参照行业通用回收率标准判定质控结果,允许单次检测中个别元素存在轻微偏差;若质控整体超标,即刻停止样品检测及报告出具工作。

建立完善的异常整改机制,若标准曲线线性不达标,排查器皿污染、标液配制、仪器灵敏度等影响因素后重新建曲线;初始质控不合格需重建曲线并复测;检测中、末期出现质控异常时,向前追溯批量样品复测,确定合格有效检测节点。整套全流程质控管控方案符合湿电子化学品检测行业通用规范^[7,8]。

3.4 ICP-MS检测技术工程应用优势分析

本方法依托市面常规四极杆ICP-MS设备即可完成检测,无需购置高端质谱设备。针对不同浓度高纯氨水采用对应预处理方式,全程不进行酸化处理,以四点标准加入法作为核心定量方式,并配套完善的质控体系。相较GFAAS单元素检测,本法多元素同步测定、灵敏度更高,可覆盖原料、中控、成品全流程质控,为行业通用标准化方案。

结束语

本文基于成熟的四极杆ICP-MS检测技术,建立适配不同基质的分级样品前处理方案。通过系统优化仪器等离子体及氦气碰撞池抗干扰参数,采用四点标准加入法定量,搭建了一套落地的SEMI G5级高纯氨水痕量金属检测流程。本方法依托常规ICP-MS设备,无需酸化前处理,依靠动能歧视技术消除质谱干扰、结合标准加入法抵消基体效应,无需高端高分辨质谱设备,即可实现多种金属离子的超痕量精准定量。整套检测体系配套完善

的质控规则,检测精密度与准确度均符合行业标准,贴合企业实际检测工况,可为半导体湿电子化学品行业痕量金属检测的标准化体系搭建提供完备的技术参考。

参考文献

- [1]刘畅,陈曦,李萌.微波消解-ICP-MS法测定高纯氨水中7种痕量金属杂质[J].化学试剂,2024,46(05):589-594.
- [2]李诗瑶,赵鑫.半导体高纯氨水痕量杂质检测的基质干扰消除方法研究[J].现代化工,2022,42(11):216-219.
- [3]陈铭.四极杆ICP-MS直接进样测定28%~30%半导体级高纯氨水痕量金属离子[J].分析测试学报,2025,44(03):412-418.
- [4]周建峰,吴海峰.KED-ICP-MS结合四点标准加入法测定碱性湿电子化学品中ppt级金属杂质[J].分析试验室,2024,43(09):1065-1070.
- [5]陈俊帆,林晓东.ICP-MS法检测高纯氨水痕量杂质的条件优化[J].广州化工,2023,51(15):98-101.
- [6]王浩,田雨.超净高纯氨水痕量元素检测技术优化与质量控制[J].精细与专用化学品,2025,33(02):45-49.
- [7]马晓燕.半导体高纯氨水ICP-MS检测全过程质量控制体系构建[J].精细化工,2025,42(04):789-795.
- [8]SEMI C8-0922,电子级湿化学品金属杂质ICP-MS检测通用规范[S].美国:国际半导体产业协会,2022.