

Capture and Analytical Methods of Metal Impurities in Electronic Gases

Chunhui Xu¹, Hui Tan², Jun Zhong^{2*}, Zhengquan Li^{1*}

¹Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²Quzhou Fluoride and Silicon Research Institutes, Quzhou Zhejiang

Email: chunhuixu@zjnu.cn, *zhongjun-6@163.com, *zqli@zjnu.edu.cn

Received: Oct. 2nd, 2018; accepted: Oct. 19th, 2018; published: Oct. 26th, 2018

Abstract

The electronic gases are high purity gases which are used for production of semiconductor devices and other electronic products. With the development of electronic industry, the relationship between the purity of electronic gases and product quality is getting closer and closer. Especially, the existence of metal impurities has great influence on the quality and yield of semiconductor devices. Therefore, the capture and detection of metal impurities from ppb (10^{-9}) to ppt (10^{-12}) is particularly important for the production of electronic gases. In this paper, we summarized the different capture and analytical methods of metal impurities and pointed out the development future.

Keywords

Electronic Gases, Metal Impurities, Capture, Analytical Methods

电子气体中金属杂质的捕集及分析方法综述

许春慧¹, 谭慧², 钟军^{2*}, 李正全^{1*}

¹浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

²衢州氟硅技术研究院, 浙江 衢州

Email: chunhuixu@zjnu.cn, *zhongjun-6@163.com, *zqli@zjnu.edu.cn

收稿日期: 2018年10月2日; 录用日期: 2018年10月19日; 发布日期: 2018年10月26日

摘要

电子气体是指在半导体及其它电子产品生产过程中所用到的的高纯度气体, 随着微电子工业的发展, 电子
*通讯作者。

文章引用: 许春慧, 谭慧, 钟军, 李正全. 电子气体中金属杂质的捕集及分析方法综述[J]. 材料化学前沿, 2018, 6(4): 111-118. DOI: 10.12677/amc.2018.64013

气体的纯度和产品质量之间的关系日益密切,尤其是金属杂质的存在对半导体器件质量及成品率影响很大。因此,ppb (10^{-9})至ppt (10^{-12})级金属杂质的捕集及检测对电子气体的生产过程尤为重要。本文对电子气体中金属杂质的捕集以及分析方法做了文献综述,并对其今后的研究方向进行了展望。

关键词

电子气体, 金属杂质, 捕集, 分析方法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电子工业用气体统称电子气体,指在半导体及其它电子产品生产过程中所用到的高纯度气体,是微纳电子制造国家安全战略产业的关键支撑材料,其广泛应用于大规模集成电路、液晶显示器、多晶硅和薄膜太阳能电池、新型电光源、光电半导体器件以及光纤通讯器件等电子行业[1] [2] [3]。表1为一些电子工业生产中所常用到的高纯气体[3]。

近年来,随着微纳电子先进制程向大尺寸、窄线宽、高集成度、高均匀性和高完整性发展,对电子气体的纯度和一致性要求越来越高,除了应具有5N(99.999%)以上纯度,还要求电子气体中的 H_2O 、气体杂质(如 O_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 等)和金属杂质(如Al、Cr、Cd、Cu等)的指标达到ppb (10^{-9})至ppt (10^{-12})数量级,气体的品质要求高度稳定且一致。电子气体的纯度对于半导体器件的质量与成品率影响很大,尤其是气体中的金属杂质会造成半导体器件的缺陷,从而产生漏电、电压不稳等问题[4] [5] [6] [7] [8]。

电子气体中的金属杂质主要来源于生产电子气体的原料及气体中的颗粒,这些金属杂质在气体中主要存在于 $0.1\sim 20\mu m$ 的悬浮颗粒或小于 $0.1\mu m$ 的气溶胶中。建立气体中痕量金属杂质的检测方法,对高纯气体的生产、储存和运输等均具有指导意义[9] [10] [11]。

Table 1. High purity gas required for electronic production

表 1. 电子工业生产所需的高纯气体

高新器件	制造所需的高纯气体
大规模集成电路	化学气相沉积: SiH_4 、 NH_3 、 O_2 、 N_2O 、TEOS(四乙氧基硅) 化学刻蚀: CF_4 、 SF_6 、 NF_3 、 Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 、 HBr 、 HCl 化学掺杂: BF_3 、 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3
液晶屏	化学气相沉积: SiH_4 、 SiN_x 化学刻蚀: SF_6 、 HCl 、 Cl_2
太阳能电池	化学气相沉积: SiH_4 、 PH_3 、 NF_3 扩散、刻蚀: $POCl_3$ 、 O_2 、 CF_4
光电半导体	化学气相沉积: AsH_3 、 PH_3 、 NH_3 、 N_2 、 H_2 化学刻蚀: BCl_3 、 Cl_2
光导纤维	化学气相沉积: SiH_4 、 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 化学刻蚀: CF_4 、 Cl_2 、 SF_6

随着现代分析仪器的的发展, 国外对高纯气体的分析经历了离线分析(off-line)、在线分析(on-line)和原位分析(in-situ)三个阶段。我国在高纯气体分析方面, 也已进入在线分析阶段, 且分析检测的灵敏度高, 可以实现气体中痕量金属杂质的分析测试[3]。然而, 由于一些气态样品不能直接导入分析仪器进行金属成分的测量, 一般需把气体样品先进行液体化, 即将含有金属杂质的气体样品捕集到溶液中, 以该溶液为样品, 才能选定合适的检测手段进行分析。由于高纯气体中的金属杂质含量低至 ppb 至 ppt 级, 因此, 对测定时使用的取样方法(防止样品污染)、检测方法以及分析测试仪器(灵敏度和检测限等)均提出了更高的操作要求。本文综述了电子气体中金属杂质的一些捕集方法以及几种不同的检测方法。

2. 金属杂质捕集方法

2.1. 溶液吸收法

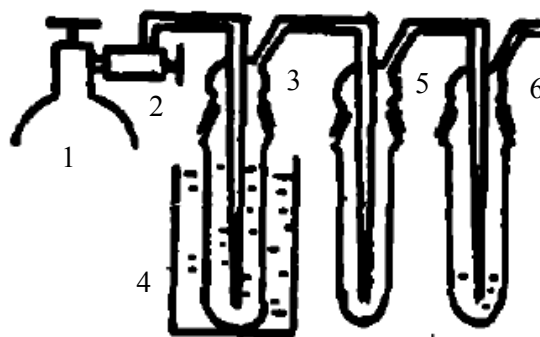
溶液吸收法是指使样品气通过吸收液, 使得样品中的金属杂质被捕集到溶液中[12]。该方法作为一种常用的气体样品捕集方法, 适用于与吸收液进行化学反应或吸收液对其有强溶解性的气体样品。由于各类气体化学性质的差异, 寻找合适的吸收液是该方法采样的关键。此外, 由于样品气的水解或电离, 捕集后的溶液呈强酸、强碱性或生成沉淀物。因此, 需要进行基体分离才能进行金属杂质测定。

崔先航等[10]用蒸馏水作为氯化氢和氨气的吸收液, 吸收后分别转化成盐酸、氨水溶液。取样系统如图 1 所示, 在吸收瓶中装入吸收液, 尾气瓶中加入指示剂, 控制适当的气流流速, 当达到饱和吸收量时停止取样; 然后取部分吸收液进行直接挥发去除基体并浓集金属杂质。

此外, 他们也采用稀碱溶液(0.1 mol/L 氢氧化铵)作为硅烷吸收液, 然后在吸收液中加入氢氟酸, 加热时形成挥发的四氟化硅去除硅基体; 采用 1%过氧化氢和 1%氢氧化铵混合液作为砷烷和磷烷的吸收液, 然后在砷烷吸收液中加入浓盐酸, 加热形成挥发的三氯化砷除去基体砷; 而对于磷烷吸收液则采用强碱性阴离子树脂静态分离去除磷基体。取样系统如图 2 所示, 与图 1 取样系统不同的是, 烷类气体取样前先用惰性气体清洗系统十分钟, 且取样完毕后再用惰性气体清洗以确保安全。

2.2. 填充柱法

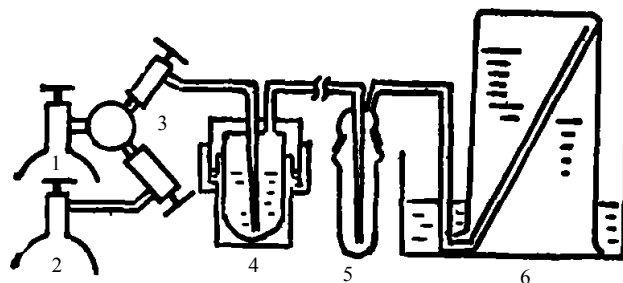
该方法指在聚四氟乙烯管中, 装入气相色谱用的填充剂, 使样品气通入此柱并捕集金属杂质, 然后将填充柱上的金属杂质溶解到酸溶液中, 作为样品溶液[12]。其中, 填充剂的选用是该方法的关键。填充剂要求不能含有金属成分、不能与样品气发生反应且具有耐酸性。通常, 填充剂可采用高分子聚合物或氟树脂类聚合物等。



1 气源; 2 针型阀; 3 石英吸收器; 4 冰水浴; 5 缓冲瓶; 6 指示剂瓶

Figure 1. Hydrogen chloride and ammonia gas sampling system diagram

图 1. 氯化氢和氨气取样系统图



1 试样气源；2 惰性气；3 二路气表；4 氟塑料吸收器；5 尾气瓶；6 量气装置

Figure 2. Alkanes gas sampling system diagram

图 2. 烷类气体取样系统图

宫崎和之等[12]对填充柱法和溶液吸收法进行了对比研究，其分别采用两种方法捕集样品气 N_2-BCl_3 (10%)中的金属杂质。填充柱法捕集系统如图 3 所示，捕集系统先后由填充柱和吸收溶液组成，吸收溶液是为了判断金属杂质是否完全捕集到填充柱中，吸收溶液出口侧的填充柱是为了防止逆扩散的金属杂质进入系统内而设计的；溶液吸收法的捕集系统如图 4 所示，为了与填充柱法进行比较，该系统先后由吸收溶液和填充柱组成，以判断金属杂质捕集是否完全捕集到吸收溶液中。

两种方法捕集金属杂质的结果列于表 2 中。由表可见，溶液吸收法对于 Mg、Si 元素，不但在吸收溶液中能检测出来，而且在填充柱中也能检测出来；然而采用填充柱法，表中所有的金属杂质均在吸收溶液中检测不出来，即填充柱能够将金属捕集完全。由此可见，填充柱法相比溶液吸收法捕集效率更高。此外，采用填充柱法样品气与金属杂质分离后，为达到溶液化，可控制因水解造成的主气体影响，这适用于大多数半导体工业气体。

填充柱法的技术关键，是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的捕集条件。

2.3. 蒸发捕集法

蒸发捕集法是使液化的样品气蒸发，对残留在容器内的金属成分进行溶解作为样品溶液[13]。然而，在主体成分蒸发时，金属杂质也随之部分逸出，因此需配合溶液吸收法进行前处理。该方法适用于沸点较低、易对分析仪器产生不良影响的腐蚀性气体样品。

姜阳等[13]采用蒸发捕集法和溶液吸收法相结合的方法，将待测液氨在室温下进行挥发，挥发出的氨气用超纯水吸收液吸收，溶解为氨水，作为溶液吸收法样品；此外，在待测液氨挥发结束后加入一定量稀硝酸，溶解残留在容器内的金属元素，作为蒸发捕集法样品；然后，将氨水样品与稀硝酸样品混合稀释后进行待测液中金属杂质含量的检测。

3. 金属杂质分析方法

3.1. 原子吸收光谱(AAS)

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, 简称 AAS)是基于待测元素的基态原子蒸汽对其特征谱线的吸收，由谱线的特征性和信号强度对待测元素进行定性和定量分析的一种常用分析方法。该分析方法主要有四种类型：火焰原子吸收光谱分析法、石墨炉原子吸收光谱分析法、蒸汽发生原子吸收光谱分析法和流动注射原子吸收光谱分析法。其中，以前两种分析方法最为常用[14]。

原子吸收光谱法可以测定元素周期表中的大多数金属和非金属元素，火焰原子吸收法对大多数金属元素的相对灵敏度为 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ g/mL，相对标准偏差一般为 0.1%~0.5%；石墨炉原子吸收法原子化效率

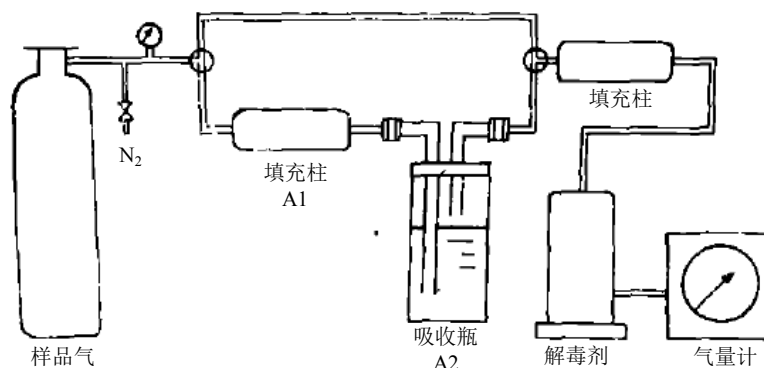


Figure 3. Capture system diagram (packed column method)

图 3. 捕集系统图(填充柱法)

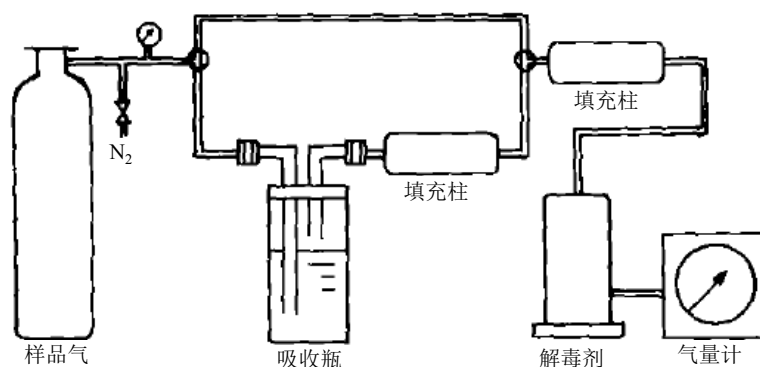


Figure 4. Capture system diagram (solution absorption method)

图 4. 捕集系统图(溶液吸收法)

Table 2. Content of metallic impurities in N_2-BCl_3 (10%) [12]

表 2. N_2-BCl_3 (10%)中的金属杂质含量(μg) [12]

金属杂质	填充柱法		溶液吸收法	
	填充剂	吸收溶液	吸收溶液	填充剂
Al	0.11	< 0.03	0.09	< 0.03
Fe	0.7	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mg	0.08	< 0.01	< 0.01	0.06
Si	14	< 0.2	10	0.4
Zn	0.06	< 0.05	< 0.05	< 0.05

高, 检出限可达 $10^{-10}\sim 10^{-14}$ g/mL, 但其精密度比火焰法差, 相对标准偏差一般为 3%~5% [15]。AAS 的主要优缺点列于表 3。

何元琴等[16]用高纯水作为吸收剂吸收 SiF_4 气体, 将吸收液进行消解处理除去氟或硅元素, 再用火焰原子吸收光谱仪对吸收液中的金属杂质进行检测。通过对吸收液中 Fe、Ca、Mg、Zn、Cu、Pb、Cd 七种元素进行多次平行测定, 结果表明, 该方法中各杂质元素的检出限为 0.021~5.846 mg/L, 相对标准偏差波动范围小于 3%, 样品中的各金属含量回收率在 98.0%~103%之间。

崔先航等[10]采用石墨炉原子吸收光谱法对高纯氮气、氢气、氯化氢、氨气以及烷类气体中的 Al、

Table 3. Comparison of three different detection techniques [15]**表 3.** 三种不同检测技术的优缺点比较[15]

检测技术	优点	缺点
原子吸收光谱(AAS)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 选择性好; 2. 精密度高; 3. 应用范围广; 4. 谱线干扰少。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 火焰 AAS 灵敏度不足; 2. 难熔元素如 B、Si、Ti、Zr、Nb、Ta、稀土元素等易形成难解离氧化物, 原子化效率低; 3. 复杂基体分析中化学干扰严重; 4. 校准曲线线性范围窄; 5. 只适用单元素测定, 分析效率低。
电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 灵敏度高; 2. 精密度好; 3. 准确度较高; 4. 线性范围较宽; 5. 具有同时或顺序多元素快速分析能力。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 灵敏度远低于 ICP-MS, 检出限对某些痕量超痕量元素仍显不足。比如稀土元素、铂族元素, 其分析能力远远差于 ICP-MS 技术; 2. 谱线复杂, 光谱干扰比较严重。
电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 多元素快速分析能力; 2. 灵敏度高, 背景低, 检出限低; 3. 线性动态范围宽; 4. 干扰较少; 5. 样品的引入和更换方便, 且便于与其他进样或在线分离技术联用; 6. 分析精密度高; 7. 可提供同位素信息; 8. 样品需要量小, 只需几十毫克或几百毫克样品。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 基体效应较大, 需要内标法校正; 2. 对分析溶液中含盐量的耐受力较差。

Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mn、Na、Pb 和 Zn 十种常见金属杂质进行了检测, 结果证明, 氮气和氢气中金属杂质的检出限为 0.006~0.40 ng/L; 氯化氢和氨气中金属杂质的检出限为 0.01~5.92 ng/g; 烷类气体中的金属杂质检出限为 0.1~15 $\mu\text{g/g}$, 方法的相对标准偏差为 4.3%~14.4%。

3.2. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)

电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, 简称 ICP-AES)是以电感耦合等离子体为激发光源, 使样品中各成分的原子被激发并发射出特征谱线的光, 再根据特征谱线的波长和强度来确定样品中所含的化学元素及其含量的一种分析技术[14]。

ICP-AES 主要应用于金属元素分析, 而对于非金属元素的测定灵敏度较差。其仪器检出限为 10^{-9} ~ 10^{-7} g/mL, 一般元素都存在灵敏度不同的多条谱线, 动态线性范围约为 4~6 个数量级, 故非常适合测试基体复杂、元素含量范围变化大、要求测定元素多和批量大的试样[15]。ICP-AES 的主要优缺点列于表 3。

郑秋艳等[17]采用 ICP-AES 测定了高纯 WF_6 中 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ca、Na、K、Pb 及 Mo 等金属元素的含量。由于 WF_6 极易与空气中的水分发生反应, 为此设计了一套与空气隔离的密闭取样系统。在装有待测金属元素的取样器内, 先后加入氨水、硝酸、氢氟酸使其溶解并定容, 最后将待测溶液进行 ICP-AES 分析。结果显示, 各元素的检出限均小于 0.005 mg/L, 方法的回收率在 90.5%~104.2%之间, 测定值的相对标准偏差为 3.2%~7.8%。

3.3. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 简称 ICP-MS)其工作原理是通电感耦合等离子体使样品电离, 进入质谱进行检测。自 20 世纪 80 年代以来, ICP-MS 已经成为痕量元素分析中最常用的技术之一[2][14]。

ICP-MS 技术可以检测周期表上几乎所有的金属元素和部分非金属元素,最适于测定重元素(灵敏度高且干扰少),特别是稀土元素和贵金属元素等的测定。检出限可达 10^{-15} g/mL,线性动态范围在 10^8 ~ 10^9 之间,分析精密度为 1%~2% [15]。ICP-MS 的主要优缺点列于表 3。

刘珂珂等[18]采用 ICP-MS 测定高纯气体五氟乙烷中 Al、P 和 B 杂质,通过选择优化提纯后的盐酸作为吸收液,用 Sc 作为内标,并采用碰撞池技术,在池内引入惰性气体氦气,有效避免了基体效应以及多原子离子对测定的干扰。结果显示,Al、P 和 B 三种杂质元素的方法检出限分别为 0.019、0.055 和 0.10 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 2.16%~5.63%,加标回收率在 95.6%~105.0%之间。

陈黎明等[19]利用 ICP-MS 测定半导体级高纯氢氟酸中的痕量金属杂质,用膜去溶进样系统直接进样,采用标准加入法进行杂质含量的检测,使得高纯氢氟酸样品的分析无需富集处理,从而减少了环境对样品的污染。结果显示,方法中杂质元素检出限为 0.09~37.07 ng/L,加标回收率为 92.3%~116.8%。

郭峰等[20]采用 ICP-MS 对高纯四氯化硅中的 Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Pb、Zn 和 Mn 等 9 种微量金属杂质。其采用密封针管取样,转移至塑料挥气瓶中,挥去基体四氯化硅,再加入硝酸将富集的金属转变成溶液后定容,进行 ICP-MS 测定,采用 Rh 做内标元素补偿基体效应和灵敏度漂移,结果显示,各杂质元素的检出限为 0.009~0.05 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 0.9%~3.5%,样品的加标回收率为 98.15%~102.0%。

4. 总结及展望

综上所述,依据电子气体的不同特性,可以选择不同的气体捕集方法以及检测方法进行样品气中金属成分的测量。然而,在电子气体痕量金属离子分析中,取样过程中来自试剂、容器和环境等的外源性杂质所造成的二次污染,气体-杂质、杂质-杂质及它们与仪器系统之间的相互作用,再加上基体干扰,均可能构成背景干扰,影响痕量杂质的准确分析,导致分析结果很容易出现偶然误差甚至错误。特别对于 Cl_2 、HCl 和 HF 等具有嗜水性和腐蚀性的气体,对金属离子的提取以及分析系统和方法均提出更严苛的要求。因此,还需深入系统地研究电子气体中超痕量杂质的干扰因素,揭示其形成途径和影响机理,为正确消除背景干扰提供理论依据,确保分析结果的代表性、准确性和重现性,实现单种金属杂质的精准分析。

参考文献

- [1] Bhadha, P.M., Watanabe, T. and Fraenkel, D. (2001) Dehydroxylated High-Silica Zeolites for Removal of Trace Moisture to Prepare Acid Gas Etchants for Semiconductor Wafer Fabrication. WO 01/76723 A1.
- [2] 林宇巍. SEMI 标准关于电子气分析方法概述[J]. 质量技术监督研究, 2011(3): 15-21.
- [3] 牛丽红, 于世林. 国内高纯气体应用现状[J]. 低温与特气, 2010, 28(3): 7-9.
- [4] Zhou, D., John, J.P., Jursich, G.M., *et al.* (2003) Method and Apparatus for Corrosive Gas Purification. US 20030221947 A1.
- [5] Motz, K.L., Freire, F.J., Edwards, E.G., *et al.* (1992) Process for Purifying Hydrogen Fluoride. US 5108559 A.
- [6] Borzio, J. and Jacksier, T. (1998) Purification of Electronic Specialty Gases by Vapor Phase Transfilling. EP 0856715 A2.
- [7] Repman, J.F., Morris, T.E. and Hill, T.F. (1990) Method of Removing Impurities from Anhydrous Hydrogen Chloride. EP 0380014 A1.
- [8] 郑秋艳, 王少波, 李少波, 等. 电子气体主要杂质分析方法综述[J]. 低温与特气, 2008, 26(1): 13-18.
- [9] 尹恩华. 气体中的颗粒与金属杂质探讨[J]. 低温与特气, 1992(2): 8-11.
- [10] 崔仙航, 徐学敏, 严性, 等. 高纯气体中痕量金属杂质的测定[J]. 半导体学报, 1989, 10(12): 945-951.
- [11] 张文娟. 高纯气体中金属杂质分析方法综述[J]. 广州化工, 2015, 43(14): 19-21.
- [12] 宫崎和之, 等. 气体中超微量杂质分析方法的研究(4)——特气中极微量金属杂质的捕集及分析[J]. 低温与特气, 1993(2): 50-58.

- [13] 姜阳, 董翊, 李春华, 等. 高纯氨中金属颗粒杂质检测方法[J]. 上海计量测试, 2014(244): 44-47.
- [14] 余自力, 程光磊. 金属离子分析技术[M]. 化学工业出版社, 2004.
- [15] 李冰, 周剑雄, 詹秀春, 等. 无机多元素现代仪器分析技术[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1878-1916.
- [16] 何元琴. SiF₄ 气体中气体杂质和金属杂质的检测方法研究[D]: [硕士学位论文]. 贵州大学, 2016: 33-52.
- [17] 郑秋艳, 柳彤, 李翔宇, 等. ICP-AES 法分析六氟化钨中的金属粒子[J]. 舰船防化, 2011(3): 52-55.
- [18] 刘珂珂, 庞海岩, 刘清, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯气体中痕量铝、磷、硼[J]. 河南科学, 2013, 31(10): 1613-1614.
- [19] 陈黎明. 膜去溶进样高分辨电感耦合等离子体质谱法测定半导体级氢氟酸中杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(2): 61-64.
- [20] 郭峰, 谭红, 何锦林, 等. 改进的挥硅-ICP-MS 法测定高纯四氯化硅中金属杂质[J]. 福建分析测试, 2006, 15(4): 7-9.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: amc@hanspub.org