

ICP-AES 测定硅单晶中杂质铬、铜、锰、铝、镉、钼

王春梅 张淑珍

(信息产业部电子第 46 研究所 天津 300192)

摘要 本文采用电感耦合等离子体发射光谱对硅单晶材料中 6 种金属杂质的分析进行了研究。研究了基体硅对分析元素的干扰影响及校正。采用压力溶样器制备样品,并在低温进行杂质富集,采用 ICP-AES 对杂质进行了分析,回收率在 90%~105% 之间。

关键词 硅单晶 发射光谱 杂质

1 前言

硅单晶材料是一种很重要的半导体材料。尽管在拉制单晶过程中对工艺过程及原材料的要求很严格,有时仍然会出现一些质量问题。为此有必要对单晶中的杂质进行分析。一般多采用交流电弧发射光谱测定硅单晶中的杂质,但分析流程比较长,误差比较大,而采用 ICP-AES 分析硅单晶及相关材料中杂质的报道较少¹。我们采用 ICP-AES 对硅单晶中铬、铜、锰、铝、镉、钼杂质进行了测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

本实验采用的仪器为 ARL 公司 3580ICP 光谱仪

氢氟酸,盐酸,硝酸:将 MOS 纯试剂进行提纯。水为二次去离子水

系列标准溶液采用标准储备液进行稀释,浓度分别为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,并保持盐酸酸度为 5%。

2.2 元素的分析线

本实验选择的分析线列于表 1。

表 1 元素的分析线(分析线波长单位:nm)

元素	Al	Cd	Mo	Cu	Cr	Mn
分析线	308.22	226.50	220.03	324.75	267.72	257.61

2.3 样品制备

称取 8g 硅单晶样品粉末,置于压力溶样器的

聚四氟乙烯内套中,加入 60mL 氢氟酸,加入 1mL 硝酸,放置 1h,拧紧不锈钢套,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 反应 3h,取出冷却,转移至 80mL 铂坩锅中。在低温石墨电炉上挥发基体。当残液剩下 1mL 时,转移至 2mL 塑料管中,加入 0.1mL 盐酸,定容。(由于采用耐腐蚀雾化器,所以不必将氢氟酸赶走)

3 结果和讨论

3.1 载气流速的选择实验

载气流速对信背比的影响很大。为了使待测元素得到较好的检测限,我们做了载气流速对元素谱线的信背比的影响实验。我们用 0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的元素标液做试验,改变载气压力测定分析元素谱线强度值,并计算信背比,实验结果列于表 2。由表 2 可以看出,载气流速为 0.62mL/min 时,信背比最大。在本实验中我们选择载气流速为 0.6mL/min。

表 2 载气流速对信背比的影响实验

流速	Mh	Cr	Cu	Mo	Cd	Al
0.45	2.99	1.28	1.15	1.29	1.49	1.09
0.50	8.89	2.11	1.66	2.18	2.82	1.08
0.55	9.86	2.30	1.92	2.40	3.01	1.33
0.62	12.4	2.68	2.49	2.84	3.49	1.28
0.70	4.02	1.39	2.67	1.58	1.90	1.13

3.2 基体硅对杂质谱线背景影响和谱线强度的影响

为了考察基体硅对待测元素的背景影响和谱线强度的影响,我们做了强度扫描实验和加入不

同含量硅时分析元素谱线强度的变化。由扫描发现,2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硅标样溶液在待测元素的通道上有弱背景干扰产生。这种干扰影响可以采用扣除背景的方法除去。

取4支10mL比色管,各加入1mL(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的待测杂质溶液,再分别向试管中加入0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 μg 、1000 μg 、2000 μg 的硅标准溶液(用光谱纯二氧化硅配制而成)。用水稀至刻度,测其强度值。结果列于表3。由表3可以看出,在硅含量低于2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,其对杂质分析元素谱线强度影响不大。

表3 基体硅对待测元素谱线强度的影响
(浓度单位: $\mu\text{g}/\text{mL}$)

元素	Mn	Cr	Al	Cu	Mo	Cd
0	50.21	7.36	1.59	10.00	6.97	11.6
100	49.53	7.29	1.57	9.98	7.00	11.5
1000	50.41	7.38	1.57	10.06	7.00	11.2
2000	50.88	7.61	1.58	10.05	7.17	11.4

3.3 试样处理后硅的剩余量

本实验中采用了将酸挥发走,这样硅就以四氯化硅的形式挥发走了。对几个样品的剩余硅进行了测试,含量均低于1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。所以在分析杂质含量时,可以不考虑基体硅对谱线的增强影响。

3.4 元素的回收实验

为验证分析方法的准确性,我们对6种分析元素做了回收实验,结果列于表4。结果显示回收令人满意。

表4 回收率实验

元素	Al	Cd	Mo	Cu	Mn	Cr
加入量	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
回收量	0.90	1.02	1.05	1.01	1.01	0.98
回收率	90%	102%	105%	101%	101%	98%

3.5 实际样品分析结果

在上述工作的基础上,我们对单晶硅中6种金属杂质进行了分析,结果见表5。

表5 单晶硅中金属杂质的分析结果(单位: $\mu\text{g}/\text{g}$)

元素	Al	Cd	Mo	Cu	Mn	Cr
1	<0.2	<0.01	<0.01	0.02	0.005	0.05
2	<0.2	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	0.03
3	0.4	<0.01	<0.01	0.03	<0.004	0.04
4	0.3	<0.01	<0.01	0.03	<0.004	0.05

4 结 论

浓度小于20000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硅基体对待测元素有一定的背景效应,可以进行背景校正。采用压力溶样器溶解样品,可以对硅单晶中6种痕量杂质进行分析。

参 考 文 献

- 1 王春梅,张淑珍,吴琼等. 光谱学与光谱分析,1995,15(2):45~48

Determination of Al, Cu, Cd, Cr, Mn, Mo in Silicon Single Crystal by ICP-AES

Wang Chunmei Zhang Shuzhen

(The Electronic 46th Institute of Information Industry Ministry 300192 Tianjin)

Abstract A method for determination of 6 kinds of metal impurities in silicon single crystal by ICP-AES is developed. About 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ silicon would have background effect on analyzed elements and this effect should be deducted by background correction.

Key words silicon single crystal emission spectrometry impurity