

多元素测试仪测定二氯硅烷中的痕量磷

闻瑞梅¹ 周淑君² 袁 越² 赵振环³

(1 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(2 洛阳硅单晶厂 洛阳 471009)

(3 北京北华电子有限公司 北京 102200)

摘要 二氯硅烷的沸点只有 8.3℃, 常温下呈气体状态, 用常规的方法取样和检测难度很大. 我们用高温富氢还原的方法, 使二氯硅烷中的磷还原为 PH₃, 用气相色谱法测定. 并在炉口设计了锥形惰性气氛保护炉口装置, 有效的防止了氢爆. 保证测试安全并能连续进样、操作简便、省时. 同时利用 NaOH 富集, 解决了主体干扰杂质的问题. 方法灵敏、可靠、简便、灵敏度由 0.1 μg/l 提高到 0.04 μg/l.

PACC: 8280, 0768

1 引言

高纯二氯硅烷(SiH₂Cl₂ 以下简称 DCS)是电子工业用的一种新型硅源气体, 主要应用于硅外延和大规模集成电路上氮化硅、多晶硅掩膜的制备, 作硅外延时由于 SiH₂Cl₂ 的外延温度可比 SiCl₄ 低大约 100℃, 这就有利于外延层的热缺陷密度降低、缩小过渡区宽度, 从而提高了外延层的质量. 又由于 DCS 在常温下是稳压的液化气体, 在工艺中易控制其流量和浓度, 同时 DCS 的化学稳定性低于 SiCl₄ 和 SiHCl₃. 氢还原反应的速率和转化率就比它们高. DCS 中的磷含量直接影响外延硅材料的纯度, 这是一个关键的指标, 多年来一直是分析工作者研究的目标. 七十年代用分光光度法^[1]、光谱法, 但都离不了化学富集、大体积取样、操作繁琐. 八十年代用离子色谱法^[2]测定, 但样品必需是离子状态、用气相色谱法^[3,4]测定二氯硅烷中的磷, 但仍停留在用二根很长的色谱柱分离基体的形式. 八十年代后期用高温氢还原法代替用二根色谱柱分离基体的方法, 使二氯硅烷中的杂质磷还原为磷化氢的形态, 但灵敏度不高, 为 0.1 μg/l, 且仅仅限于三氯硅烷(SiHCl₃ 以下简称 TCS, 它常温下是液体)中磷的测定, 二氯硅烷不同于三氯硅烷, 它的沸点只有 8.3℃, 常温下呈气体状态, 取样难度很大, 我们在低温下(-78℃)进样, 用高温富氢还原的方法^[5-8], 使二氯硅烷中的磷还原为 PH₃, 用气相色谱法测定, 并在炉口设计了锥形惰性气氛保护炉口装置, 有效的防止了氢爆. 保证测试安全并能连续进样、操作简便、省时. 同时利用 NaOH 富集, 解决了主体干扰杂质的问题, 把分析灵敏度提高到 0.04 μg/l.

闻瑞梅 女, 1933 年生, 研究员, 长期从事水处理及水、气环境中痕量元素的分析研究, 曾先后获国家级、院、市、级科技奖十余次, 专著 2 本, 专刊 5 项, 是我国著名的水化学工程专家
1996 年 4 月 18 日收到初稿, 1996 年 7 月 9 日收到修改稿

2 方法原理

在低温下把二氯硅烷注入填有石英片的高温炉管内, DCS 被热分解, 其杂质氯化磷及其他形式的磷在富氢条件下被还原为磷化氢, 经二级氢氧化钠溶液分离磷化氢, 并在液氮温度下富集, 经解吸后进入色谱柱, 由双火焰光度检测器(526nm)测定磷化氢信号, 用加入三氯化磷标准法, 根据磷量与峰高, 绘制工作曲线, 从曲线上求出被测试样中磷的含量, 在还原温度 1030K 下, 本方法进样 0.1ml, 磷的最低检测量达 0.006ng.

3 实验过程

3.1 仪器

MC-02 型高温氢还原-气相色谱仪, 仪器结构示意图见图 1. 实验参数表见表 1.

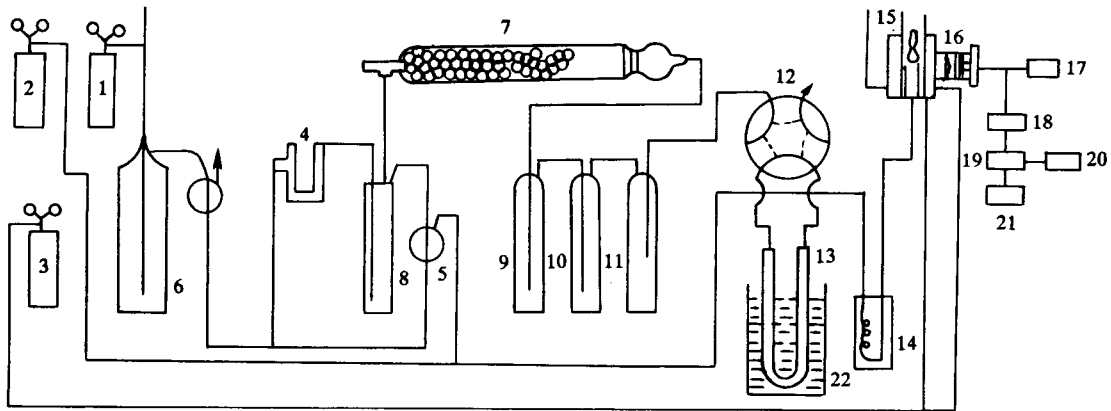


图 1 仪器结构示意图

1 氢气瓶; 2 氮气瓶; 3 空气瓶; 4 进样孔; 5 三通阀门; 6 净化器; 7 还原炉管(填充石英砂); 8 四级逆式配室; 9, 10 NaOH 两级富集净化器; 11 脱水管; 12 玻璃六通阀; 13 扑集柱(玻璃柱 300×400mm 填充柱在 40~60 目 201 红色担体涂敷 25%DC550 填充 10cm); 14 分离柱(四角柱 1m×4mm60 目 GDX101); 15 双火焰光度检测器; 16 检测器电学系统; 17 高压电源; 18 微电流放大器; 19 微处理机; 20 电子电位差计(1mV); 21 打印机; 22 液氮冷阱(-78℃)或热水浴(90~100℃).

3.2 主要试剂

高纯二氯硅烷、三氯硅烷、三氯化磷等.

3.3 标准液的配制及工作曲线

二氯硅烷沸点只有 8.3℃, 常温下呈气态, 不能用它作为稀释溶液配制标准. 我们实验配制了两套标准: 一套标准是把液体状二氯硅烷按 1:9 体积比加到三氯硅烷中作为稀释液, 用加入三氯化磷标准法逐级稀

表 1 实验参数表

还原系统	色谱系统
还原氢气 158ml·min ⁻¹	载气 Ar 57 ml·min ⁻¹
载气 H ₂ 40 ml·min ⁻¹	火焰氢 238 ml·min ⁻¹
配气室温度 150℃	空气 1 92 ml·min ⁻¹
还原炉温度 780℃	空气 2 182 ml·min ⁻¹
进样量 0.1 ml	检测器温度 100℃
	负高压 700 V
	色谱柱温度 85℃

释, 配制成标准系列, 其级差为: 0.14; 0.28; 0.56; 1.12; 2.24 五个标准点, 浓度均为每毫升含磷纳克数. 另一套标准是用纯三氯硅烷作为稀释液也配制成上述浓度的五个标准点, 进

样 0.1ml,测定并量出每个标准点所对应的磷化氢峰高.用峰高和磷含量作图,绘制工作曲线(如图 2).

由图 2 可见含有 DCS 和 TCS 以及纯 TCS 所配标准而绘制的两套工作曲线基本重合,两种配制方法都可行.

3.4 最佳还原温度的选择

用每毫升含 5.6ng 磷的 DCS 与 TCS 混合试样,在不同的还原温度下(其它条件相同),测定磷化氢峰高.绘出还原温度与峰高的关系图(如图 3).由图 3 可选择 760℃为本方法最佳还原温度.

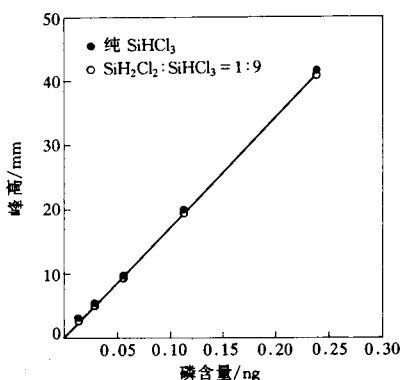


图 2 工作曲线

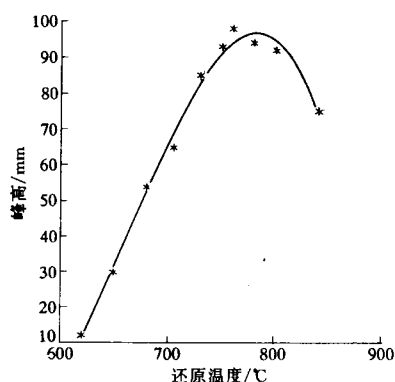


图 3 最佳还原温度的选择

4 重现性试验与精密度

1 同一样品不同进样体积比,结果见表 2.由表 2 看到同一样品多次重复分析的重现性很好.

2 精密度 我们对一高纯 DCS 样,进行了九次测试,数据进行统计,结果示于表 3,其平均值 $\bar{x}=0.056$,标准偏差 $\sigma=0.0053$,相对标准偏差 $S=9.5\%$,这说明本方法精密度高.

表 2 同一样品不同进样体积比分析结果

表 3 精密度统计

样品名称	进样体积比 DCS : TCS	测定磷含量 / $(\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$	测量序号	磷的浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$	平均浓度 / $(\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$	标准偏差	相对标准偏差
精馏 DCS 产品	1 : 0	0.12	1	0.06	0.056	$\sigma=0.0053$	$S=0.095$
	1 : 0	0.12	2	0.06			
	1 : 0	0.11	3	0.06			
	1 : 0	0.11	4	0.05			
	1 : 3	0.12	5	0.06			
	1 : 9	0.12	6	0.06			
高纯 DCS 产品	1 : 0	0.06	7	0.05			
	1 : 0	0.06	8	0.05			
	1 : 0	0.06	9	0.05			
	1 : 0	0.05					
	1 : 0	0.05					

5 方法对比

我们用本方法和比色法对含磷较高的粗 DCS 进行分析对比, 结果见表 4. 由表 4 看出两种方法测试结果基本一致, 说明本方法可靠.

表 4 不同方法测定粗 DCS 中磷的含量结果比较

DCS	本方法/ %	比色法/ %
1	8.5×10^{-7}	6.0×10^{-7}
2	9.0×10^{-7}	9.9×10^{-7}
3	9.5×10^{-7}	6.0×10^{-7}
4	1.3×10^{-6}	1.2×10^{-6}
5	6.7×10^{-6}	8.7×10^{-6}
6	5.6×10^{-6}	7.3×10^{-6}
7	4.5×10^{-5}	4.8×10^{-5}
8	1.9×10^{-5}	1.3×10^{-5}
9	1.9×10^{-5}	1.1×10^{-5}
10	7.2×10^{-8}	$< 3.6 \times 10^{-7}$
11	4.7×10^{-8}	$< 3.6 \times 10^{-7}$
12	8.8×10^{-8}	$< 3.6 \times 10^{-7}$

6 讨论

1 向高温炉管内加样品用氢还原时, 常因开启炉口活塞使空气进入炉管引起氢气爆鸣, 为此我们设计了锥形惰性气氛保护炉口装置(见图 4), 有效地防止了氢爆. 进样前先开启 N_2 流量为 1.0 l/min , 该 N_2 经环形狭缝, 以 1.0 m/s 的线速度喷出, 从而在炉口处形成锥形惰性气氛保护圈, 然后开启炉口活塞进样, 保证测试安全并能连续进样、操作简便、省时.

2 在分析氯硅烷中的磷时, 大量混合的氯硅烷与痕量的 PH_3 很难分离, 是当前国内外分析的难题. 我们利用 PH_3 与 $NaOH$ 不起作用, 而氯硅烷被 $NaOH$ 水溶液水解生成 Na_2SiO_3 的原理, 解决了主体与杂质分离的问题. 该方法同时也很好地解决了传统的气相色谱法中, 氯代硅烷进入火焰光度检测器后水解, 会在石英光度窗口结成一层白膜, 影响测量的问题.

3 经我们分析的二氯硅烷, 其磷含量为 $0.06 \mu\text{g/l}$ 的样品, 送中科院半导体所等单位做外延本征实验, 其 N 型电阻率为 $150 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 由电阻率推算磷含量与分析结果相吻合, 说明本方法所测数据准确、可靠.

7 结论

用高温氢还原气相色谱法测定二氯硅烷中的痕量磷, 方法灵敏, 可靠, 安全, 灵敏度达 $0.04 \mu\text{g/l}$.

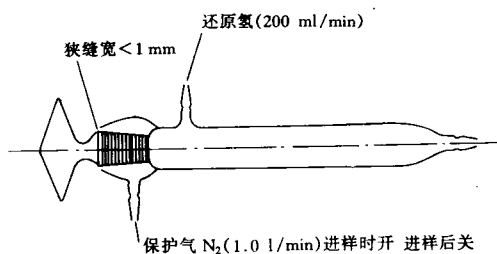


图 4 锥形惰性气氛保护圈示意图

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局编,空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990.
- [2] 牟世芬,刘开录,离子色谱,北京:科学出版社,1987.
- [3] 詹兴益编著,实用气相色谱分析,长沙:湖南科学技术出版社,1983.
- [4] Barker S. A., Long A. R., Short C. R., J. Chromatography, 1989, **475**:353.
- [5] Wen Ruimei *et al.*, Journal of Environmental Sciences, 1995, **7**(2): 229~232.
- [6] 闻瑞梅,等,分析测试技术与仪器,1995, **1**(3): 8~11.
- [7] 闻瑞梅,梁骏吾,等,半导体学报, 1995, **16**(3): 188~192.
- [8] 闻瑞梅,陈朗星,金晓军,应用基础与工程科学学报, 1994, **2**(4): 282~286.

Determination of Trace Phosphorus in Dichlorosilane by Multielement Measuring Instrument

Wen Ruimei¹, Zhou Shujun², Yuan Yue² and Zhao Zhenhuan³

(1 *Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(2 *Luoyang Single Crystal Silicon Factory, Luoyang 471009*)

(3 *Beihua Electronical Limited Company, Beijing 102200*)

Received 18 April 1996, revised manuscript received 9 July 1996

Abstract Dichlorosilane, a gas at normal temperature with a boiling point of 8.3°C, is very difficult to be sampled and detected by using conventional method. We reduced the phosphorus in dichlorosilane to PH₃ by enriched hydrogen at high temperature and then measured it with gas chromatography. A protecting set, which can form a taper inert-gas curtain in the entrance of the furnace, was designed to avoid hydrogen explosion. The set can also ensure continuous sampling and make the measuring process easy and time-saving. The problem of the main gas interfering with the impurity detection was solved by PH₃ enriching using NaOH absorption. This method is sensitive, reliable and convenient, which can enhance the sensitivity from 0.1μg/l to 0.04μg/l.

PACC: 8280, 0768