

# 石墨炉原子吸收法测定硅中铂族 金属掺杂剂

崔仙航 马会民

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1986年11月5日收到

本工作采用 P-E 5000 型原子吸收光谱仪附 HGA-500 型石墨炉, 探索了铂族金属的测定方法。对 Ru、Rh、Pd、Ir 及 Pt, 测定灵敏度分别为  $5.8 \times 10^{-11}$ 、 $2.8 \times 10^{-11}$ 、 $2.6 \times 10^{-11}$ 、 $2.8 \times 10^{-10}$  和  $1.8 \times 10^{-10}$  克; 在灵敏度附近, 各元素的测定相对标准偏差不超过 9%。

本文所建立的方法灵敏、准确, 能满足微量硅样品中的痕量铂族金属掺杂剂的分析。

**主题词** 半导体硅, 掺杂剂, 铂族金属, 原子吸收法

## 一、引言

由于在超大规模集成电路中应用金属硅化物<sup>[1]</sup>, 各国已花了大量的人力和物力研究其形成及性质。Si:Pt 与 Si:Pd<sup>[2]</sup> 深能级的研究近年来也很活跃, 但所用的研究方法得到的掺杂铂或钯浓度仅能反映表现电活性部分的铂或钯原子, 难于确知掺入硅中铂或钯的总量。因此建立一个准确可靠的分析方法来测定硅中金属掺杂剂的深度分布及总量, 提供数据, 将是很有意义的。

硅中杂质可用多种方法来分析。石墨炉原子吸收法是一个灵敏、准确的方法, 适合于半导体材料中痕量杂质的分析。Judelevich<sup>[3]</sup>、Stewart<sup>[4]</sup>、Phelan<sup>[5]</sup> 等采用此法分析了硅中一些金属杂质, 而测定硅中铂族金属掺杂剂的方法尚未见报道。为了配合掺铂族元素深能级的研究, 本工作建立了石墨炉原子吸收法测定 Ru、Rh、Pd、Ir 及 Pt 的程序。目前中国科学院半导体研究所对硅中掺铂、掺钯样品的深能级研究较系统及深入, 因此我们先分析了这类样品。测得掺铂的硅中铂浓度为  $1.2 \times 10^{15}$  原子/ $\text{cm}^3$ ; 对文献 [2] 条件下制备的样品, 分析了钯在硅表层中的深度分布, 磨去 0.13mm 厚的硅后, 测得硅中钯浓度为  $3.4 \times 10^{16}$  原子/ $\text{cm}^3$ 。该方法同样可以测定硅中掺杂的钌、铑及铱的浓度, 但因目前尚无样品, 故列不出数据。

## 二、仪器与试剂

### 1. 仪器

本试验使用的仪器设备是：P-E 5000 型（美）原子吸收光谱仪附 HGA-500 型高温石墨炉，AS-1 型自动进样器，056 型记录仪，PRS-10 型打印机，Rh、Pd、Ir 和 Pt 空心阴极灯均为冶金部有色金属研究总院制，Ru 空心阴极灯为 P-E 型，Eppendorf 微量注射器（ $100\mu\text{l}$ ）；72 型分光光度计（上海分析仪器厂）；AD-2Z 型微量自动电子天平（美）。

## 2. 试剂

铂、钯、铱、铑和钌的标准溶液均为  $1.0\text{mg/ml}$  储备液。铂储备液由铂粉溶于王水，然后将溶液蒸干，残渣溶于盐酸制得；钯、铱、铑和钌储备液由它们的氯化物或氯络合物铵盐溶于稀盐酸制得。储备液介质均为  $1\text{mol/dm}^3 \text{HCl}$ ，并于聚乙烯瓶中存放。试剂的纯度为分析纯或光谱纯。 $1.0\text{mg/ml}$  的硅标准溶液由分析纯硅酸钠溶于水配制而成。

氩气纯度大于 99.99%。盐酸、硝酸和氢氟酸均为 MOS 级。实验中用水为高纯水（Milipore, 25°C,  $18\text{M}\Omega$ ）。

## 三、实验结果与讨论

### 1. 铂族金属分析条件的选择

表 1 为所选择的铂族金属分析条件。

应用表 1 中的分析条件，分别使用热解管与普通管（P-E 型）作了铂族元素的工作曲线（图 1 与图 2）。结果表明，使用热解管的测定灵敏度比普通管普遍高。因此样品分析时采用热解管。相对标准偏差不超过 9%。实验过程中，当铂或钯的进样体积由  $20\mu\text{l}$  变

表 1 测定铂族元素的工作条件

参数	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
波长 (nm)	265.9	244.8	208.9	343.5	349.9
狭缝 (nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.2
灯电流 (mA)	20	18	18	10	30
试样介质	$0.1\text{mol/dm}^3 \text{HCl}$	$0.1\text{HCl}$	$0.1\text{HCl}$	$0.1\text{HCl}$	$0.1\text{HCl}$
进样体积 ( $\mu\text{l}$ )	20	20	20	20	20
加热程序 <sup>a</sup>					
干燥	100, 5, 30	100, 5, 30	100, 5, 30	100, 5, 30	100, 5, 30
灰化	500, 1, 20	500, 1, 10	1000, 1, 10	1000, 1, 10	600, 1, 10
原子化	2650, 1, 5	2700, 1, 5	2650, 1, 8	2700, 1, 7	2650, 1, 6
净化 <sup>b</sup>	2700, 1, 2		2700, 1, 2		2700, 1, 2
净化气体	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar
氩气流量 <sup>c</sup> ( $\text{ml/min}$ )	300(50)	300(50)	300(50)	300(50)	300(50)
读取周期(秒)	6	6	9	8	7
信号测量方法	峰 高	峰 高	峰 高	峰 高	峰 高
灵敏度 <sup>d</sup> (1%吸收)					
热解管(克)	$1.8 \times 10^{-10}$	$2.6 \times 10^{-11}$	$2.8 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-11}$	$5.8 \times 10^{-11}$
普通管(克)	$5.0 \times 10^{-10}$	$9.8 \times 10^{-11}$	$7.9 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$2.6 \times 10^{-10}$

注：a. 加热程序的顺序为：温度(°C)，斜坡升温时间(秒)，保持时间(秒)；

b. 净化步骤用于普通管；

c. 括弧中的数字为原子化时气体的流量；

d. 采用能产生 1% 吸收所需的被测元素的重量作灵敏度。

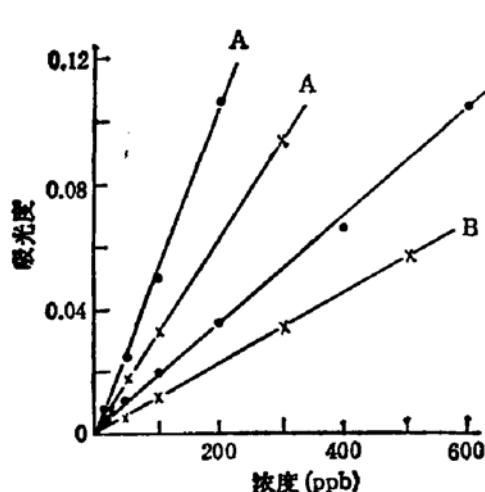


图 1 铂、铱工作曲线

A—热解管；B—普通管。  
●—Pt；×—Ir。

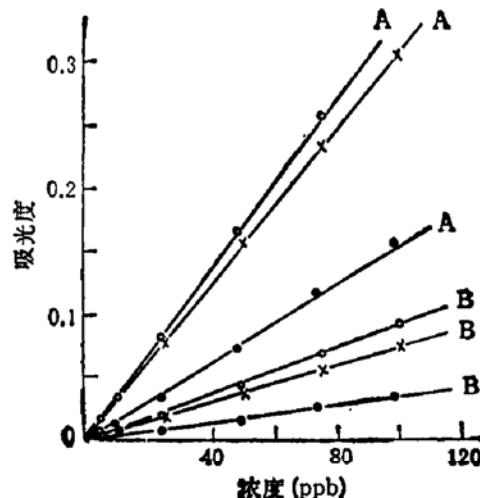


图 2 钯、铑、钌工作曲线

A—热解管 B—普通管  
○—Pd ×—Rh ●—Ru

为  $100\mu\text{l}$  时, 表 1 中其干燥与灰化条件分别改为“100, 15, 90”和“500, 30, 10”。

## 2. 基体干扰的消除

### ① 硅对铂的干扰

表 2 示出了硅对铂的干扰情况。由表 2 看出,  $1\text{ppm}$  硅对铂测定无影响。

表 2 Si 对 Pt 的干扰情况\*

样品溶液组成	吸光度
5ppb Pt 溶液	0.008
5ppb Pt + 0.3ppm Si 混合溶液	0.008
5ppb Pt + 0.5ppm Si 混合溶液	0.008
5ppb Pt + 1.0ppm Si 混合溶液	0.009
10ppb Pt 溶液	0.019
10ppb Pt + 1.0ppm Si 混合溶液	0.020
10ppb Pt + 4.0ppm Si 混合溶液	0.012
10ppb Pt + 10.0ppm Si 混合溶液	0.010

\* 溶液介质均为  $0.1\text{ mol HCl}$ , Si 以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  形式加入, 进样体积为  $100\mu\text{l}$ 。

### ② 硅基体的驱赶条件

对硅材料, 可采用  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  混酸分解样品, 使硅生成  $\text{SiF}_4$  挥发除去。我们用下列条件去除硅基体:

将硅片依次用  $\text{CCl}_4 \rightarrow$  丙酮  $\rightarrow$  无水乙醇  $\rightarrow$  高纯水清洗干净, 用红外灯烤干。冷却后, 称取两份  $50\text{mg}$  硅片, 分别放入两个聚四氟乙烯坩埚中, 向每个坩埚中依次加入( $1\text{ml}$  高纯水 +  $1\text{ml}$   $40\%$  HF +  $1\text{ml}$  浓  $\text{HNO}_3$ )。然后将坩埚放入石墨密闭器<sup>[6]</sup>内, 用  $120-160^\circ\text{C}$  分解样品, 并把溶液蒸干, 约需  $1.5-2$  小时。取出坩埚, 加入  $0.25\text{ml}$   $2\text{ mol HCl}$ , 加热浸取残渣, 用硅钼蓝比色法在  $72$  型分光光度计上于  $660\text{nm}$  处测定浸取液中硅的残存量, 测得用该程序驱赶硅后残存量为  $0.4\mu\text{g}$ 。样品分析时硅的残存量小于  $1\text{ppm}$  不干扰测定。

### ③ 铂、钯的回收实验

表 3 为钯的回收情况。由表 3 看出, 回收率良好。

对铂, 由于它的测定灵敏度较低, 为提高测定灵敏度, 可把最终测定液体积缩小为 0.5 ml, 进样量增大为 400  $\mu\text{l}$  (每加 100  $\mu\text{l}$ , 干燥、灰化富集)。此时由于基体量增大而出现烟雾干扰, 我们采用在样品化学预处理阶段提高温度赶残渣的办法以克服之。当温度升高到 200°C 以上时, 白色残渣变成淡黄褐色液珠并冒白烟。继续升高温度直到 230°C 左右并维持不变, 约经 15—20 分钟, 白烟停冒。然后用 0.5 ml 2 mol/dm<sup>3</sup> HCl 加热浸取, 蒸至近干时加入 0.5 ml 高纯水, 混匀、测定, 烟雾干扰消除(表 4)。

表 3 钯的回收情况\*

要处理的样品组成	最终浸取液体积	份数	每份吸光度	平均值	回收率
50 mg Si + 1 ml H <sub>2</sub> O + 1 ml 40% HF + 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub>	0.5 ml	4	0.000, 0.001, -0.001, 0.002	0.000	
50 mg Si + 1 ml 5 ppb Pd 溶液 + 1 ml 40% HF + 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub>	5 ml	4	0.013, 0.013 0.015, 0.015	0.014	93% 相对标准偏差 8.57%
1 ppb Pd 溶液	3		0.014, 0.015, 0.015	0.015	

\* 介质酸度为 0.1—0.3 mol/dm<sup>3</sup> HCl, 进样体积为 100  $\mu\text{l}$ 。

表 4 铂的回收情况\*

要处理的样品组成	最终浸取液体积	份数	每份吸光度	平均值	回收率
50 mg Si + 1 ml H <sub>2</sub> O + 1 ml 40% HF + 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub>	0.5 ml	6	0.000, 0.001, -0.001, -0.001, 0.002, 0.001	0.000	
50 mg Si + 0.5 ml H <sub>2</sub> O + 1 ml 40% HF + 1 ml 浓 HNO <sub>3</sub> + 0.5 ml 1.25 ppb Pt 溶液	0.5 ml	6	0.012, 0.010, 0.012, 0.011, 0.011, 0.010	0.011	110% 相对标准偏差 8.13%
1.25 ppb Pt 溶液	7		0.011, 0.008, 0.011, 0.010, 0.009, 0.010, 0.010	0.010	

\* 每份试液最后测定介质为 0.1—0.2 mol/dm<sup>3</sup> HCl。

### 3. 样品分析

#### (1) 铂的分析

称取 35 mg 含铂的硅片(已制成二极管), 放入坩埚中, 按“硅基体的驱赶条件”中所述方法处理样品。溶液蒸干后, 继续升高温度进一步驱赶基体。最后用 0.5 ml 2 M HCl 浸取残渣, 当浸取液蒸至近干时, 取下稍冷, 加入 0.5 ml 高纯水混匀, 进样 400  $\mu\text{l}$  (分四次加入), 测得吸光度为 0.111。对照标准系列得到该硅样品中铂浓度为  $1.2 \times 10^{15}$  原子/cm<sup>3</sup>。

#### (2) 钯的分析

按文献[2]的条件制得扩钯样品。

我们采用化学腐蚀法作钯的深度分布分析。经试验，可选用  $H_2O:HNO_3:HF = 26:3:1$  (体积比) 作腐蚀液，对硅片进行整体剥层。操作步骤为：

取 3ml 腐蚀液于聚四氟乙烯坩埚中，投入已知重的扩钯样品，不停的摇动，腐蚀片刻，取出硅片并冲洗，冲洗液与腐蚀液合并。用红外灯烤干硅片，冷却、称重；腐蚀液蒸干，用 0.5ml 2 M HCl 及 3 滴浓  $HNO_3$  浸取残渣，测定。由二次样品重量之差及测得的钯的吸光度计算出硅中钯的浓度，得到图 3。由图 3 看出，最大钯浓度约在 800 Å 深度处。

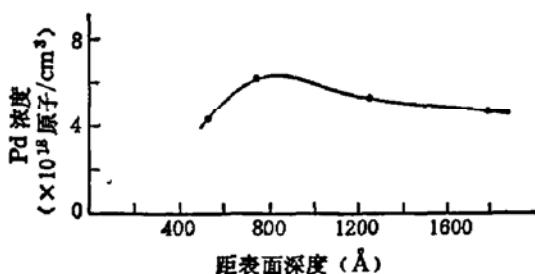


图 3 Pd 在 Si 中的分布

我们采用文献[7]中模具法（腐蚀面积  $1.25\text{cm}^2$ ）对硅深处钯浓度进行测定。取新配腐蚀液（体积比  $H_2O:HNO_3:HF = 8:3:1$ ）3ml，对磨去 0.13mm 表层的硅片进行腐蚀。腐蚀一定时间后，取出腐蚀液放在聚四氟乙烯坩埚内，于石墨密闭器中蒸干，用 0.5ml 2 M HCl 加热浸取残渣，蒸至近干时，加水混匀进行测定。硅片烤干称重。结果示于表 5。由表 5 看出，硅深处钯浓度为  $3.4 \times 10^{15}$  原子/ $cm^3$ 。

表 5 Si 深处钯浓度的测定

编号	腐蚀下来的硅重量 (mg)	浸取液最终体积 (ml)	进样体积 (ml)	吸光度	Pd 浓度 ( $\frac{\text{原子 Pd}}{\text{cm}^3\text{Si}}$ )	平均值 ( $\frac{\text{原子 Pd}}{\text{cm}^3\text{Si}}$ )
1	0.6340	5	0.5	0.030	$3.7 \times 10^{14}$	
2	0.8705	0.5	0.1	0.075	$3.4 \times 10^{14}$	$3.4 \times 10^{14}$
3	3.2333	0.5	0.1	0.260	$3.2 \times 10^{14}$	

#### 四、结 论

1. 选择了本实验室铂族元素的最佳工作条件。在该条件下，Ru、Rh、Pd、Ir 及 Pt 的测定灵敏度分别为  $5.8 \times 10^{-11}$ 、 $2.8 \times 10^{-11}$ 、 $2.6 \times 10^{-11}$ 、 $2.8 \times 10^{-10}$  和  $1.8 \times 10^{-10}$  克。灵敏度附近，各元素的测定相对标准偏差不超过 9%。

2. 在石墨密闭器中预处理样品可以有效地消除硅基体对测定的干扰。

3. 建立了分析硅材料中铂族元素掺杂剂的程序；分析了掺铂或钯的样品。测得掺铂的硅中铂浓度为  $1.2 \times 10^{15}$  原子/ $cm^3$ ；对扩钯样品，测定了钯在硅表层中的深度分布，硅深处钯浓度为  $3.4 \times 10^{14}$  原子/ $cm^3$ 。本文所建立的方法能满足微量硅样品中的痕量铂族

元素掺杂剂的分析。

本工作得到徐学敏、严性天、梁志成同志的帮助；在样品制备过程中得到了周洁、阮圣央、陆文兰、楼章和、李树英等同志的协助，在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] S. P. Muraka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, New York, (1983).
- [2] 阮圣央，周洁，张砚华，吉秀江，郑秉茹，李树英，杨锡权，谭飞，*半导体学报*, 5, 266(1983).
- [3] I. G. Judelevich, N. F. Beisel, T. S. Papina and K. Dittrich, *Spectrochim. Acta*, 39B, 467(1984).
- [4] D. A. Stewart and D. C. Newton, *Analyst*, 108, 1450(1983).
- [5] V. J. Phelan and R. J. W. Powell, *Analyst*, 109, 1269(1984).
- [6] 中国科学院半导体研究所理化分析中心研究室著，*半导体的检测与分析*，第553页，科学出版社（1984）。
- [7] 文希孟，高秀清，陈炳贤，王计川，*核化学与放射化学*, 7, 90(1985)。

## Determination of Pt-Group Metal Dopants in Silicon by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Cui Xianhang and Ma Huimin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

Pt-group metal determinations were investigated. The sensitivities (1% absorption) were  $5.8 \times 10^{-11}$ ,  $2.8 \times 10^{-11}$ ,  $2.6 \times 10^{-11}$ ,  $2.8 \times 10^{-10}$  and  $1.8 \times 10^{-10} \text{ g}$  for Ru, Rh, Pd, Ir, and Pt, respectively. Around these sensitivities, the relative standard deviations for each element were not more than 9%. The method developed is sensitive and accurate, so it is suitable for the analysis of traces of Pt-group metal dopants in microsamples of Si.

**KEY WORDS:** Semiconductor silicon, Dopants, Pt-group metal, Atomic absorption spectrometry