

辉光放电质谱仪测定超纯锗中 23 种痕量杂质元素

普朝光 肖绍泽 张震
(昆明物理研究所 昆明 650223)

〔摘要〕本文报导了一种用辉光放电质谱仪 VG9000 在无标准样品的情况下对超纯半导体材料锗中 23 种痕量杂质元素的直接而快速的定量测定方法。该方法具有 10 ppt 量级的检测极限,是鉴定超纯金属或半导体材料纯度(8N)的理想手段。

关键词:辉光放电质谱仪 锗 痕量杂质 测定

1.1 引言

锗作为一种半导体材料,在半导体工业中有着广泛的用途。自 1952 年采用区熔提纯锗材料取得空前成功以来,随着锗区熔提纯技术的不断完善,某些特殊的器件及科研工作对锗的 7N 甚至 8N 的超纯要求得到了满足,同时也对锗的杂质分析提出了越来越高的要求。要测定纯度高达 7N 甚至 8N 的锗材料,分析方法的检出限必须在亚 ppb 级。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)作为一种成熟的商业化仪器具有检出限低的优点,但不能对固体样品进行直接分析。用于溶解样品的溶剂中其本底往往比材料中固有的杂质还高。火花源质谱(SSMS)重现性差,干扰严重。二次离子质谱(SIMS)其信号受基底影响极大,没有标样时不能定量分析。

VG9000 型辉光放电质谱仪由于测定时样品作为阴极,原子化过程与离子化过程分离,信号不受基底影响,因而可实现非标定量^[1]。由于采用 Daly 离子计数器,噪音很低,因而检出限可低至 10 ppt 量级,满足了 7N 甚至 8N 高纯材料的测定要求。另外,VG9000 型辉光放电质谱仪还具有质量分辨率高,重现性好,线性动态范围宽,能进行全元素分析,固体直接进样等特点。

本文利用 VG9000 型辉光放电质谱仪,在反复实验的基础上,首次测定了超纯锗材料中 23 种杂质元素的含量,并对试验过程和结果进行了简单讨论。辉光放电质谱仪工作原理见文献^[2,3]。

2 实验部分

1996-11-07 收

2.1 仪器与工作参数

仪器:VG9000 型辉光放电质谱仪(英国 VG 公司)。工作参数:放电电压 1kV,放电电流 1.5mA, Faraday 探测器积分时间 160ms, Daly 探测器积分时间 1000ms, 离子源定位狭缝 25 μ m, 离子源真空度约 10^{-4} mbar, 预溅射时间 40min。

2.2 实验方法

把尺寸约为 2 $\times$ 2 $\times$ 18mm 的超纯锆棒放入样品夹中,待离子源内压力小于 10^{-6} mbar 后,推入离子源中。

缓慢旋开氦气针阀,调节放电电压及放电电流分别为 1kV、1.5mA,在不收集离子信号情况下让样品预溅射约 40min,以消除样品表面可能的污染。进行质量校正后,收集各待测元素离子信号,即得到该杂质元素的浓度。

3 结果与讨论

3.1 测定结果

测定了两个超纯锆样中钠、钙、铬、铜、锡等 23 种杂质元素的含量,列于表 1 中。

表 1 超纯锆样分析结果浓度为 3 次重复的平均值,单位:ppb wt%)

元素	浓度		相对标准偏差%		元素	浓度		相对标准偏差%	
	1 号样	2 号样	1 号样	2 号样		1 号样	2 号样	1 号样	2 号样
B	0.330	0.248	54.807	38.489	Mn	0.125	0.183	106	31.633
Na	21.831	21.567	29.924	21.235	Fe	0.213	0.096	43.901	12.349
Mg	1.799	2.478	72.346	22.193	Co	0.0528	0.106	50.356	13.147
Al	6.104	0.081	10.687	12.326	Ni	0.200	0.213	21.134	42.360
Si	21.478	0.775	33.727	3.285	Zn	11.031	1.237	73.657	51.213
P	0.931	0.0733	84.512	34.772	Cu	12.693	1.273	49.426	65.763
S	8.914	0.199	30.014	15.630	Ge	100%	100%	0.000	0.000
K	4.109	0.884	49.804	28.452	As	5.365	4.009	88.057	17.974
Ca	41.855	19.253	46.674	13.793	Sn	10.219	8.367	80.554	39.425
Ti	0.788	0.0212	17.301	66.426	Ba	15.178	3.076	26.663	23.298
V	0.0415	0.0263	46.897	70.344	Au	0.486	0.868	98.206	32.802
Cr	1.875	0.673	58.926	61.261	Pb	0.135	0.262	23.328	1.018

3.2 工作参数

放电电压及放电电流对基底信号有很大的影响,对于半导体材料锗来说,放电电流不易调上去,若使用 $50\mu\text{m}$ 的离子源定位狭缝则仪器的分辨率大大降低,因而要用常规的工作参数检测 ppt 级的杂质含量是很困难的。经过反复实践,采用 1kV 、 1.5mA 放电条件(此时离子源真空度为 10^{-4}mbar),基底电流能达到 10^{-11}A 级,再把 Daly 探测器积分时间由常规的 100ms 提高至 1000ms ,就可以在保持常规质量分辨率 $4000\sim 6000$ 的基础上实现 ppt 级杂质元素的检测。

3.3 预溅射过程

由于被测锗样为超纯,且包装很好,因而在分析前没有进行常规的化学处理。为消除样品表面污染,在收集数据以前一般进行 40min 的预溅射,根据实践经验,若最容易污染样品表面的钠元素含量稳定后,则可结束预溅射。

3.4 质谱干扰

辉光放电质谱仪 VG9000 常规分辨率高(大于 4000),而且在测定中采用液氮制冷,因而干扰不很严重且均能分辨,如 $^{24}\text{Mg}^+$ 与 $^{12}\text{C}_2^+$ 、 $^{52}\text{Cr}^+$ 与 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 与 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 之间的干扰等。

3.5 准确性及重现性

辉光放电质谱仪 VG9000 的设计优于其它质谱仪器的方面是通过辉光放电产生离子,样品表面的原子的剥离过程与原子在等离子体中产生离子的彭宁(Penning)交换过程是分离的,被测元素的信号强度只与放电条件有关而与基底元素的性质无关。因此辉光放电质谱法在没有标准样品的情况下也能实现样品中特别是痕量元素的定量测定,离子信号可用较易获得的标准物质如铁基底中该元素的相对灵敏度因子来校正。从表 1 可以看出,即使对于超痕量杂质元素,其相对标准偏差也在 $\times\times\%$ 范围内,本文作者曾用英国 CRM 标准钢样(以杂质含量均匀性好著称)得到 $<5\%$ 的相对标准偏差。

3.6 检测极限

辉光放电质谱仪 VG9000 采用 Daly 二元离子对探测系统接收离子信号且离子传输率高,噪音低,因而灵敏度高,检测限可达 ppt 级,具有对 7N 甚至 8N 纯度材料的分析能力,表 1 中很多元素如磷、钛、钒、钴、铁等含量在 ppt 量级,均能检测出来。

4 结语

利用辉光放电质谱仪 VG9000 对两个超纯锗样中 23 种杂质元素的含量进行了首次测定,给出了满意的分析结果,并对实验过程中的有关问题进行了简单讨论。实验表明,在反复实验后选择合适分析条件的前提下,辉光放电质谱仪 VG9000 可实现超纯锗样中 ppt 级杂质元素的测定。辉光放电质谱仪 VG9000 还具有检出限低,重复性好,分辨率高,固体进样且不需进行复杂化学预处理等优点,可进行多元素同时快速分析,具有非标定量能力,可为超纯锗样或其它超纯金属或半导体材料提供痕量杂质元素的定量分析方法,在半导体工业或冶金工业中具有很广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Wojciech Vieth, John C Huneke. *Spectrochimica Acta*, 1991; 46B(2): 137~153
- 2 Jakubowski N Stuewer D Toelg G *Int J Mass Spectrom Ion Proc* 1986; 71: 183
- 3 K R Hess, R K Marcus. *Spectroscopy* 2, 1987; (9) 24
- 4 普朝光, 张震, 肖绍泽. *云南冶金*, 1997; 26(4)

Determination of 23 Elements in Ultra-high Purity Ge by GDMS

Pu Chaoguang, Xiao Shaoze, Zhang Zhen

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Received 1996-11-07

Abstract

A procedure for determining 23 elements in ultra-high purity Ge by Glow Discharge Mass Spectrometer (GDMS) is reported in this paper. Experiments show that with its low detection limit of 10 ppt, GDMS can be used to analyse ultra-trace elements quantitatively in 7N, even 8N purity Ge samples.

Key Words: GDMS, determination, Ge, ultra-trace elements