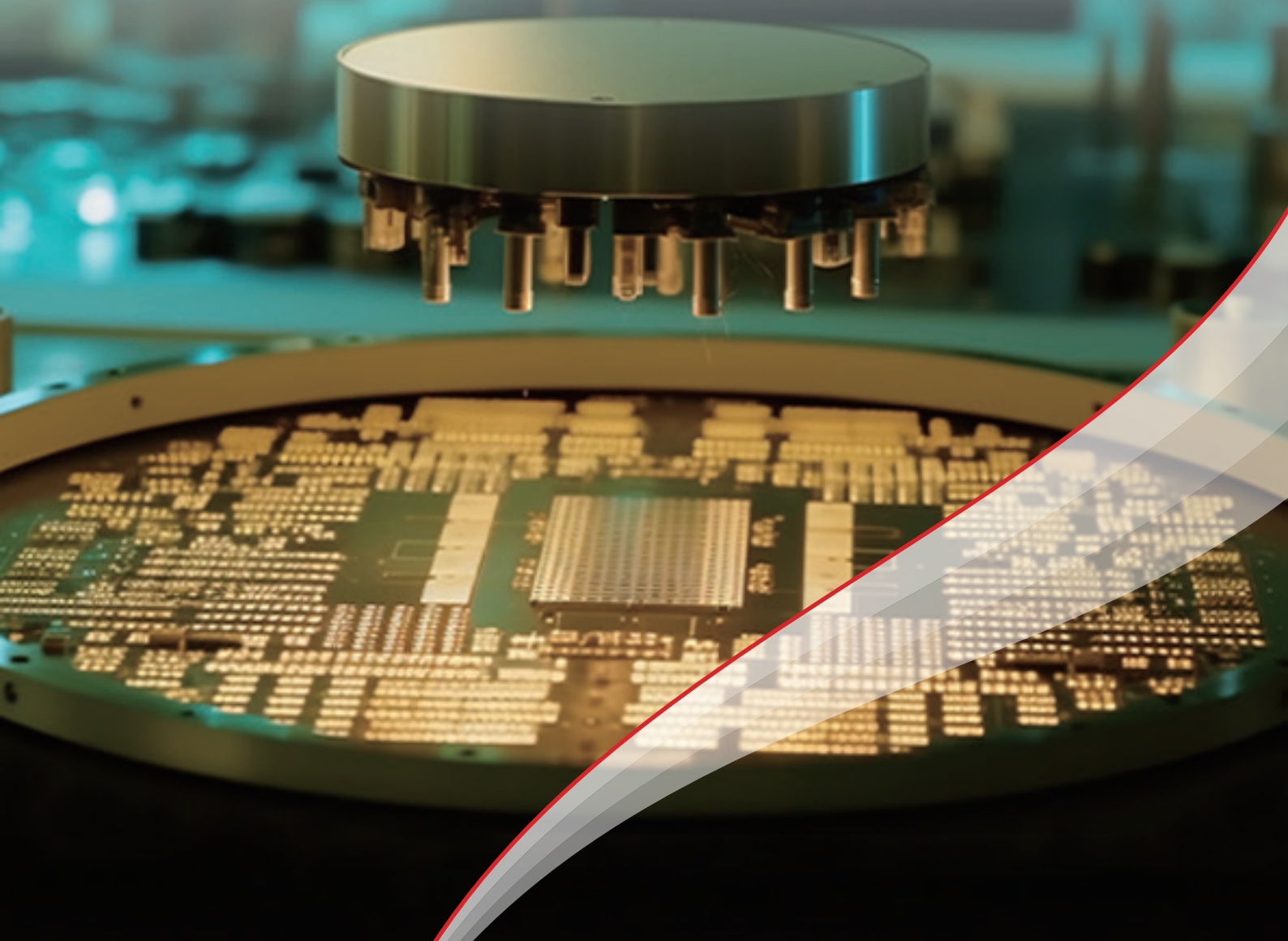


微电子行业应用文集



前言

自 1958 年第一块集成电路诞生以来，以集成电路为核心的微电子技术被认为是信息社会发展的驱动器。微电子产业已经超过诸多传统产业，发展成为全球经济增长的支柱产业，越来越多的国家开始重视其相关技术的发展。近年来，我国微电子技术发展迅速，涌现出众多的集成电路制造、设计与封测企业。随着物联网、云计算、大数据、人工智能以及 5G 等新兴技术应用需求的快速增加，微电子产业在国民经济和国防建设中的战略地位日益凸显。

为发展中国微电子产业，国家先后出台了多项政策和规划。2014 年，国务院印发的《国家集成电路产业发展推进纲要》中指出：集成电路产业是信息技术产业的核心，是支撑经济社会发展和保障国家安全的战略性、基础性和先导性产业。2016 年国家自然科学基金“十三五”发展规划在“学科布局与优先领域”中将微纳集成电路和新型混合集成技术列为优先资助领域之一。2021 年国务院专门印发新时期促进集成电路产业和软件产业高质量发展若干政策，为集成电路企业（包括设计、生产、封装、测试、装备、材料）和软件企业提供政策支持。在国家政策扶持以及新兴产业的推动下，中国的微电子产业链已经初步形成，微电子行业的发展风口悄然而至。

微电子制造工艺狭义上是指在半导体硅片（晶圆）上制造出集成电路或分立器件的芯片结构等数十种加工工艺。这些工艺包括化学机械抛光、清洗、氧化、光刻、显影、刻蚀、扩散、离子注入、金属化等，而微电子芯片的制造正是重复多次前述的工艺才能完成。而上述工艺的实施涉及到硅片、电子特气、湿电子化学品、光刻胶、抛光材料、靶材等多种原材料和化学品。微电子工艺材料作为产业链上游的重要环节，具有极高的技术壁垒和极大的附加价值。微电子工艺是一种超精细加工工艺，目前工艺特征尺寸已进入纳米量级，因此对工艺环境、工艺材料的品质要求都非常高。微电子工艺所用材料必须“超纯”，微电子芯片必须在超净环境下生产。关键材料的性能、质量监管体系的完善都直接影响着微电子产品的性能和良率。为了精确控制材料质量、完善工艺管理，对各环节的分析检测成为品质保障的主要方式。

岛津作为全球著名的分析仪器厂商，始终秉承着“以科学技术向社会做贡献”的创业宗旨，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。此次岛津分析中心充分发挥机种全面的优势，综合在微电子领域积累的分析经验，精心汇编了这本《微电子行业应用文集》，涉及微电子芯片产业链中晶圆制备、芯片制造、封装测试、制造工艺中各类半导体材料等相关的检测项目，希望能对该领域的分析检测工作有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

第 1 章 微电子行业介绍	1
第 2 章 应用方案	7
2.1 硅片制造	7
X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素含量	8
X 射线荧光粉末压片法测定多晶硅中杂质元素含量	11
电感耦合等离子体发射光谱法测定工业硅中杂质元素含量	14
傅立叶变换红外光谱仪测试半导体材料硅片中氧碳含量	17
电感耦合等离子体发射光谱法测定碳化硅粉末中的微量元素含量	20
使用激光粒度仪测试碳化硅粉末的粒度	24
2.2 芯片制造	28
2.2.1 湿电子化学品	29
在线总有机碳分析仪测试超纯水中总有机碳含量	29
气相色谱法测定电子级异丙醇含量	32
气相色谱法测定工业用丙二醇甲醚乙酸酯含量	36
气相色谱法测定工业用 N-甲基吡咯烷酮含量	39
2.2.2 电子特气	42
气相色谱法快速测定电子特气三氟化氮中的杂质	42
气相色谱法测定六氟化硫气体中的杂质	45
气相色谱法测定高纯氢气中的杂质	48
电感耦合等离子体质谱法测定电子工业用氩气中多种金属含量	51
傅里叶红外光谱仪定量分析电子特气氮气中的氟化氢气体	55
2.2.3 光刻胶	58
电感耦合等离子体质谱法测定紫外固化胶中金属元素含量	58
基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪分析光刻胶中酚醛树脂的分子量	62
红外光谱法分析光刻胶的主成分	65
2.2.4 抛光材料	70
激光粒度仪测定抛光研磨粉的粒度	70
三重四极杆液质联用仪分析抛光液中的烷基酚聚氧乙烯醚成分	74
2.2.5 晶圆及芯片	80
傅立叶红外光谱仪定性分析晶圆镀膜层中的 Si-H 键	80
傅立叶变换红外光谱仪和红外聚焦附件分析晶圆片中微处理单元	83
红外显微系统测试 SiC 晶圆外延层的厚度分布	87
光电子能谱技术在 GAN 半导体材料表征中的应用	91

光电子能谱技术在半导体薄膜材料剖析中的应用.....	97
扫描探针显微镜技术在晶圆上微小电路观测中的应用.....	102
扫描探针显微镜技术用于芯片微区电学性质失效的分析.....	108
扫描探针显微镜表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌以及粗糙度.....	112
2.2.6 洁净室.....	115
气相色谱质谱联用法结合液氮制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 65 种 VOCs	115
气相色谱质谱联用法结合电子制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 64 种 VOCs	124
2.3 封装测试.....	133
微焦点 X 射线自动鉴别软件在集成封装芯片检查中的应用.....	134
BGA 芯片内部结构的观察.....	139
LGA 芯片内部结构的观察	149
LED 芯片焊接缺陷的观察	155
光电子能谱技术表征半导体器件引脚斑迹.....	160
附录 检测方法及岛津仪器应对一览表	164

第 1 章 微电子行业介绍

1. 微电子行业发展历程

1947 年，美国贝尔实验室三位科学家发明了第一只晶体管，标志着微电子时代的到来，吹响了电子革命的号角。1958 年德州仪器研制出第一块集成电路，开启了以微电子技术为基础的计算机和信息技术迅猛发展的新篇章。1960 年光刻工艺的发明，实现了精细晶体管和集成电路图形结构，为集成电路技术和产业的发展奠定了基础。由仙童公司最先推出的平面型晶体管制备技术实际上是基于早期光刻技术来实现的。只要光刻的精度不断提高，能够集成在一个半导体晶圆上的元器件数目就会相应提高，从而提高集成度。随后的几十年，微电子制造技术的发展大体上符合摩尔定律的预言：集成电路芯片上所集成的电路的数目，每隔 18 个月就翻一番；同时其性能每隔 18 个月提高一倍，而价格下降一半。2016 年后微电子制造技术逐渐以 22 nm 工艺为主导。2018 年 6 月，台积电宣布 7 nm 工艺已大量生产。当前，最先进的集成电路已含有超过 17 亿个晶体管。集成电路成为近 50 年发展最快的技术。

在未来的十几年中，微电子制造技术的发展仍将遵循摩尔定律。但是，理论分析指出，随着器件的特征尺寸不断缩小，尤其是缩小到 7 nm 以下时，强场击穿、绝缘氧化物量子隧穿、沟道掺杂原子的统计涨落等效应导致的晶体管的漏电流增大、功耗增加、互联延迟等问题越来越难以克服。从制造技术的角度看，随着集成度的增加，电路的复杂性和差错率也将呈指数增长，而全面、彻底的芯片测试将不再可能完成。为了克服上述困难，需要采用新的材料、新的器件结构和新的器件原理，同时不断开发出能适应这些新型材料和器件结构的、新的制造技术和工艺方法，进一步拓展摩尔定律的适用时间和产品对象。

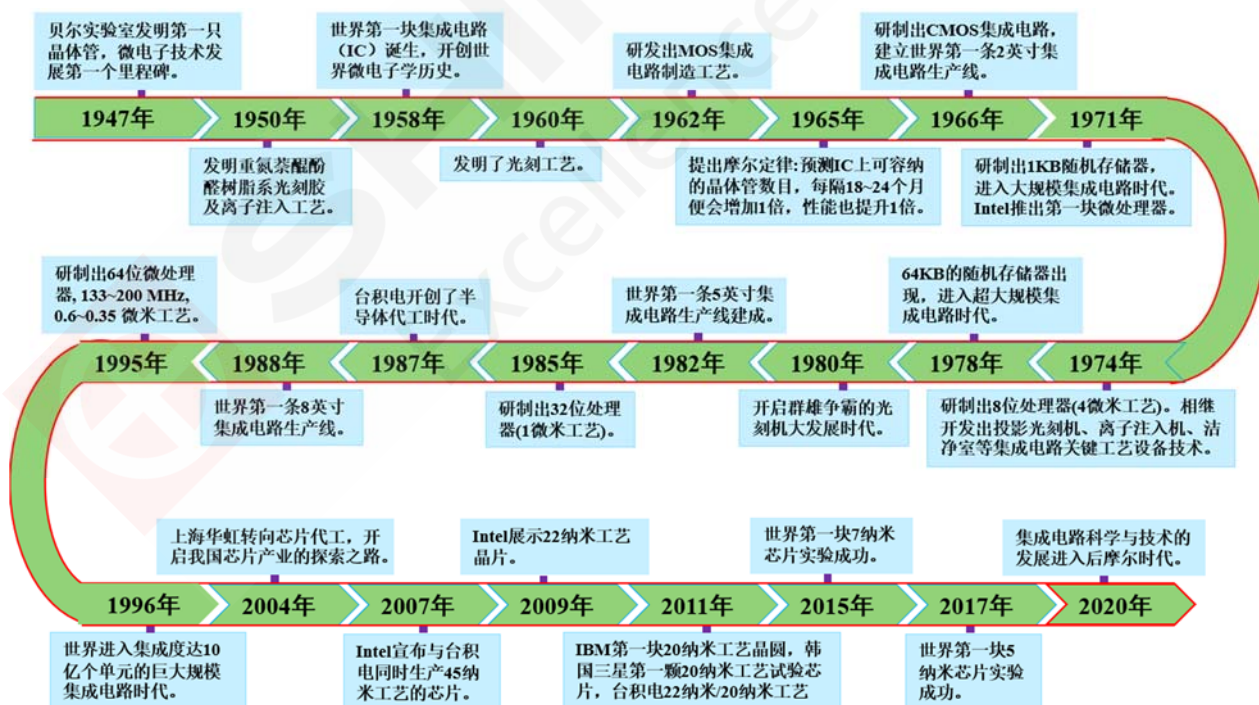


图 1 微电子发展历程

2. 微电子产业链

微电子产业链上游为半导体材料及制造设备，包括晶圆、电子特种气体、光刻胶、光掩膜、湿电子化学品、CMP 抛光材料、溅射靶材、光刻机、刻蚀机、薄膜沉积设备、离子注入设备、涂胶显影设备、清洗设备等；中游为集成电路的设计、制造和封测过程；下游应用于通信、计算机、消费电子、汽车、工业、新能源、航空航天、军工安防等领域。

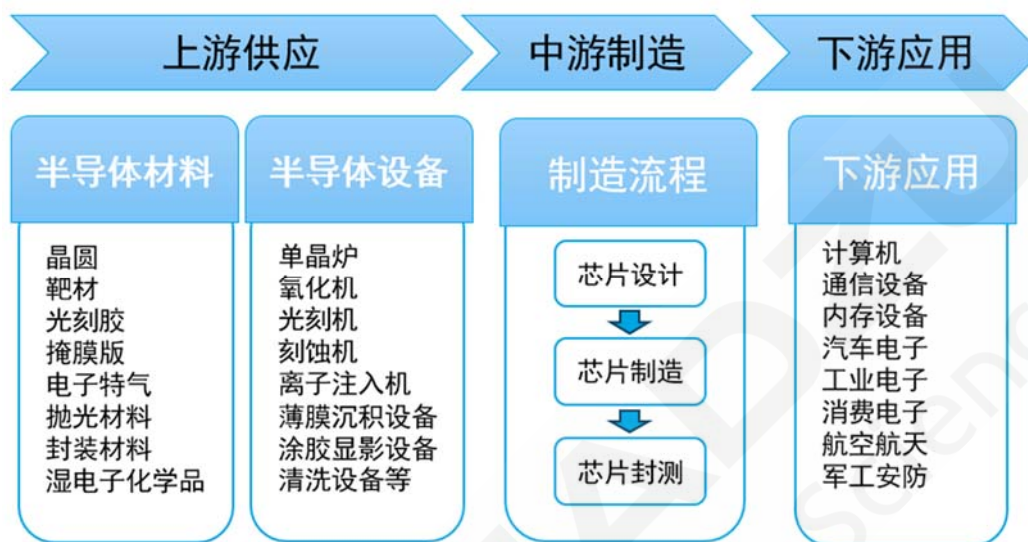


图 2 微电子产业链

3. 微电子工艺及相关检测方法介绍

微电子制造工艺狭义上是指在半导体硅片（晶圆）上制造出集成电路或分立器件的芯片结构等数十种加工工艺。这些工艺包括化学机械抛光、清洗、氧化、光刻、显影、刻蚀、扩散、离子注入、金属化等，而微电子芯片的制造正是重复多次前述的工艺才能完成。而上述工艺的实施涉及到硅片、电子特气、湿电子化学品、光刻胶、抛光材料、靶材等多种半导体材料，工艺步骤及相关材料如图 3 所示。

微电子工艺是一种超精细加工工艺，目前工艺特征尺寸已进入纳米量级，因此对工艺环境、工艺材料的品质要求都非常高。微电子工艺所用材料必须“超纯”，微电子芯片必须在超净环境下生产。关键材料的性能、质量监管体系的完善都直接影响着微电子产品的性能和良率。为了精确控制材料质量、完善工艺管理，对各环节的分析检测成为品质保障的主要方式。在微电子工艺基础上梳理了各工艺段相关的检测方法如图 3 所示。

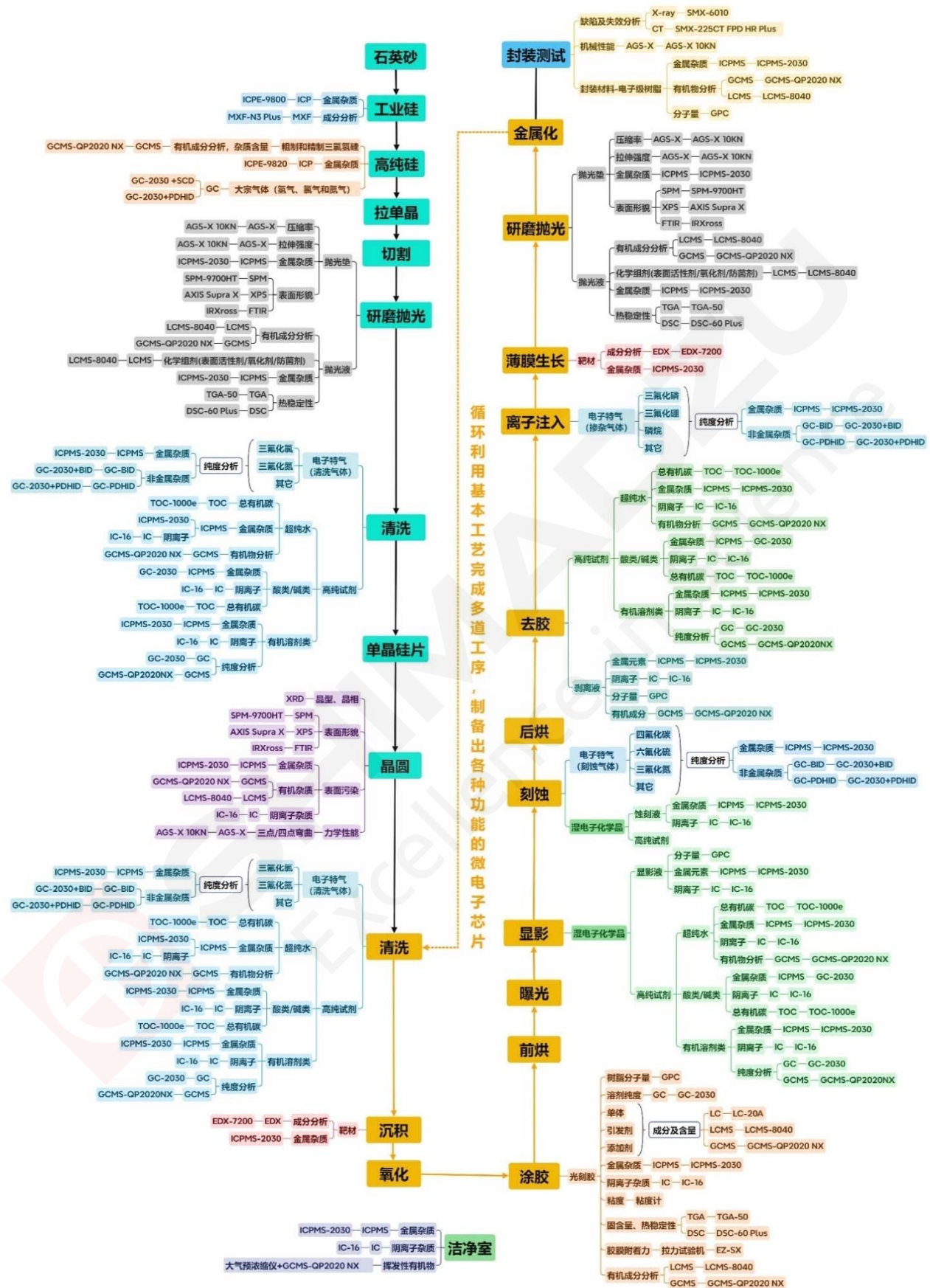


图 3 微电子制造具体工艺示意图

表 1 微电子制造工艺主要步骤介绍

工艺步骤	微电子制造工艺各步骤简介
工业硅	将石英砂原料放入含有碳源的熔炉中高温溶解，碳和石英石中的二氧化硅在高温下发生化学反应得到纯度约为 98% 的纯硅，称为工业硅（或冶金级硅）。
多晶硅	将粉碎的工业硅与气态的氯化氢进行氯化反应，生成液态的硅烷，再通过蒸馏和化学还原工艺，得到极高纯度的高纯硅（或多晶硅）。
拉单晶	多晶硅高温后成型，使用直拉法（CZ 法，主流方式，使用籽晶旋转拉晶）或区熔法（FZ 法，早期工艺之一，悬浮熔接籽晶）做成圆形单晶硅棒。
切割	将单晶硅棒从单晶炉提拉出来后首先要截断头尾，然后再进行控制直径的滚磨，最后使用金刚石锯将其切成均匀厚度的薄片。晶棒的直径决定了晶圆的尺寸。晶圆的尺寸有 150 mm(6 英寸)、200 mm(8 英寸)、300 mm(12 英寸)等。
研磨抛光	切割后的晶圆表面有瑕疵且粗糙,会影响电路的精密度，需要进行加工（倒角、研磨），使用抛光液和抛光设备将晶圆表面研磨光滑，使其像镜子一样。
清洗	在硅片加工过程中很多步骤需要用到清洗，清洗的目的是去除硅片表面的杂质和残留物。硅片清洗包括机械清洗、化学清洗和超纯水清洗等多个步骤。在化学清洗中，会使用强酸和强碱等化学试剂来去除表面杂质和残留物，以保证晶圆表面的纯净度。
沉积	沉积是将材料沉积在晶圆表面的过程，可用于制造电极、金属线和导体等微小器件。沉积技术包括化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和电化学沉积(ECD)等多种方法。
氧化	氧化是将硅表面形成一层氧化物的过程，可以用于保护晶圆表面和制造晶体管的栅极。氧化通常通过将晶圆暴露在氧气或水蒸气中来实现。
光刻	光刻是将芯片的设计图案转移到晶圆表面的过程。光刻分为涂胶、曝光、显影三个步骤。在光刻过程中，先将光刻胶涂覆在晶圆表面，然后通过投射光源，将设计图案投射在光刻胶上，形成图案。最后通过化学反应将光刻胶固定在晶圆表面，形成芯片的图案。
刻蚀	在晶圆上完成电路图的光刻后，就要用刻蚀工艺来去除任何多余的氧化膜且只留下半导体电路图。刻蚀技术包括干式蚀刻和湿式蚀刻等多种方法。
离子注入	离子注入是将材料注入到晶圆表面的过程，可以改变晶圆表面的电学和光学性质。在离子源的一端，掺杂体原子被离子化（带有一定的电荷），被电场加到超高速，穿过晶圆表面，注入到晶圆表层中。
金属化	采用物理（或化学）薄膜淀积方法在芯片晶圆表面淀积金属层，作为晶体管芯片内的引出电极。
封装测试	封装测试是连接晶圆到元器件的桥梁，属于芯片制造的后道工序。目的是保护芯片免受损伤，保证芯片的散热性能，以及实现电能和电信号的传输，确保系统正常工作。

表 2 微电子制造工艺材料介绍

半导体材料	主要用途
衬底材料	根据芯片材质不同,分为硅晶圆(第一代半导体)和化合物半导体(第二、第三代半导体)。硅晶圆采用单晶硅片,是微电子制造中最重要的原材料。应用于芯片上的硅材料纯度通常要求达到11N以上。化合物半导体主要指砷化镓、磷化铟、氮化镓和碳化硅等第二、第三代半导体,相比第一代单质半导体,化合物半导体在高频性能、高温性能方面优异很多。第三代半导体相对于第二代材料做成的器件对应有四高性能:高功率、高频率、高温和高电压。
电子特气	被称为半导体材料的“粮食”。其分为纯气体、高纯气和半导体特殊材料气体三类,是集成电路、平板显示、发光二极管、太阳能电池等半导体行业生产制造过程中不可或缺的关键性化工材料,被广泛地应用于清洗、刻蚀、成膜、掺杂等工艺。其质量对电子元器件的性能有重要影响。
光刻胶	光刻胶也称为光致抗蚀剂,是一种光敏材料,受到光照后特性会发生改变,是微电子技术中微细图形加工的关键材料之一,技术壁垒高,具有纯度要求高、工艺复杂等特征,还需要相应光刻机与之配对调试。光刻胶有正胶和负胶之分:正胶经过曝光后,受到光照的部分变得容易溶解,经过显影后被溶解,只留下未受光照的部分形成图形;负胶恰恰相反。
湿电子化学品	主要用于晶圆、面板、硅片制造加工过程中的清洗、光刻、显影、蚀刻、去胶等湿法工艺制程。按照组成成分和应用工艺不同可分为通用湿电子化学品(酸类、碱类、溶剂类,如硫酸、氢氟酸、双氧水、氨水、硝酸、异丙醇等)和功能性湿电子化学品(配方产品,如显影液、剥离液、清洗液、刻蚀液等)。
抛光材料	CMP 抛光是实现晶圆全局均匀平坦化的关键工艺。CMP 化学机械抛光过程中用到的材料,一般可以分为抛光垫、抛光液、调节器和清洁剂。抛光垫的材料一般是聚氨酯或者是聚酯中加入饱和的聚氨酯,抛光液一般是由超细固体粒子研磨剂(如纳米级二氧化硅、氧化铝粒子等)、表面活性剂、稳定剂、氧化剂等组成。
靶材	利用离子源产生的离子,在真空中经过加速聚集,形成高速的离子束流,轰击固体表面,离子和固体表面原子发生动能交换,使固体表面的原子离开固体并沉积在基底表面,被轰击的固体是用溅射法沉积薄膜的原材料,称为溅射靶材。集成电路领域的镀膜用靶材主要包括铝靶、钛靶、铜靶、钼靶、钨钛靶等,要求靶材纯度很高,一般在5N(99.999%)以上。
掩模版	又称光罩、光掩模版、光刻掩模版。材料:石英玻璃、金属铬和感光胶。该产品是由石英玻璃作为衬底,在其上面镀上一层金属铬和感光胶,把已设计好的电路图形通过电子激光设备曝光在感光胶上,在金属铬上形成电路图形,成为类似曝光后的底片的光掩模版,然后应用于对集成电路进行投影定位,通过集成电路光刻机对所投影的电路进行光蚀刻。

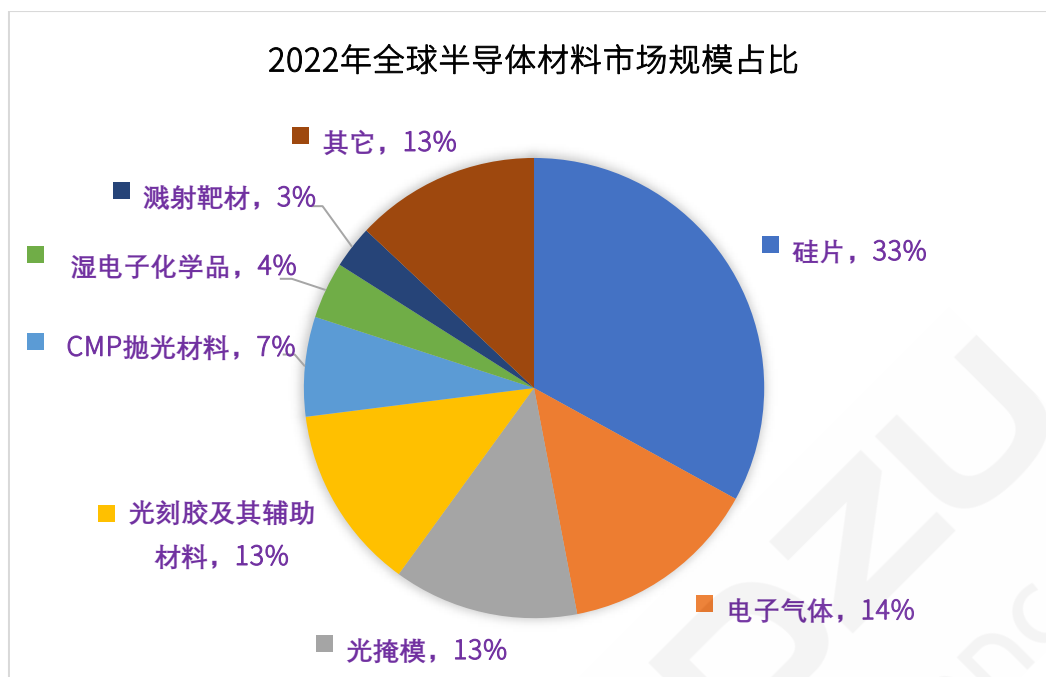


图 4 2022 年全球半导体材料市场规模占比情况

备注：数据来源 SEMI（国际半导体工业协会）

第 2 章 应用方案

2.1 硅片制造



微电子制造可以分为三大部分：①晶圆制备；②芯片制造；③封装测试。晶圆制备属于微电子制造工艺的第一大部分。晶圆制备的原料是石英砂（也称硅石），晶圆制备经历了石英砂、工业硅、多晶硅、单晶硅、硅片的演变过程。主要生产工艺包括提纯、拉单晶、切片、倒角、研磨抛光和清洗等步骤，大致如下：石英砂的主要成分是二氧化硅，首先将石英砂原料放入含有碳源的熔炉中高温溶解，碳和石英石中的二氧化硅在高温下发生化学反应得到纯度约为 98% 的纯硅，称为工业硅（或冶金级硅）。再将粉碎的工业硅与气态的氯化氢进行氯化反应，生成液态的硅烷，通过蒸馏和化学还原工艺，得到极高纯度的多晶硅（纯度为 9N~11N）。多晶硅高温后成型，使用直拉法或区熔法做成圆形单晶硅棒。单晶硅棒从单晶炉提拉出来后首先要截断头尾，然后再进行控制直径的滚磨，最后使用金刚石锯将其切成均匀厚度的硅片。切割后的硅片表面有瑕疵且粗糙，会影响电路的精密度，需要进行加工（倒角、研磨），再使用抛光液和抛光设备将晶圆表面研磨光滑。最后通过清洗（机械清洗、化学清洗和超纯水清洗）去除硅片表面的杂质和残留物。

在硅片生产工艺的整个过程中，需要对原料、辅料、中间体及成品作质量管控及性能测试，主要涉及的分析检测项目有工业硅的原料、辅料及成品中的元素组成及杂质分析，多晶硅生产工艺中的三氯氢硅和反应气体中杂质分析，硅片的表面污染分析、表面形貌分析、晶型晶相及力学性能分析等。

X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素含量

摘 要：本文参考 GB/T 14849.5-2014《工业硅化学分析方法 第 5 部分:元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪，采用粉末压片制样方法，测定工业硅中杂质元素含量。利用工业硅标准样品建立相应工作曲线，各杂质元素标准曲线线性良好，平行测定 10 次，各组分精度良好。方法适用于工业硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定，满足工业硅生产对杂质成分的检测需求。

关键词：工业硅 X 射线荧光 粉末压片

工业硅又称金属硅，用于生产集成电路半导体、制造太阳能电池等的材料。其主要成分硅元素的含量在 98%左右，主要杂质元素为 Fe、Al、Ca，另外常含有 V、Ni、Cr、Ti、Mn、Cu、P、Mg、Co 等微量杂质元素，由于杂质含量较低，采用化学分析方法测定比较困难，并且分析速度慢，无法满足生产需求；仪器分析可以采用原子吸收或 ICP 分析方法，但是，由于复杂的样品前处理，往往分析速度也比较慢，并且容易引入试剂空白等干扰因素，分析结果的准确度有时难以保证，在工业硅生产现场适用性也不高。

X 射线荧光光谱法作为一种快速分析方法，具有操作简单，分析速度快等特点，广泛应用于各种规模化工业生产中，经试验验证，采用粉末压片 X 射线荧光光谱法分析工业硅中杂质元素含量，能够得到相对准确的分析结果，可以满足工业硅生产对杂质元素含量检测的需求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800

压片机：MP-50 型；振动磨：ZHN-1B 型；

1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件：光谱室温度：35℃；光谱室环境：真空

表 1 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20 s
Al	40 kV	80 mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20 s
Ca	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20 s
Cu	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	45.10	20 s
Ni	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	55.10	20 s
Cr	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	32-74	1BG	136.69	20 s
Mn	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20 s
Ti	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20 s
Co	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-84	1BG	52.80	20 s
P	40 kV	80 mA	Std	Ge	FPC	16-70	1BG	141.16	20 s
V	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	76.94	20 s
Mg	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	22-86	1BG	45.17	20 s

压片机条件：

压力：300 kN

加压时间：30 s

加压方式：持续加压

泄压方式：缓慢泄压

2. 样品前处理

将试样研磨至全部通过 0.149 mm 试样筛，称取试样 15.0 g，淀粉 3.0 g，加 3 滴三乙醇胺，于振动磨上研磨 90 秒，将压片机的上压头与下压头用酒精棉或纱布擦拭干净，将压片用塑料环置于下压头中央，小心添加样品于塑料环中间，并用称样勺压平，使样品填满整个塑料环，将放有塑料环及试样的下压头放置于压片机下压头位置上，使上下压头垂直对齐，确认压片机状态正常后按启动按钮，压片程序自动完成，取下下压头，取出样片，编号备测。

3. 结果与讨论

3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有标样，按设置好的仪器条件测定标准样品，元素强度将自动登记至分析组。所有标样测定完毕，按程序计算曲线。典型元素工作曲线见图 1。

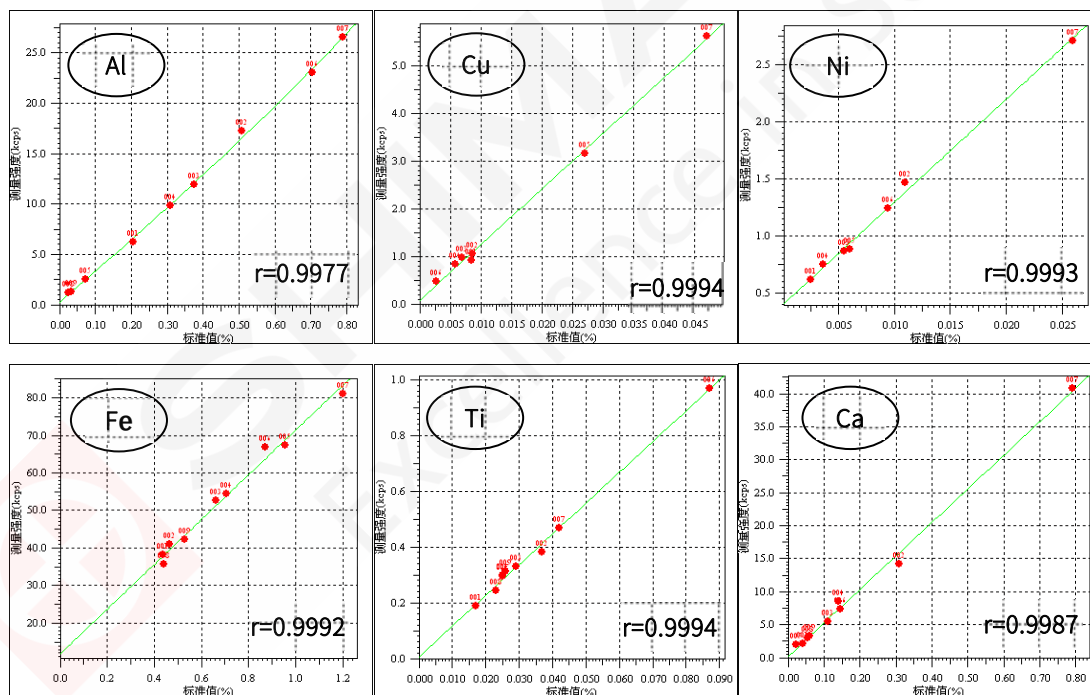


图 1 元素工作曲线

3.2 测试精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定10次，对结果进行统计分析，数据见表2。

表2 测试精度 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Mn	Cu	Ni	Cr	V	Ti
平均值	0.42	0.53	0.073	0.011	0.048	0.015	0.0041	0.016	0.055
极差	0.0027	0.0062	0.0008	0.0007	0.0006	0.0005	0.0005	0.0011	0.0021
标准偏差	0.0010	0.0021	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0003	0.0006
RSD(%)	0.2	0.4	0.3	1.9	0.4	1.4	3.4	2.1	1.1

3.3 重复性检查

选定一个样品，在重复性条件下测定两次，数据满足国标要求，结果见表 3。

表 3 重复性数据 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Ti	Cu	Ni	Cr
S1	0.2971	0.1174	0.0249	0.0412	0.0058	0.0138	0.0043
S2	0.2849	0.1167	0.0248	0.0422	0.0055	0.0139	0.0036
Average	0.2910	0.1171	0.0249	0.0417	0.0057	0.0139	0.0040
差值	0.0122	0.0007	0.0001	0.0010	0.0003	0.0001	0.0007
重复性限 r	0.0151	0.0110	0.0028	0.0074	0.0018	0.0016	0.0011

注：Mn、V、P、Mg、Co 含量低于检出限值，未统计。

3.4 共存元素影响

样品中元素间可能存在相互干扰，样品主要元素为硅，含量一般在98%以上，基体基本一致，由基体引起的共存元素之间吸收增强效应不明显，通常不必考虑。分析元素含量梯度相对较大，个别元素之间存在一定的重叠影响，必要时需要进行重叠校正，标准附录中给出了分析元素可能存在的干扰谱线，实验中发现最典型的干扰是TiK β 线对分析元素V的重叠影响，表4列出了校正前后V的工作曲线系数。

表4 重叠校正前后曲线系数对比

项目	曲线斜率	曲线截距	精确度	最大偏差	相关系数
校正前	0.0354	-0.00027	0.000382	0.000649	0.9690
校正后	0.0559	-0.00037	0.00022	0.00050	0.9896

4. 结论

本文参考国标 GB/T 14849.5-2014，利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，建立了工业硅主要杂质成分分析方法。结果表明，标准曲线线性良好，样品测定精度良好，重复性结果满足国标要求。利用此方法测定工业硅，测定结果满足生产需求。

X 射线荧光粉末压片法测定多晶硅中杂质元素含量

摘要: 本文参考GB/T 14849.5-2014《工业硅化学分析方法 第5部分:元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》, 利用岛津XRF-1800波长色散型X射线荧光光谱仪, 采用粉末压片制样方法, 测定多晶硅中杂质元素含量。利用工业硅标准样品建立相应工作曲线, 各杂质元素标准曲线线性良好, 平行测定10次, 各杂质组分分析精度良好。方法适用于多晶硅中铁、铝、钙、锰、镍、钛、铜、磷、镁、铬、钒、钴含量的测定, 满足多晶硅生产对杂质成分的检测需求。

关键词: 多晶硅 X 射线荧光 粉末压片

多晶硅, 是单质硅的一种形态, 多晶硅具有半导体性质, 是极为重要的优良半导体材料, 但微量的杂质即可大大影响其导电性。

多晶硅是生产单晶硅的直接原料, 是当代人工智能、自动控制、信息处理、光电转换等半导体器件的电子信息基础材料。随着信息技术飞速发展, 半导体集成电路对多晶硅的需求快速增长, 由于多晶硅需求量不断扩大, 价格不断上扬的刺激下, 出现了多晶硅项目的投资热潮。

多晶硅主要成分硅元素的含量在 99%以上, 其余杂质为 Fe、Al、Ca, 另外常含有 V、Ni、Cr、Ti、Mn、Cu、P、Mg、Co 等微量杂质元素, 由于杂质含量较低, 采用化学分析方法测定分析速度慢, 化学试剂污染环境, 无法满足生产需求; 逐步被仪器分析所替代。X 射线荧光光谱法作为一种快速分析方法, 具有操作简单, 分析速度快等特点被广泛采用。

本方法采用粉末压片 X 射线荧光光谱法分析多晶硅中杂质元素含量, 能够得到相对准确的分析结果, 可满足多晶硅生产对杂质元素含量控制的需求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800

压片机: MP-50 型; 振动磨: ZHN-1B 型

1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件:

光谱室温度: $35 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$; 光谱室环境: 真空

表 1 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2 θ	时间
Fe	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-90	1BG	57.54	30 s
Al	40 kV	70 mA	Std	PET	FPC	20-80	1BG	144.68	30 s
Ca	40 kV	70 mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	113.14	30 s
Cu	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-80	1BG	45.10	30 s
Ni	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-80	1BG	55.10	30 s
Cr	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	136.69	30 s

Mn	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	16-85	1BG	62.97	30 s
Ti	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-85	1BG	86.14	30 s
Co	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	20-85	1BG	52.8	30 s
P	40 kV	70 mA	Std	Ge	FPC	15-75	1BG	141.16	30 s
V	40 kV	70 mA	Std	LiF	SC	25-80	1BG	76.94	30 s
Mg	40 kV	70 mA	Std	TAP	FPC	20-85	1BG	45.17	30 s

压片机条件:

压力: 30 吨

加压时间: 30 秒

加压方式: 持续加压

泄压方式: 缓慢泄压

2. 样品前处理

将试样研磨至能够全部通过 200 目试样筛, 称取试样 15.0 ± 0.1 g, 淀粉 3.0 g, 加 3 滴三乙醇胺, 于振动磨上研磨 100 秒, 用尺寸: $\Phi 40 \times 34 \times 4.5$ mm 的 PVC 塑料压样环, 使样品填满整个塑料环, 按设定好的压片程序自动完成压片, 取出制备好的样片, 干燥器中保存待测。

3. 结果与讨论

3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有工业硅标样, 按照设定条件测定标准样品强度值, 建立多晶硅样品的杂质元素标准工作曲线, 部分元素曲线见下图1。

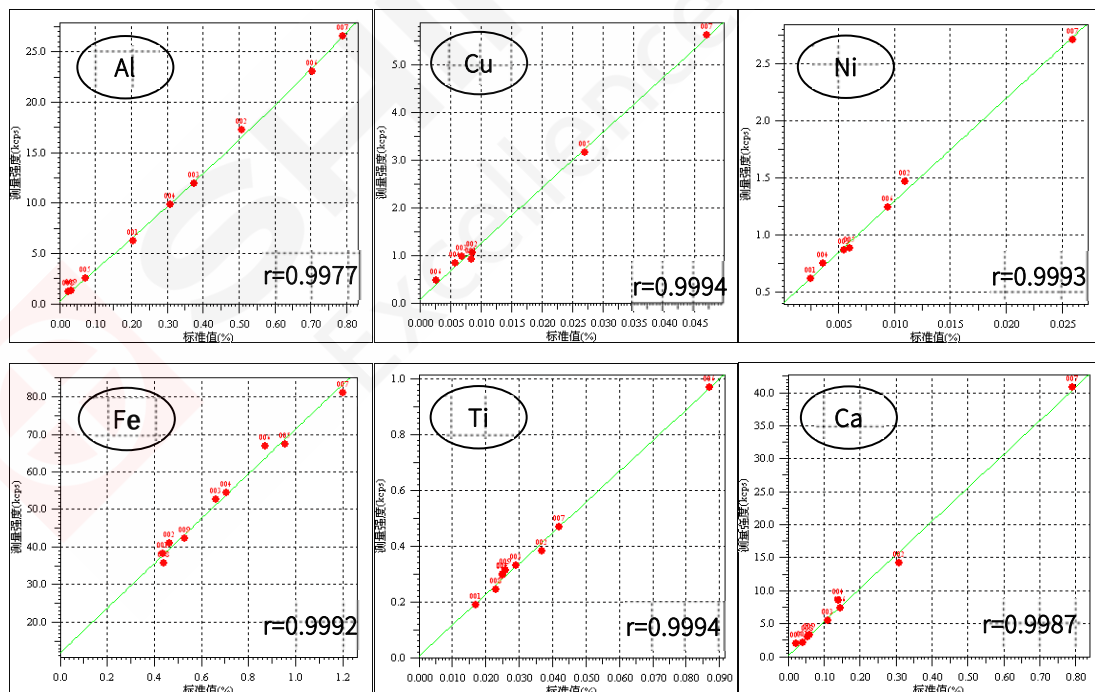


图 1 部分元素工作曲线

3.2 测试精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定10次，对测试结果进行统计，分析精度良好，数据见表2。

表2 测试精度 (%)

元素	Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Co	Mn	V	Ti	Mg
10 次平均值	0.155	0.071	0.065	0.0051	0.0087	0.0026	0.0037	0.021	0.027	0.012
极差	0.009	0.002	0.003	0.0007	0.0006	0.0003	0.0006	0.001	0.004	0.002
标准偏差	0.0025	0.0004	0.0007	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002	0.0004	0.0012	0.0005
RSD(%)	1.6	0.58	1.07	3.7	1.98	3.19	5.61	1.82	4.32	4.5

3.3 准确度验证

选定工业硅标准样品 A 和 B，单独两次测试平均结果与标准值对比如下，分析误差满足国标要求，结果见表 3。

表 3 测试结果对比 (%)

		Fe	Al	Ca	Cu	Ni	Co	Mn	V	Ti	Mg
标样 A	标准值	0.073	0.084	0.079	0.0062	0.0076	0.0035	0.020	0.0041	0.018	0.036
	XRF 值	0.068	0.087	0.073	0.0058	0.0079	0.0032	0.016	0.0036	0.021	0.033
	差值	0.005	-0.003	-0.006	0.0004	-0.0003	0.0003	0.004	0.0005	-0.003	0.003
标样 B	标准值	0.173	0.098	0.043	0.046	0.0038	0.0045	0.0083	0.0045	0.009	0.042
	XRF 值	0.185	0.105	0.038	0.042	0.0044	0.004	0.0075	0.0051	0.011	0.048
	差值	-0.012	-0.007	0.005	0.004	-0.0006	0.0005	0.0008	-0.0006	-0.0022	-0.006

4. 结论

本文参考国标GB/T 14849.5-2014，利用岛津XRF-1800波长色散X射线荧光光谱仪，建立了多晶硅主要杂质成分的分析方法。分析结果表明，元素的标准曲线线性良好，样品测定精度良好，验证准确度结果满足国标要求。利用此方法测定多晶硅样品，测定结果满足生产需求

电感耦合等离子体发射光谱法测定工业硅中杂质元素含量

摘要：本文参考 GB/T 14849.4-2014《工业硅化学分析方法 第 4 部分：杂质元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解工业硅粉样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了样品中杂质元素的含量。分析结果表明，各元素的方法检出限为 0.004 mg/kg~6 mg/kg；仪器精密度优良，RSD 值小于 1.30% (n=6)；样品加标回收率为 96.0%~110%。该方法灵敏度高，精密度优良，适用于工业硅粉中杂质元素含量的测定。

关键词：电感耦合等离子体原子发射光谱法 工业硅 杂质元素

工业硅粉又称金属硅粉，是银灰色或暗灰色粉末，有金属光泽。其熔点高，耐热性能好，电阻率高，具有高度抗氧化作用，被称为“工业味精”，是很多高科技产业不可缺少的基础原材料。硅材料中 B、P、Cu、Fe 等都是极有害的杂质，因此，电子工业中对硅材料的纯度要求极高。

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 以其测定元素范围广、线性分析范围宽、分析精密度高、基体干扰小、分析速度快、可同时测多元素等众多优点而受到分析工作者青睐。

本文参考 GB/T 14849.4-2014《工业硅化学分析方法 第 4 部分：杂质元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用湿法消解工业硅粉样品，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了工业硅粉中杂质元素的含量

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 分析条件

表1 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW/0.8 kW	等离子体气流速	10.0 L/min
辅助气流速	0.60 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

1.3 样品前处理

杂质元素溶液制备（除 B 外）：准确称取 0.25 g 样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少许水润湿，加入 5~10 mL (1:1) 氢氟酸，分次加入 5~10 mL (1:1) 硝酸，待剧烈反应完成后，加入 1~2 mL 高氯酸，继续加热使样品溶解完全，待高氯酸白烟冒尽，取下冷却，加入 5 mL (1:1) 盐酸，用少许水清洗皿壁，加热使残渣完全溶解，冷却至室温，将溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中，用纯水定容至刻度，同法制备方法空白和样品加标溶液。B 元素分析溶液制备：准确称取 0.30 g 样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少许水润湿，加入 5~10 mL (1:1) 氢氟酸，分次加入 5~10 mL (1:1) 硝酸，待剧烈反应完成后，低温（低于 140℃）

室温，将溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶中，用纯水定容至刻度，同法制备方法空白和样品加标溶液。加热至尽干，取下冷却，加入 10 mL (1:1) 盐酸，用少许水清洗皿壁，水浴加热使残渣完全溶解，冷却至

1.4 标准溶液配制

用 2%盐酸配制混合标液系列，Fe 元素浓度为 0、1.00、5.00、10.0 和 20.0 mg/L；其它元素浓度为 0、0.05、0.10、0.50、1.00 和 2.00 mg/L。根据元素含量不同，线性浓度范围可进行适当调整。

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线

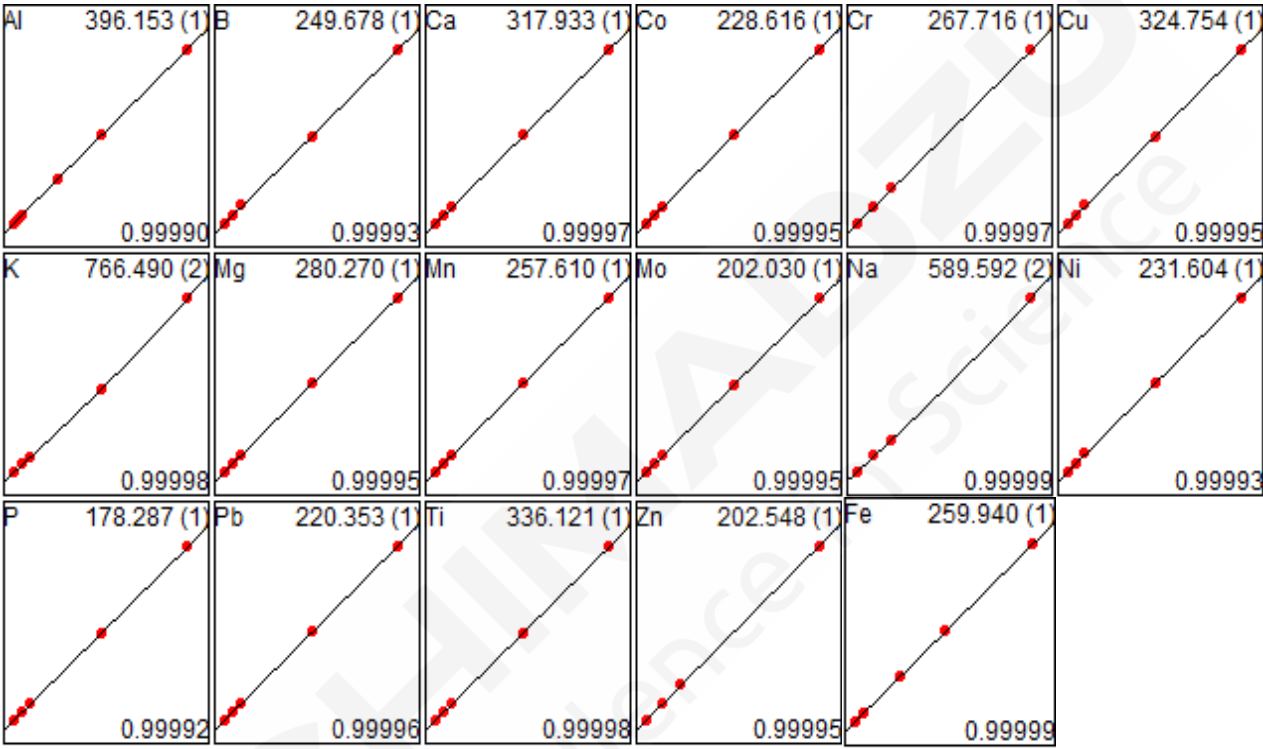


图1 元素标准曲线

2.2 检出限

以方法空白溶液连续测定 10 次，以测定结果的 3 倍标准偏差及称样量和定容体积计算，得到该方法的检出限 (MDL)，各元素的检出限如表 2 所示。

表2 方法检出限 (mg/kg)

元素	分析波长 (nm)	方法检出限	元素	分析波长 (nm)	方法检出限
Al	396.153 (1)	2.0	Mn	257.610 (1)	0.03
B	249.678 (1)	0.4	Mo	202.030 (1)	0.3
Ca	317.933 (1)	0.3	Na	589.592 (2)	0.2
Co	228.616 (1)	0.3	Ni	231.604 (1)	0.2
Cr	267.716 (1)	0.3	P	178.287 (1)	6.0
Cu	324.754 (1)	0.2	Pb	220.353 (1)	3.0
Fe	259.940 (1)	3.0	Ti	336.121 (1)	0.07
K	766.490 (2)	0.3	Zn	202.548 (1)	0.2
Mg	280.270 (1)	0.004			

注：(1) 功率为 1.2 kW；(2) 功率为 0.8 kW。

2.3 分析结果

按照样品前处理程序,对工业硅粉样品进行分析测定,分析结果见表 3。同时对样品进行样品加标回收率实验,加标回收率为 96.0%-110%之间,每份加标样品测定 6 次,RSD 值小于 1.30%,仪器精密度优良。

表3 分析结果及加标回收率

分析 元素	样品 分析结果 (mg/L)	RSD (n=3, %)	样品含量 (mg/kg)	加标量 (mg/L)	加标后 测定结果 (mg/L)	RSD (n=6, %)	回收率 (%)
Al	0.87	0.89	362	0.50	1.35	0.48	96.0
B	0.14	0.29	23.1	0.10	0.24	0.34	100
Ca	0.38	1.10	168	0.50	0.86	0.30	96.0
Co	0.018	2.11	7.35	0.10	0.12	0.71	102
Cr	0.032	0.90	13.1	0.10	0.13	0.73	98.0
Cu	0.14	1.07	57.8	0.10	0.25	1.22	110
Fe	7.39	0.20	0.308*	10.0	17.1	0.29	97.1
K	0.005	1.20	2.10	0.10	0.11	0.71	105
Mg	0.007	0.74	3.90	0.10	0.11	0.46	103
Mn	0.18	1.17	76.0	0.10	0.29	0.41	110
Mo	0.011	5.22	4.75	0.10	0.11	0.55	99.0
Na	0.009	0.62	4.30	0.10	0.11	0.46	101
Ni	0.28	0.98	117	0.10	0.39	0.69	110
P	0.054	13.4	22.6	0.50	0.54	1.11	97.2
Pb	N.D.	--	--	0.10	0.11	1.30	110
Ti	0.46	1.01	190	0.50	0.96	0.64	100
Zn	0.004	0.50	1.55	0.10	0.11	0.64	106

注：1、*代表%含量；2、N.D.表示未检出。

3. 结论

本文采用湿法消解工业硅粉样品,利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 测定了工业硅粉中杂质元素的含量。该方法灵敏度高,精密度好,线性范围宽,可快速准确测定批量工业硅粉中杂质元素的含量。

傅立叶变换红外光谱仪测试半导体材料硅片中氧碳含量

摘要：傅立叶变换红外光谱仪广泛应用于半导体行业及其晶体材料结构、成分分析和杂质缺陷特性研究等领域。本文使用岛津IRXross测定半导体材料硅透射率，并根据GB/T 1557-1989、GB/T 1558-1997-T、GB/T 14143-93计算半导体材料硅中的氧碳含量。该方法简单、快速、样品无需前处理，可方便地扫描得到红外谱图，从而得到碳氧相关信息，对硅材料质量控制起到指导作用。

关键词：傅立叶变换红外光谱仪 碳氧 定性

硅材料是半导体中用量最大的重要材料，其生产规模，工业化程度，配置的检测手段等都是其它材料不可比拟的。但由于纯硅的导带和价带的距离过大（也称为禁带过宽），通常只有很少量的电子能够被从价带激发到导带上，所以纯硅的半导体性质比较微弱，不能直接应用，为解决这个问题，科学家们想出添加杂质的方法。但是硅中一些杂质的存在对硅材料的性质产生深刻的影响。首先是氧，氧进入到硅液中，在凝固后，由于长晶、退火和冷却的时间较长，氧可以与空位结合，形成微缺陷，也可以团聚形成氧团簇，还可以形成氧沉淀，引入诱生缺陷，这些都会对半导体的性能产生影响。其次是碳，碳过多的话，将会与硅反应，产生一定数量的碳化硅，碳化硅沉淀导致晶格位错，形成深能级载流子复合中心，从而影响少子寿命。这个负面影响可能要比碳原子单质的正面影响要大得多。

本文利用岛津 IRXross 和衰减全反射附件对硅片进行碳氧含量，对硅材料质量控制起到指导作用。

1. 实验部分

1.1 原理

硅中氧大多以共价键方式与周围硅原子相结合，形成 Si-O。含氧硅单晶的透射吸收光谱将出现与 Si-O 振动所对应的吸收带（峰），在中红外区出现 1205 cm^{-1} 、 1107 cm^{-1} 、 515 cm^{-1} 三个吸收带，其强度与氧浓度有关。根据 GB/T 1557-1989、GB/T 14143-1993 测定 1107 cm^{-1} 处吸收系数来确定硅片中间隙氧的含量。氧含量大于或者等于 $1 \times 10^{17}\text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为 2 mm，可采用空气参比或者差别法测量。氧含量小于 $1 \times 10^{17}\text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为 10 mm，应采用差别法测量。

采用空气参比法，300 K 时，氧含量的计算公式如下：

$$N[\text{O}] = 3.14 \times 10^{17} \times \alpha_{1107} \text{ at.cm}^{-3}$$

注：空气参比法时，300K 下测量得到的吸收系数 α 应该减去 0.4 cm^{-3}

即：300 K 时，氧含量的计算公式如下：

$$N[\text{O}] = 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

α : 吸收系数

D: 试样厚度, cm

T₀: 基线处相应的透过率, %

T: 峰值处相应的透过率, %

硅中碳以取代原子方式存在于硅晶体中，Si-C 键的伸缩振动，使得硅单晶的红外透射光谱出现 607.2 cm^{-1} （78 K 时为 607.5 cm^{-1} ）和 1217 cm^{-1} （只在 63 K 以下出现）吸收峰， 1217 cm^{-1} 为 607.2 cm^{-1} 的二次谐波，其强度为 607.2 cm^{-1} 的 1/50。

室温下硅的双声子晶体振动吸收出现在 625 cm^{-1} 处，与 607.2 cm^{-1} 处 Si-C 吸收峰相重叠，且晶格吸收（吸收系数为 8 cm^{-1} ）比杂质碳的吸收强得多，光谱出现严重的晶格吸收背景，所以硅中碳浓度只能采用差分法，以扣除双声子的影响。

300 K 下，碳含量的计算公式如下：

$$N[\text{C}] = 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

α : 吸收系数

D: 试样厚度, cm

T_0 : 基线处相应的透过率, %

T: 峰值处相应的透过率, %

1.2 仪器及测定条件

仪 器: IRXross

扫描次数: 65

波长范围: $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$

测试方式: 透射率

分 辨 率: 4 cm^{-1}

切趾函数: Happ-Genz

2. 测试结果

2.1 氧含量测试

样品为双面抛光过的单晶硅，厚度为 1 mm 采用空气作参比测定硅中氧含量，测定谱图如下

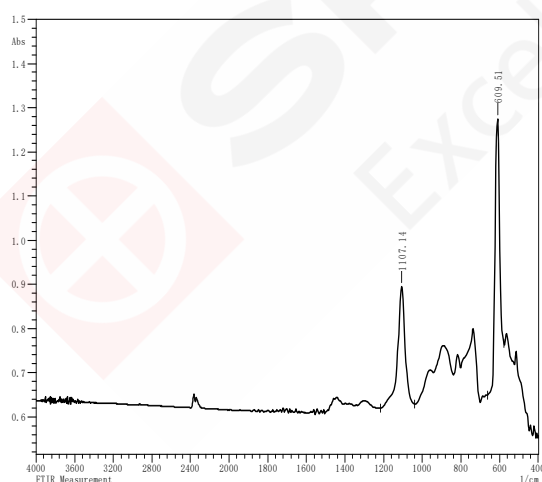


图 1 单晶硅样品透过谱图

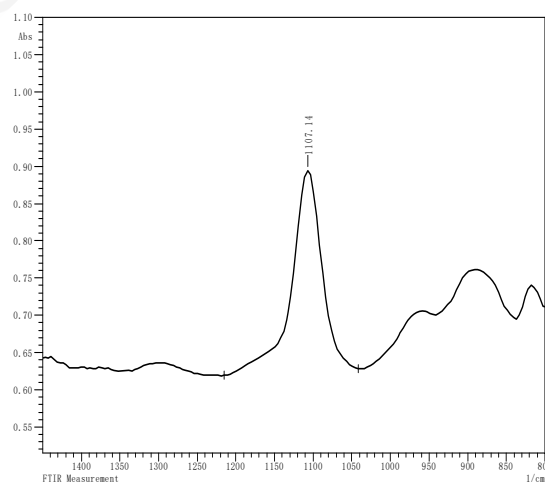


图 2 部分 (1107 cm^{-1} 处) 放大谱图

根据国标计算：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$$= (1/10^{-2}) \ln (T/0.897)$$

$$N[O] = 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3}$$

2.2 碳含量测试

采用空白硅片作参比测定硅中碳含量，谱图如下：

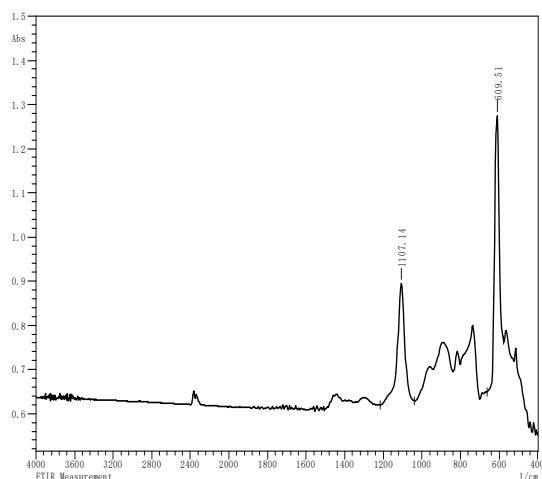


图 3 单晶硅样品透过谱图

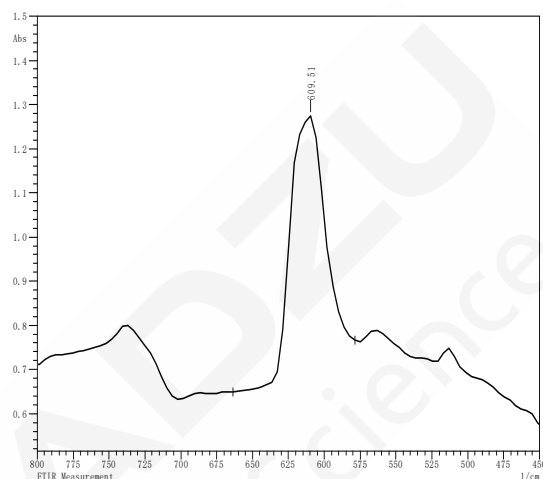


图 4 部分 (607.2 cm⁻¹处) 放大谱图

根据国标计算：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$$= (1/10^{-2}) \ln (T/1.275)$$

$$N[C] = 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \text{ at.cm}^{-3}$$

3. 结论

目前硅集成电路向大规模的方向发展，对材料的质量控制提出了更高的要求，要控制硅材料中氧碳的含量。用傅立叶红外光谱仪可以方便的测定了半导体材料单晶硅的透过率，根据国标可以计算出半导体材料硅中的氧碳含量，对于半导体材料硅的质量控制起到很好的作用。

电感耦合等离子体发射光谱法测定碳化硅粉末中的微量元素含量

摘要：参考 GB/T 37254-2018《高纯碳化硅 微量元素的测定》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）分析了碳化硅中多种重金属元素的含量。分析结果显示，该方法各元素检出限为 0.005~27.125 mg/kg；相对标准偏差（RSD）0.13%~5.51%，重复性良好，样品加标回收率为 90.1%~106%，该方法适用于碳化硅中多元素含量的测定。

关键词：ICP-OES 碳化硅 微量元素

碳化硅由于化学性能稳定、导热系数高、热膨胀系数小、耐磨性能好，是高级耐火材料，耐热震、体积小、重量轻而强度高，节能效果好。高纯度的碳化硅单晶，可用于制造半导体、碳化硅纤维，用做太阳能光伏产业、半导体产业、压电晶体产业工程性加工材料，被称为“第三代半导体”。

目前，我国对碳化硅中成分含量进行检测主要依据 GB/T 3045-2017《普通磨料 碳化硅化学分析方法》和 GB/T37254-2018《高纯碳化硅 微量元素的测定》这两个标准。在这两个标准中，多元素同时分析均采用了电感耦合等离子体发射光谱法。电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）具有测定元素范围广、线性范围宽、精密度高、多元素测定分析速度快等优点。

本文参考 GB/T 37254-2018《高纯碳化硅 微量元素的测定》使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪（ICPE-9820）测定了碳化硅粉末中铅、汞、铬、砷等 15 种元素的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用超纯水冲洗，干燥后备用；实验所用硝酸、硫酸和氢氟酸纯度为优级纯，实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	10.0 L/min
辅助气流速	0.60 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器类型	同轴雾化器
雾化室	旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

2. 样品前处理

样品经 105℃烘箱干燥 3 小时，准确称取 0.2 g(精确至 0.0001 g)于聚四氟乙烯内罐中，加入 5 mL 硝酸，8 mL 氢氟酸，然后缓缓加入 5 mL 硫酸。盖上内盖后，放入不锈钢外套内，盖好外盖，旋紧中心螺丝后，放入电热烘箱中 240℃加热 16 h。待冷却后，旋开中心螺丝，打开外罐，取出内罐，将溶液转移至铂金

蒸发皿中，用去离子水清洗内罐三次，洗液并入蒸发皿中。将铂金皿置于电热板上加热，至不再有硫酸白烟冒出。冷却后，加入 2.5 mL 硝酸和少量水。残渣加热溶解后转移至 25 mL 容量瓶中，蒸发皿清洗三次洗液并入容量瓶中，加水稀释至刻度。同法制备空白样品和加标样品。

3. 结果与讨论

3.1 标准曲线和轮廓图

使用 10% 的硝酸配置 Al、As、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Na、Mg、Mn、Ni、Pb、Ti、Zn、混合标准溶液混合标准溶液；使用汞标准稳定剂 (Au 元素含量为 1 mg/L 的 2% 硝酸溶液) 单独配制系列浓度为 0、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 mg/L 的汞元素标准溶液。标准曲线浓度可以根据样品含量进行适当调整，部分元素标准曲线图和谱峰轮廓图如下图：

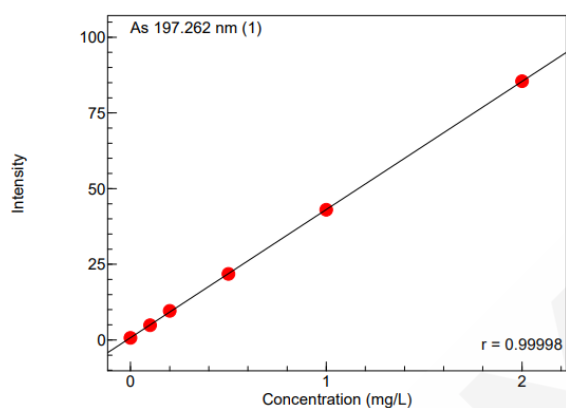


图 1 砷 (As) 标准曲线 $r=0.99998$

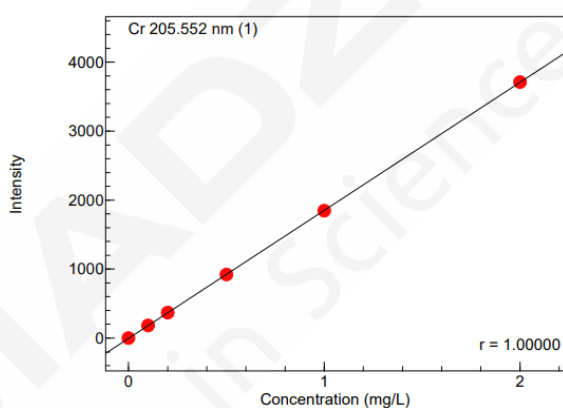


图 2 铬元素 (Cr) 标准曲线 $r=1.00000$

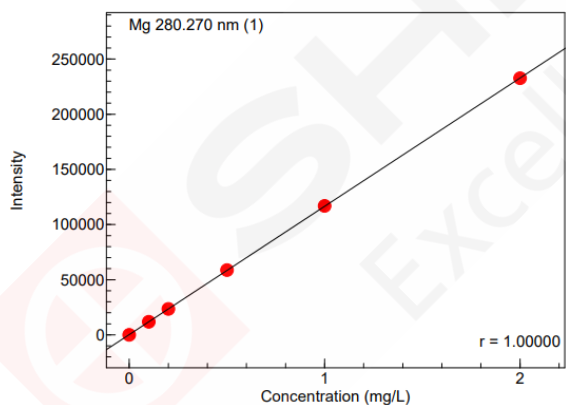


图 3 镁 (Mg) 标准曲线 $r=1.00000$

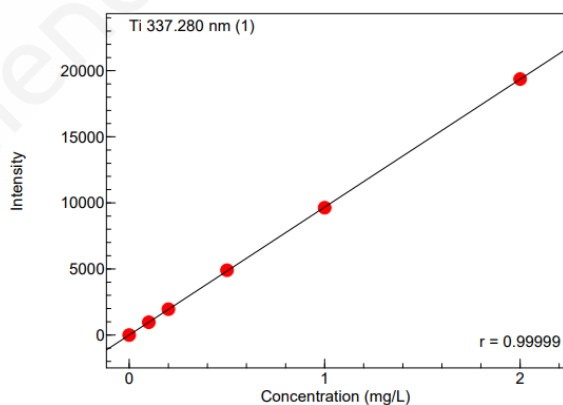


图 4 钛 (Ti) 标准曲线 $r=0.99999$

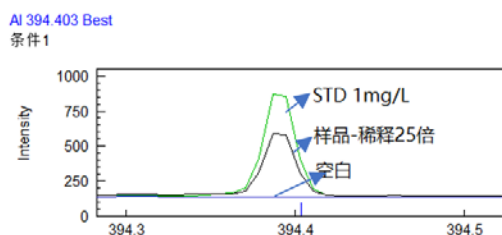


图 5 铝 (Al) 轮廓图

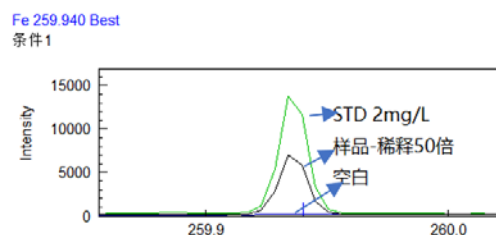


图 6 铁 (Fe) 轮廓图

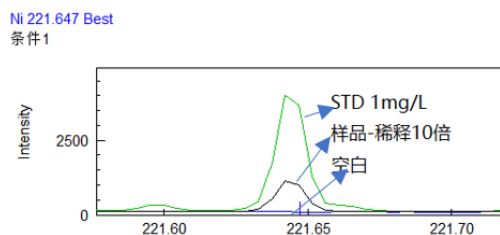


图 7 镍 (Ni) 轮廓图

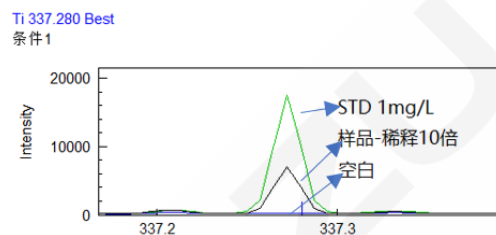


图 8 钛 (Ti) 轮廓图

3.2 检出限

以样品空白溶液连续测定 10 次, 采用轴向观测模式检测各元素信号, 计算仪器检出限 (IDL), 按照称量 0.2 g 定容至 25 mL 计算得到该方法的检出限 (MDL), 各元素检出限为 0.005~27.125 mg/kg, 详细结果见 2。

表 2 检出限

元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)	元素	波长 (nm)	IDL (mg/L)	MDL (mg/kg)
Al	394.403	0.007	0.875	Mg	279.553	0.00004	0.005
As	197.262	0.037	4.625	Mn	257.610	0.0001	0.0125
Ca	422.673	0.003	8.375	Na	589.592	0.022	2.75
Cr	205.552	0.001	12.125	Ni	221.647	0.003	0.375
Cu	324.754	0.002	15.875	Pb	220.353	0.004	0.5
Fe	259.940	0.003	19.625	Ti	337.280	0.0003	0.0375
Hg	184.950	0.002	23.375	Zn	206.200	0.0005	0.0625
K	766.490	0.135	27.125				

3.3 样品结果

将处理后的样品直接上机测定, 并进行加标回收实验, 加标回收率 90.1%~106%, 测定结果见表 3。

表 3 碳化硅样品测试结果

元素	测试结果 (mg/L)	RSD(%) (n=3)	样品结果 (%)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
Al	0.647	1.00	0.197	0.500	96.6
As	N.D.	-	N.D.	0.100	105
Ca	1.06	0.47	0.648	0.500	94.0
Cr	0.113	0.48	0.033	0.500	100
Cu	0.227	0.18	0.005	0.100	91.0

Fe	1.88	0.13	0.574	0.500	94.0
Hg	N.D.	-	N.D.	0.500	90.1
K	1.05	2.61	0.013	0.500	106
Mg	0.095	0.18	0.029	0.500	98.3
Mn	0.162	0.69	0.004	0.100	100
Na	0.040	1.26	0.042	0.500	90.7
Ni	0.100	0.34	0.030	0.500	101
Pb	0.027	5.51	0.0007	0.100	100
Ti	1.87	0.82	0.046	0.100	90.6
Zn	0.077	1.76	0.002	0.100	91.7

注：N.D.表示未检出

4. 结论

使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析了碳化硅中多种元素含量,该方法灵敏度高,分析稳定性好,一次进样多元素同步分析,工作效率高。ICPE-9820 垂直炬管设计,可有效降低样品残留和防止炬管积碳积盐, ICPEsolution 操作软件在测试结束后可后添加元素及波长,自动推荐最佳波长功能,缩短数据处理时间,提高测试效率和分析结果的准确性。

使用激光粒度仪测试碳化硅粉末的粒度

摘要：使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 湿法测试碳化硅粉体的粒径大小和分布，为了解碳化硅粉体的粒度信息提供参考。本法使用纯水为分散介质，在搅拌和超声条件下进行测试，样品消耗量少，分析速度快，数据稳定且重复性好，满足碳化硅样品的粒度测试要求。

关键词：激光粒度仪 碳化硅 湿法

碳化硅（SiC）是性能优异的功能材料，具有化学性能稳定、导热系数高、热膨胀系数小和硬度高等优点，被广泛应用于耐高温材料、抛光、半导体、金属冶金和电子电器等领域。随着对碳化硅的研究不断深入，还会有更多新功能和用途被开发出来。

碳化硅材料的性质由多方面决定，对于其粉体来说，粒径大小和分布对制备材料质量和性能具有重要影响。常用的粒度分析方法有筛分法、显微镜法和沉降法等，激光粒度仪具有分析速度快、操作简单、测试范围宽，自动化程度高和粒度信息丰富等优点，是分析碳化硅粉体大小和分布的有力工具。

本文使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 和 MS23 型循环流通池，以纯水为分散介质，在超声和搅拌条件下测试碳化硅粉体的粒径大小和分布，为碳化硅粉体粒度测定提供方便可靠的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

激光粒度仪 SALD-2300，循环流通池 MS23



图 1 激光粒度仪 SALD-2300

1.2 碳化硅粉体样品

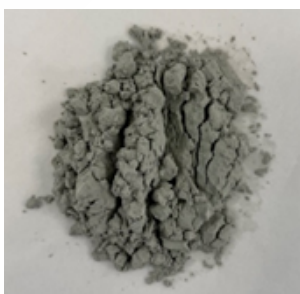


图 2 碳化硅粉体 A



图 3 碳化硅粉体 B

1.3 测试方法和条件

以纯水为分散介质，使用 MS23 型循环流通池在超声和搅拌条件下进行测试，可获得充分分散的粒子。循环流通池可实现纯水自动添加、超声和搅拌、自动清洗等功能。此外，软件特有的光强分布再计算（LDR）功能，可自动计算物质的最佳折射率，获得可靠的粒径分布数据。

本次测试条件如下表 1 所示。

表 1 SALD-2300 测试碳化硅粉体条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
进样单位	MS23 型循环流通池	流通池泵速	10
超声功能	开启	折射率设置	2.60-0.01i

1.4 样品前处理

取适量碳化硅粉体加纯水超声 10 min 预分散后，滴加至循环流通池中进行测试。

2. 结果与讨论

2.1 粒径分布图

碳化硅粉体样品 A 和 B 的粒径分布见下图 4 和图 5 所示。

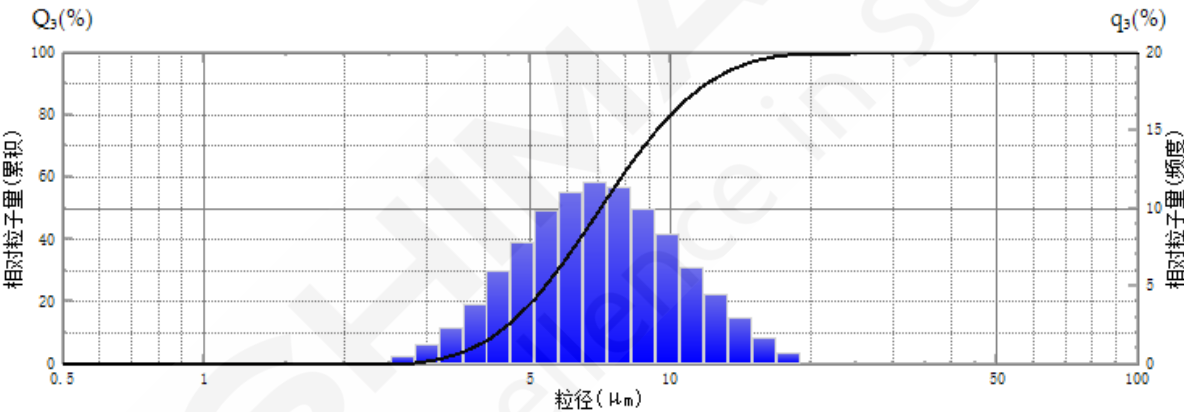


图 4 碳化硅粉体 A 粒径分布图

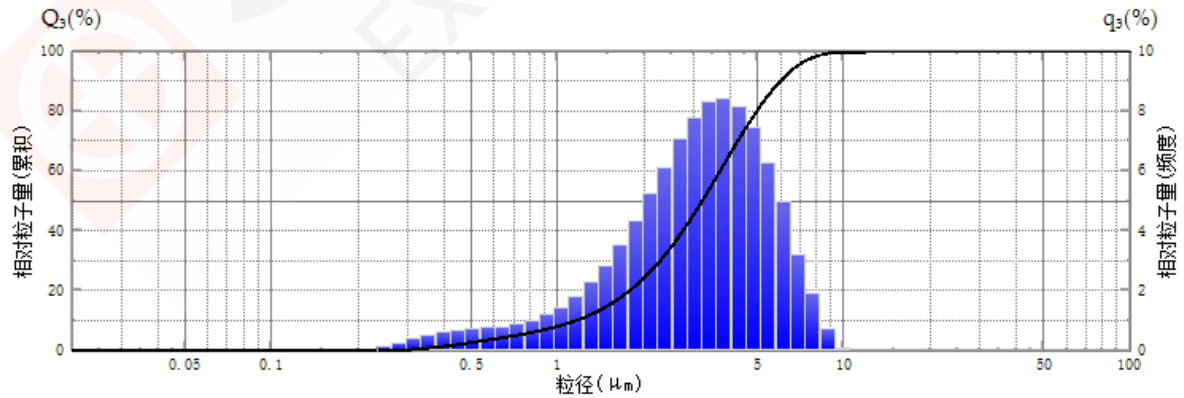


图 5 碳化硅粉体 B 粒径分布图

从粒径分布图可看到，碳化硅粉体 A 和 B 的分布存在明显差异。其中，粉体 A 样品的粒径呈正态分布，粒径分布较窄；粉体 B 样品的平均粒径比 A 小，其分布较宽，较小粒径颗粒的占比高。

2.2 重复性测试

考察方法的精密性,同样的条件下对 A 和 B 样品分别进样测试 6 次,重复性结果见下图 6 和图 7 所示。从图上可看到, A 和 B 样品的 6 次重复性测试良好,平均粒径的 RSD 均小于 0.3%,表明样品在介质中分散充分,仪器测试稳定性良好。

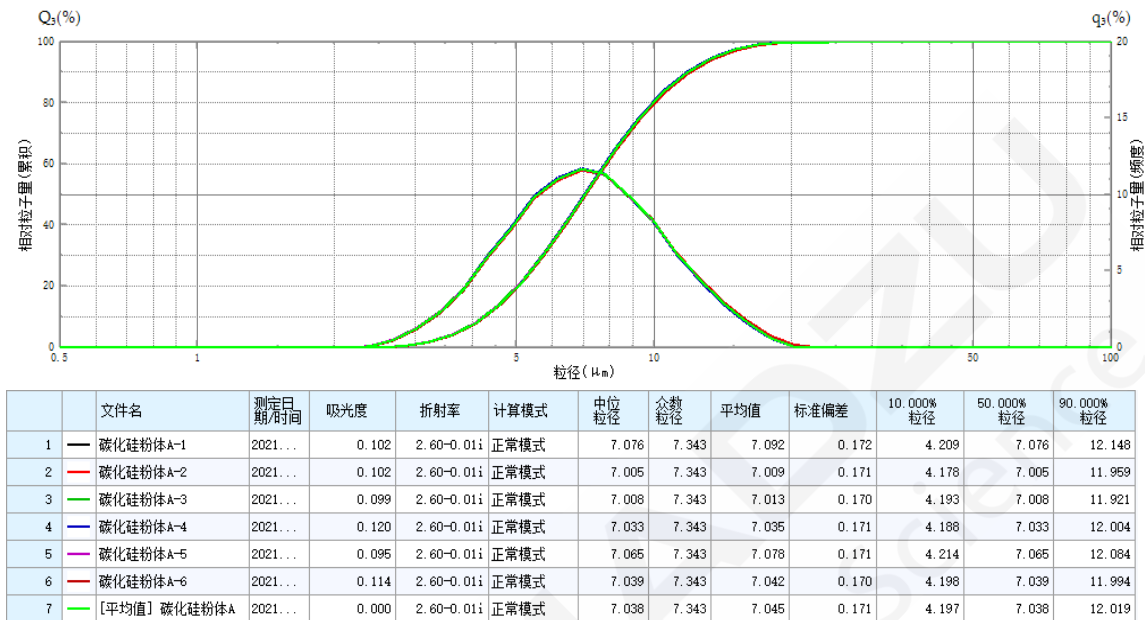


图 6 碳化硅粉体 A 样品 6 次重复测量结果

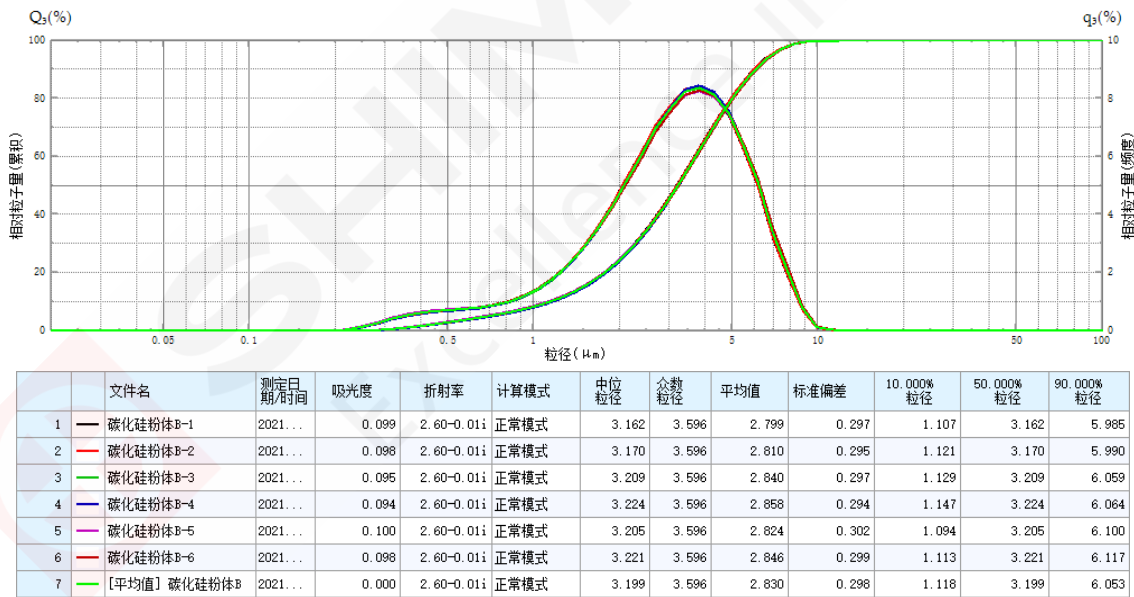


图 7 碳化硅粉体 B 样品 6 次重复测量结果

2.3 结果汇总

碳化硅粉体样品的粒度测试结果汇总见下表 2 所示。

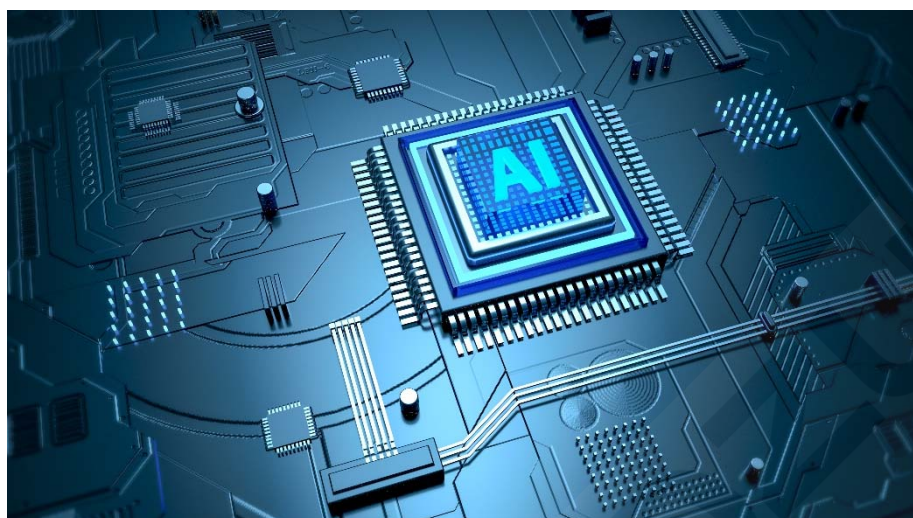
表 2.碳化硅粉体粒度测试结果

样品编号	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	众数粒径 (μm)	平均粒径 (μm)
碳化硅 A	4.197	7.038	12.019	7.343	7.045
碳化硅 B	1.118	3.199	6.053	3.596	2.830

3. 结论

本文使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 测试碳化硅粉体的粒径大小和分布,仪器简单易用,测试速度快,样品消耗量少,结果重复性好。软件自动完成数据分析和展示,可提供有关粒径分布的多种信息,为全面了解碳化硅粉体粒度提供重要参考。

2.2 芯片制造



芯片制造属于微电子制造工艺的核心环节。一颗芯片，集结了几百万个晶体管，是一个极其复杂的系统。在指甲盖大小的微小之地，布局上亿根晶体管和数公里长的导线，其工艺难度相当于在一根头发丝直径万分之一大小的地基上，建起高楼大厦。

微电子制造工艺狭义上是指在半导体硅片（晶圆）上制造出集成电路或分立器件的芯片结构等数十种加工工艺。这些工艺包括化学机械抛光、清洗、氧化、光刻、显影、刻蚀、扩散、离子注入、金属化等，而微电子芯片的制造正是重复多次前述的工艺才能完成。而上述工艺的实施涉及到硅片、电子特气、湿电子化学品、光刻胶、抛光材料、靶材等多种原材料和化学品。微电子工艺是一种超精细加工工艺，目前工艺特征尺寸已进入纳米量级，因此对工艺环境、工艺材料的品质要求都非常高。

微电子工艺所用材料必须“超纯”。例如，清洗用到的高纯试剂主体成分纯度一般要求大于 99.99%，金属离子杂质限量控制在 ppt 级到 ppb 级水平。电子特气纯度需保持在 99.999%-99.9999%以上，而有害的气体杂质需要控制在 ppb 以内。光刻胶中的金属杂质含量一般要求在 1ppb 以下等。杂质分析贯穿芯片制造的各个阶段，主要用到的仪器设备包括电感耦合等离子体质谱仪、离子色谱仪、气相色谱仪和液相色谱质谱联用仪等分析仪器。

微电子芯片必须在超净环境下生产。混入衬底的几颗离子，就能影响掺杂改变芯片的电学特性；空中起舞的几个分子便可干扰覆膜，降低芯片的生产良率。超净室内的空气污染物监测是把控质量的一道重要关口。主要用到的仪器设备包括气相色谱质谱联用仪、离子色谱仪和电感耦合等离子体质谱仪等分析仪器。

对于像显影液、剥离液、蚀刻液等配方型化学品以及光刻胶等的分析，测试项目主要有成分定性、分子量分析、杂质含量测试等项目，主要用到凝胶渗透色谱仪、气相色谱质谱联用仪和飞行时间质谱仪等分析仪器。晶圆表面形貌分析会用到扫描探针显微镜、X 射线光电子能谱仪和红外光谱仪等等。

关键材料的性能、质量监管体系的完善都直接影响着微电子产品的性能和良率。为了精确控制材料质量、完善工艺管理，对各环节的分析检测成为品质保障的主要方式。

2.2.1 湿电子化学品

在线总有机碳分析仪测试超纯水中总有机碳含量

摘要: 岛津在线总有机碳分析仪TOC-1000e基于紫外氧化-电导率测试方法,可实现高灵敏度在线纯水分析,检测下限低至0.1 µg/L。本文使用岛津在线总有机碳分析仪TOC-1000e直接测定了超纯水中总有机碳含量,每隔10 min测一次,连续监测24 h,结果表明该方法操作简便,分析速度快,稳定性好,适用超纯水中低含量总有机碳含量测试。

关键词: 在线总有机碳分析仪 超纯水 总有机碳

半导体行业对水质有着严格的标准,要求纯水中杂质必须保持非常低的水平,因此需要持续对纯水进行质量控制。岛津在线总有机碳分析仪 TOC-1000e 基于紫外氧化-电导率测试方法,可实现高灵敏度在线纯水分析,检测下限低至 0.1 µg/L。

本文使用岛津在线总有机碳分析仪 TOC-1000e 直接测定了超纯水中总有机碳含量,每隔 10 min 测一次,连续监测 24 h,结果表明该方法操作简便,分析速度快,稳定性好,适用超纯水中低含量总有机碳含量测试。

1. 实验部分

1.1 仪器

在线总有机碳分析仪 TOC-1000e



图 1 在线总有机碳分析仪 TOC-1000e

1.2 仪器特点

- 1) 采用高功率的无汞准分子灯,波长为 172 nm,波长更短,能量更高,寿命更长。
- 2) 采用独创的创新结构“Active-Path”技术,灯和样品流路浑然一体(灯整体包围着流路),UV 光照射流路中每个位置,可充分氧化样品中有机物。
- 3) 外观小巧,可满足台式安装、壁式安装和柱式安装等多种安装要求。

4) 配备彩色大显示屏，搭载了状态指示灯带。

5) 设备一年仅需维护一次，只需要更换准分子灯和泵头，徒手拆卸和安装，无需额外工具，在现场即可快速完成校准和验证。

6) 多种方式输出数据，可使用文本（CSV）或者 PDF 格式导出数据。

1.3 测试条件

表 1 测试条件

仪 器	在线总有机碳分析仪 TOC-1000e
测试范围	0-500 $\mu\text{g/L}$
校准曲线	0-250-500 $\mu\text{g/L}$ ，蔗糖标准溶液
测试间隔	10 min

2. 结果与讨论

2.1 样品结果

按照实验条件对超纯水样品进行在线监测，结果见表 2。

表 2 测试结果

时间 (min)	总有机碳含量 ($\mu\text{g/L}$)	电导率($\mu\text{S/cm}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
00: 09: 00	4.72	0.0487	19.0
00: 19: 00	4.70	0.0488	19.0
00: 29: 00	4.72	0.0488	19.0
00: 39: 00	4.73	0.0488	19.0
00: 49: 00	4.72	0.0485	18.8
00: 59: 00	4.74	0.0484	18.7
01: 09: 00	4.72	0.0487	18.8
01: 19: 00	4.78	0.0487	18.8
01: 29: 00	4.81	0.0488	18.9
01: 39: 00	4.80	0.0490	18.9
01: 49: 00	4.79	0.0490	18.9
01: 59: 00	4.77	0.0490	18.8
02: 09: 00	4.81	0.0490	18.8
02: 19: 00	4.80	0.0491	18.8
02: 29: 00	4.84	0.0491	18.8
02: 39: 00	4.86	0.0493	18.9
02: 49: 00	4.87	0.0495	18.9
02: 59: 00	4.84	0.0496	19.0

2.2 稳定性考察

按照实验条件对超纯水样品进行 24 h 在线监测，结果表明，TOC 值在 4.7-5.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内保持稳定，满足 5 $\mu\text{g/L}$ TOC 的纯水质控要求。结果见图 2。

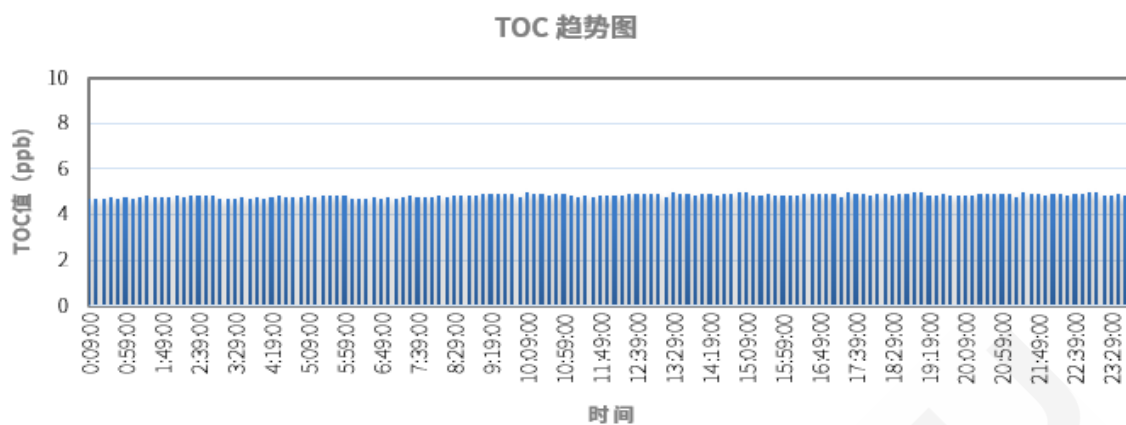


图 2 TOC 趋势图

3. 结论

使用岛津在线总有机碳分析仪 TOC-1000e 直接测定了超纯水中总有机碳含量，每隔 10 min 测一次，结果表明该方法操作简便，分析速度快，稳定性好，适用超纯水中低含量总有机碳含量测试。TOC-1000e 可以通过网络方式将每天的测量结果和操作日志传输到 Labsolutions 数据库，可集中对多台 TOC-1000e 以及其它设备的数据进行管理。

气相色谱法测定电子级异丙醇含量

摘要：本文利用岛津气相色谱仪GC-2010 Pro，参考相关标准，采用校正面积归一法，建立了测定电子级异丙醇含量的方法。对异丙醇及其杂质，连续6次进样，异丙醇及其杂质峰面积RSD值均小于1%，完全满足日常检测的要求。

关键词：气相色谱法 异丙醇 杂质

异丙醇（IPA）是一种良好的工业溶剂，常作为清洗剂、干燥剂广泛用于半导体生产和加工过程中。异丙醇的纯度和洁净度，对半导体产品的良品率、电性能和可靠性有着十分重要的影响。

目前，异丙醇的生产工艺路线主要有丙烯水合法、丙酮加氢法、乙酸异丙酯加氢法、乙酸异丙酯酯交换法。如丙烯水合法是丙烯在催化剂作用下与水反应，生成异丙醇。该方法在生产过程中会产生 C₆ 组分、异丙醚、正丙醇等杂质。

电子级化学品的纯度、金属离子、颗粒物等参数是影响其品质的重要指标。本文参考 GB/T 7814-2017 《工业用异丙醇》标准，采用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro，采用校正面积归一法，建立了电子级异丙醇含量的检测方法，方法重复性好。可为厂商对异丙醇的质量控制提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪：GC-2010 Pro

1.2 色谱条件

色谱柱：SH-Rtx-624，60 m×0.32 mm×1.8 μm

柱温程序：40°C(22 min)_10°C/min_150°C (10 min)

进样口温度：200°C

载气：氮气

恒线速度：28.0 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：50:1

进样量：1 μL

检测器：FID检测器

检测器温度：280°C

空气流量：400 mL/min

氢气流量：40 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

1.3 样品前处理

样品无需处理，直接进样分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

按照标准，配制异丙醇及其杂质的标准混合溶液，经气相色谱仪测定，得到异丙醇及杂质色谱图如下。

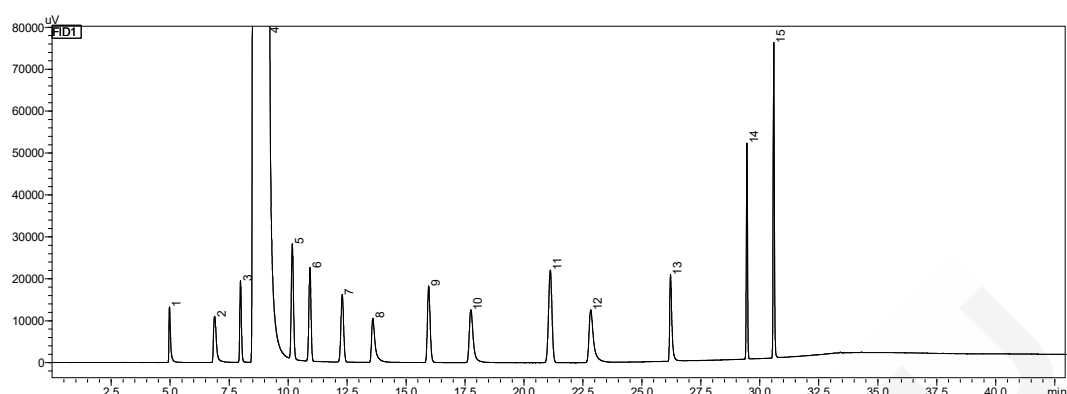


图 1 异丙醇及杂质色谱图

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相对校正因子
1	甲醇	methanol	67-56-1	4.967	1.599
2	乙醇	ethanol	64-17-5	6.933	1.182
3	丙酮	acetone	67-64-1	8.001	1.081
4	异丙醇	isopropyl alcohol	67-63-0	9.189	1.000
5	叔丁醇	tert-butyl alcohol	75-65-0	10.19	0.717
6	C ₆ 组分	C ₆	110-54-3	10.924	0.558
7	异丙醚	isopropyl ether	108-20-3	12.287	0.765
8	正丙醇	n-propanol	71-23-8	13.561	0.856
9	甲基乙基酮	methyl ethyl ketone	78-93-3	15.942	1.140
10	仲丁醇	2-butanol	78-92-2	17.715	0.867
11	苯	benzene	71-43-2	21.113	0.481
12	异丁醇	2-methyl-1-propanol	78-83-1	22.789	0.733
13	正丁醇	n-butanol	71-36-3	26.196	0.771
14	甲基异丁基甲酮	methyl isobutyl ketone	108-10-1	29.449	0.714
15	甲基异丁基甲醇	isobutyl methyl carbinol	108-11-2	30.588	0.693

2.2 定量方式

按标准要求，使用称量法配制异丙醇及杂质标准混合溶液，采集混合标准溶液，利用公式(1)计算各杂质化合物相对异丙醇的相对校正因子。

采集样品，利用公式(2)，用校正面积归一化法计算典型杂质含量。若除典型杂质外，样品中还有其他未知杂质，可采用校正面积归一化法计算其含量，参照异丙醇的校正因子。

$$\text{相对校正因子计算公式: } fi = \frac{A_{\text{异丙醇}} \times m_{\text{杂质}}}{(A_{\text{杂质}} - A_{\text{空白}}) \times m_{\text{异丙醇}}}$$

——fi: 各杂质校正因子与异丙醇校正因子之比（异丙醇相对校正因子为 1.000）；

——A_{i 杂质}: 混合标准溶液中杂质 i 峰面积；

——A_{i 空白}: 空白溶液中杂质 i 的峰面积；

——m_{i 杂质}: 混合标准溶液中杂质 i 质量（mg）；

——A_{异丙醇}: 混合标准溶液中异丙醇峰面积；

——m_{异丙醇}: 混合标准溶液中异丙醇质量（mg）

$$\text{样品杂质含量计算: } \omega_i = \frac{A_{\text{杂质}} \times fi}{\sum (A_{\text{杂质}} \times fi)} \times (100 - \omega_{\text{水}})$$

ω_i : 杂质 i 含量 (%)
 A_i 杂质: 杂质 i 峰面积
 f_i : 杂质 i 相对校正因子 (除典型杂质外的未知杂质, 相对校正因子为 1)
 $W_{\text{水}}$: 样品中水分含量 (%)

2.3 重复性测试

取异丙醇及杂质标准混合溶液, 连续 6 次进样, 考察重复性。结果见表 2。

表2 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	甲醇	176083	175667	175371	175524	175968	175838	0.15
2	乙醇	127685	126985	127818	127747	127706	128274	0.32
3	丙酮	91334	91352	9,654	91576	91347	92028	0.30
4	异丙醇	149045839	148832574	148454435	148649460	148787248	148500717	0.15
5	叔丁醇	265670	265469	264900	265377	265742	265416	0.11
6	C ₆ 组分	62644	62311	62836	6,307	63371	63168	0.70
7	异丙醚	92329	92398	93228	91352	91897	92988	0.75
8	正丙醇	220517	219546	222121	222037	221622	224130	0.71
9	甲基乙基酮	138669	137818	140125	139817	139313	140736	0.75
10	仲丁醇	144504	145652	144468	146646	145236	146643	0.67
11	苯	109748	108619	108368	107764	108812	109420	0.66
12	异丁醇	165383	164615	165179	164855	164821	164114	0.27
13	正丁醇	130732	130708	130043	130592	130901	131038	0.26
14	甲基异丁基甲酮	144437	143580	144684	144903	144511	145902	0.52
15	甲基异丁基甲醇	178713	178357	178603	178917	178965	179097	0.15

2.4 样品检测

取不同厂商提供的工业用异丙醇溶剂进行测定。其中某厂商的异丙醇溶剂色谱图如下。按标准要求, 采用校正面积归一化方法, 并扣除水分计算得到异丙醇含量, 具体测定结果见表 3。

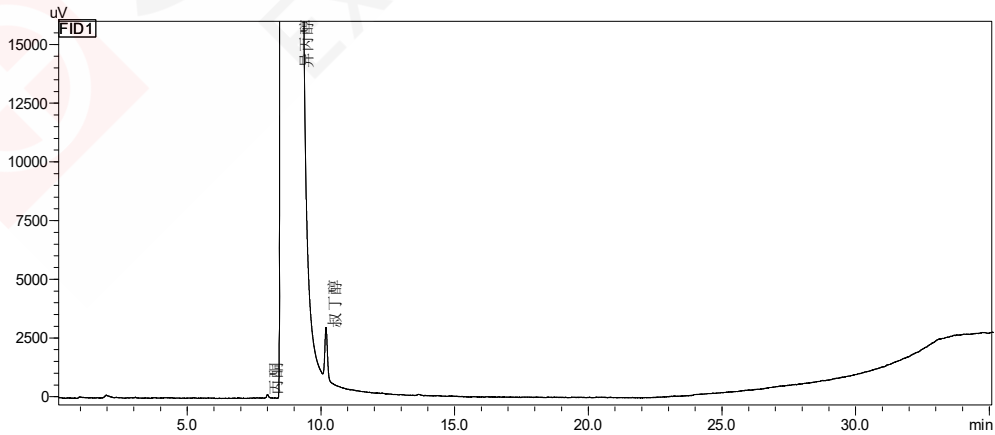


图 2 某厂商异丙醇溶剂色谱图

表 3 不同厂商提供的异丙醇溶剂测定结果

样品名称	异丙醇含量 (%)
异丙醇#1溶剂	99.981
异丙醇#2溶剂	99.905
异丙醇#3溶剂	99.969

3. 结论

本文使用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro，参考国家标准，采用校正面积归一法，建立了测定电子级异丙醇含量的方法。取异丙醇及杂质标准混合溶液，连续 6 针进样，异丙醇及其杂质峰面积 RSD 值均小于 1%，完全满足日常检测的要求。该方法可为各厂商电子级异丙醇的质量控制提供参考。

气相色谱法测定工业用丙二醇甲醚乙酸酯含量

摘要: 本文利用岛津气相色谱仪GC-2010 Pro, 建立了工业用丙二醇甲醚乙酸酯含量的测定方法。对丙二醇甲醚乙酸酯及其杂质, 连续6次进样, 丙二醇甲醚乙酸酯及其杂质的峰面积RSD值均小于1%, 重复性好, 完全满足日常检测的要求。

关键词: 气相色谱法 丙二醇甲醚乙酸酯

丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA), 是一种低毒的高级工业溶剂。由于其分子中有醚、羰基、酯、烷基等多种官能团, 因此对非极性物质和极性物质都有很强的溶解能力, 主要用作油墨、高档油漆、纺织染料、光刻胶的溶剂及半导体、液晶显示屏等精密电子元器件的清洗剂。

丙二醇甲醚乙酸酯主要是以丙二醇甲醚、乙酸为原料经酯化反应制得, 制得的丙二醇甲醚乙酸酯中可能会含有丙二醇甲醚、2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯等有机杂质。有机杂质的存在会导致产品性能、可靠性和寿命下降, 因此监测丙二醇甲醚乙酸酯中的有机杂质至关重要。

本文参考 HG/T 3940-2007 《工业用丙二醇甲醚乙酸酯》, 采用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro, 建立了工业用丙二醇甲醚乙酸酯及其杂质的检测方法, 可为工业用丙二醇甲醚乙酸酯的质量控制提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪: GC-2010 Pro

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Stabilwax-DA, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 110°C(10 min)_20°C/min_240°C (3 min)

进样口温度: 240°C

载气控制模式: 恒线速度

线速度: 30.0 cm/sec

进样方式: 分流进样

分流比: 50:1

进样量: 0.2 μL

检测器: FID 检测器

检测器温度: 250°C

空气流量: 400 mL/min

氢气流量: 40 mL/min

尾吹气流量: 30 mL/min

2. 样品前处理

样品无需处理, 直接进样分析。

3. 结果与讨论

3.1 丙二醇甲醚乙酸酯溶剂色谱图

取工业用丙二醇甲醚乙酸酯溶剂, 经气相色谱仪测定, 得到丙二醇甲醚乙酸酯溶剂色谱图如下所示。

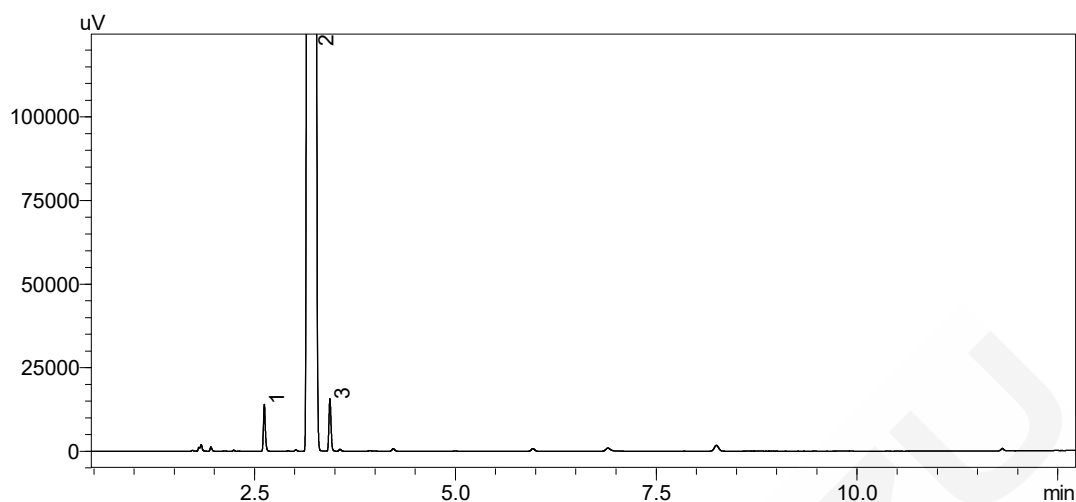


图 1 丙二醇甲醚乙酸酯溶剂色谱图

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	丙二醇甲醚	1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	2.635
2	丙二醇甲醚乙酸酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	3.208
3	2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯	2-Methoxy-1-propyl acetate	70657-70-4	3.442

3.2 重复性测试

取丙二醇甲醚乙酸酯溶剂，连续 6 次进样，考察重复性。结果见表 2。

表2 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	丙二醇甲醚	23204	23462	23342	23386	23115	23201	0.57
2	丙二醇甲醚乙酸酯	27112858	27479405	27168996	27312384	26995503	27145037	0.62
3	2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯	27730	28123	27834	28021	27774	27756	0.58

3.3 定量计算

根据标准要求，按照面积归一法计算丙二醇甲醚乙酸酯及 2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯的含量。计算公式如下：

$$\omega_i = (100 - \omega_2) \times \frac{A}{\sum A_i}$$

ω_i ：丙二醇甲醚乙酸酯或 2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯的质量分数 (%)

ω_2 ：样品中水分含量 (%)

A：丙二醇甲醚乙酸酯或 2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯的峰面积

$\sum A_i$ ：各组分的峰面积之和

3.4 样品测试

取不同厂商提供的工业用丙二醇甲醚乙酸酯溶剂进行测试。某厂商丙二醇甲醚乙酸酯溶剂色谱图见图 2。按标准要求，计算丙二醇甲醚乙酸酯纯度时需扣除水分，采用面积归一法计算得到丙二醇甲醚乙酸酯含量，同时溶剂中 2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯的质量分数还需符合不得超过 0.4%的要求。

不同厂商丙二醇甲醚乙酸酯溶剂测试结果见表 3，测试结果表明 3 个样品均符合标准要求。

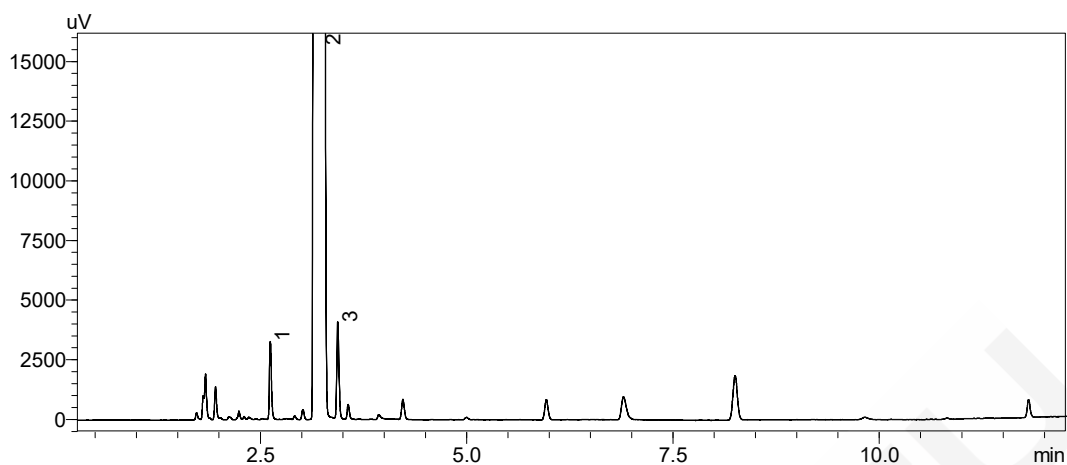


图 2 某厂商丙二醇甲醚乙酸酯溶剂色谱图

表 3 不同厂商工业用丙二醇甲醚乙酸酯溶剂测定结果

样品名称	丙二醇甲醚乙酸酯含量	2-甲氧基-1-丙醇乙酸酯含量
	(%)	(%)
丙二醇甲醚乙酸酯溶剂#1	99.752	0.012
丙二醇甲醚乙酸酯溶剂#2	99.810	0.027
丙二醇甲醚乙酸酯溶剂#3	99.754	0.057

4. 结论

本文使用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro，建立了工业用丙二醇甲醚乙酸酯的测定方法。取丙二醇甲醚乙酸酯溶剂连续 6 针进样，丙二醇甲醚乙酸酯及其杂质峰面积 RSD 值均小于 1%。该方法完全满足日常检测的要求，可为工业用丙二醇甲醚乙酸酯质量控制提供参考。

气相色谱法测定工业用 N-甲基吡咯烷酮含量

摘要：本文利用岛津气相色谱仪GC-2010 Pro，参考国家标准，采用校正面积归一法，建立了测定工业用N-甲基吡咯烷酮含量的方法。对N-甲基吡咯烷酮及其杂质，连续6次进样，N-甲基吡咯烷酮及其杂质峰面积RSD值均小于2%，完全满足日常检测的要求。

关键词：气相色谱法 N-甲基吡咯烷酮 杂质

N-甲基吡咯烷酮别名 N-甲基-2-吡咯烷酮，简称 NMP。具有毒性低、沸点高、溶解力强、不易燃、可生物降解、可回收利用、使用安全和适用于多种配方用途等优点，是一种选择性强和稳定性好的溶剂。

N-甲基吡咯烷酮广泛应用于石油化工、塑料工业、药品、农药、染料以及锂电池制造业等。NMP 是生产锂电池非常重要的辅助材料，比如配料阶段：NMP 作为 PVDF 溶剂，参与浆料分散，形成介质均匀，在一定粘度范围内长时间保持稳定的浆料。在涂布阶段：NMP 作为浆料的主要液体载体，以稳定的厚度均匀涂敷在金属基材上，要求和金属基材有非常好的润湿性和流动性。在涂布烘烤阶段：湿膜在烘箱中匀速运行，溶剂有规律性挥发，NMP 承担造孔功能，NMP 以稳定的速度从湿膜中挥发，形成孔径均匀，分布均匀的多孔微电极结构。因此，锂电池制备中，要求 N-甲基吡咯烷酮纯度至少要达到 99.85%以上，以减少杂质对锂电池性能的影响。

本文参考国家标准 GB/T27563-2011《工业用 N-甲基-2-吡咯烷酮》，利用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro，采用校正面积归一法，建立了工业用 N-甲基吡咯烷酮及其杂质的检测方法，可为各生产厂商对 N-甲基吡咯烷酮质量的控制提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪：GC-2010 Pro

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Stabilwax-DA，30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：100°C(1 min)_10°C/min_160°C(10 min)_30°C/min_220°C(3 min)

进样口温度：250°C

进样量：0.2 μL

载气：氦气

氢气流量：40 mL/min

载气控制模式：恒线速度

检测器：FID 检测器

线速度：27.5 cm/sec

检测器温度：280°C

进样方式：分流进样

空气流量：400 mL/min

分流比：25:1

尾吹气流量：30 mL/min

2. 样品前处理

样品无需处理，直接进样分析。

3. 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

取纯度为 99.920% 的 N-甲基吡咯烷酮标准溶液，经气相色谱仪测定，得到 N-甲基吡咯烷酮标液色谱图如下。

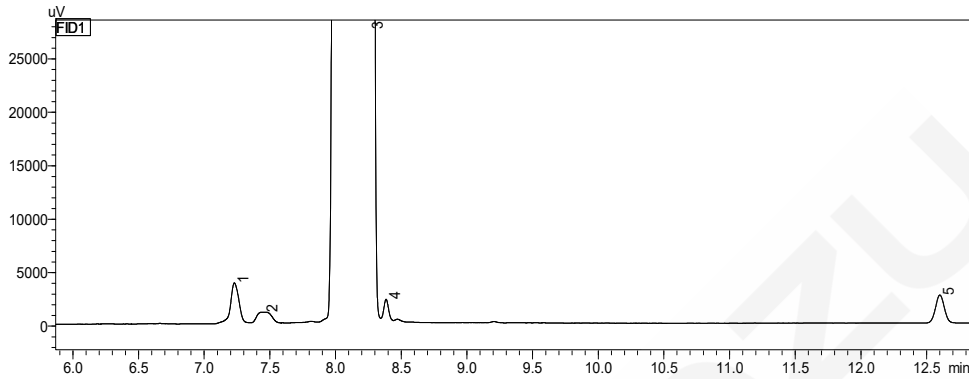


图 1 N-甲基吡咯烷酮标液色谱图

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	校正因子
1	γ -丁内酯	1,4-Butyrolactone	96-48-0	7.231	1.11
2	1,4-丁二醇	1,4-Butanediol	110-63-4	7.441	1.04
3	N-甲基吡咯烷酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	872-50-4	8.248	1.00
4	二甲基吡咯烷酮	2,5-dimethyl-pyrrolidine	3378-71-0	8.382	—
5	2-吡咯烷酮	2-pyrrolidone	616-45-5	12.599	1.09

3.2 重复性测试

取纯度为 99.920% 的 N-甲基吡咯烷酮标准溶液，连续 6 次进样，考察重复性。结果见表 2。

表2 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	γ -丁内酯	16406	16168	16331	16463	16019	16377	1.1
2	1,4-丁二醇	7538	7464	7305	7397	7435	7345	1.2
3	N-甲基吡咯烷酮	46601528	46295583	45806998	46538459	44808517	46278279	1.5
4	二甲基吡咯烷酮	5724	5820	5828	5837	5711	5744	1.0
5	2-吡咯烷酮	11670	11569	11622	11765	11609	11734	0.7

3.3 样品检测

取不同厂商提供的工业用 NMP 溶剂进行测定。某厂商 NMP 溶剂色谱图见 2。按标准要求，计算 NMP 纯度时需要扣除水分及总胺含量（水分和总胺含量由厂商提供），采用校正面积归一化方法计算得到 NMP 含量，具体测定结果见表 3。

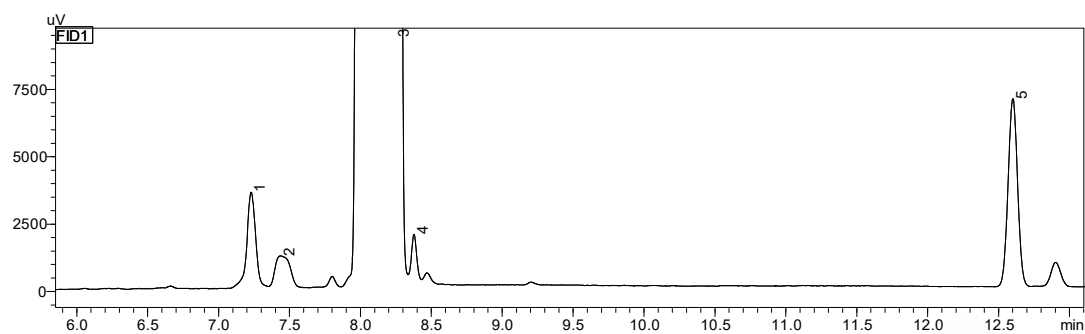


图 2 某厂商 NMP 溶剂色谱图

表 3 不同厂商提供的 NMP 溶剂测定结果

样品名称	NMP含量 (%)
NMP#1溶剂	99.835
NMP#2溶剂	99.813
NMP#3溶剂	99.917
NMP#4溶剂	99.852

4. 结论

本文使用岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro，参考国家标准，采用校正面积归一法，建立了测定工业用 N-甲基吡咯烷酮含量的方法。取纯度为 99.920% 的 N-甲基吡咯烷酮标准溶液，连续 6 针进样，N-甲基吡咯烷酮及其杂质峰面积 RSD 值均小于 2%，完全满足日常检测的要求。该方法可为各厂商工业用 N-甲基吡咯烷酮纯度的测定提供参考。

2.2.2 电子特气

气相色谱法快速测定电子特气三氟化氮中的杂质

摘要： 本文使用岛津GC-2014气相色谱仪，双通道，两阀四柱，双TCD系统，结合实际情况建立了NF₃生产中控样品的连续、在线分析方法，可在12 min以内完成对H₂、N₂、CF₄、CO₂、N₂O等杂质的快速分析，双通道相互独立连接不同采样点，恒温分析可实现全天候连续分析。

关键词： 气相色谱仪 三氟化氮 中控分析 热导池检测器

随着国内微电子行业的飞速发展，电子特气市场的规模不断扩大，尤其含氟电子特气市场增加。三氟化氮（NF₃）正是含氟电子特气中重要的一员，在常温下是一种无色、无臭、性质稳定的气体，高温下较为活泼，一种优良的等离子体刻蚀剂和清洗剂，广泛的应用于半导体、平板显示器、光伏等领域。对硅半导体材料具有优良的刻蚀速度和选择性，尤其对厚度小于 1.5 微米的集成电路材料的刻蚀表现优异。作为清洗剂也具有非常高的清洗效率。除此以外，NF₃还可作为高能激光的氟源和电化学的氟化剂，是市场容量最大的电子特气产品之一。

早在 2007 年国家就推出了《GB/T 21287 电子工业用气体 三氟化氮》对纯度介于 99.5-99.996%的 NF₃ 中主要杂质分析方法进行了详细介绍，通过气路切割系统 PDHID 检测器、TCD 检测器、转化炉加 FID 检测器等实现痕量杂质的测定，但没有对中控样品的分析做出界定。为覆盖工艺生产过程样品的监控，适应在线、快速、高通量的分析需求，本文采用简易十通阀直接进样并反吹重组分，实现主要 H₂、Air、CF₄、CO₂、N₂O 等杂质分析，总分析时间 12min 以内，恒温分析可实现在线自动进样。本方法采用双通道设计，可同时连接两个不同采样点，双通道独立进样，实现连续高通量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪GC-2014

1.2 分析条件

色谱柱：Porapak Q 5m 80/100 mesh；

Porapak Q 3 m 80/100 mesh

柱箱温度：60℃（12 min）

载气：高纯氮气 定量环：1 mL

TCD1 温度：90℃

桥电流：200 mA 极性（+）

TCD2 温度：90℃

桥电流：200 mA 极性（+）

APC-1 395 kPa、APC-2 240 kPa

APC-3 240 kPa、APC-4 398 kPa

APC-5 400 kPa、APC-6 245 kPa

1.3 标气浓度

表 1 标气组分浓度 (μmol/mol, He 本底)

No.	组分名称	浓度	No.	组分名称	浓度
1	H ₂	1938.08	4	NF ₃	101.70
2	N ₂	32.55	5	CO ₂	29.03
3	CF ₄	40.07	6	N ₂ O	28.89

2. 结果与讨论

2.1 标准气体色谱图

表1中标气分析典型谱图，详见图1。

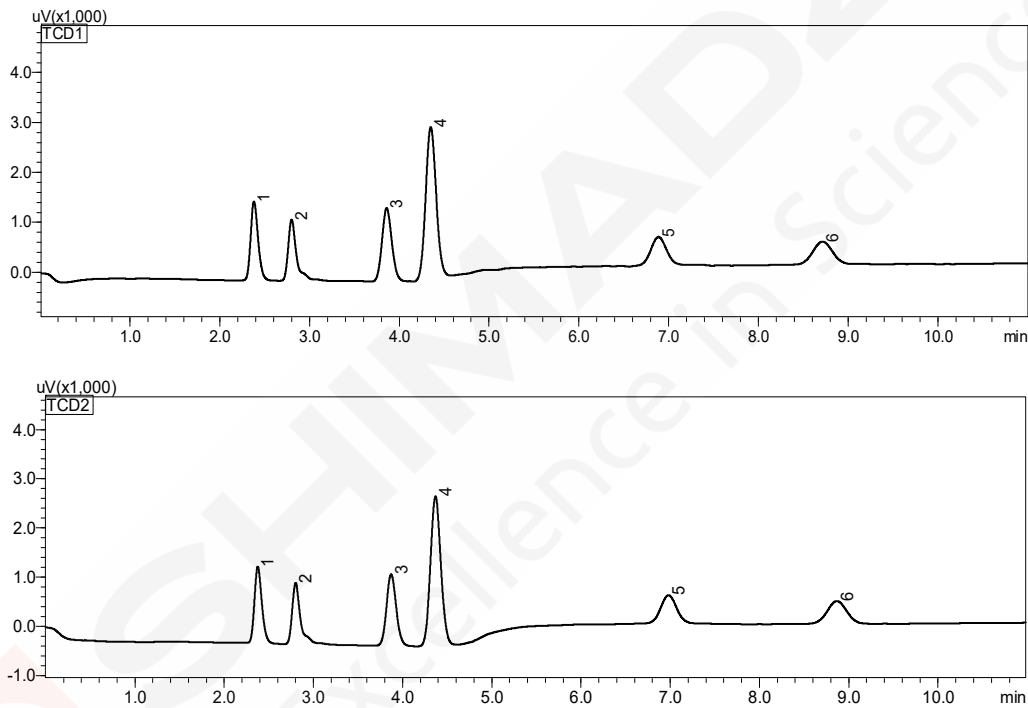


图 1 典型色谱图

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	氢气	Hydrogen	1333-74-0	2.394
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	2.813
3	四氟化碳	Carbon tetrafluoride	75-73-0	3.875
4	三氟化氮	Nitrogen trifluoride	7783-54-2	4.367
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	6.938
6	氧化亚氮	Nitrous oxide	10024-97-2	8.750

2.2 重复性实验

标准样品连续进样6次，考察重复性及检出限，结果如表3、表4。

表 3 TCD1 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

No.	组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)	检出限 (μmol/mol)
1	H ₂	9064	9088	9123	9067	9210	9110	0.66	17.27
2	N ₂	7562	7532	7562	7486	7662	7561	0.86	0.32
3	NF ₃	24794	24855	24861	24655	25055	24844	0.58	0.40
4	CF ₄	10915	11074	11078	11104	10964	11027	0.75	0.48
5	CO ₂	6472	6423	6610	6577	6340	6485	1.72	0.77
6	N ₂ O	6231	6117	6264	6322	6336	6254	1.40	0.97

表 4 TCD2 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

No.	组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)	检出限 (μmol/mol)
1	H ₂	9029	9064	9006	8988	9033	9024	0.32	13.36
2	N ₂	7727	7591	7706	7622	7875	7704	1.44	0.28
3	NF ₃	24506	24398	24420	24576	24240	24428	0.52	0.30
4	CF ₄	10828	10998	10986	10881	10935	10925	0.66	0.36
5	CO ₂	6615	6550	6623	6616	6570	6595	0.50	0.59
6	N ₂ O	6426	6321	6420	6247	6375	6358	1.18	0.75

3. 结论

本文建立了使用岛津 GC-2014 建立了 NF₃ 生产中控杂质的快速检测方法,可在 12 min 以内完成对 H₂、N₂、CF₄、CO₂、N₂O 等杂质的快速分析,数据重现性良好,并表现出优良的检出限,对于低含量杂质实现准确定量。此外,双通道相互独立连接不同采样点,恒温分析并可实现在线自动检测,实现全天候连续分析。

气相色谱法测定六氟化硫气体中的杂质

摘要: 本文采用岛津气相色谱仪, 搭配高灵敏度的 PDHID 检测器, 建立了同时分析电子级六氟化硫气体中的永久性气体 (O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2) 和氟化碳组分 (CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8) 的分析方法。整个分析时间在 30 分钟内, 各组分峰面积的重复性均小于 2%。

关键词: 气相色谱仪 氦离子化检测器 (PDHID) 六氟化硫

电子级六氟化硫 (SF_6) 主要用作电子和半导体工业中化学气相沉积的清洗剂和等离子蚀刻剂, 广泛用于 TFT—LCD、半导体和太阳能面板等领域。

根据国标 GB 12022-2014 《工业六氟化硫》, 常规的 TCD, FID 对氟化碳灵敏度低, 检测限比较高, 不太适用于高纯度电子级 SF_6 的分析。而脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID), 不仅对氟化碳化合物, 也对永久性气体 (如 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2) 具有较高的灵敏度。

本方案采用岛津 GC-2030, 配合高灵敏度 PDHID 检测器一次进样能同时完成 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和氟化碳化合物的分析, 在 30 分钟内完成整个分析过程。方法重复性好, 完全满足六氟化硫气体中杂质含量的分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2030, 配置 PDHID 检测器

1.2 测定原理

为了防止 SF_6 中杂质可能的腐蚀, 样品管路和定量环在不进样时使用载气进行吹扫。在进样时通过阀切换使气体样品进入样品管路和定量环, 然后通过阀切换使定量环中的样品进入色谱柱系统的预分析柱 (Porapak Q)。经过预柱分离后的 O_2 、 N_2 、 CO 、 CF_4 先通过阀切换至 MS-13X 柱进行分离, 后面的 CO_2 、 C_2F_6 、及少量混合在 C_2F_6 的 SF_6 通过中心切割进入 Porapak Q 进行分离, 处于 C_2H_6 和 C_3F_8 中间的 SF_6 通过阀切换至放空管路排空, 后面的 C_3F_8 再通过中心切割至 Porapak Q 进行分离, C_3F_8 后面的 SF_6 再次进行切换至放空, 两路分离的组分最后合并一路进入检测器检测分析。

1.3 分析条件

色谱柱: Porapak Q (80/100) 3.2 mm×2 mm×8 m

MS-13X (60/80) 3.2 mm×2 mm×2 m

柱温: 60°C(22.5 min)_30°C/min_120°C(1.17 min)_30°C/min_60°C(2.33 min)

进样方式: 气体六通阀

定量环: 1 mL

载气控制方式: APC 恒压控制

APC4: 100 kPa

APC1: 438 kPa

APC5: 410 kPa

APC2: 100 kPa

APC6: 410 kPa

APC3: 300 kPa

1.4 标气浓度

由大连大特气体有限公司提供的标气。

表1 六氟化硫标气含量

No.	组分名称	浓度 (μmol/mol)
1	氩气	9.86
2	氮气	9.86
3	一氧化碳	9.91
4	四氟化碳	10.21
5	二氧化碳	10.07
6	六氟乙烷	10.49
7	八氟丙烷	10.35
8	六氟化硫	Balance

2. 结果与讨论

2.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体，分析色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

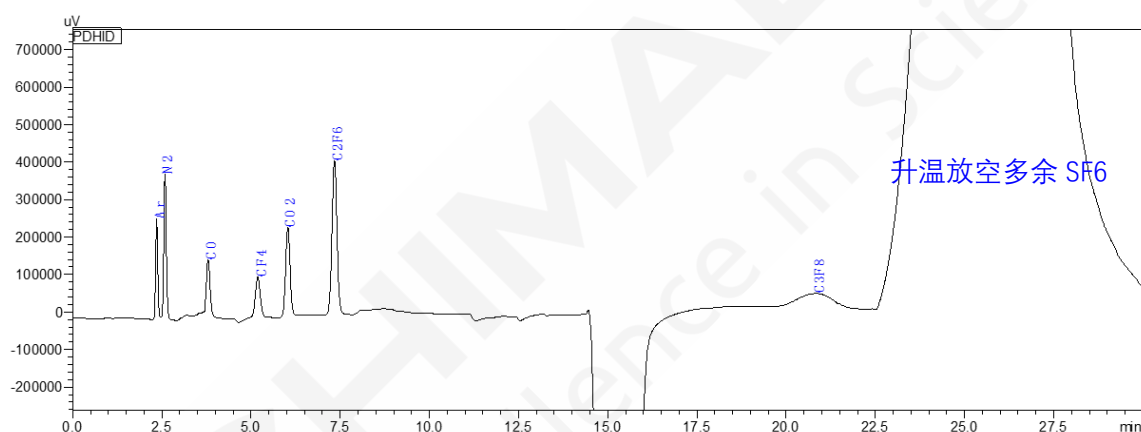


图1 六氟化硫标气色谱图

表 2 六氟化硫标气组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	简称	CAS	保留时间 (min)
1	氩气	Ar	7440-37-1	2.354
2	氮气	N ₂	7727-37-9	2.588
3	一氧化碳	CO	630-08-0	3.794
4	四氟化碳	CF ₄	75-73-0	5.188
5	二氧化碳	CO ₂	124-38-9	6.031
6	六氟乙烷	C ₂ F ₆	76-16-4	7.339
7	八氟丙烷	C ₃ F ₈	76-19-7	20.830

2.2 实验重复性

连续进样5次，考察分析系统的重复性。峰面积重复性结果如图2和表4所示。

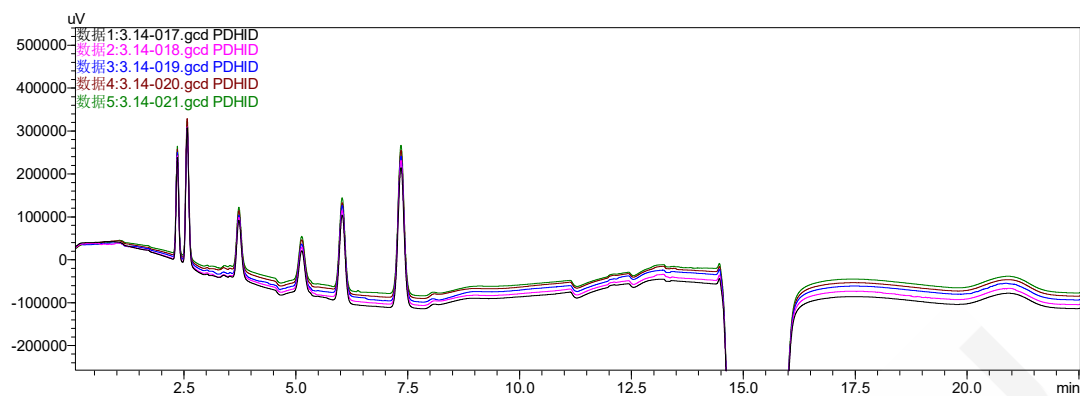


图2 六氟化硫标气重现色谱图 (n=5)

表3 六氟化硫标气峰面积重现性 (n=5) 和检测限

No.	组分名称	面积 RSD (%)	检出限 (µmol/mol)
1	氩气	1.84	0.108
2	氮气	1.24	0.083
3	一氧化碳	1.87	0.196
4	四氟化碳	1.05	0.267
5	二氧化碳	1.63	0.130
6	六氟乙烷	1.78	0.084
7	八氟丙烷	1.20	0.919

3. 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相仪和 PDHID 检测器，建立了分析 SF_6 气体中微量杂质系统。使用 PDHID 检测器，一次进样能同时完成 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和氟化碳化合物的分析。该方法分析周期为 30 min，重复性良好，可以应用于电子级 SF_6 气体中痕量杂质的连续分析。

气相色谱法测定高纯氢气中的杂质

摘要：本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪，结合高灵敏度、通用型 BID 检测器建立了分析高纯氢气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样，分析高纯氢气中微量 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂，具有灵敏度高、稳定性强的特点。使用 BID 检测器方法检出限小于 0.5 μmol/mol；重复性好，RSD%≤1.0%；使用在线开关阀，连接好标气或者催化反应气，设定方法后，可实现无人值守，快速分析。

关键词：气相色谱仪 BID 检测器 高纯氢气

高纯氢气是指纯度等于或高于 99.999% 的氢气，高纯氢气的应用非常广泛，可用于电子工业、精细化工等领域。

氢气的来源较广，在工业上，可通过烃类蒸气转化法、烃类部分氧化法、煤气化法、甲醇裂解和氨裂解法、水分解法以及副产氢气提纯等方法，不同的来源和工艺路线会使高纯氢产品中含量一定量的微量杂质，如 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 等，这些杂质的存在对产品品质、后续工艺都会存在负面影响。因此 GB/T 3634.2-2011《氢气 第 2 部分：纯氢、高纯氢和超纯氢》对高纯氢气中杂质含量做了比较严格的规定。

按 GB/T 3634.2-2011 的要求，高纯氢气中 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 的指标均在 5 μmol/mol 或 5 μmol/mol 以下，对于常规的 TCD 检测器，显然很难满足分析需求。岛津特有的 BID 检测器(介质阻挡放电等离子体检测器)主要通过介质阻挡放电产生的氢等离子体进行电离(离子化)，可以离子化并测定除 Ne 和载气 He 外的全部化合物，是一种灵敏度极高的通用型检测器。对于有机化合物，BID 检测器的灵敏度是 FID 的两倍以上，对于无机气体，BID 检测器的灵敏度是 TCD 的几十倍以上。

本文采用岛津 GC-2010 Pro 系统气相，结合 BID 检测器，建立了针对高纯氢气中杂质分析的系统，具有灵敏度高，重复性好的特点。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪 GC-2010 Pro (BID 检测器)

1.2 催化反应装置

本系统由一个 PB 阀，两个六通阀，三根色谱分析柱，一个 BID 检测器组成。同时配置在线开关阀(P.B Valve)，耐压 0-0.9 mPa，可设置批处理，可自动连续进样，快速完成标准曲线制作。

连接好标准钢瓶气(标气)后，打开 PB 阀，样品进入定量环，充分冲洗后，关闭 PB 阀。依次打开阀 2，阀 1，通过切换阀进样，载气把定量环中的样品带到分析柱分离，O₂、N₂、CH₄、CO 在 5A 色谱柱上分离，CO₂ 在 Q-Plot 色谱柱上分离，由 BID 检出。最后将六通阀复位。

1.3 分析条件

色谱柱：2 根 Rt-Q PLOT 60 m×0.53 mm×20 μm；Rt-MSieve 5A 30 m×0.53 mm×50 μm

柱温程序：40℃

进样口温度：150℃

定量环：0.5 mL 1.0 mL

进样方式：气体吹扫六通阀

载气控制模式：压力

分流比：3:1
 阀箱温度：50℃
 BID 温度：200℃

1.4 标气浓度

标准气体由大连大特气体有限公司提供。标气组分浓度分别如表1。

表 1 高纯氢气中各组分含量表

No.	组分名称	浓度 (μmol/mol)	No.	组分名称	浓度 (μmol/mol)
1	O ₂	49.4	4	CO	5.16
2	N ₂	1.96	5	CO ₂	5.2
3	CH ₄	4.92	6	H ₂	平衡

1.5 样品制备

标准钢瓶气通过专用减压阀后，通过 1/16 不锈钢管与 PB 阀连接，置换管路中残留气体后进样分析。

2. 结果与讨论

2.1 标气的色谱图

待测标准气体钢瓶连接好后置换管路和定量环，按照上述条件分析，O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂在 BID 检测器上依次出峰。样品组分及出峰保留时间如表 2 所示。谱图如图 1。

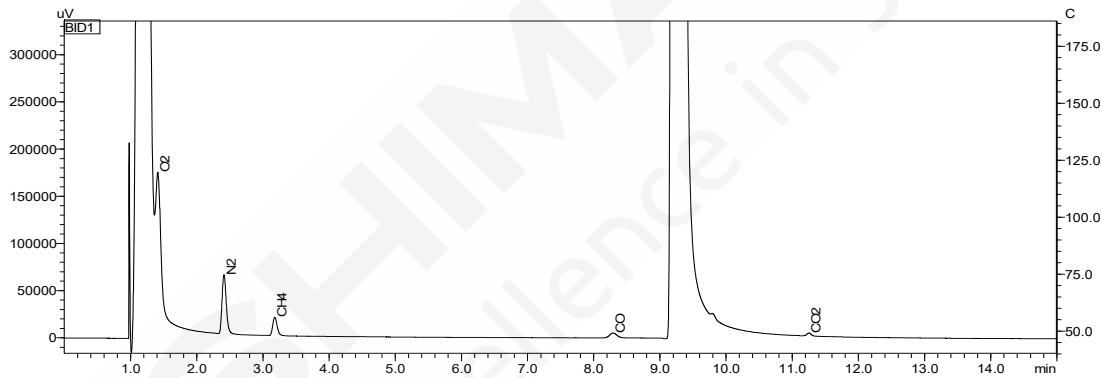


图 1 高纯氢气中各组分的色谱图

表 2 高纯氢气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	O ₂	7782-44-7	1.411
2	N ₂	7727-37-9	2.412
3	CH ₄	74-82-8	3.180
4	CO	630-08-0	8.291
5	CO ₂	128231-55-0	11.253

2.2 实验重复性和检出限

标样连续进样3次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表2。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表2所示。

表2. 高纯氢气中各组分的峰面积重复性结果及检出限

No.	组分名称	面积 RSD (%)	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	O ₂	0.506	0.13
2	N ₂	0.384	0.16
3	CH ₄	0.468	0.05
4	CO	0.732	0.20
5	CO ₂	1.20	0.35

3. 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro, 结合 BID 检测器, 对高纯氢气中微量 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 含量的分析, 和常规的 TCD+FID 多阀多柱系统相比, 几个指标在一个检测器上实现检测, 降低了设备成本和操作维护难度, 同时具有配置简单、灵敏度高、重复性好的特点。

电感耦合等离子体质谱法测定电子工业用氩气中多种金属含量

摘 要：参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用 5% HNO_3 作为吸收液对电子工业用氩气进行样品前处理，并使用岛津 ICPMS-2030 系列测试气体中的多元素。分析结果表明，方法检出限 0.0002~1.0702 $\mu\text{g/L}$ ，准确度好，加标回收率 89.5%~108.5%，可满足电子工业用气中金属元素的检测要求。

关键词：电感耦合等离子体质谱法 电子工业用气 元素

电子工业用气体统称为电子气体，指在半导体及其他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战略安全产业的关键支撑材料其广泛应用与大规模集成电路、液晶显示器、多晶硅和薄膜太阳能电池等电子行业。

近年来，随着微纳电子制造业向大尺寸、窄线宽、高度集成高均匀性、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，对电子气体中的 H_2O 和气体杂质及金属杂质的指标越来越严格。电子气体的纯度对于半导体器件的质量和成品率影响很大，尤其是气体中的金属杂质，是使半导体产生漏电、晶格缺陷和短线的主要原因。

电子工业用气中重金属元素含量低，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）具有灵敏度高、线性范围广等特点，本文参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》使用溶液吸收法对工业用氩气进行样品前处理，并使用岛津 ICPMS-2030 系列测试气体中的多种元素含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2030系列

1.2 分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

2. 样品前处理

以 5% HNO_3 水溶液作为吸收液, 打开气瓶气阀, 调节气体流速为 0.6 L/min, 将气体管口通入吸收液中, 通气 100 min 后关闭气瓶气阀。吸收完毕后将气体吸收液直接进样检测各元素浓度, 根据吸收液中各元素浓度, 计算气体中的元素含量。

3. 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

用 1% HNO_3 将多元素溶液稀释为 0、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准序列。标准曲线见图 1。连续测量空白溶液计算仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL)。IDL 和 MDL 结果见表 2, 其中各元素方法检出限为 0.0002~1.0702 $\mu\text{g/L}$ 。

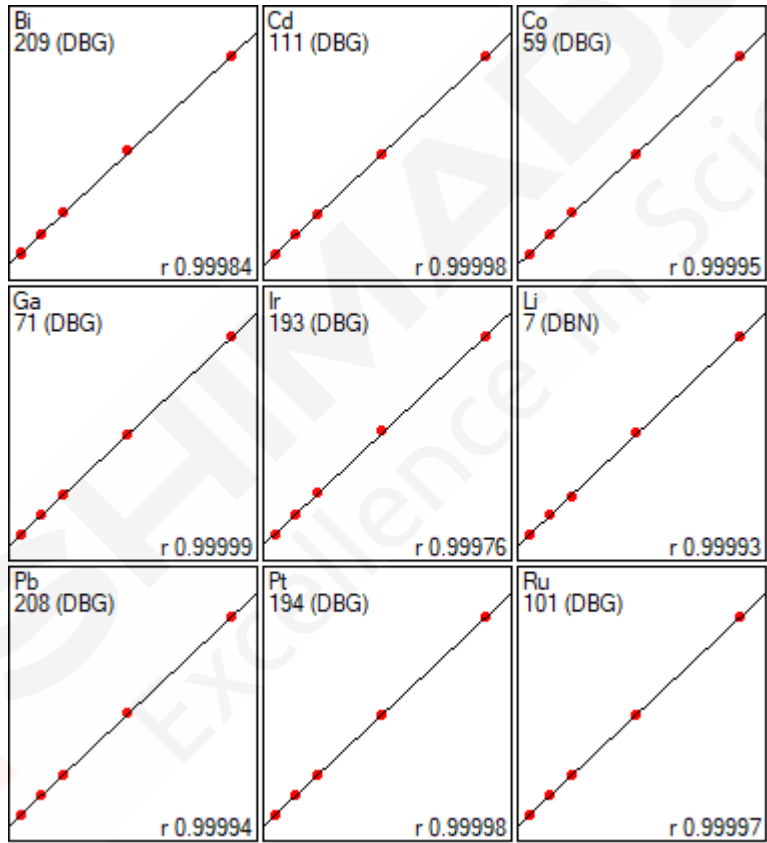


图 1 部分元素标准曲线

表 2 仪器检出限和方法检出限

元素	IDL($\mu\text{g/L}$)	MDL($\mu\text{g/L}$)	元素	IDL($\mu\text{g/L}$)	MDL($\mu\text{g/L}$)	元素	IDL($\mu\text{g/L}$)	MDL($\mu\text{g/L}$)
Ce	0.0006	0.001	Tb	0.0007	0.0012	Ga	0.0081	0.0135
Dy	0.0014	0.002	Th	0.0018	0.0030	Ir	0.0036	0.0060
Er	0.0002	0.0003	Tm	0.0002	0.0003	Li*	0.0041	0.0068
Eu	0.0003	0.0005	W	0.0108	0.0180	Mn	0.0135	0.0225
Gd	0.0003	0.0005	Yb	0.0001	0.0002	Ni	0.0224	0.0373
Hf	0.0031	0.0052	Zr	0.0057	0.0095	Pb	0.0083	0.0138
Ho	0.0002	0.0003	Al	0.6421	1.0702	Pt	0.0030	0.0050
La	0.0015	0.0025	Be*	0.0087	0.0145	Ru	0.0043	0.0072
Lu	0.0007	0.0012	Bi	0.0035	0.0058	Sn	0.0189	0.0315
Mo	0.0295	0.0492	Cd	0.0078	0.0130	Sr	0.0733	0.1221
Nb	0.0010	0.0017	Co	0.0054	0.0090	Ti	0.1378	0.2297
Nd	0.0023	0.0038	Cr	0.0071	0.0118	Tl	0.0034	0.0056
Pr	0.0003	0.0005	Fe	0.0345	0.0575	V	0.0102	0.0170
Sm	0.0010	0.0017	Ta	0.0003	0.0005	Zn	0.0890	0.1483

注：*为使用No Gas模式，其余为He气碰撞模式

3.2 样品测试和加标回收

取工业用高纯氩气，按照前处理程序处理后ICP-MS测定，测定结果见表3，样品加标回收率为89.5%~108.5%。

表3 工业用高纯氩气中多元素测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

元素	质量数	内标	样品空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定 值($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	含量 ($\mu\text{g/L}$)
Ce	140	^{115}In	N.D.	N.D.	2	1.99	99.5	N.D.
Dy	161	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	1.99	99.5	N.D.
Er	167	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	1.99	99.5	N.D.
Eu	153	^{115}In	N.D.	N.D.	2	1.97	98.5	N.D.
Gd	157	^{115}In	N.D.	N.D.	2	2.00	100	N.D.
Hf	179	^{209}Bi	0.124	0.129	2	2.02	94.6	0.008
Ho	165	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	2.04	102.0	N.D.
La	139	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	1.96	98.0	N.D.
Lu	175	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	1.99	99.5	N.D.
Mo	95	^{103}Rh	N.D.	N.D.	2	2.00	96.9	N.D.
Nb	93	^{103}Rh	N.D.	N.D.	2	1.97	95.6	N.D.
Nd	143	^{115}In	0.024	0.026	2	2.01	99.2	0.003
Pr	141	^{115}In	N.D.	N.D.	2	1.98	99.0	N.D.
Sm	147	^{115}In	N.D.	N.D.	2	1.96	98.0	N.D.
Ta	181	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	2.09	104.5	N.D.
Tb	159	^{115}In	N.D.	N.D.	2	2.02	101.0	N.D.
Th	232	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	2.06	103.0	N.D.
Tm	169	^{209}Bi	N.D.	N.D.	2	2.02	101.0	N.D.
W	183	^{209}Bi	0.063	0.083	2	2.08	99.9	0.032
Yb	173	^{209}Bi	ND	N.D.	2	1.96	98.0	N.D.
Zr	90	^{115}In	ND	N.D.	2	1.87	93.5	N.D.
Al	27	^{45}Sc	ND	3.33	2	5.5	108.5	5.550

Be*	9	⁴⁵ Sc	ND	N.D.	2	1.79	89.5	N.D.
Bi	209	¹⁶⁵ Ho	ND	N.D.	2	1.92	96.0	N.D.
Cd	111	¹¹⁵ In	ND	N.D.	2	1.82	91.0	N.D.
Co	59	⁴⁵ Sc	ND	N.D.	2	1.94	97.0	N.D.
Cr	52	⁴⁵ Sc	ND	0.558	2	2.50	97.1	0.930
Fe	56	⁴⁵ Sc	ND	1.44	2	3.56	106.0	2.40
Ga	71	⁷² Ge	ND	N.D.	2	1.93	96.5	N.D.
Ir	193	¹⁶⁵ Ho	ND	N.D.	2	1.93	96.5	N.D.
Li*	7	⁴⁵ Sc	ND	N.D.	2	1.98	98.6	N.D.
Mn	55	⁴⁵ Sc	ND	0.070	2	2.07	99.9	0.117
Ni	60	¹⁶⁵ Ho	ND	1.190	2	3.06	93.5	1.980
Pb	208	¹⁶⁵ Ho	ND	0.124	2	2.15	101.3	0.207
Pt	194	¹⁶⁵ Ho	ND	N.D.	2	1.84	92.0	N.D.
Ru	101	¹⁰³ Rh	ND	N.D.	2	1.94	97.0	N.D.
Sn	118	¹¹⁵ In	ND	0.200	2	2.08	94.0	0.333
Sr	86	⁸⁹ Y	N.D.	N.D.	2	1.91	95.5	N.D.
Ti	47	⁴⁵ Sc	N.D.	N.D.	2	2.08	104	N.D.
Tl	205	¹⁶⁵ Ho	N.D.	N.D.	2	1.95	97.5	N.D.
V	51	⁴⁵ Sc	N.D.	N.D.	2	1.97	98.5	N.D.
Zn	68	⁷² Ge	N.D.	2.810	2	4.76	97.5	4.680

注：*为使用No Gas模式，其余为He气碰撞模式。N.D.为未检出

4. 结论

参考《GB/T 34972-2017 电子工业用气体中金属含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 系列型电感耦合等离子体质谱仪测定了电子工业用氩气体中多元素含量。实验结果表明，分析结果表明，该方法检出限 0.0002~1.0702 μg/L。准确度好，加标回收率 89.5%~108.5%，可满足电子工业用气体中金属含量的测定要求。

傅里叶红外光谱仪定量分析电子特气氮气中的氟化氢气体

摘要：本文使用傅立叶红外光谱仪配置封闭气体样品池，测试了高纯度的电子特气氮气中的低含量氟化氢（HF）气体，HF气体在10~100 ppm范围内，线性相关系数良好，样品测试准确。实验操作简单，分析过程中不需要分离样品，分析速度快。红外光谱法测定气体具有测量浓度范围宽、灵敏度高、准确性高、响应时间快、选择性好等特点。

关键词：电子特气 氟化氢气体 红外光谱法 定量

电子特种气体（简称电子特气），是指用于半导体、平板显示及其他电子产品生产的特种气体。在整个半导体行业的生产过程中，从芯片生长到最后的器件封装，几乎每一环都离不开高纯度的电子特气，所以，电子气体又有半导体材料的“粮食”之称。随着中国电子行业的迅猛发展，我国的电子气体国产化生产和市场占有率不断突破，但与发达国家仍有一定差距。半导体制程中用到包含可燃性气体、氧化性气体、腐蚀性气体和惰性气体等共 83 种电子气体，其中 35%已经实现本土化。

特种气体要求超纯、超净。纯度每提升一个 N，粒子、金属杂质含量浓度每降低一个数量级都将带来工艺复杂度和难度的显著提升。

对于纯度较高的气体检测来说，杂质气体含量在 ppb 或 ppm 级别时，通常使用特殊的气相色谱。如国标《GB/T 26251-2010 氟和氟氮混合气》，要求氟气或氟氮混合气中的杂质氟化氢气体含量不高于 0.5%（5000 ppm），标准要求使用双热导检测器的气相色谱仪测定，而 HF 气体的腐蚀性及吸湿性，会极大地影响检测器的使用寿命，空气中的水气对结果重现性影响较大，分析成本高，分析时间长，在杂质气体的限值要求非常高的情况下，使用红外光谱仪配置气体池即可满足测试要求。由于气体化合物在中红外光谱波段（400-4600 cm^{-1} ）内有特征吸收峰，且红外光谱法操作简单、分析速度快、重现性好、成本低廉、安全环保，是测试 ppm 级别杂质气体化合物的有效方法。

本文使用傅立叶红外光谱仪配置封闭气体样品池，测试了高纯度的电子特气氮气中的低含量氟化氢气体。

1. 实验部分

1.1 仪器

分析仪器：IRTracer-100（防潮型 KRS-5 窗片）；

附件：1~8 米可变光程气体池（金属池体）



图 1 岛津 IRTracer-100



图 2 Specac 不同规格金属池体气体池
(1 到 2 米、8 米、10 米、20 米可变光程气体池)

1.2 测试条件

波数范围：4200~1000 cm^{-1}

扫描次数:10

检测器：DLATGS

变迹函数：Happ-Genzel

分辨率：0.25 cm^{-1}

气体池窗片： CaF_2

1.3 样品

含少量 HF 气体的高纯氮气

1.4 样品前处理

无需样品前处理，用高纯氮气吹扫后，直接通入待测气体。

2. 结果与讨论

2.1 气体池光程长优化实验

本文使用可变光程气体池进行光谱扫描。可变光程气体池，通过调节光在气体池中反射的次数来改变光程，单次光程 25 cm，光程 1~8 米可调，即反射次数 4~32 次可调。根据朗伯-比尔定律，在一定范围内，吸光度与浓度和光程长成正比，即光程越长，吸光度越高，灵敏度也进而提高。但是，光程越长，光线反射次数越多，能量也会衰减。根据样品的浓度范围（10-100 ppm），兼顾能量及灵敏度考量，本次实验使用 4 米光程长。

2.2 主机能量优化实验

检测器通过接收通入气体样品前后的能量比来计算样品的透过率或吸光度，能量大小决定着红外谱图质量的优劣。一般来说，能量越高，信噪比越好，检出限越低，出峰信号越明显。主机的能量优化实验分别从分辨率、光阑大小、检测器增益、动镜速度及变迹函数等方面做了尝试，发现这几项指标中只有分辨率及光阑大小对能量有显著影响，结果见表 1 和表 2。

表 1 不同分辨率时背景最大能量

分辨率/ cm^{-1}	背景最大能量 E	
	主机	主机放置 4 米光程气体池
4	150	9
2	72.5	4.5
0.5	18.7	1.2
0.25	9.0	0.6

表 2 分辨率 0.25 cm^{-1} 时光阑对应的背景最大能量

光阑大小	背景最大能量 E
打开	错误*
自动	0.6
4.3	错误*
3.0	4.5
1.0	0.6

*备注：[错误]提示表明，光阑完全打开或开放较大时，光通量太大，检测器输出过高，超出 A/D 转换器的处理范围。

气体的精细结构，需要高分辨率才能清楚呈现。高分辨模式测定，不仅能够更容易区分两个临近峰，而且峰强度增加明显，能够获得更高的灵敏度和更低的定量下限。但是从表 1 可见，高分辨率时，仪器的能量相对较弱，优化参数使得在高分辨率时得到最大的背景能量。综合各个因素，最终选择高分辨率 0.25 cm^{-1} ，光阑大小 3.0 进行样品的光谱扫描及定量分析。

2.3 氟化氢（HF）气体的定量

使用优化后的测试参数，对不同浓度的 HF 标准气体（9.98ppm，20.08 ppm，98.82 ppm）进行测定，绘制标准曲线。使用 4075 cm^{-1} 附近的峰高，通过多点标准曲线以一次方程式计算标准曲线。图 1 为各个

浓度的 HF 气体光谱重叠图，图 2 为标准曲线，标准曲线相关系数 r 为 1.0，线性良好。表 3 为样品测试结果。

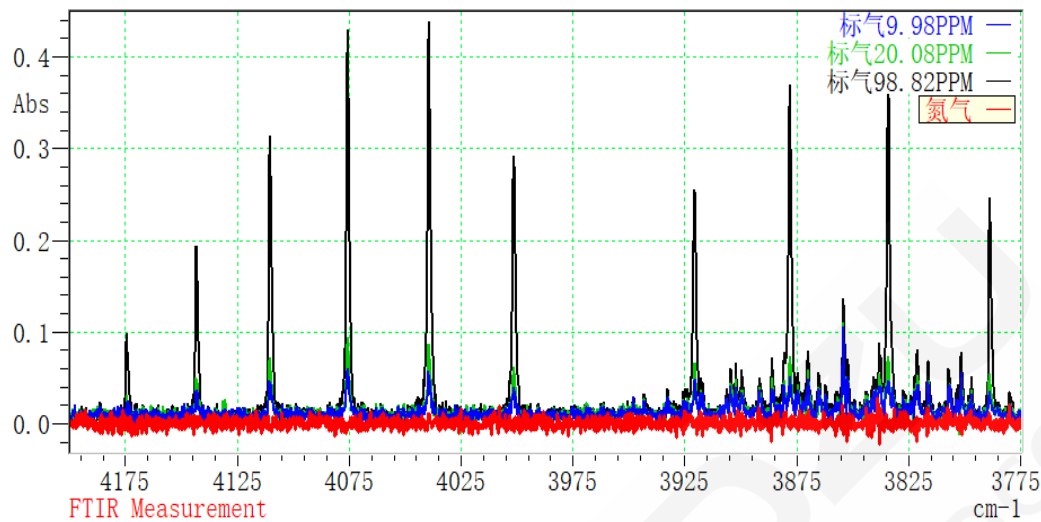


图 1 不同浓度 HF 气体光谱重叠图

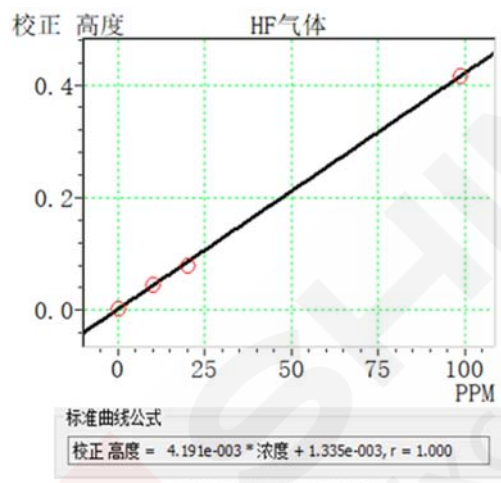


图 2 HF 气体的标准曲线

表 3 样品及标准气体测试结果

样品名称	HF 浓度/ppm
样品 1	12.29
样品 2	14.04
标准气体 20.08 ppm	18.82

3. 结论

本文使用岛津 IRTracer-100 配置的标准检测器 DLATGS 及可变光程长气体池，测试了电子特气氮气中的低含量 HF 气体。结果表明，使用 4 米光程气体池，主机标准检测器以 0.25 cm-1 的高分辨率，即可获取 10~100 ppm 范围内高精度的 HF 气体光谱扫描谱图，在该范围内线性相关系数良好，定量准确。另外，采用 FTIR 进行气体样品分析时，必须考虑气体的浓度范围、腐蚀性和共存物质等各种因素来选择合适的仪器配置。

2.2.3 光刻胶

电感耦合等离子体质谱法测定紫外固化胶中金属元素含量

摘要:本文使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定紫外光固化胶中 11 种金属元素含量。实验结果表明,该方法灵敏度高,检出限低,精密度高,定量准确,可满足紫外光固化胶中金属元素含量的测定要求。

关键词: 紫外光固化胶 ICPMS-2030 系列 金属元素

紫外光 (UV) 固化胶又称光敏胶、无影胶,是一种必须通过紫外线光照射才能固化的一类胶粘剂。它的固化原理是:UV 固化材料中的光引发剂(或光敏剂)在紫外线的照射下吸收紫外光后产生活性自由基或阳离子,引发单体聚合、交联化学反应,使黏合剂在数秒钟内由液态转化为固态。紫外光固化胶广泛应用于玻璃制品与珠宝业、电子电器、光学仪器、PCB 制造等领域,比如电路组件固定、芯片保护涂层、电路板粘接。

本文采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列测定了紫外光固化胶中 11 种金属元素含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列

1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

1.3 实验器皿及试剂

实验所用的消解管及玻璃器皿均使用硝酸溶液 (1+4) 浸泡24小时后,用超纯水冲洗,干燥后备用;实验所用的HNO₃和H₂O₂均为优级纯或更高纯度试剂,实验用水为超纯水。

2. 样品的前处理

准确移取约 500 μ L 待测样品于聚四氟乙烯消解管中,加入 2 mL 过氧化氢、6 mL 硝酸,盖上内盖,将消解罐置于 90°C 的电热板上加热 60 min 充分预消解后,180°C 微波消解 20 min。消解结束后,取出消解

罐，将消解罐置于 110℃的电热板上缓慢赶酸至近干。赶酸后将消解液用少量去离子水多次洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，定容，摇匀待测。同时做试剂空白和加标回收率试验。

3. 结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

用硝酸溶液（2+98）将 11 种单元素标准储备液配制成各元素标准溶液序列，标准溶液浓度见表 2。

表 2 混合标准溶液各元素浓度

元素	内标元素	浓度 (μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
¹⁰⁷ Ag	¹¹⁵ In	0	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00
¹⁹⁷ Au	²⁰⁹ Bi	0	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50
⁴⁴ Ca	⁴⁵ Sc	0	10.0	25.0	50.0	100	200
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	0	0.50	1.00	2.50	5.00	--
⁶³ Cu	⁷² Ge	0	0.50	1.00	2.50	5.00	--
⁵⁶ Fe	⁷² Ge	0	0.50	1.00	2.50	5.00	--
²⁰² Hg	²⁰⁹ Bi	0	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	0	0.50	1.00	2.50	5.00	--
¹⁹⁵ Pt	²⁰⁹ Bi	0	0.50	1.00	2.50	5.00	--
¹¹⁸ Sn	¹¹⁵ In	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
⁶⁶ Zn	⁷² Ge	0	1.00	2.50	5.00	10.0	--

注：内标元素 ⁴⁵Sc、⁷²Ge 浓度为 100 μg/L，¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 浓度均为 25 μg/L，采用内标组件在线加入。

3.2 元素标准曲线

各元素标准曲线见图 1，相关系数 r 均大于 0.999。

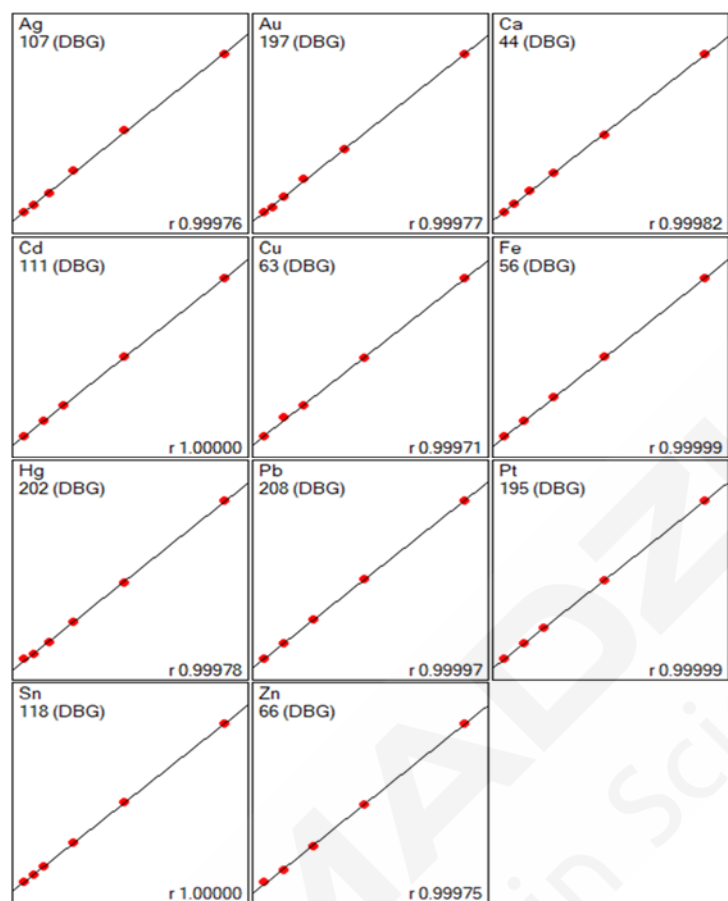


图 1 元素标准曲线图

3.3 方法检出限

对试剂空白进行 7 次测定，分别以样品空白强度标准偏差的 3 倍和 10 倍除以标准曲线斜率计算检出限和定量限，按照样品取样量 500 μL ，定容体积 50 mL 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 3。

表 3 方法检出限和定量下限

元素	仪器检出限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)
Ag	0.002	0.01	0.04
Au	0.005	0.2	0.5
Ca	2	52	175
Cd	0.0008	0.01	0.05
Cu	0.005	0.1	0.3
Fe	0.04	0.5	2
Hg	0.002	0.02	0.06
Pb	0.002	0.02	0.07
Pt	0.0002	0.01	0.02
Sn	0.005	0.05	0.2
Zn	0.002	0.7	2

3.4 样品测定结果

使用 ICPMS-2030 系列测定紫外光固化胶中 11 种金属元素含量。样品结果及加标回收率见表 4。

表 4 样品结果及加标回收率

元素	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%, n=3)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	RSD (%, n=3)
Ag	0.043	4.26	2.57	0.25	90.8	1.90
Au	0.916	91.6	3.77	0.50	98.8	2.32
Ca	40.7	4070	0.19	25.0	94.8	2.72
Cd	N.D.	N.D.	--	0.50	97.1	1.13
Cu	0.312	31.2	1.48	0.50	96.2	0.32
Fe	5.16	516	0.18	0.50	94.0	0.18
Hg	0.040	4.03	2.34	0.25	106	1.81
Pb	0.050	4.99	0.53	0.50	96.5	0.29
Pt	0.001	0.080	0.01	0.50	91.6	0.58
Sn	4.37	437	0.13	0.50	98.0	0.31
Zn	2.13	213	0.47	0.50	104	0.53

4. 结论

使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定紫外光固化胶中 11 种金属元素含量。实验结果表明, 该方法灵敏度高, 检出限低, 精密度高, 定量准确, 可满足紫外光固化胶中金属元素含量的测定要求。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪分析光刻胶中酚醛树脂的分子量

摘要：本文应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪（MALDI-TOF）对光刻胶样品进行分析，采用反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈（DCTB）基质，在正离子模式下进行数据采集，结果显示，在 m/z 1-3600 范围内，检测到一系列不同聚合度的质谱峰，相邻质谱峰平均相差约 120 Da，与酚醛树脂单体 $-(C_8H_8O)_n$ -分子量相符，聚物质谱分布模式与酚醛树脂理论结构式相符。结果表明 MALDI-TOF 适用于光刻胶中酚醛树脂的分子量表征和合成情况确认，分析过程具有无需复杂前处理、分析速度快、分析成本低的特点。

关键词：基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-TOF 光刻胶 酚醛树脂 分子量检测

技术特点：

- ❖ MALDI-TOF 用于光刻胶等半导体材料中树脂分子量的快速确认。
- ❖ MALDI-TOF 实验可灵活使用多种溶剂，在优化采集参数方面更便捷。

光刻胶是芯片制造中光刻工艺最重要的耗材，被称为半导体材料皇冠上的明珠，是半导体产业最关键的材料。光刻胶由树脂、光酸、溶剂和添加剂按一定比例混合而成，在光照下能发生一定的化学反应而形成曝光区和非曝光区在显影液中溶解度的差异，实现图形的转移。其中，光刻胶树脂是高分子聚合物，不仅是光刻胶的骨架，也是最核心的成分。树脂的单体种类和比例等结构设计、树脂的分子量、分散度等会影响光刻胶的曝光能量、能量窗口、耐蚀性等性能，即树脂的质量和稳定性决定了光刻“成画”的水平。因此光刻胶树脂对光刻胶的性能而言至关重要。

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF)是高分子聚合物分析的经典方法，无需复杂样品前处理，上机检测速度快，检测的主要是化合物的单电荷峰，谱图相对简单，易于解析。

本文展示了应用岛津 MALDI 家族最新型号台式机 MALDI-8030 分析光刻胶的方法，在正离子模式下成功检测到光刻胶中酚醛树脂的信号。结果表明 MALDI-TOF 适用于光刻胶中树脂的分子量检测，为半导体材料的检测提供方法参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

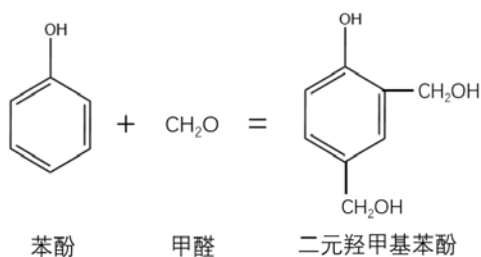
基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 MALDI-8030

1.2 试剂与样品

基质：反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈（DCTB）。

样品：光刻胶样品主要成分为酚醛树脂聚合物，酚醛树脂合成步骤见图 1，样品结构式信息如图 2，重复单元为 $-(C_8H_8O)_n-$ 。

第一步：加成反应



第二步：缩聚反应

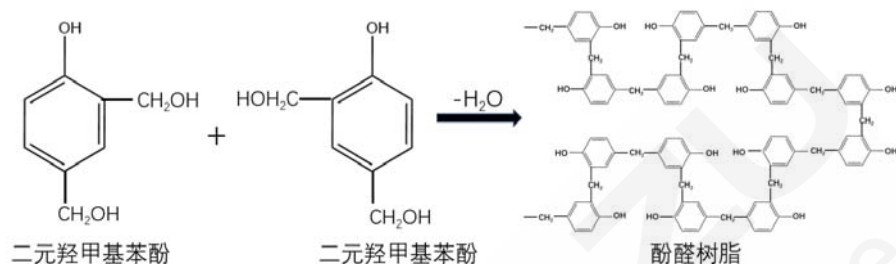


图 1 酚醛树脂合成反应

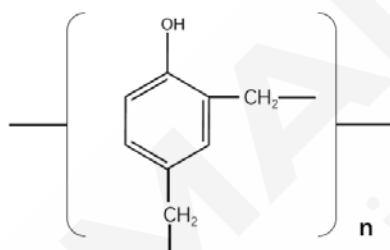


图 2 酚醛树脂结构式

1.3 分析条件

分析模式：线性正离子

激光能量：45

激光器：355 nm 固态激光器

激光频率：200 Hz

扫描范围：m/z 1-3600

2. 样品前处理

将光刻胶原液用丙二醇甲醚醋酸酯稀释 50 倍后作为样品工作液。用四氢呋喃 (THF) 将反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙基]丙二腈 (DCTB) 基质配制成 10 mg/mL 的基质溶液。用四氢呋喃 (THF) 将 AgTFA 配制成 5 mg/mL 的辅助盐溶液。将上述辅助盐溶液、样品工作液、基质溶液依次取 1 μL 点在靶板上。待自然干燥后，将靶板送入质谱分析。

3. 结果与讨论

光刻胶样品主要成分为重复单元为 $-(\text{C}_8\text{H}_8\text{O})_n-$ 的酚醛树脂聚合物，重复单元分子量约为 120 Da。光刻胶样品在正离子模式下进行质谱数据采集，质谱分析结果如图 3 所示，在 m/z 1-3600 范围内，检测到一系列不同聚合度的质谱峰，相邻质谱峰平均相差约 120 Da，与酚醛树脂单体 $-(\text{C}_8\text{H}_8\text{O})_n-$ 分子量相符，聚合物质谱分布模式与酚醛树脂理论结构式相符。

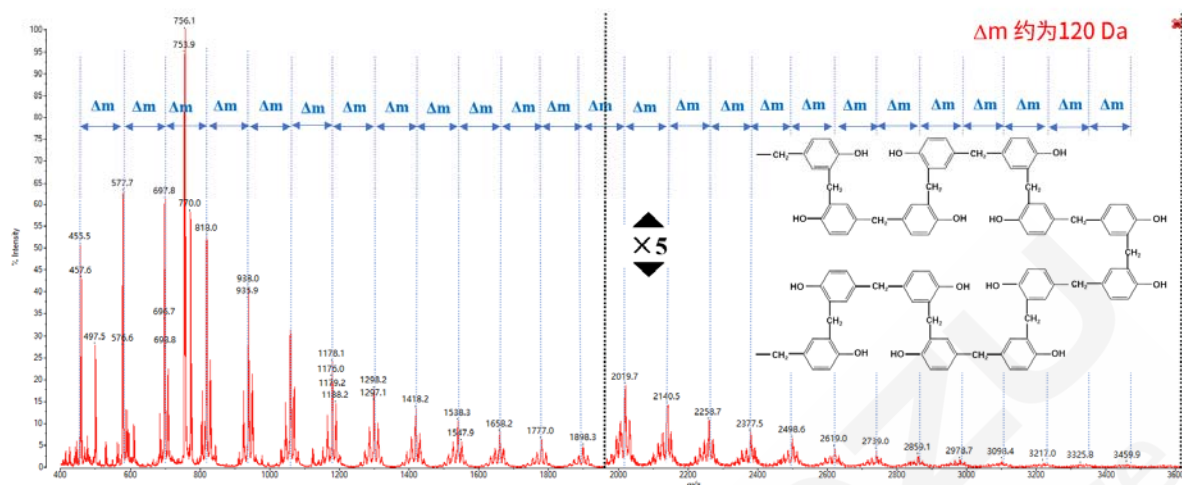


图 3 光刻胶中酚醛树脂的质谱图 (m/z 1-3600)

4. 结论

本文应用岛津台式机 MALDI-8030 在正离子模式下对光刻胶样品进行分析, 获得了其主要成分酚醛树脂的分子量信息, 实现了 MALDI-TOF 对光刻胶树脂分子量分布、合成情况的快速确认。该方法无需复杂前处理, 将光刻胶原液稀释后直接上样, 具有分析速度快、成本低的特点。中国已进入芯片快车道, 而光刻胶是半导体行业中不可或缺的“卡脖子”材料, 本例为光刻胶树脂的分子量、分布范围等质量评价和质量控制提供方法参考, 为集成电路、新型显示屏、印刷电路板等领域中半导体材料的合成质控提供新的检测思路。

红外光谱法分析光刻胶的主成分

摘要：光刻胶是微电子制造的核心材料之一，具有极高的技术壁垒，其成分配方工艺对光刻产品的性能具有重大影响。本文探索建立红外光谱定性分析光刻胶主要成分的方法，通过测试烘干光刻胶溶剂前后的红外光谱图，结合标准谱库和官能团分析等手段，可获得光刻胶中主要成分信息。该法具有分析速度快、操作简单、成本低和结果可靠等优势，可作为分析光刻胶成分的手段之一。

关键词：红外光谱 光刻胶 成分分析 定性

技术特点：

- ❖ 红外光谱法测试速度快、设备操作简单、成本低。
- ❖ 丰富的红外标准谱库，为光刻胶成分鉴定提供便利和可靠性。

光刻胶主要应用于显示面板、集成电路和半导体等电子器件的细微图形加工作业，被称为光刻工艺的“粮食”。特别是在芯片制造领域，光刻胶是最核心的材料之一，具有极高的技术壁垒。目前国内厂商在半导体高端光刻胶研发和量产上实现突破，光刻胶国产化是大势所趋。

根据成像类型不同，光刻胶有正性和负性之分，无论哪种类型的光刻胶，都主要由树脂、感光剂、光引发剂、溶剂及其它辅助添加剂等组成，其配方被各生产厂家高度保密。

光刻胶工艺和质量直接关系微电子制造的性能和可靠性，其主要成分及杂质分析是质量控制和研发的重要内容。红外光谱仪是分析材料成分的有力工具，具有测试速度快、成本低、结果可靠等优点，可为光刻胶的成分鉴别提供重要可靠数据支撑。

1. 仪器

傅立叶变换红外光谱仪 IRXross，配置液体池（KBr 窗片）和压片机



图 1 傅立叶变换红外光谱仪 IRXross



图 2 液体池



图 3 压片机

2. 实验方法

分别测试光刻胶原液和加热烘除溶剂后的红外光谱图，结合红外标准谱库和官能团分析等手段，确定光刻胶的主要成分。

3. 实验部分

3.1 测试样品：正性光刻胶

3.2 测试条件

本次测试条件如下表 1 所示。

3.2.1 样品测试方法

(1) 样品测试过程

按以下流程方法对光刻胶进行红外光谱测试：



图4 红外光谱分析光刻胶流程图

(2) 样品分析结果

a) 光刻胶热烘前后红外光谱图

分别使用液体池和 KBr 压片法测试光刻胶烘干前后的红外光谱，其谱图见下图 5 所示。

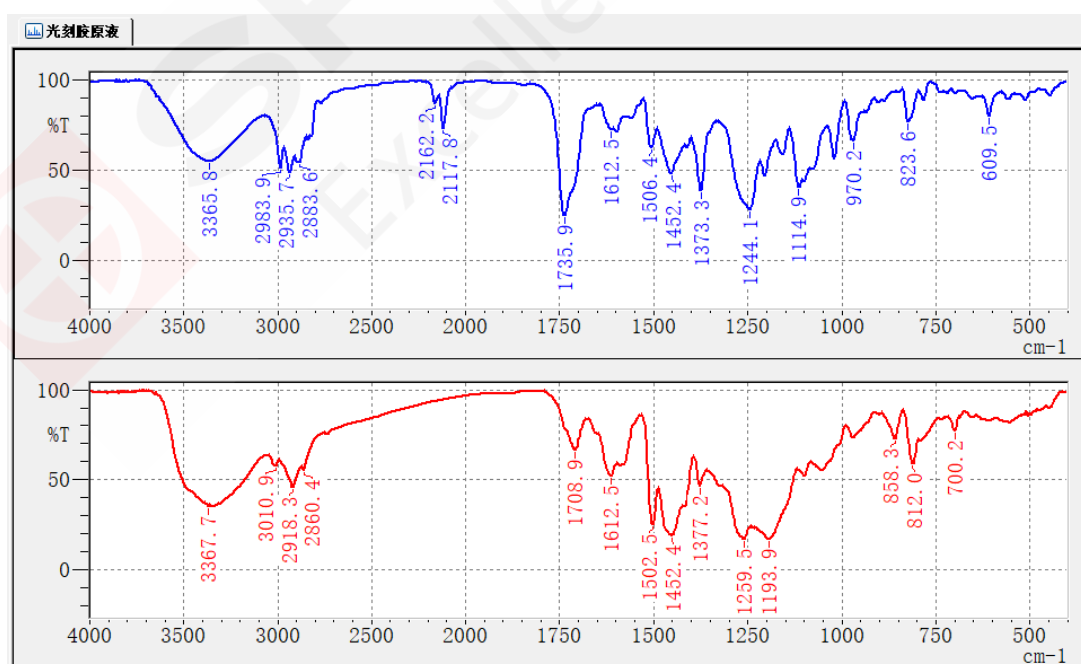


图5 光刻胶原液烘干前后的红外光谱图

从图 5 可看到光刻胶热烘前后的红外吸收峰有明显不同，分别进行红外光谱检索，结果见下图 6 和图 7 所示。

光刻胶原液检索结果

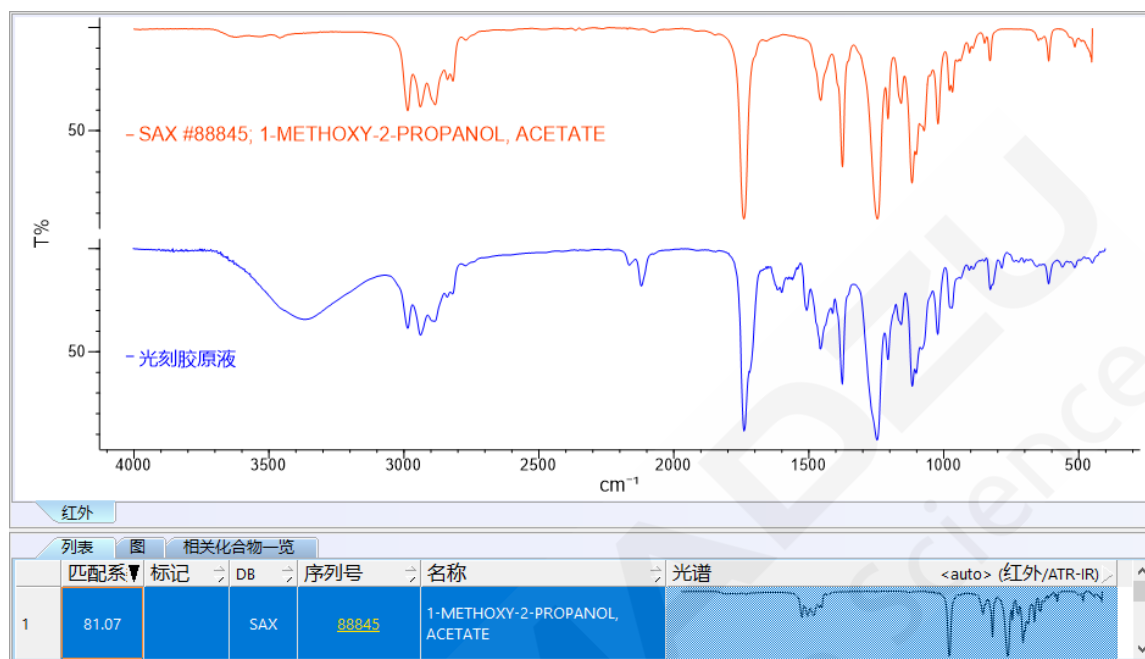


图 6 光刻胶原液红外光谱 KnowItAll 软件检索结果

从图 6 可看到，光刻胶原液的红外光谱图与 1-METHOXY-2-PROPANOL.ACETATE（丙二醇单甲醚乙酸酯，简称 PGMEA）的标准谱图相似。因此，推断该光刻胶中的溶剂为丙二醇单甲醚乙酸酯（PGMEA），这是一种常用的低毒溶剂，是光刻胶中含量最多的成分。

此外，原液在 3365 cm^{-1} （宽峰）、 2162 cm^{-1} 和 2117 cm^{-1} （双峰）、 1612 cm^{-1} 及 1506 cm^{-1} 等位置有不同于标准谱图的吸收峰（上图黑色箭头处），对应样品中的其它组分，下文将结合烘干后的光刻胶测试结果进一步确定这些吸收峰的归属。

光刻胶（烘干后）检索结果

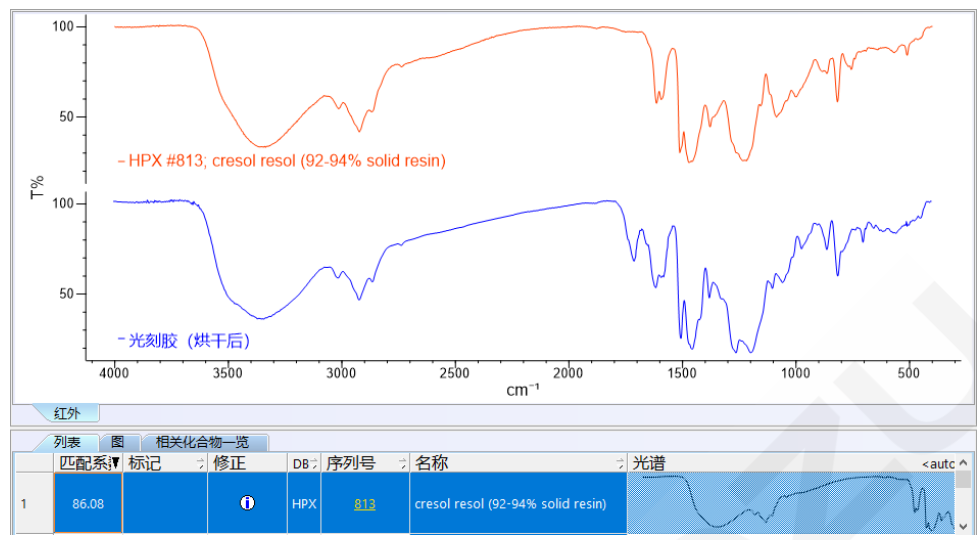


图 7 光刻胶（烘干后）红外光谱 KnowItAll 软件检索结果

从图 7 可看到，烘干后的光刻胶光谱图和 Cresol resol（甲酚酚醛树脂）的标准谱图相似，推断该光刻胶的成膜剂为酚醛树脂类材料。样品在 1259 cm⁻¹ 和 1708 cm⁻¹ 附近相比标准谱图明显多出两个吸收峰（上图黑色箭头处），分别对应碳氧（C-O）和羰基（C=O）的吸收峰，为残留溶剂所致。

结合光刻胶烘干前后红外光谱检索结果和官能团分析，光刻胶原液（图 6）中不同于溶剂 PGMEA 的吸收峰归属见下表 2 所示。光刻胶烘干后，2162 cm⁻¹ 和 2117 cm⁻¹ 处的吸收峰消失（图 5），推断是该组分在加热过程中挥发或分解所致。

表 2 光刻胶原液中不同于溶剂吸收峰的官能团分析结果

吸收峰位置/cm ⁻¹	官能团	可能物质	来源
3365（宽峰）	-OH（羟基）	醇类或酚类等含羟基化合物	酚醛树脂（成膜剂）
2162 和 2117（双峰）	-C≡N（氰基）、 =N ⁺ =N ⁻ （重氮基）或 -N=N ⁺ =N ⁻ （叠氮基）	含氰基有机物、重氮或叠氮类化合物	光敏剂等添加剂
1612、1506	苯环吸收峰	含苯环有机物	酚醛树脂

b) 光刻胶分析结果

通过谱库检索和官能团分析等手段，综合分析光刻胶烘干前后的红外光谱图，获知其主要成分信息见下表 3 所示。

表 3 光刻胶红外分析结果

测定样品	红外定性结果
正性光刻胶	溶剂：丙二醇单甲醚乙酸酯（PGMEA）
	主成分：酚醛树脂类成膜剂
	其它成分：含氰基、重氮或叠氮基化合物

3. 结论

光刻胶成分复杂且技术门槛极高，其工艺水平直接关系微电子的光刻效果。红外光谱法提供了一种分析光刻胶主成分的思路，具有分析速度快，成本低和操作简单等优点，可作为光刻胶定性分析的有力补充手段。



2.2.4 抛光材料

激光粒度仪测定抛光研磨粉的粒度

摘要：本文利用岛津激光粒度仪 SALD-2300，建立了 3 种类型抛光研磨粉（氧化铝、金刚石和氧化铈）粒径大小和分布的测定方法，可为了解抛光研磨粉的粒度信息提供重要参考。实验表明，样品制备简单，测试速度快，重复性优良，本法满足此类抛光研磨粉的粒度测试要求。

关键词：激光粒度仪 抛光粉 粒度

在半导体芯片制造过程中，抛光研磨是极其重要的关键步骤，它是将硅晶圆切割成较薄的片状，然后进行研磨和抛光，以获得所需的平整度和表面光洁度。抛光研磨粉有团聚金刚石微粉、氧化铝微粉等。

粒度分布是评价抛光研磨粉性能和效果的重要指标之一。通常，抛光研磨粉的平均粒径越大，物体的磨削速度越快，表面粗糙度也越大。相反地，抛光研磨粉平均粒径小，磨削速度降低，可获得更加平整光亮的表面。此外，抛光研磨粉的粒径分布应较窄，太细或太粗的颗粒占比少，这样才能抛光出高质量的表面，而细颗粒少的抛光研磨粉能提高磨削的速度。因此，需要准确测定抛光研磨粉的粒度分布。

激光粒度仪是分析抛光研磨粉粒度的有力工具，具有分析速度快，结果直观，稳定性好等优点。本文使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 建立了抛光研磨粉粒度测定的方法，满足抛光研磨粉粒度分布的测试要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津激光粒度仪 SALD-2300，配置 MS23 循环流通池



图 1 激光粒度仪 SALD-2300

1.2 测试条件

本次测试条件如下表 1 所示。

表 1 SALD-2300 测试抛光粉粒度的条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
进样单位	MS23 循环流通池	分散介质	纯水
泵 速	10	超声波	打开

2. 样品测试

2.1 测试样品

氧化铝、金刚石和氧化铈三种抛光研磨粉

2.2 样品前处理

取适量抛光研磨粉样品用纯水分散，添加少量 1.0 g/L 六偏磷酸钠水溶液作为分散剂，充分超声分散 30 min 后，滴加至流通池中，待稳定后进行测定。

3. 结果与讨论

3.1 粒径分布图

3 种抛光研磨粉样品的粒径分布见下图 2~图 4 所示。

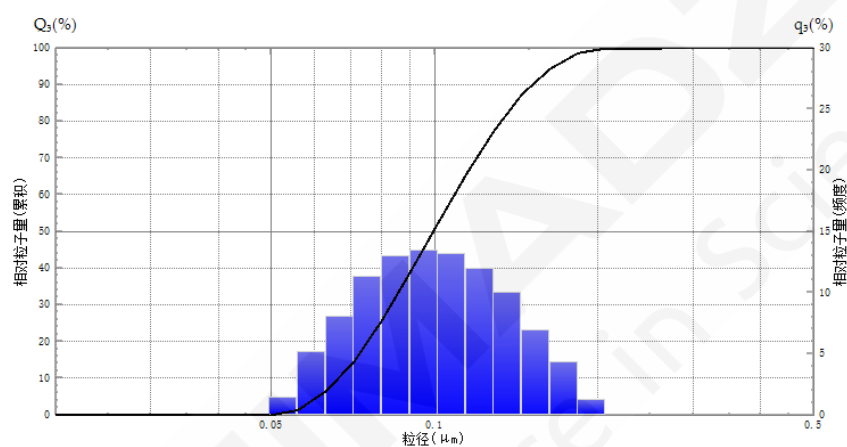


图 2 氧化铝抛光研磨粉的粒径分布图

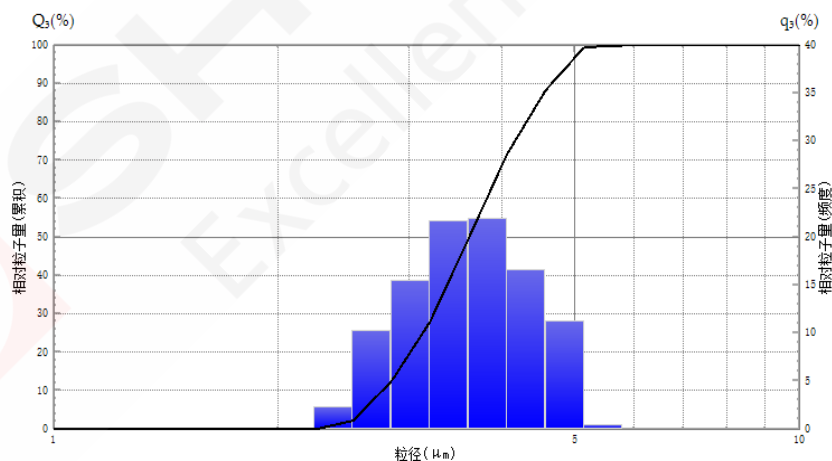


图 3 金刚石抛光研磨粉的粒径分布图

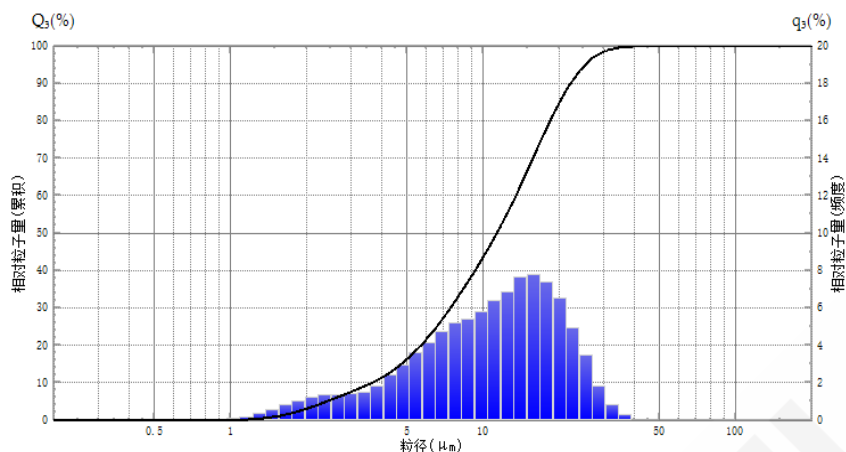


图 4 氧化铈抛光研磨粉的粒径分布图

三种抛光研磨粉的粒径分布对比见下图 5 所示。

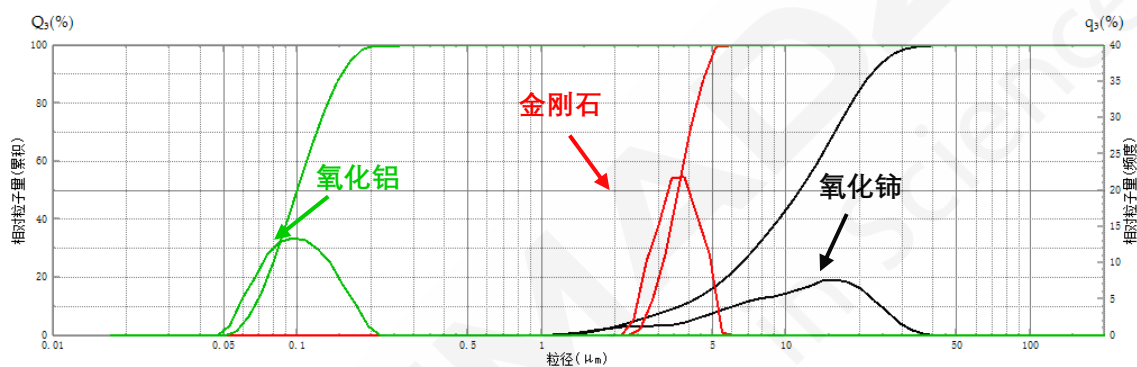


图 5 3 种抛光研磨粉粒径分布对比图

3.2 重复性测试

考察测试方法精密度，对三种抛光研磨粉样品分别进样测试 6 次，重复性结果见下图 6~图 8 所示。从图上可看到，三种抛光研磨粉粒度测试的重复性良好，表明样品混合均匀，在介质中分散充分，仪器稳定性良好。

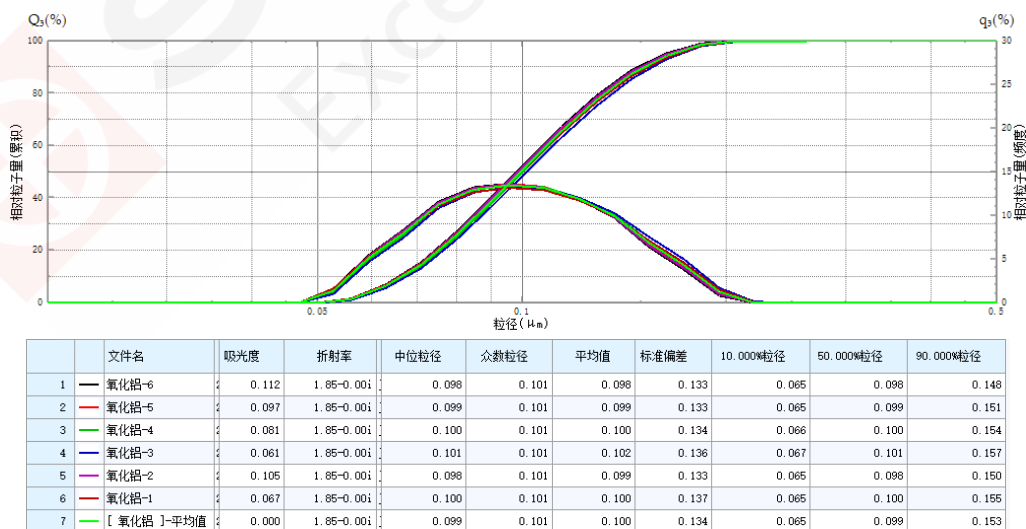


图 6 氧化铝研磨抛光粉 6 次重复测量结果

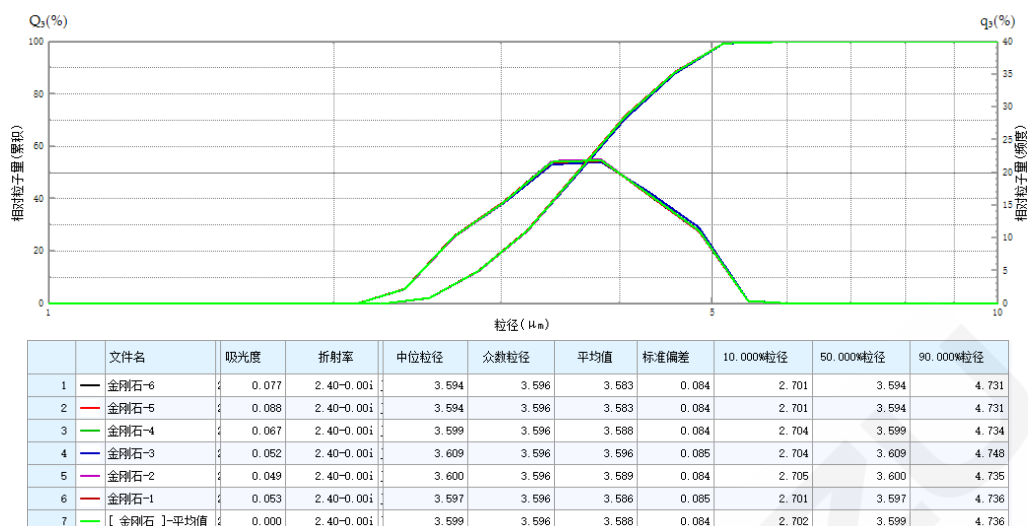


图 7 金刚石抛光研磨粉 6 次重复测量结果

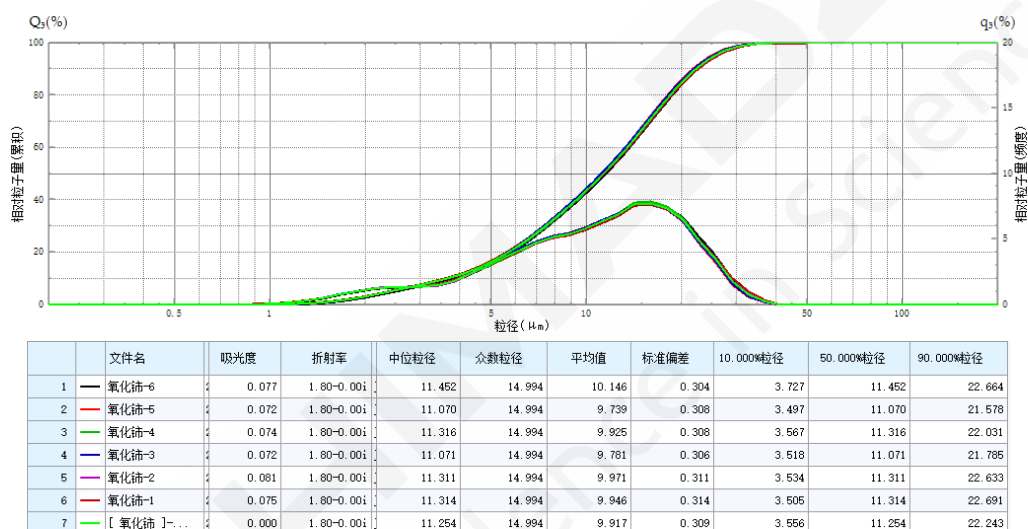


图 8 氧化铈抛光研磨粉 6 次重复测量结果

3.3 结果汇总

抛光研磨粉的粒度测试结果汇总见下表 2 所示。

表 2 抛光粉粒度测试结果 (n=6)

样品名称	众数粒径 (μm)	平均粒径 (μm)	D10 (μm)	RSD (%)	D50 (μm)	RSD (%)	D90 (μm)	RSD (%)
氧化铝	0.101	0.100	0.065	1.28	0.099	1.22	0.153	2.22
金刚石	3.596	3.588	2.702	0.10	3.599	0.15	4.736	0.13
氧化铈	14.994	9.917	3.556	2.43	11.254	1.36	22.243	2.23

4. 结论

粒度分布是抛光研磨粉的重要指标之一，可使用激光粒度仪进行准确测定。本文使用岛津激光粒度仪 SALD-2300 分别测试氧化铝、金刚石和氧化铈抛光研磨粉的粒度分布，测试速度快，结果重复性好，智能化软件可自动完成数据分析，展示有关样品粒度的各种信息，为掌握抛光研磨粉粒度分布提供可靠参考。

三重四极杆液质联用仪分析抛光液中的烷基酚聚氧乙烯醚成分

摘 要: 本文建立了三重四极杆液质联用仪检测抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, $n=3\sim 16$) 成分的方法。烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, $n=3\sim 16$) 主要指辛基酚聚氧乙烯醚 (OPnEO) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPnEO), 以各成分的保留时间、定性离子进行定性检验, 并基于选定的定量离子采用 MRM 模式进行组校准定量分析, 在 $5\sim 800\text{ }\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.99 以上。各组分在 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 浓度下信噪比均大于 10.0, 灵敏度良好。对 $50.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $500.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 标准品溶液, 连续进样 6 次, 其峰面积重复性结果分别为 1.24% 和 0.73%, 精密度良好。 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的加标样回收率考察, 其回收率分别在 90.2%~109.2% 之间和 107.6%~118.4% 之间。本方法适用于抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的测定, 也可为相关从业人员分析检测提供参考。

关键词: 三重四极杆液质联用仪 烷基酚聚氧乙烯醚 抛光液

技术特点:

- ❖ 使用 LC-MS/MS 分析抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分。
- ❖ 针对同种多组分定量的情况, 使用组校准的方式进行定量处理。

烷基酚聚氧乙烯醚(APEO) 是一种重要的聚氧乙烯型非离子表面活性剂。具有性质稳定、耐酸碱和成本低等特征, 主要用以生产高性能洗涤剂, 是印染助剂中最常用的主要原料之一。APEO 的生物降解性与阴离子表面活性剂和其它非离子表面活性剂相比是最差的。

由于烷基酚聚氧乙烯醚的生物降解性较差, 为了防止该类成分危害人体正常激素分泌, 从而导致精子数量减少, 生殖器官出现异常的情况, 中国在一些行业中禁止使用 APEO 成分。

烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, $n=3\sim 16$) 主要指辛基酚聚氧乙烯醚 (OPnEO) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPnEO), 本文使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8045, 建立了一套快速、准确分析抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚 (APnEO, $n=3\sim 16$) 的检测方法, 并用于测定抛光液中 APEO 的含量, 该方法对该行业的适用性强, 可为相关行业应用开发提供依据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045, 配置信息如下:

系 统 控 制 器	: CBM-20A	脱 气 机	: FCV-11AL
输 液 泵	: LC-30AD $\times$ 2	柱 温 箱	: CTO-20AC
自 动 进 样 器	: SIL-30AC	质 谱 仪	: LCMS-8045
色 谱 工 作 站	: Labsolutions Ver. 5.99		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱 : Shim-pack Velox C18 ($2.1\times 100\text{ mm.}$, $2.7\text{ }\mu\text{m}$), 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-32009-03)

流 动 相 : A-20 mmol/mL 乙酸铵-水溶液; B-甲醇
 进 样 体 积 : 5 μ L 柱 温 : 40 $^{\circ}$ C
 流 速 : 0.3 mL/min 洗 针 液 : 甲醇/水=1:1 (v:v)
 洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相起始浓度为 85%, 时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间(min)	单元	处理命令	值
1.00	泵	B Conc	85
2.50	泵	B Conc	98
4.50	泵	B Conc	98
4.60	泵	B Conc	85
7.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式 : ESI (+) 雾化气流速 : 2.0 L/min
 接口温度 : 250 $^{\circ}$ C 干燥气流速 : 10.0 L/min
 D L 温度 : 220 $^{\circ}$ C 加热气流速 : 10.0 L/min
 加热块温度 : 350 $^{\circ}$ C 脱溶剂温度 : 444 $^{\circ}$ C
 扫描模式 : MRM(如表2)

表 2 MRM 参数

序号	缩写	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	OP3EO	356.30	*165.30	-26.0	-16.0	-34.0
			227.20	-10.0	-14.0	-32.0
2	OP4EO	400.30	*383.10	-20.0	-12.0	-24.0
			271.20	-20.0	-16.0	-6.0
3	OP5EO	444.30	*427.40	-16.0	-14.0	-14.0
			315.20	-16.0	-18.0	-20.0
4	OP6EO	488.40	*471.30	-14.0	-16.0	-22.0
			359.10	-14.0	-18.0	-16.0
5	OP7EO	532.40	*515.30	-20.0	-17.0	-18.0
			133.10	-20.0	-24.0	-22.0
6	OP8EO	576.40	*559.30	-16.0	-18.0	-14.0
			447.20	-16.0	-21.0	-30.0
7	OP9EO	620.40	*603.30	-18.0	-19.0	-20.0
			277.20	-22.0	-27.0	-28.0
8	OP10EO	664.50	*647.40	-20.0	-21.0	-22.0
			277.30	-12.0	-28.0	-16.0
9	OP11EO	708.50	*691.40	-16.0	-21.0	-18.0
			277.30	-14.0	-29.0	-18.0

10	OP12EO	752.50	*735.50	-22.0	-21.0	-34.0
			277.20	-12.0	-33.0	-12.0
11	OP13EO	796.50	*779.50	-12.0	-21.0	-16.0
			277.20	-24.0	-33.0	-26.0
12	OP14EO	840.60	*823.50	-12.0	-24.0	-30.0
			277.30	-16.0	-34.0	-6.0
13	OP15EO	884.60	*867.50	-18.0	-25.0	-32.0
			277.20	-10.0	-34.0	-14.0
14	OP16EO	928.60	*277.00	-10.0	-40.0	-32.0
			133.20	-34.0	-33.0	-18.0
15	NP3EO	370.30	*227.10	-14.0	-14.0	-22.0
			353.30	-14.0	-10.0	-26.0
16	NP4EO	414.40	*397.30	-12.0	-10.0	-26.0
			271.20	-12.0	-16.0	-28.0
17	NP5EO	458.50	*441.30	-16.0	-14.0	-14.0
			315.20	-16.0	-18.0	-10.0
18	NP6EO	502.50	*485.30	-14.0	-16.0	-22.0
			359.20	-14.0	-19.0	-22.0
19	NP7EO	546.50	*529.30	-20.0	-16.0	-18.0
			291.30	-20.0	-25.0	-18.0
20	NP8EO	590.40	*573.40	-22.0	-19.0	-14.0
			291.20	-30.0	-25.0	-18.0
21	NP9EO	634.50	*617.40	-12.0	-19.0	-26.0
			291.20	-18.0	-29.0	-18.0
22	NP10EO	678.50	*661.40	-20.0	-21.0	-22.0
			291.30	-20.0	-27.0	-38.0
23	NP11EO	722.60	*705.60	-16.0	-18.0	-14.0
			291.30	-16.0	-29.0	-36.0
24	NP12EO	766.50	*291.30	-14.0	-30.0	-5.0
			133.00	-22.0	-30.0	-36.0
25	NP13EO	810.60	*291.00	-20.0	-27.0	-20.0
			133.20	-30.0	-29.0	-34.0
26	NP14EO	854.60	*291.10	-20.0	-41.0	-38.0
			133.10	-16.0	-35.0	-28.0
27	NP15EO	898.60	*291.00	-6.0	-44.0	-22.0
			133.20	-12.0	-31.0	-26.0
28	NP16EO	942.60	*291.10	-10.0	-44.0	-16.0
			133.20	-6.0	-34.0	-34.0

*代表定量离子对。

2. 样品前处理

准确移取滤纸过滤的0.5 mL抛光液于离心管内，加入3 mL乙酸乙酯溶液，振荡提取15 min，10000 rap/min离心5 min，取上清液2 mL于试管内，置于50 °C氮吹仪下吹干，移取1 mL甲醇溶液涡旋振荡充分复溶，经滤膜过滤，上机待测。

APnEO标准品是含有辛基酚聚氧乙基醚[OPnEO, $C_8H_{17}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$] ($n=3\sim16$) 和壬基酚聚氧乙基醚[NPnEO, $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$] ($n=3\sim16$) 的标准品。该类标准品属于混合物，其主要成分为聚氧乙基型非离子表面活性剂，通过丙酮溶液配置高浓度储备液后，以甲醇进行逐级稀释至测试溶液

3. 结果与讨论

3.1 APnEO ($n=3\sim16$) 标准溶液谱图

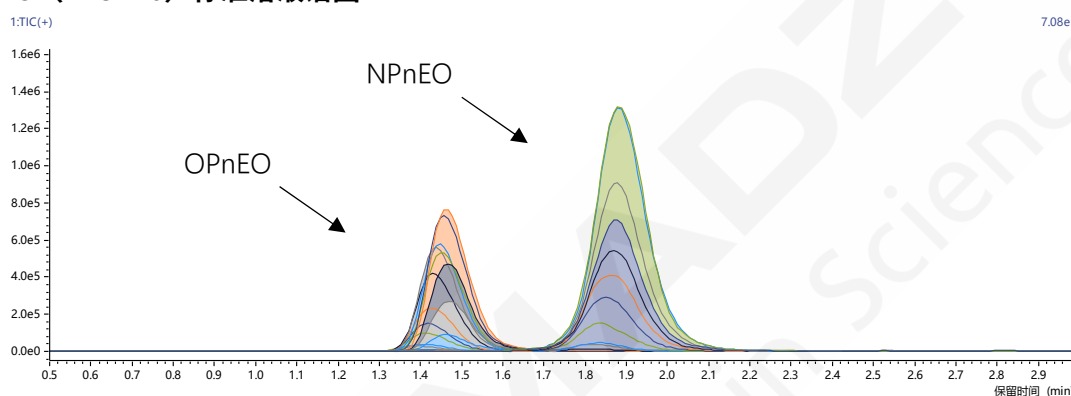


图 1 图 150.0 µg/L APnEO ($n=3\sim16$) 标准溶液 TIC 图

3.2 定性色谱图和检出限

对5 µg/L的标准溶液进行分析，其结果显示信噪比均大于10.0。部分MRM色谱图如图2所示，APnEO ($n=3\sim16$) 各组分信息如表3所示：

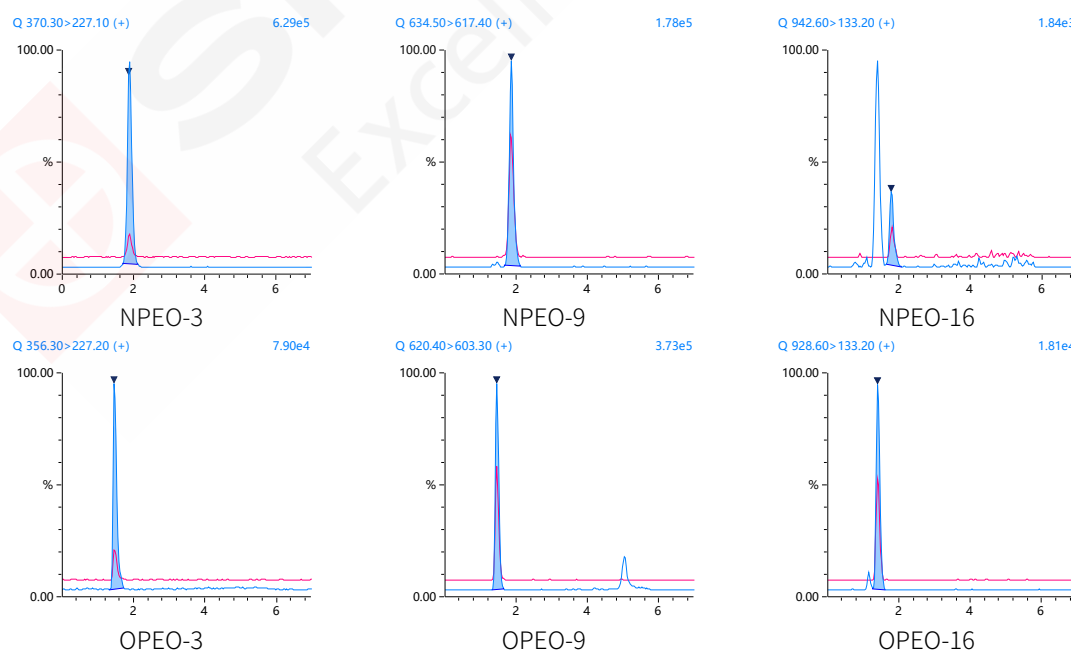


图 2 部分 APnEO ($n=3\sim16$) 标准品溶液 MRM 色谱图 (5.0 µg/L)

表 3 APnEO (n=3~16) 各组分信息

序号	缩写	定量离子对	保留时间	S/N 值
1	OPEO-3	356.30>227.20	1.490	287.34
2	OPEO-4	400.30>271.20	1.491	656.80
3	OPEO-5	444.30>315.20	1.491	587.33
4	OPEO-6	488.40>471.30	1.491	974.69
5	OPEO-7	532.40>515.30	1.471	207.30
6	OPEO-8	576.40>559.30	1.471	1239.61
7	OPEO-9	620.40>603.30	1.492	47.75
8	OPEO-10	664.50>647.40	1.471	2106.34
9	OPEO-11	708.50>691.40	1.451	952.63
10	OPEO-12	752.50>735.50	1.472	1574.76
11	OPEO-13	796.50>779.50	1.451	1282.56
12	OPEO-14	840.60>823.50	1.451	747.14
13	OPEO-15	884.60>867.50	1.431	366.06
14	OPEO-16	928.60>133.20	1.431	117.31
15	NPEO-3	370.30>227.10	1.899	654.89
16	NPEO-4	414.40>271.20	1.899	758.47
17	NPEO-5	458.50>441.30	1.899	485.18
18	NPEO-6	502.50>485.30	1.899	686.32
19	NPEO-7	546.50>529.30	1.920	470.13
20	NPEO-8	590.40>573.40	1.879	478.93
21	NPEO-9	634.50>617.40	1.879	299.56
22	NPEO-10	678.50>661.40	1.879	229.53
23	NPEO-11	722.60>291.30	1.859	665.37
24	NPEO-12	766.50>133.00	1.859	100.08
25	NPEO-13	810.60>133.20	1.839	24.25
26	NPEO-14	854.60>133.10	1.840	227.81
27	NPEO-15	898.60>133.20	1.817	157.82
28	NPEO-16	942.60>133.20	1.819	56.12

3.3 校准曲线

用甲醇为稀释基质，将标准品溶液逐级稀释为校准曲线浓度后，进行分析，并以组校准进行定量（通过软件得到分组峰的面积总和，再创建该组的校准曲线以及执行该组的定量）。其结果显示，线性范围在5 $\mu\text{g/L}$ ~800 $\mu\text{g/L}$ 间，其相关系数大于0.99，准确度在80.88~118.15之间，组校准曲线如图3：

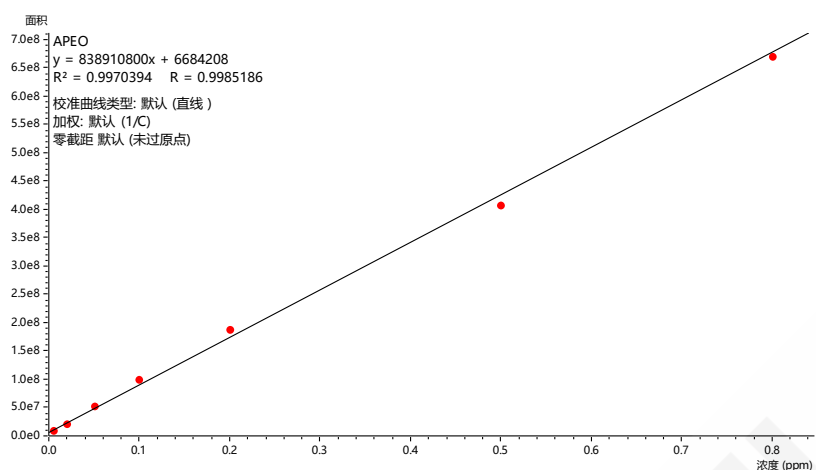


图 3 APnEO (n=3~16) 组校准曲线

3.4 重复性实验

取50 µg/L和500 µg/L标准品溶液，连续进样6次，考察仪器的重复性，其结果显示，峰面积重复性结果分别为1.24%和0.73%，重复性良好，测定结果如表4所示：

表 4 标准溶液重复性组结果

编号	峰面积 (50 µg/L)	峰面积 (500 µg/L)
1	51,642,425	391,575,918
2	52,829,927	395,139,237
3	53,487,409	398,068,934
4	53,061,063	391,317,903
5	53,297,383	390,750,824
6	53,114,116	391,641,283
平均值	52,905,387	393,082,350
RSD(%)	1.24	0.73

3.5 加标回收率

分别移取三种阴性抛光液基质1.0 mL于试管内，加入标准溶液，经前处理后，制备出样本为50 µg/L和100 µg/L的加标样品用于回收率考察。结果显示，烷基酚聚氧乙烯醚的回收率分别在90.2%~109.2%之间和107.6%~118.4%之间，回收率满足测试需求，测定结果如表5所示：

表 5 APnEO 回收率结果

编号	回收率 (50 µg/L)	回收率 (100 µg/L)
1	108.8%	118.4%
2	90.2%	107.6%
3	109.2%	109.4%

4. 结论

本文利用岛津三重四极杆液相-质谱联用仪 LCMS-8045，建立了抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的分析方法。根据各成分的保留时间、定性离子进行定性检验，并基于选定的定量离子对采用 MRM 模式进行定量分析。此外，采用基质加标的方式，对该方法的回收率进行考察，其结果显示，回收率表现良好。本方法适用于抛光液中烷基酚聚氧乙烯醚成分的测定，也可为相关从业人员分析检测提供参考。

2.2.5 晶圆及芯片

傅立叶红外光谱仪定性分析晶圆镀膜层中的 Si-H 键

摘要：傅立叶变换红外光谱仪广泛应用于半导体行业及其晶体材料结构、成分分析和杂质缺陷特性研究等领域。本文使用岛津 IRXross 和衰减全反射附件对晶圆镀膜层中 Si-H 键进行定性分析。该方法简单、快速、样品无需前处理，可方便地扫描得到红外谱图，从而得到 Si-H 相关信息，对晶圆质量控制起到指导作用。

关键词：傅立叶变换红外光谱仪 晶圆 Si-H 定性

原位芯片的主要材质是硅，表层覆盖纳米级氮化硅薄膜。电子级的氮化硅薄膜实际上是一种硅氮化合物，常用作微电子技术电绝缘层，通过化学气相沉积或者等离子体增强化学气相沉积技术制造的。而选择氮化硅薄膜的理由是因为它作为集成电路芯片最外层钝化膜和保护膜有优势。氮化硅硬度大，耐磨耐划，致密性好，针孔少，掩蔽能力强，抗氧化能力强。因此包括钠、水蒸气等几乎不会对其造成麻烦。对多晶硅，考虑在硅表面与空气之间插一层折射率适中的透光介质膜，以降低表面的反射，在工业化应用中，SiN_x 膜被选择作为硅表面的减反射膜。氮化硅一般可用作钝化涂层、中介绝缘层、光学器件的介电涂层，有时可用作栅介质层，一般的等离子体淀积氮化硅方法是用不同组分的 SiH₄/NH₃/N₂ 和惰性气体载体淀积而成，但薄膜里含有氢可能导致在栅氧化层附近形成缺陷而引起 MOS 器件的不稳定。因此许多研究者认为这是由于氮化物里的 Si-H 键所引起的麻烦，需要减氢浓度或者设法避免 Si-H 键的有害影响。

本文利用岛津傅里叶红外光谱仪 IRXross 和衰减全反射附件对硅片镀膜的 Si-H 进行定性分析，对于晶圆材料质量控制起到指导作用。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津傅里叶红外光谱仪 IRXross

衰减全反射附件 (ATR)

1.2 测试原理

Si-H 的红外吸收峰在 2000 ~ 2400 cm⁻¹ 附近，由此处的吸收峰情况来判断样品是否含有 Si-H。

1.3 测试条件

波长范围：4000 ~ 700 cm⁻¹

扫描次数：20

分辨率：4 cm⁻¹

切趾函数：Happ-Genzel

1.4 样品制备

镀膜厚度为 1 μm 的晶圆切片，图片见下图：

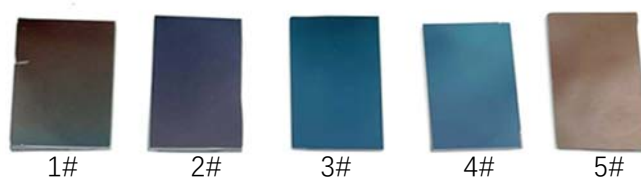
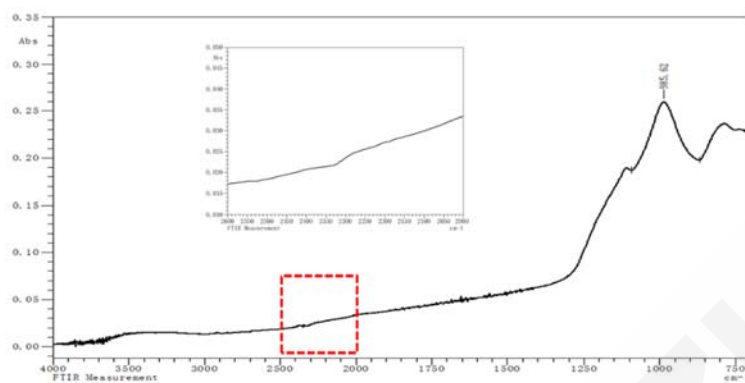


图 1 样品图片

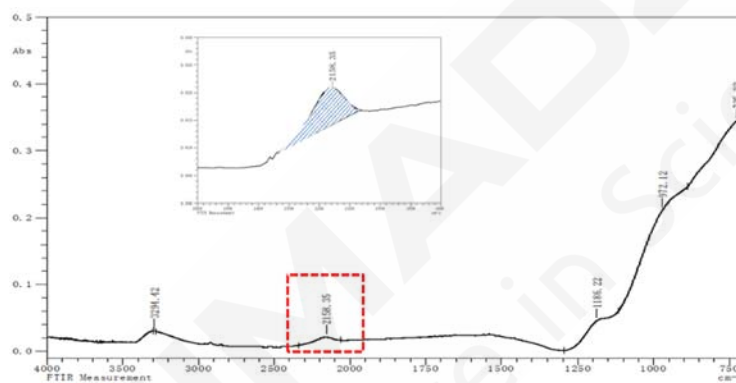
2. 测试结果

2.1 1#样品测试结果



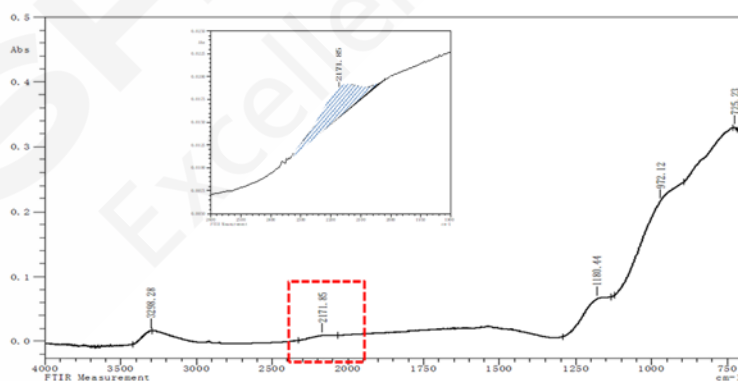
该样品 2000~2400 cm^{-1} 范围内未检测到 Si-H 峰。

2.2 2#样品测试结果



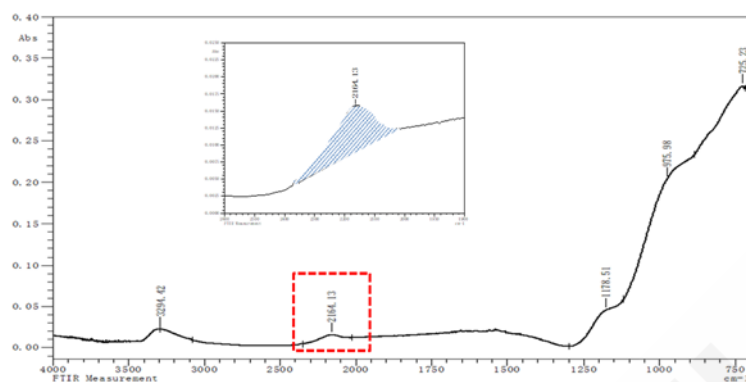
该样品 2000~2400 cm^{-1} 范围内检测到 Si-H 峰。

2.3 3#样品测试结果



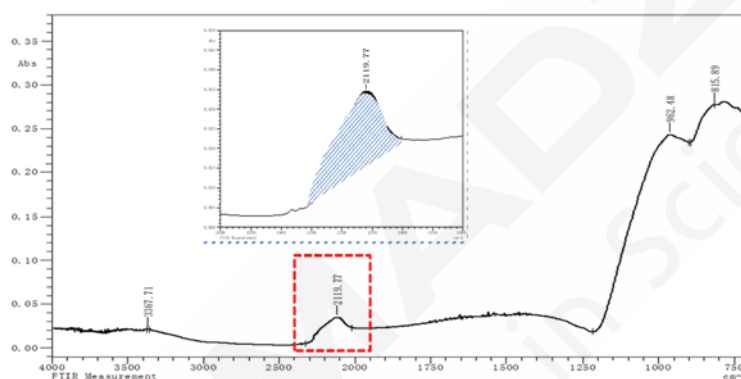
该样品 2000~2400 cm^{-1} 范围内检测到 Si-H 峰。

2.4 4#样品测试结果



该样品 2000~2400 cm^{-1} 范围内检测到 Si-H 峰。

2.5 5#样品测试结果



该样品 2000~2400 cm^{-1} 范围内检测到 Si-H 峰。

3. 结论

本文利用岛津红外光谱仪 IRXross 和衰减全反射附件测定了镀膜厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的晶圆切片，根据 Si-H 在 2000~2400 cm^{-1} 范围内有红外吸收来判断是否含有 Si-H，进而对晶圆质量控制起到指导。该方法简单、测试速度快、无需特殊前处理。

傅立叶变换红外光谱仪和红外聚焦附件分析晶圆片中微处理单元

摘要：红外光束聚焦附件，可以将光斑缩小，测试微小样品及较大样品上的微小区域，可配合使用不同的夹具，测试不同类型的样品。本文使用 XYZ 样品台及 1.5 mm 光阑样品架测试了晶圆片中 1.8 mm 直径的微处理单元的红外光谱，比较微处理不同区域的红外光谱透射率的差异，为晶圆片的质量管控和工艺优化提供指导。

关键词：傅立叶变换红外光谱法 聚焦附件 微小样品 透射率

晶圆是指硅半导体集成电路制作所用的硅芯片，是生产集成电路（integrated circuit, IC）所用的载体。在半导体行业，尤其是集成电路领域，晶圆的身影随处可见。晶圆通常是一块圆形的高纯硅晶片，而在这种高纯硅晶片上可以加工制作出各种电路元件，使之成为有特定电性功能的 IC 产品。出于不同的目的，微处理后的硅晶圆结构性能发生改变，可以通过红外光谱法来监测处理前后的变化。

红外光束聚焦附件，可以将光斑缩小，测试微小样品及大样品中的微小区域，配合使用不同的夹具，测试不同类型的样品。本文使用 XYZ 样品台及 1.5 mm 光阑样品架测试了晶圆片中 1.8 mm 直径的微处理单元，比较微处理前后的红外光谱透射率的差异。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRXross ； 6 倍光束聚焦附件



图 1 傅立叶变换红外光谱仪 IRXross



图 2 六倍光束聚焦附件

1.2 测试条件

波数范围：5000~400 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

检测器：DLATGS

扫描次数：45

1.3 样品

硅晶圆切片，如下图，1.8 mm 直径圆形区域为微结构区，其他位置为无微结构区域。

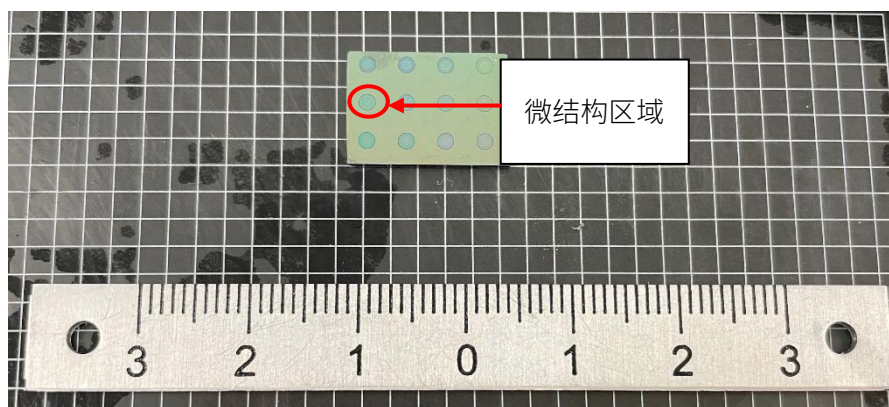


图 3 样品照片

1.4 样品前处理

样品无需前处理，将其固定到聚焦附件的 XYZ 三向可调样品支架上，放入 6 倍聚焦附件中，测试透射率。



图 4 XYZ 三向可调样品支架

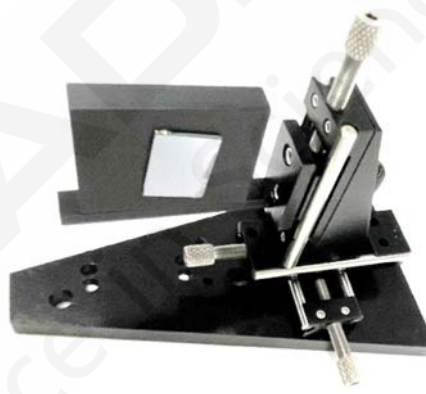


图 5 装样

2. 结果与讨论

2.1 微结构区域的透射率光谱图

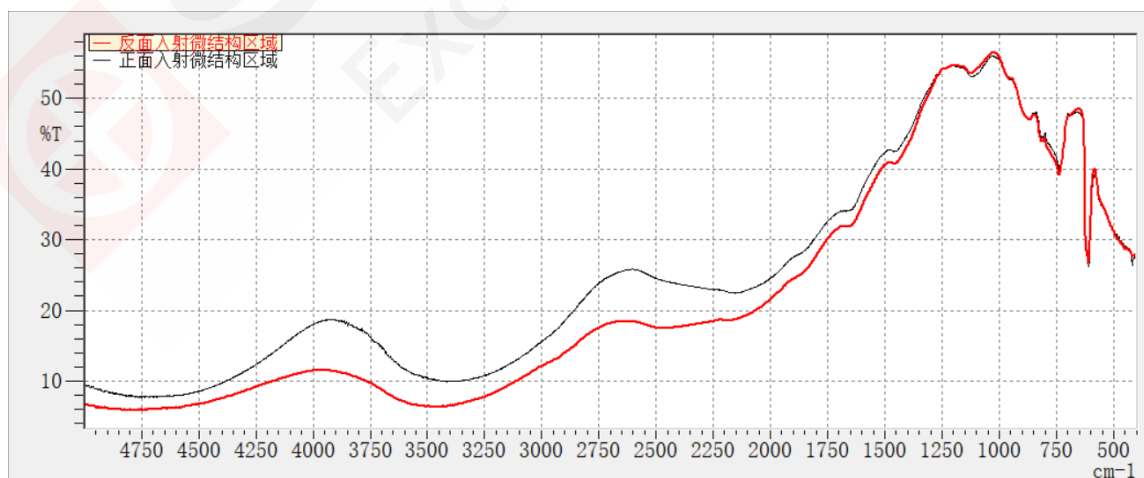


图 6 不同入射方向测试微结构区域的红外光谱图

不同入射方向下，样品同一微处理区域，所得红外光谱图在 2000~5000 cm^{-1} 波段透射率差异较大，表明微结构区域为单面处理，两面结构不同。

a) 无微结构区域的透射率光谱图

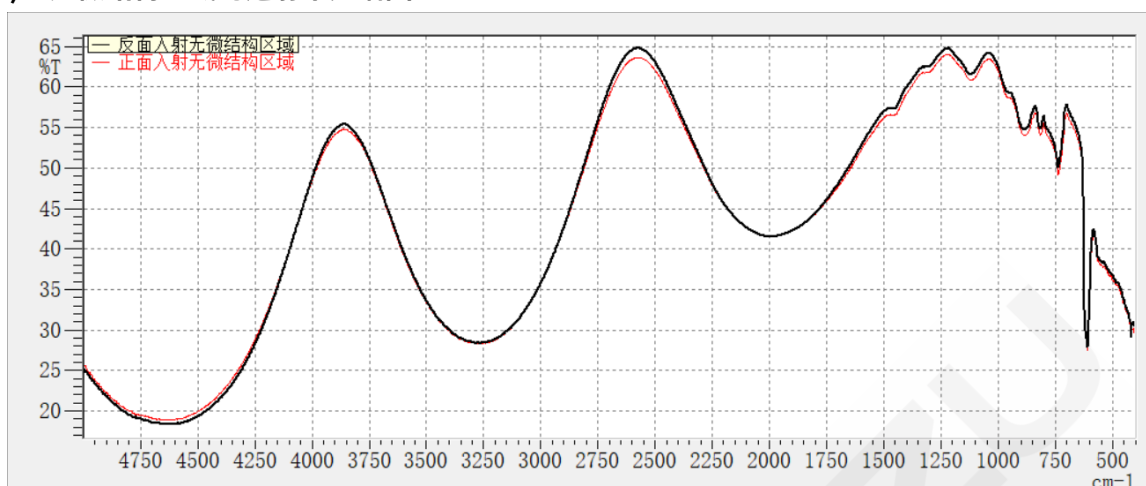


图 7 不同入射方向测试无微结构区域的红外光谱图

不同入射方向下，样品无微处理区域，所得红外光谱图在整个中红外范围内透射率几乎一致，说明未做微结构区域表面均一稳定，且两面无明显差异。

b) 不同区域的透射率光谱图

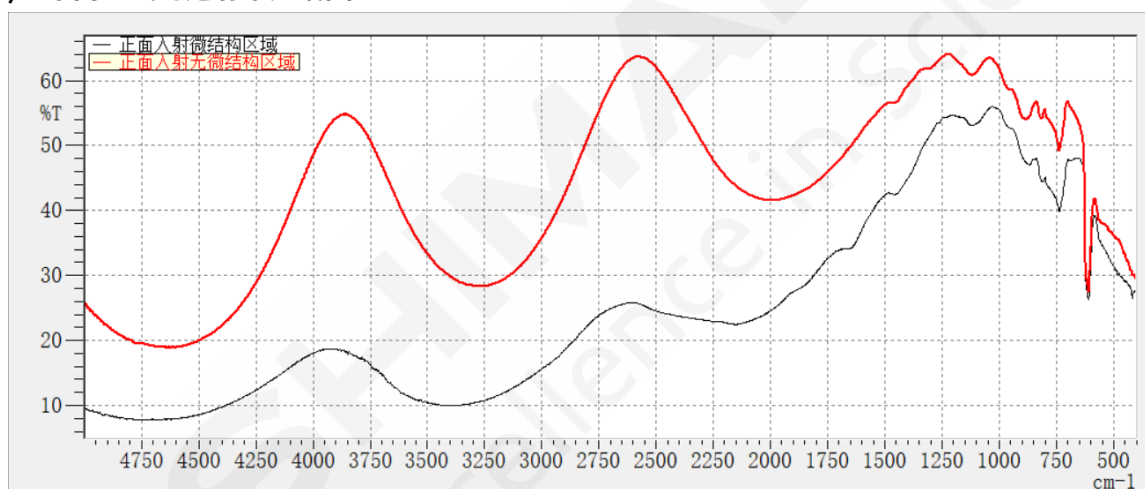


图 8 不同区域的透射率光谱图

正面入射样品微处理区域及无微处理区域，所得红外光谱图在整个中红外范围内透射率有明显差异，有微结构区域的透射率明显低于无微结构区域，可能微结构区域有更多的红外吸收或者表面结构导致光散射，偏离入射光方向所致。

2.4 讨论

不同入射方向，测试样品有微处理区域时，谱图有明显差异，表明微结构区域为单面处理，两面结构不同，而测试样品无微处理区域，所得红外光谱图透射率几乎一致，说明未做微结构区域表面均一稳定，且两面无明显差异。

同一入射方向测试样品微处理区域及无微处理区域，所得红外光谱图在整个中红外范围内透射率有明显差异，有微结构区域的透射率明显低于无微结构区域，可能微结构区域有更多的红外吸收或者表面结构导致光散射，偏离入射光方向所致。

3. 结论

本文使用红外光谱仪配合六倍聚焦附件的 XYZ 样品台及 1.5 mm 光阑样品架，测试了硅晶圆片中 1.8 mm 直径的微处理单元及未处理区域的红外光谱透射率，比较不同区域的红外光谱透射率的差异。实验表明，红外光谱仪及六倍聚焦附件，可以方便的测试样品的微小区域，通过监控微小区域的透射率来优化质量管控和工艺。



SHIMADZU
Excellence in Science

红外显微系统测试 SiC 晶圆外延层的厚度分布

摘要：红外光谱显微反射法测试 SiC 晶圆外延层厚度，直接将样品外延层面向上放置在红外显微镜载物台上，实现无损非接触测试，使用市售外延层理论值 11 μm 的样品，测试不同位置的外延层厚度，发现不同位置处的外延层厚度稍有差异，总体平均值为 11.115 μm ，偏差 1.05%。实验结果说明，红外光谱仪配合红外显微镜适合 SiC 晶圆外延层厚度的测试。

关键词：傅立叶变换红外光谱法 红外显微镜 SiC 外延层 膜厚

碳化硅（SiC）作为第三代半导体材料，具有禁带宽、击穿电场高、电子饱和迁移率高、热导率高等优良的物理化学特性，是制备高温高压、大功率电子功率器件的理想材料。碳化硅功率器件不能直接制作在碳化硅单晶上，必须在导通型单晶衬底上额外生长高质量的外延材料，并在外延层上制造各类器件。近年来，薄碳化硅外延材料（20 μm 以下）的质量较高，随着外延生长技术的进步，外延层厚度也从几 μm 发展到上百 μm 。我国碳化硅外延材料的研发和产业水平紧跟国际，20 μm 及以下的碳化硅外延材料产品水平接近国际先进水平，厚外延材料的研发尚有差距^[1]。

在硅同质外延生产中，红外傅立叶变换光谱技术是测试硅外延层厚度一种非常成熟的方法，具有准确、快速、无损等优势，非常适合工业化使用^[2]。

本文使用红外光谱仪及红外显微镜附件，测试了 SiC 晶圆外延层的厚度分布。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRXross ；红外显微镜 AIM-9000



图 1 IRXross+AIM-9000 红外显微系统

1.2 测试条件

波长范围：4600~750 cm^{-1}

扫描次数：50

分辨率：16 cm^{-1}

检测器：MCT

1.3 样品

SiC 晶圆，外延层厚度理论值 11 μm ，测试不同位置（0~16 号位置）处的外延层厚度。

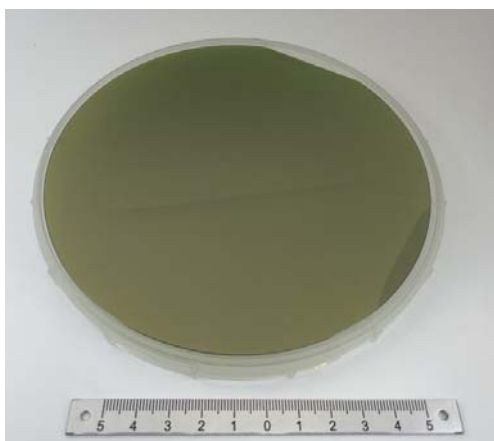


图 2 样品照片

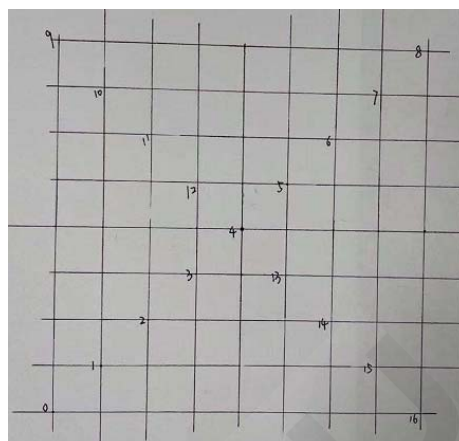


图 3 样品测试位置

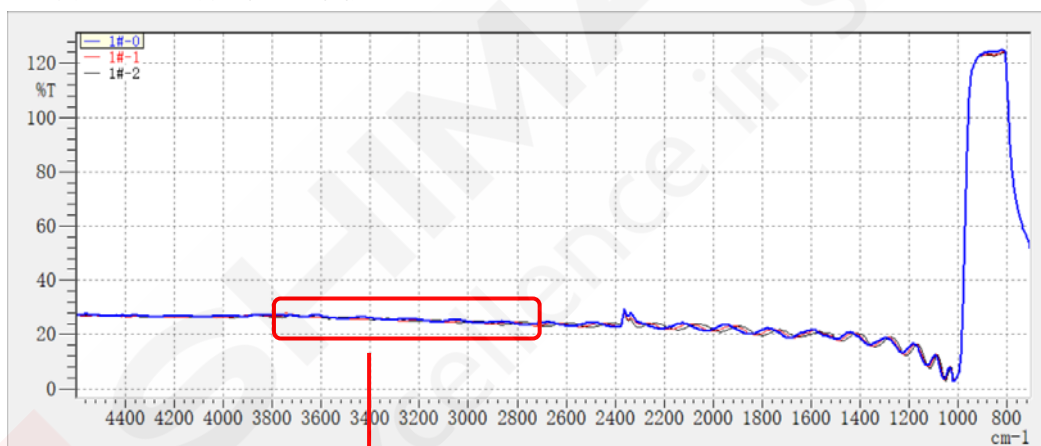
1.4 样品前处理

样品无需前处理，将其放在红外显微镜载物台上聚焦后测试。

2. 结果与讨论

2.1 不同位置测试的红外光谱图

0、1、2 号位置的红外光谱重叠图如下。



局部放大图

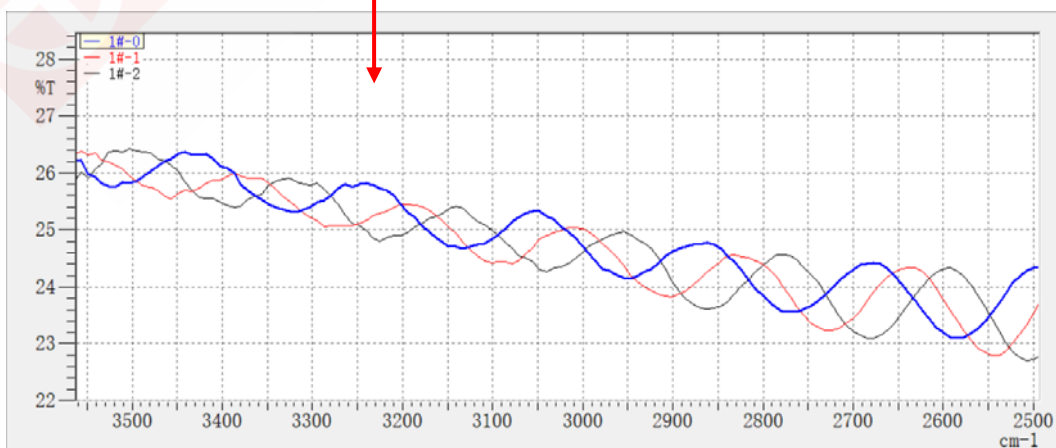


图 4 不同位置测试的红外光谱图 (位置 0, 1, 2)

位置 0, 1, 2 处的红外光谱重叠图, 从图上可以观察到明显的干涉条纹。

2.2 膜厚的计算原理及方法

傅立叶变换红外光谱仪反射法是基于衬底与外延层因掺杂浓度不同而导致的不同折射率, 红外光入射到外延层后, 一部分从衬底表面反射回来, 一部分从外延层表面反射出来, 这两束光在一定条件下会产生干涉条纹, 根据干涉条纹的数量、折射率以及红外光入射角可以计算出外延层的厚度。见图 5。

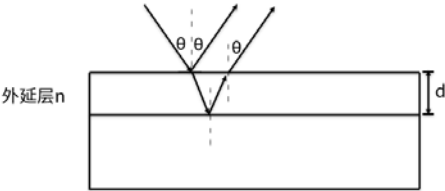


图 5 傅立叶变换光谱法测试外延层厚度原理图

计算时在软件中输入光的入射角 $\theta(\theta=45^\circ)$ 及外延层材料的折射率 n ($n=2.55$), 并且假设在计算的波长范围内折射率不变。计算公式如下:

$$d = \frac{M}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times \frac{1}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}$$

式中, d 表示厚度, 单位 μm ; M 表示不同波数间的峰个数; n 表示镀膜材料折射率; θ 表示入射角; $\frac{1}{\lambda_2}$, $\frac{1}{\lambda_1}$ 表示波数。

2.3 不同位置测试结果

每个位置测试 5 次, 以平均值计算当下位置的厚度, 计算结果见表 1。

表 1 不同位置外延层厚度测试结果

位置编号	位置坐标/mm	厚度/ μm	相对标准偏差/% ($n=5$)
0	(-49.321,-49.321)	10.850	0.69
1	(-37.07,-37.07)	11.024	1.0
2	(-24.713,-24.713)	11.212	0.75
3	(-12.357,-12.357)	11.356	0.47
4	(-0.0000,-0.0000)	11.380	0
5	(12.357,12.357)	11.336	0.47
6	(24.713,24.713)	11.140	0.90
7	(37.07,37.07)	10.930	0.59
8	(49.321,49.321)	10.790	1.92
9	(-49.321,49.321)	10.876	0.50
10	(-37.07,37.07)	10.960	0.74
11	(-24.713,24.713)	11.132	1.29
12	(-12.357,12.357)	11.340	0.47
13	(12.357,-12.357)	11.362	0.39
14	(24.713,-24.713)	11.244	0
15	(37.071,-37.071)	11.022	0.73
16	(49.321,-49.321)	11.002	0.81

以上 17 个位置的厚度平均值为 $11.115\mu\text{m}$ ，总的 RSD 值为 2.13%，与理论值偏差 1.05%。从不同位置外延层厚度结果来看，厚度并非完全均一，呈现边缘薄，中间厚的趋势。

3. 结论

本文使用岛津红外显微系统，测试了 SiC 晶圆外延层的厚度分布。红外光谱反射法测试晶圆，直接将样品外延层面向上放置在红外显微镜载物台上，实现无损非接触测试，使用市售外延层理论值 $11\mu\text{m}$ 的样品，测试不同位置的外延层厚度，发现不同位置处的厚度稍有差异，总体平均值为 $11.115\mu\text{m}$ ，偏差为 1.05%。实验结果说明，红外光谱仪配合红外显微镜适合 SiC 晶圆外延层厚度的测试。



SHIMADZU
Excellence in Science

光电子能谱技术在 GaN 半导体材料表征中的应用

摘要：本文分别采用单色 Al 靶、单色 Ag 靶、双阳极 Mg 靶作为 X 射线源表征 GaN 半导体材料，可以得到三种靶材时的各元素精细谱结果，单色 Ag 靶作为激发源时可以使 Ga LMM 俄歇峰与 N 1s 主峰有效分离，得到准确的化学态分析结果。

关键词：高能 Ag 靶、双阳极 Mg 靶、单色 Al 靶、XPS、化学态分析

近年来，以碳化硅（SiC）、氮化镓（GaN）、氧化锌（ZnO）、氮化铝（AlN）等为代表的第三代半导体材料越来越受到研究者的关注。其中，作为第三代半导体材料的典型代表，GaN 具有六角纤锌矿结构，是一种具备禁带宽度大、热导率高、耐高温、抗辐射、耐酸碱、高强度和高硬度等优良特性的半导体材料，因此在制作短波长发光器件、光电探测器以及高温、高频、大功率电子器件领域有着广泛的应用。

制备高质量的 GaN 体单晶材料和薄膜单晶材料，是研究开发高性能氮化物发光器件、电子器件的重要前提。由于 GaN 的熔点高，因此很难采用熔融的液体 GaN 制备，即便采用了高温、高压技术，也只能得到针状或者小尺寸的片状 GaN 晶体。目前关于生长大尺寸 GaN 单晶材料的研究依然在展开，目前已经可以在一些特定的沉底材料上外延生长得到质量较好的 GaN 外延层，大大推动了该体系的应用。然而在该材料进行 XPS 测试表征时，往往会出现 Ga LMM 俄歇峰严重干扰 N 1s 峰，影响 N 元素分析的情况，导致较难得到准确的结果。

本文采用的是以 Si 片作为基底制备得到的微米级别的 GaN 薄层，采用 XPS 技术对该材料进行表征，分别采用三种靶材进行测试，对比测试结果并验证材料结构。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 Axis Supra

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶（Al K α ，1486.6 eV）

单色 Ag 靶（Ag L α ，2984.2 eV）

双阳极 Mg 靶（Mg K α ，1253.6 eV）

X 射线高压：15 kV

停留时间（Dwell time）：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：Hybrid（磁透镜开启）

slot 模式（700×300 μ m）

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

样品性状：无色透明片状固体。将片状样品直接用 3M 双面绝缘胶带将样品贴于样品条上即可，如下图所示，可以直接在预抽室进行分析位置及采集方法的设定。

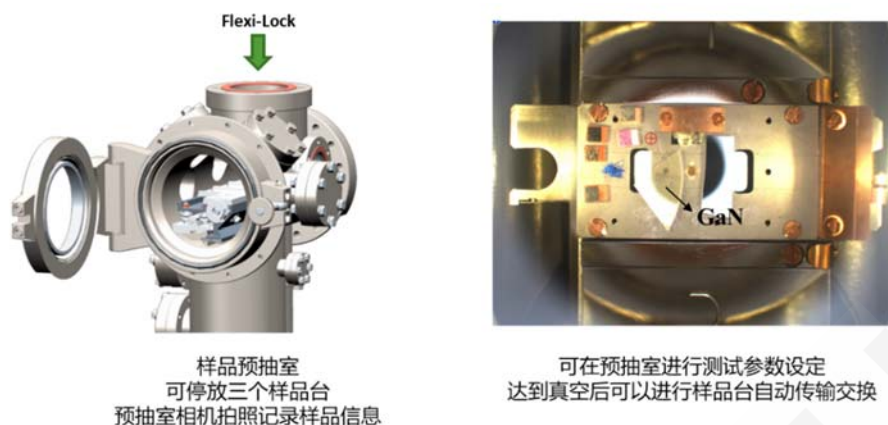


图 1 样品状态图

2. 结果与讨论

2.1 单色 Al 靶测试结果

通过 XPS 全谱结果可以判断表面元素种类，进行初步定性分析。对该材料进行全谱扫描，见图 2，结合 Al 靶测试下的 Ga 元素标准图谱，Ga LMM 峰分布于 380 eV~620 eV 之间，因此对于 GaN 材料，会存在 Ga LMM 俄歇峰与 N 1s 主峰（~400 eV）互相干扰的问题，结合样品信息及标准谱库，初步推测材料表面主要含有碳元素（C 1s）、氧元素（O 1s）、镓元素（Ga 2p、Ga 3d）以及氮元素（N 1s），未观察到基底硅元素，说明 GaN 层有较好的致密度。

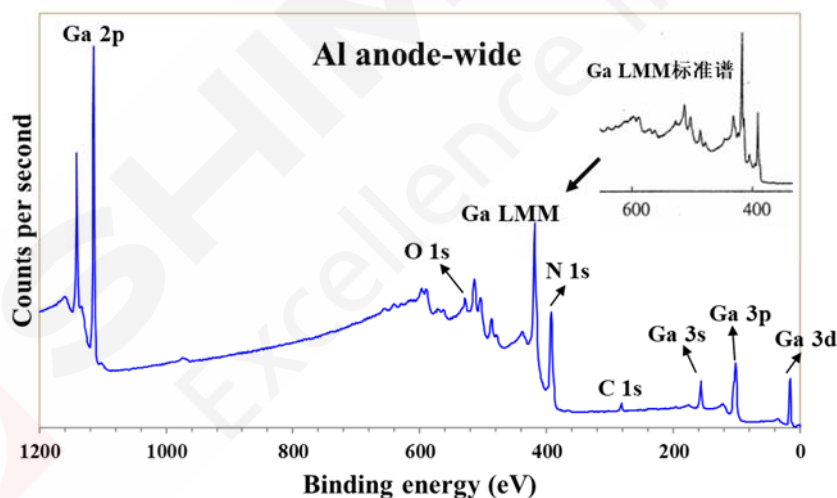


图 2 全谱扫描结果-Al 靶

进一步对关心的 Ga 元素及 N 元素采集精细谱数据分析，见下图 3，可以看到 Ga 元素的 Ga LMM 俄歇峰会严重干扰到 N 1s 谱峰的分析，由峰形可以判断 N 元素的存在，但无法判断 N 元素的化学态信息。

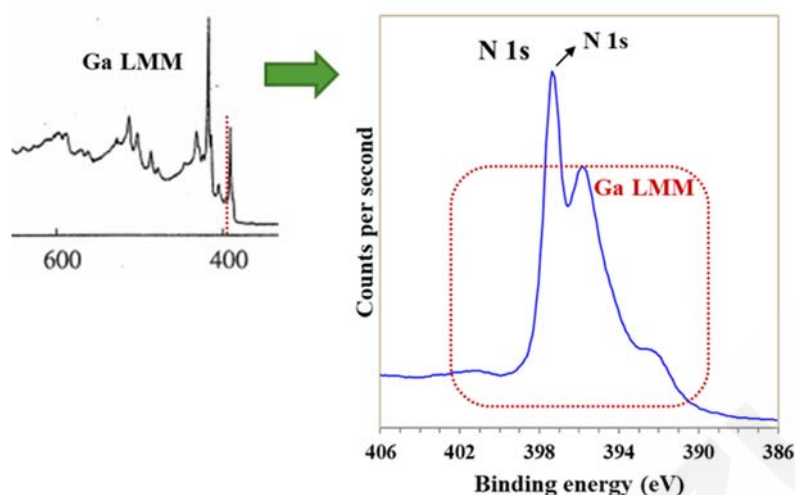


图3 元素精细谱扫描结果

由下图4中Ga 3d的测试结果可以判断Ga元素主要以Ga-O与Ga-N的化学态存在(0°时为初始状态,随着转动角度变大,采集的为更表层的信息),其中Ga-O的来源推测是样品暴露空气后表面会有少量吸附氧物种的存在。进一步通过角分辨XPS进行验证,转动角度越大,采集信息更靠近表层,发现Ga 3d峰形不对称性增大,Ga-O化学态的占比呈现增大趋势。

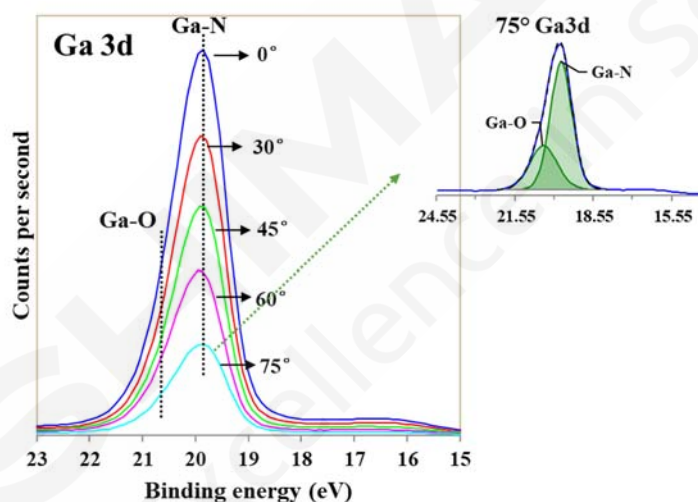


图4 Ga 3d 精细谱的角分辨测试结果

2.2 双阳极 Mg 靶测试结果

采用双阳极 Mg 靶作为激发源,对该材料进行全谱扫描,见图5,图中左上角同时给出了Mg靶时的Ga元素标准谱图中的Ga LMM部分,与单色Al靶时结果对比,Ga LMM俄歇峰移向低结合能区域,分布于100 eV~430 eV区间内,各元素特征轨道峰(1s, 2p, 3d等)峰位基本不变。对比上图3与下图6给出的N 1s精细谱扫描结果可知,采用双阳极Mg靶时,Ga LMM俄歇峰对N 1s的干扰减弱,可以直接判定N元素的存在,但依然不能够由N 1s峰的不对称性直接推断其含有多个化学态存在。由Ga 3d测试结果可以判断Ga由Ga-O与Ga-N两种化学态组成。

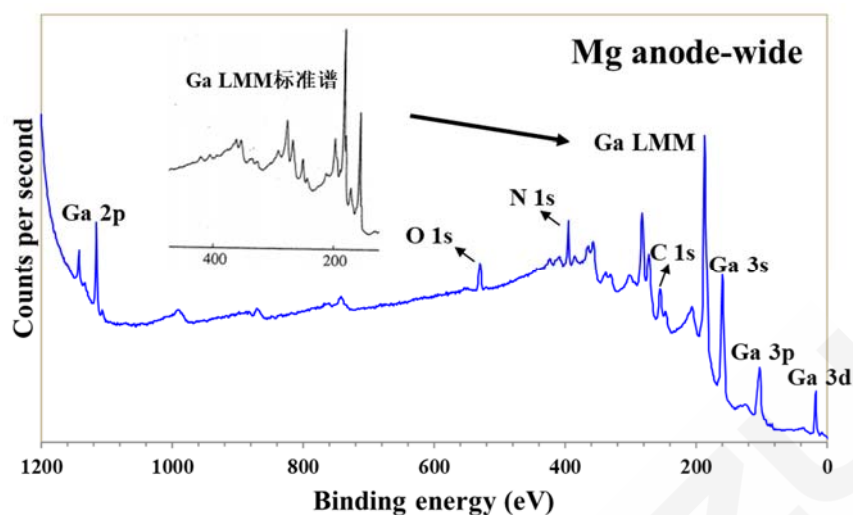


图5 全谱扫描结果-Mg 靶

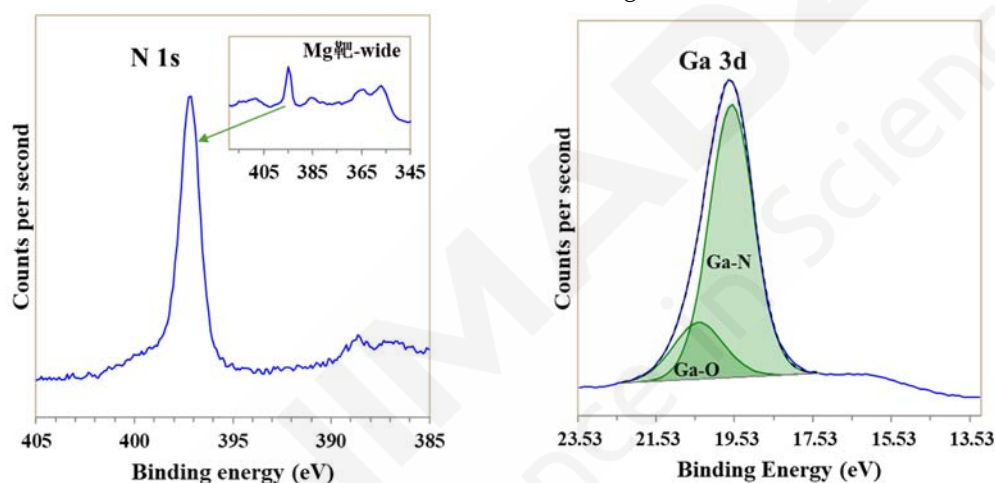


图6 精细谱扫描结果-Mg 靶

2.3 单色 Ag 靶测试结果

岛津高能 Ag 靶具有的能量为 2984.2 eV，因此可以将元素的俄歇峰移至更高结合能范围，因此在解决区分俄歇峰与主峰重叠问题上具有一定的优势。于此我们可以对三种不同靶材得到的全谱扫描结果进行对比，见图 7，当采用 Ag 靶作为激发源时，Ga LMM 移向高结合能区域（1800 eV~2130 eV），因此消除了 Ga LMM 对于低结合能区域其他元素主峰的干扰。

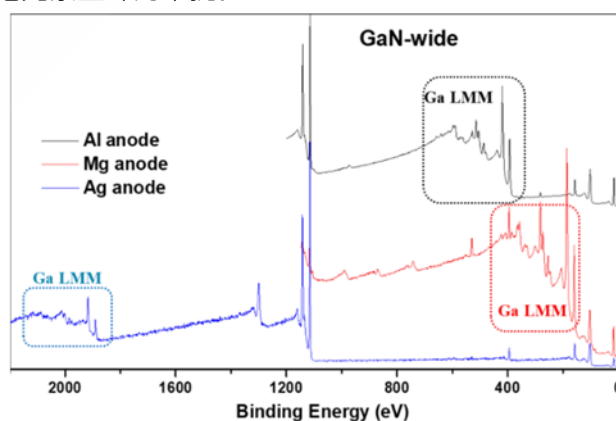


图7 不同靶材时的全谱扫描结果

图 8 给出了 Ag 靶时的全谱扫描结果，并将低结合能区域谱图进行放大，Ga LMM 与 N 1s 彻底分离，可以直接由~400 eV 处的峰判定 N 元素的存在。进一步对 N 1s 与 Ga 3d 进行精细谱扫描，见图 9，N 元素主要以 GaN 的化学态形式存在，Ga 元素同样以 Ga-N 与 Ga-O 的化学态存在，高能 Ag 靶能够检测更深层次的信息，可以由 Ga 3d 谱图结果进行峰面积比计算，与其他两种靶材测试结果对比，Ga-O 的相对占比略有降低，同时证明 Ga-O 主要存在于表层。

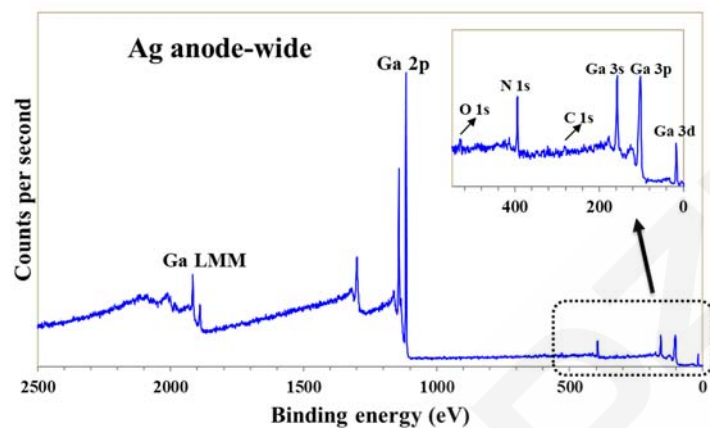


图 8 全谱扫描结果-Ag 靶

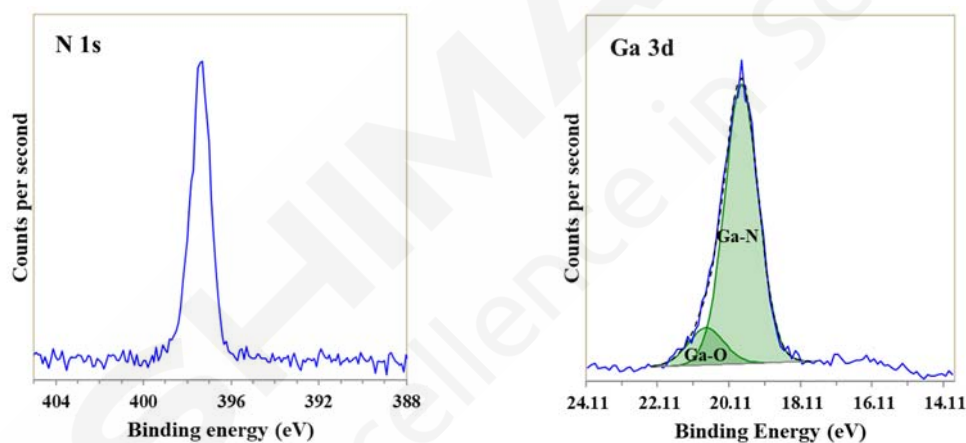


图 9 精细谱扫描结果-Ag 靶

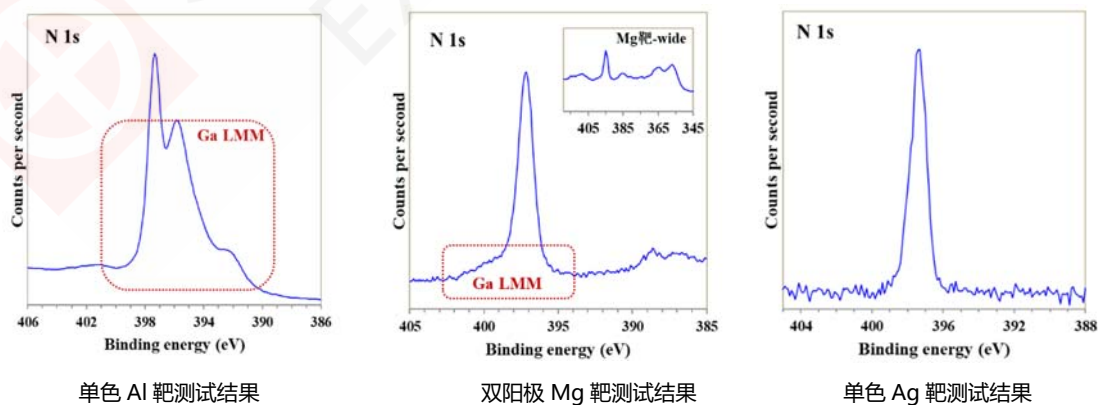


图 10 不同靶材时 N 1s 测试结果对比

上图 10 给出了不同靶材时的 N 1s 测试结果，可以从图中看到显著的差异，在使用单色 Al 靶时，Ga LMM 对 N 1s 的干扰最为严重，而换为双阳极 Mg 靶时该干扰并不能完全消除，当采用高能 Ag 靶时，则可以得到完全分离的 N 1s 结果。

3. 结论

本文采用 XPS 技术成功完成了 GaN 半导体材料的表征，采用三种不同的靶材分别进行测试，可以得到不同 Ga LMM 与 N 1s 分离程度的测试结果。当采用岛津高能 Ag 靶作为激发源时，Ga LMM 与 N 1s 完全分离，基于此可以准确判定元素的化学态信息，对于该类材料的表征测试具有可拓展性。岛津高能单色 Ag 靶与单色 Al 靶共用一个单色器，成本较低，且具备多个靶点，并处于同一靶面，因此仅通过软件即可实现切换，操作简单。可达 600 W 高功率的 X 射线源能够最大补偿高能靶引起的信号降低问题，对于采用高能靶的测试提供了有力保障。



SHIMADZU
Excellence in Science

光电子能谱技术在半导体薄膜材料剖析中的应用

摘要: 半导体薄膜材料是微电子和光电子器件的重要材料。通过 XPS 深度剖析可以研究半导体薄膜材料的表面元素及深度分布情况。纳米级尺寸的薄膜对离子枪的刻蚀能力提出了要求, 本文通过岛津 Minibeam VI 型离子枪刻蚀分析了薄至 1 nm 的半导体薄膜, 验证岛津离子枪的刻蚀分析能力。

关键词: 半导体薄膜 离子枪 深度剖析

半导体膜是指由半导体材料形成的薄膜。通常将禁带宽度小于 2 eV 的材料称为半导体。随着禁带宽度不同在室温下其电导率不同。由于热激发(或者光激发, 电激发等)满带中的电子进入导带, 这样在满带中出现空穴, 在导带中出现电子, 空穴和电子都是电荷载流子。温度越高被激发的载流子越多, 则薄膜的电阻率越小, 半导体薄膜具有负的温度系数。半导体材料是微电子和光电子器件的主要材料, 特别是大规模集成电路芯片上元件的集成度越来越高, 元件的尺寸越来越小, 半导体薄膜是构成这类器件的基本材料。

XPS 深度剖析通常是 X 射线光电子能谱仪配备离子枪所拥有的功能, 通过在每次离子刻蚀后采集材料表面的 XPS 谱, 分析材料表面元素及化学态随深度分布的情况。

岛津 Minibeam VI 型单氩团簇双模式离子枪加速电压可以在 0~20 keV 间调节, 氩团簇大小可以在 0~3000 间调节, 通过调节加速电压与氩团簇大小, 使得离子枪可以兼容多种材料的刻蚀。在刻蚀有机等敏感材料时, 可以使用小加速电压、大团簇数模式; 在刻蚀无机材料时, 可以使用大加速电压、小团簇数模式; 在刻蚀金属等硬质材料时, 可以使用单氩模式。

本文使用多层半导体薄膜材料进行 XPS 深度剖析, 通过使用不同的离子枪刻蚀参数, 成功分析出薄至 1 nm 的半导体薄膜层, 验证岛津离子枪在层状薄膜材料上的刻蚀分辨能力。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 Axis Supra

1.2 分析条件

激发源: 单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压: 15 kV

通能: 精细谱 40 eV

扫描速度: 精细谱 0.1 eV

2. 结果与讨论

所使用样品薄膜结构为 10 nm 有机物/1 nm NaF/10 nm Ti₃O₅/5 nm SiO₂/10 nm Ti₃O₅/硅酸盐玻璃基底, 如图 1 所示。通过岛津离子枪对样品表面薄膜层进行刻蚀分析。

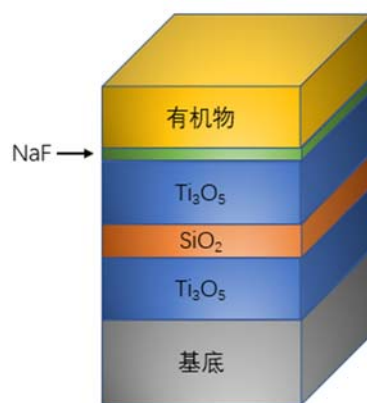


图1 半导体薄膜材料

图2左图为单氩模式下刻蚀的Na 1s谱图，刻蚀时间30 s，刻蚀参数选用5keV Ar⁺。从图中可以看出，刻蚀前表面有明显Na 1s信号，在经过30 s单氩刻蚀后，Na 1s信号明显减弱，信噪比变差。图2右图为团簇模式下刻蚀的Na 1s谱图，每次刻蚀时间5 s，刻蚀6次，总时间30 s，刻蚀参数选用5 keV Ar₂₀₀₀⁺。从图中可以看出，每次刻蚀后，Na 1s信号明显增加，随刻蚀进行，Na 1s信号缓慢增长。单氩模式下（5 keV Ar⁺），平均每个Ar离子能量约为5 keV，能量较高，刻蚀速率较快且有可能破坏敏感材料的化学态，在经过30 s刻蚀时，样品表面有机物层及大部分NaF层都被刻蚀掉，导致Na信号下降明显，单氩模式下对样品表面有机物层及薄至1 nm的NaF层进行刻蚀分析是较为困难的。团簇模式下（5 keV Ar₂₀₀₀⁺），平均每个Ar原子能量约为2.5 eV，能量较低，刻蚀速率较温和且不易破坏敏感材料，在每次刻蚀时，Na 1s信号都在逐渐提升，说明此时表面有机物还没有被完全去除，团簇模式下较适宜对样品表面有机物层及NaF层的刻蚀分析，因此之后刻蚀分析都选用团簇模式进行。

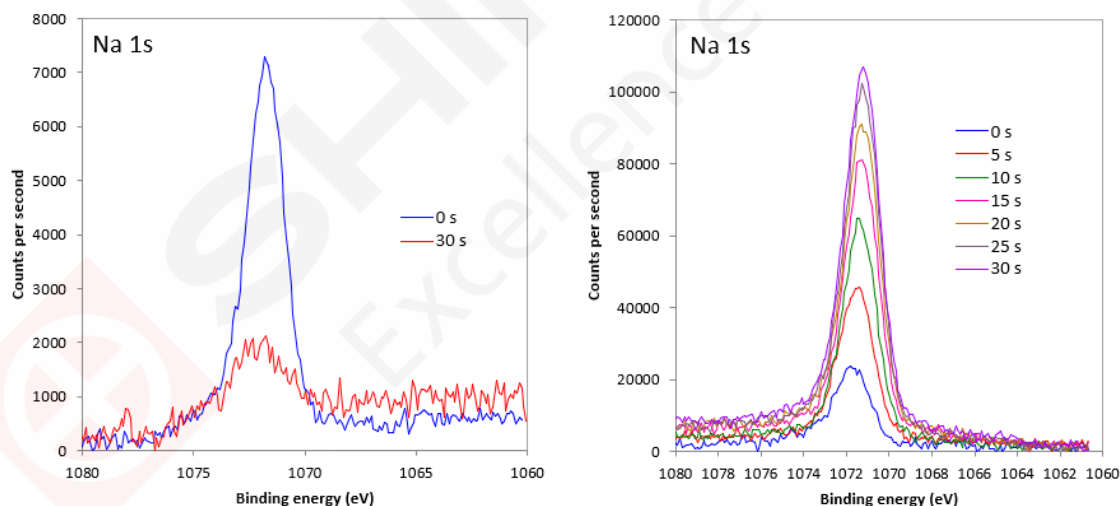
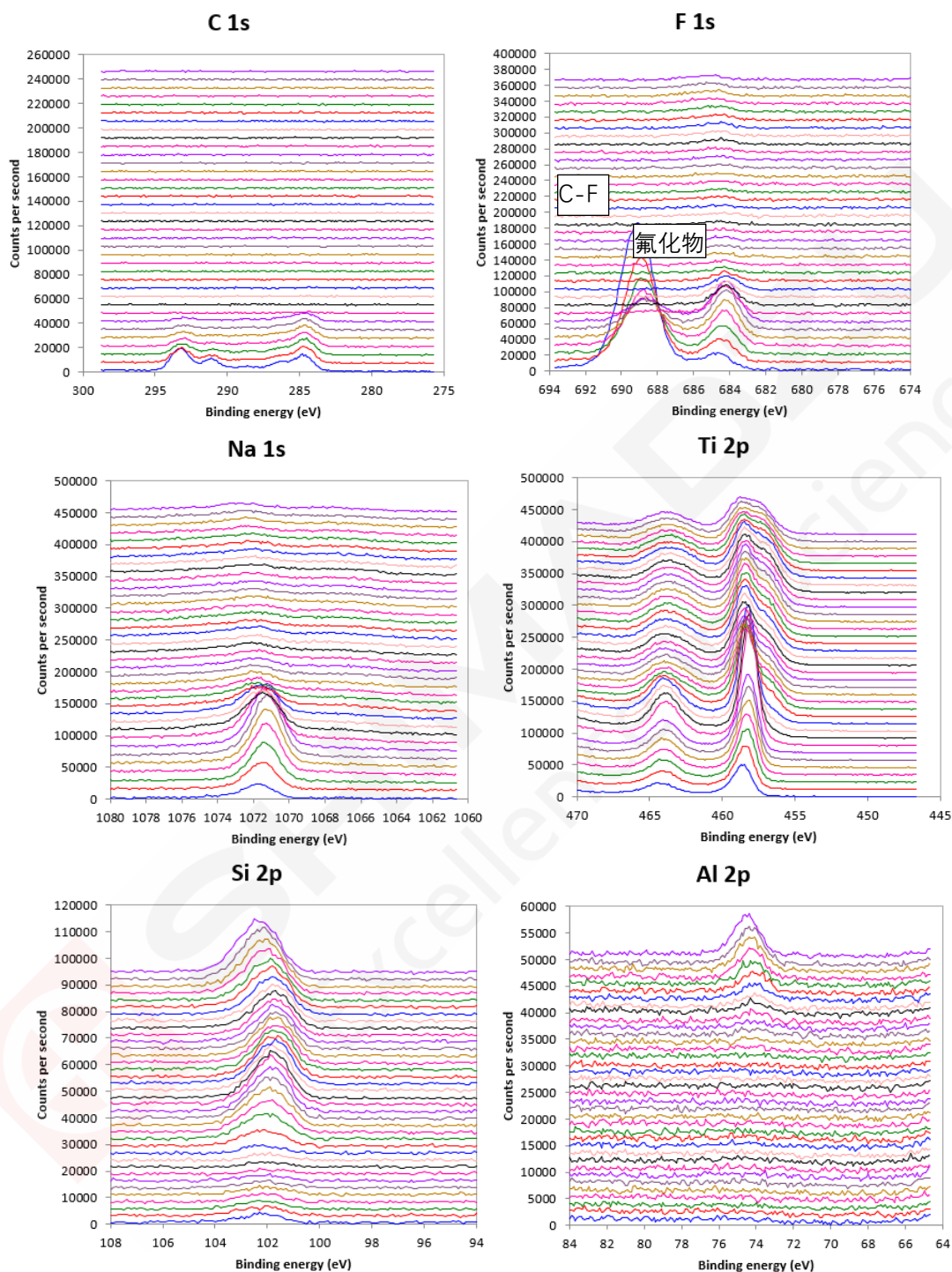


图2 Na的深度剖析精细谱图：左图在单氩模式下刻蚀（5 keV Ar⁺），右图在团簇模式下刻蚀（5 keV Ar₂₀₀₀⁺）

样品总刻蚀时间1010 s，在前30s刻蚀参数为5 keV Ar₂₀₀₀⁺，后980s刻蚀参数为20 keV Ar₅₀₀⁺。图3是各元素的深度剖析精细谱图，为便于对比，不同刻蚀时间谱图在Y轴方向进行了等量偏移，由下至上为表面~刻蚀1010s间的精细谱图。从图中可以看出各元素的变化情况，C元素在表面信号较强（来源于表面有机物），之后逐渐减弱至消失；F元素表面C-F键信号较强（来源于表面有机物），刻蚀之后氟化物信号增强（来源于NaF层），之后F元素信号逐渐减弱至消失；Na元素信号随刻蚀逐渐增强（来源于NaF层），之后逐渐减弱至消失；表面及样品内部都能检测到Ti元素，这是因为样品含有两层较厚（~10 nm）的Ti₃O₅薄膜，且玻璃基底中也

含有Ti元素，Ti元素信号先增强而后减弱，表面的Ti元素存在氧化，为 TiO_2 化学态形式，内部为 Ti_3O_5 化学态形式；Si元素信号呈先增强后减弱再增强的形式，第一次信号增强来源于 SiO_2 层，第二次信号增强来源于玻璃基底；Al元素在内部才被检测到，主要来源于玻璃基底；O元素信号逐渐增强，此后信号强度变化不大。



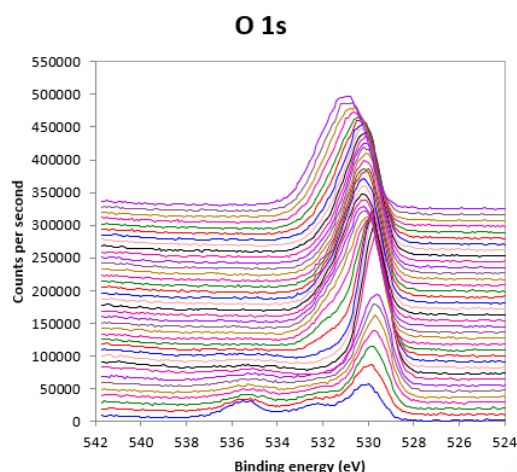


图3 各元素的深度剖析谱图，由下至上为表面~刻蚀1010 s间的精细谱图

通过对元素进行定量计算，可以得到更清晰的元素深度分布情况。图4是半导体薄膜样品的元素含量曲线，图5是刻蚀时间0~100 s的元素含量放大曲线。根据元素分布曲线，可以分辨各薄膜层的分布位置，刻蚀0~20 s之间为有机膜层，刻蚀20~40 s之间为NaF层，刻蚀40~240 s之间为 Ti_3O_5 层，刻蚀240~400 s之间为 SiO_2 层，刻蚀400~650 s之间为 Ti_3O_5 层，刻蚀650 s之后为玻璃基底层。在有机膜层，F元素、C元素含量较高；当向NaF层逐渐刻蚀时，Na元素逐渐升高到达峰值，需要说明的是，虽然刻蚀到NaF层，NaF薄膜完全裸漏在表面，但由于XPS探测深度可以达到10 nm甚至更高，因此可以看到Ti元素含量也逐渐增加；当刻蚀到第一个 Ti_3O_5 层时，Ti元素含量迅速增加到峰值，同时Si元素含量逐渐增高；当刻蚀到 SiO_2 层时，Si元素增加到峰值，Ti元素含量有所降低但并不明显，猜测 Ti_3O_5 与 SiO_2 薄膜间可能发生了元素扩散，导致Ti元素含量较高，同时XPS探测深度可以达到第二层 Ti_3O_5 薄膜也会使Ti元素的含量结果偏高；之后刻蚀到第二层 Ti_3O_5 薄膜，Ti元素含量再次增加到峰值，但低于之前Ti元素含量的峰值结果，这可能是由于在探测第一层 Ti_3O_5 薄膜时，XPS的探测深度也达到了第二层 Ti_3O_5 薄膜；之后在刻蚀到玻璃基底时，Si元素、Al元素含量同步升高，之后基本保持不变，Ti元素含量下降，之后基本保持不变。

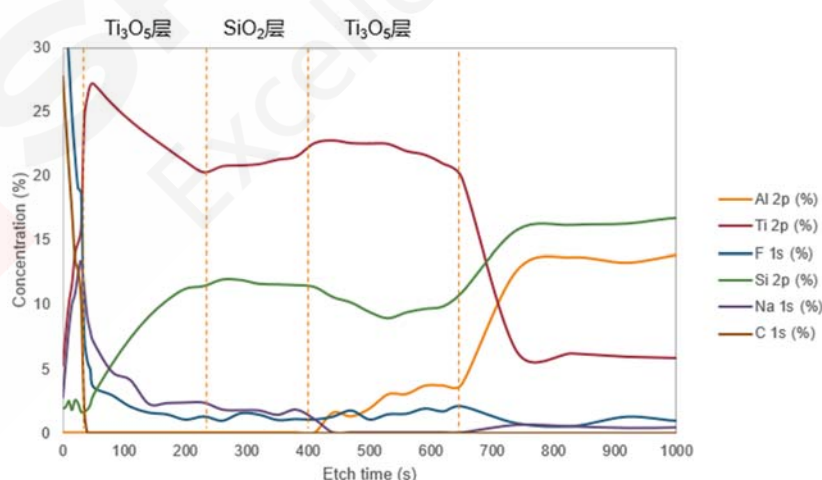


图4 半导体薄膜的元素深度剖析含量曲线

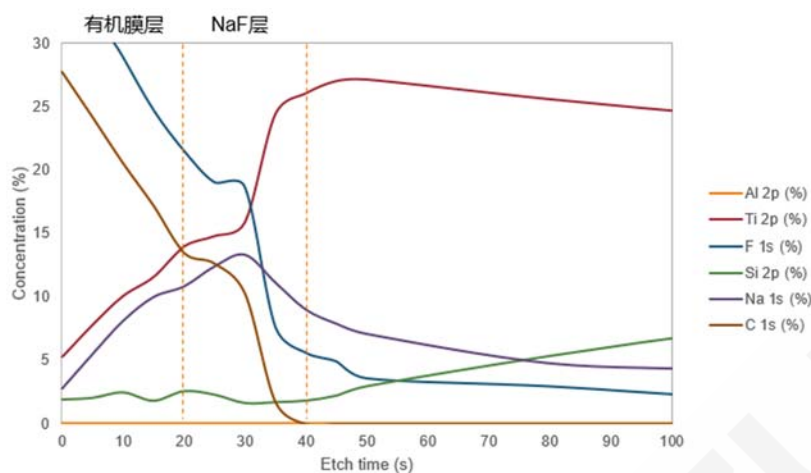


图5 半导体薄膜的元素深度剖析含量曲线放大图

3. 结论

本文验证了岛津离子枪在半导体薄膜材料上的刻蚀分辨能力。通过岛津 Minibeam VI 型离子枪成功分析到了薄至 1 nm 的半导体薄膜，并成功分析出各薄膜层的位置信息，与设计材料的结构相符合。这得益于 Minibeam VI 型离子枪可调节的性能参数，在刻蚀极薄材料（~1 nm）时，可以使用小加速电压、大氩团簇数来降低刻蚀速率，提高刻蚀分辨率；在刻蚀较厚材料时，可以使用大加速电压、小氩团簇数或者单氩模式来提高刻蚀速率，提高测试效率。

扫描探针显微镜技术在晶圆上微小电路观测中的应用

摘要：芯片制造的完整过程包括芯片设计、晶圆制造、封装、测试等几个主要环节。根据晶圆大小的不同，一片晶圆可以分割出不同数目的晶片，为了保证芯片性能的一致性，需要确保晶圆上不同位置加工工艺的一致性，如镀层的厚度和表面形貌（粗糙度）。本文采用扫描探针显微镜（SPM）技术，观测晶圆上不同位置上微小电路的表面形貌及镀层厚度，为芯片的质量管控和工艺优化提供指导。

关键词：晶圆 电路结构 芯片 SPM

晶圆是制作半导体器件的基础性材料。通过在晶圆上进行一系列半导体微加工工艺形成极微小的电路结构，再经过分割、封装、测试等流程后成为芯片，广泛应用到我们生活所需的各类电子设备中。除了芯片电路的设计，晶圆制造是整个加工过程的第一步，需要将成千上万个微小电路以层层堆叠的方式集成到纯度极高的晶圆上，在同一个晶圆上形成多个结构完全一致的晶片，以确保量产芯片质量和性能的一致性。如果同一晶圆上存在加工工艺偏差，如不同位置镀层的厚度或粗糙度不同，那将会严重影响芯片的良率及稳定性。因此如何确保晶圆上加工工艺的一致性具有十分重要的研究意义。

本文采用扫描探针显微镜（SPM）技术，对同一晶圆上不同位置上微小电路的表面形貌及镀层的厚度进行观测分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700 HT



图 1 扫描探针显微镜 SPM-9700HT（带环境控制舱）

1.2 分析条件

功能模式：动态模式

探针：42 N/m

像素：512×512

扫描器：125 μm×125 μm×13 μm

（扫描范围、深度）

1.3 样品

测试样品为 1/4 晶圆（图 2），上面有规整排列的微小电路。

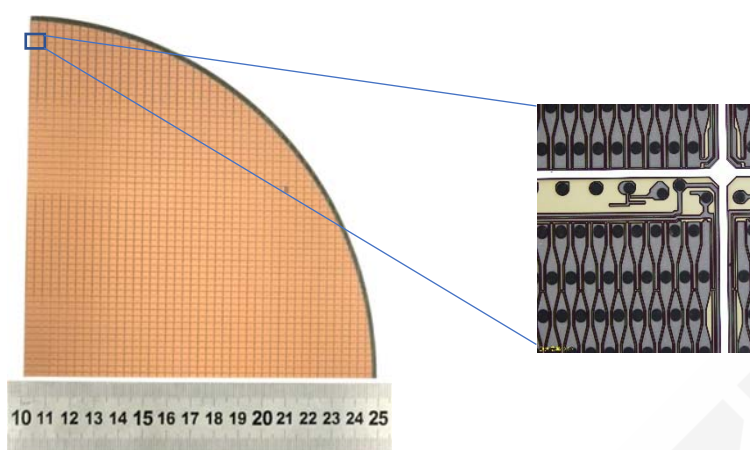


图 2 测试样品及微小电路图片

1.4 样品前处理

如图 3 所示，对 1/4 晶圆进行切割，分别获得晶圆边缘样品和晶圆中心样品，分别将其固定到不锈钢片样品托上。

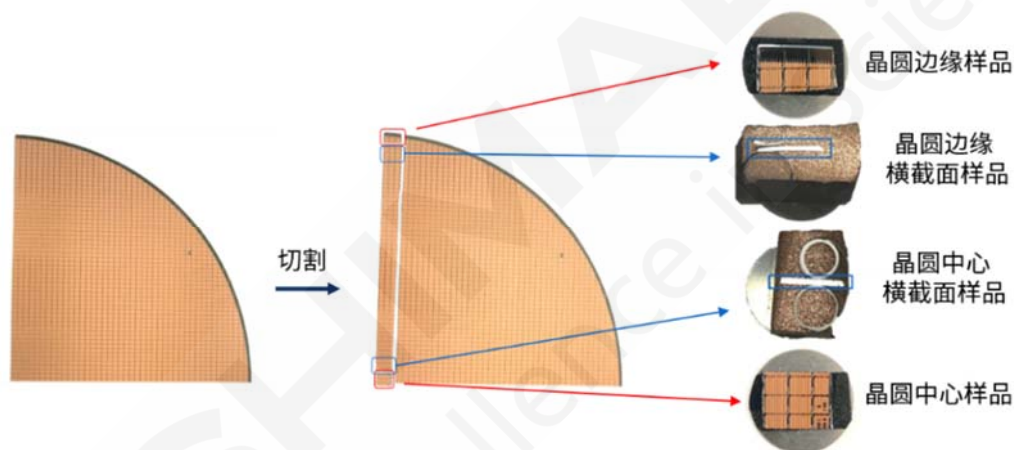


图 3 样品的制备过程图

通过样品横截面的观察发现镀层厚度（台阶高度差）超过仪器测量范围（高差太大）（图 4），只能通过样品横截面的测量来获得镀层厚度。将处于晶圆边缘附近位置和中心附近位置的样品分别进行包埋、抛光打磨，使用双面胶将其固定到不锈钢片样品托上。

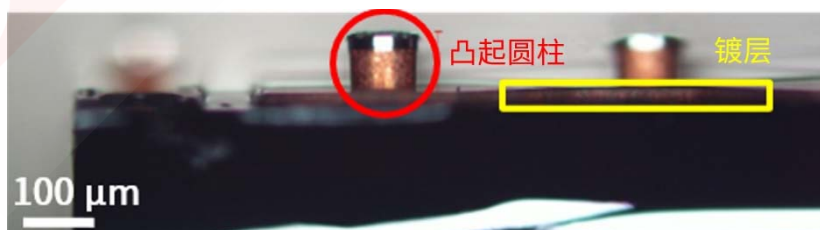


图 4 样品横截面的光学显微镜图

2. 结果与讨论

2.1 晶圆中心样品的表面形貌测试

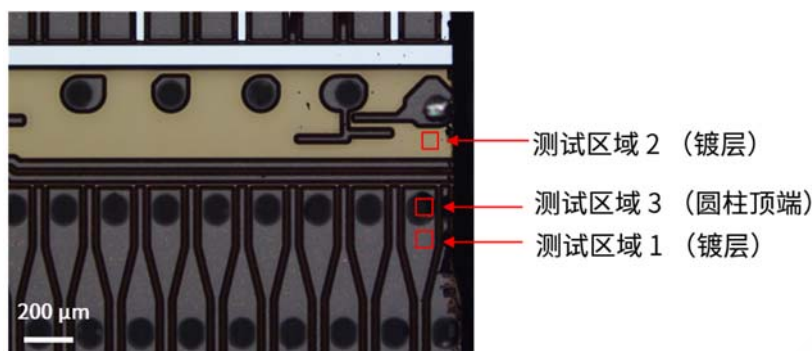


图 5 晶圆中心样品测试区域的光学显微镜图

选取如图 5 所示的三个区域对晶圆中心样品的表面形貌进行观察。图 6 和图 7 分别为不同区域内镀层的 SPM 数据，从它们的 3D 图中可以看到测试区域内的形貌相似，表面均有很多堆积状的片层结构。通过对扫描区域的数据分析，获得了测试区域 1 及局部区域 A（黑色方框）的均方根粗糙度分别为 6.149 nm 和 1.431 nm，测试区域 2 及局部区域 A（黑色方框）的均方根粗糙度分别为 6.200 nm 和 1.730 nm。从粗糙度数值上看，两个测试区域的表面粗糙度基本一致。图 8 为测试区域 3 的 SPM 数据，该区域位于凸起圆柱的顶端，从图中可以看到样品表面起伏较大，表面由大颗粒物构成。其测试区域的均方根粗糙度为 532.346 nm，要远大于测试区域 1 和 2 镀层的粗糙度数值。

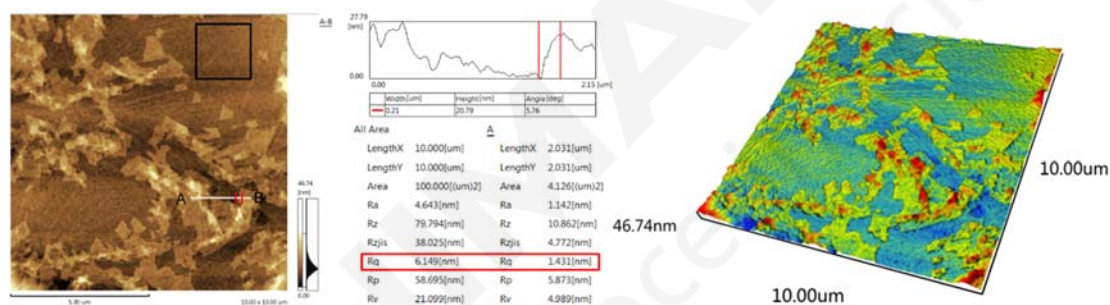


图 6 晶圆中心样品测试区域 1 的 SPM 数据图

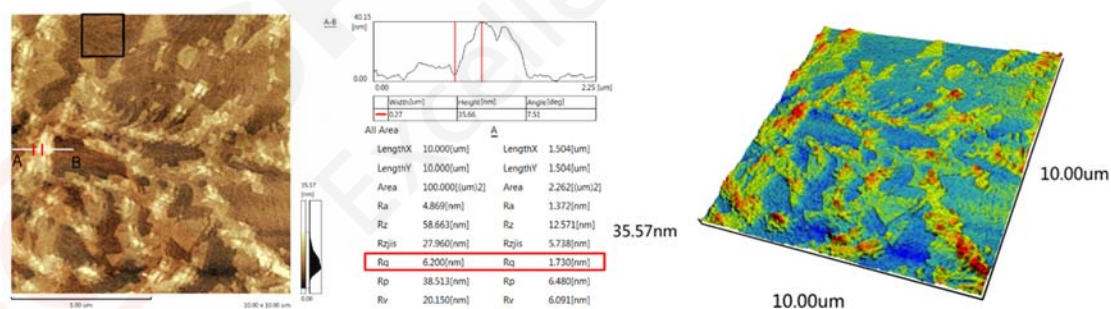


图 7 晶圆中心样品测试区域 2 的 SPM 数据图

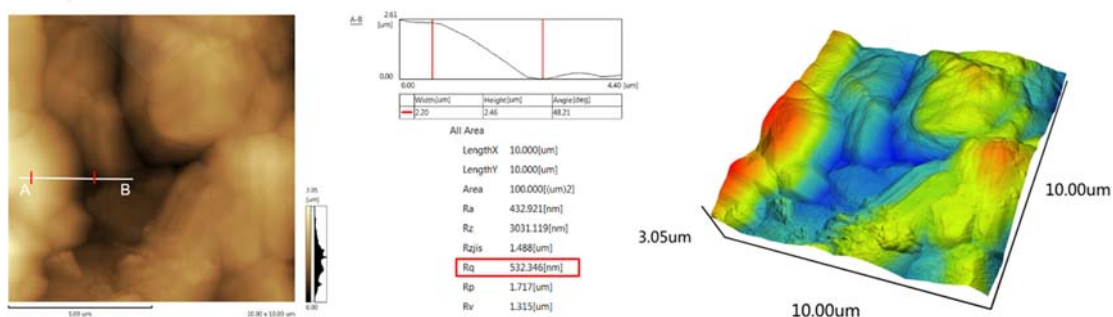


图 8 晶圆中心样品测试区域 3 的 SPM 数据图

2.2 晶圆中心样品的横截面测试

为了对样品的横截面进行测量，需要借助试样镶嵌机。通过对测试样品进行镶嵌、抛光打磨后，成功获得了符合 SPM 测试要求的样品。借助 SPM 仪器配置的光学辅助系统进行指定区域的测量（图 9），获得的数据如图 10 所示。从图中可以看到样品表面有纹路，这是打磨抛光中引入的；左侧亮白区域为硅晶圆（衬底）。通过对 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 区域形貌图的数据分析，得到了剖面线数据，从选取的数据中（图中白线）可以看到，靠近硅晶圆（衬底）的凹陷区宽度（即镀层厚度）为 $9.93\mu\text{m}$ ，而外侧较高的宽度为 $8.49\mu\text{m}$ ，其来源可能是打磨抛光引入的。其高度差产生的原因可能是由于材质的物理性质（如硬度）不同。

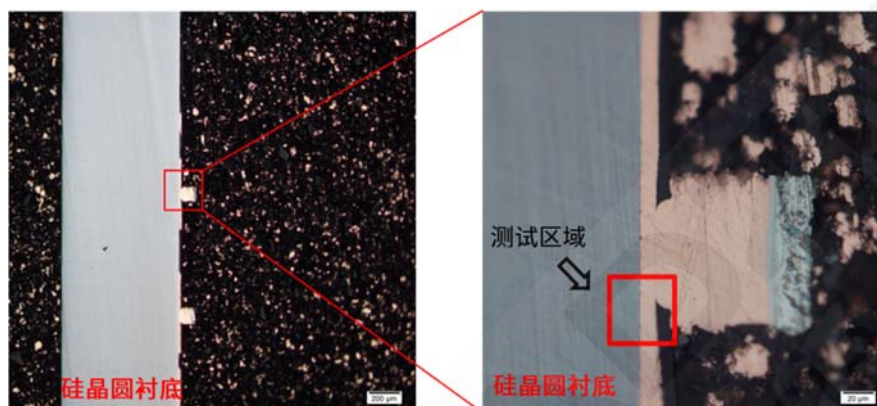


图 9 晶圆中心样品横截面的光学显微镜图

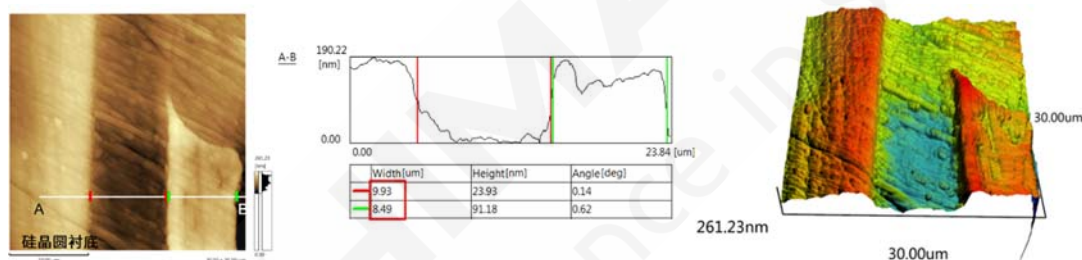


图 10 晶圆中心样品横截面的 SPM 数据图

2.3 晶圆边缘样品的表面形貌测试

用与晶圆中心样品相同的方法测试晶圆边缘样品，其结果与晶体中心样品的三个测试区域相似，其中测试区域 1 及局部区域 A（黑色方框）的均方根粗糙度分别为 4.426 nm 和 1.752 nm ，测试区域 2 及局部区域 A（黑色方框）的均方根粗糙度分别为 6.467 nm 和 1.928 nm 。测试区域 3 的表面起伏较大，由大颗粒物构成。其均方根粗糙度为 553.031 nm 。

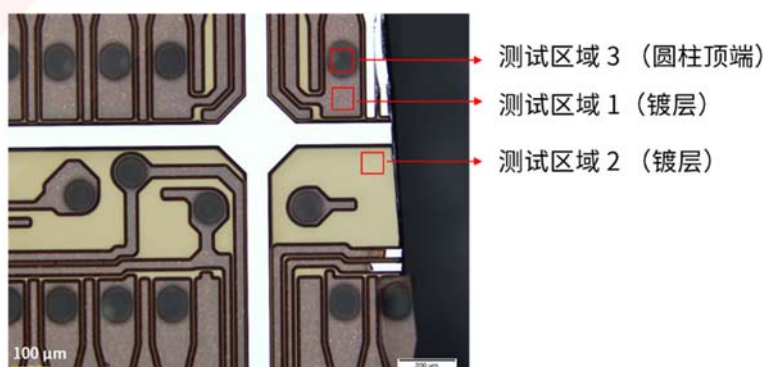


图 11 晶圆边缘样品测试区域的光学显微镜图

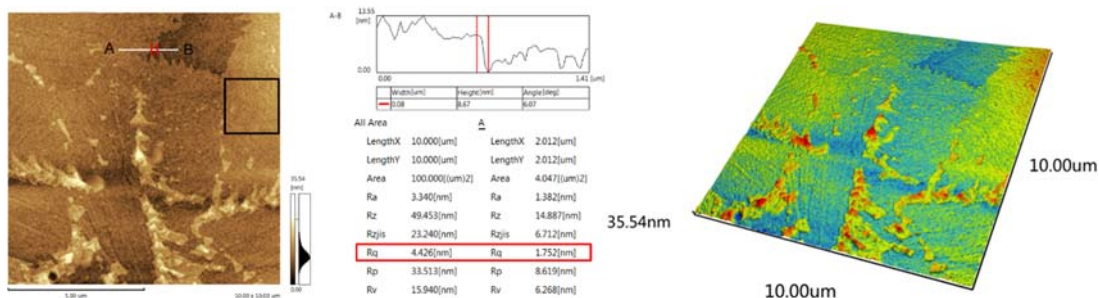


图 12 晶圆边缘样品测试区域 1 的 SPM 数据图

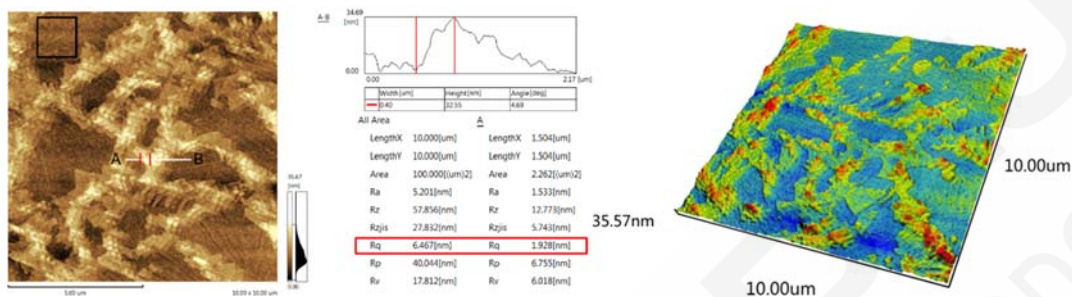


图 13 晶圆边缘样品测试区域 2 的 SPM 数据图

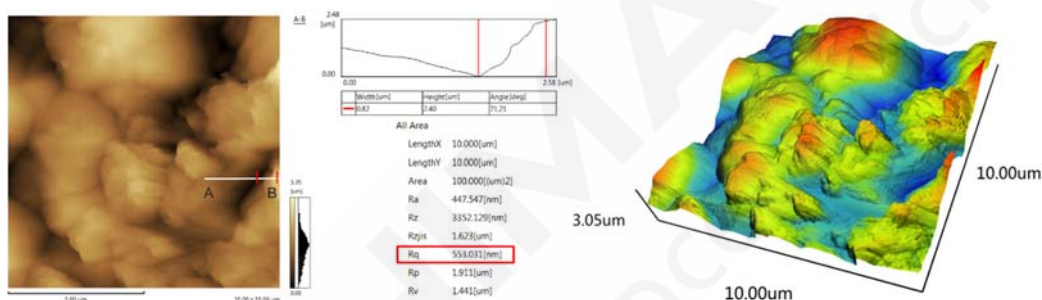


图 14 晶圆边缘样品测试区域 3 的 SPM 数据图

2.4 晶圆边缘样品的横截面测试

用与晶圆中心样品相同的方法测试晶圆边缘样品(图 15), 通过数据分析, 得到了剖面线数据 (图 16), 从选取的数据中 (图中白线) 可以看到, 靠近硅晶圆 (衬底) 的凹陷区宽度 (即镀层厚度) 为 12.70 μm , 而外侧较高的宽度为 6.38 μm 。

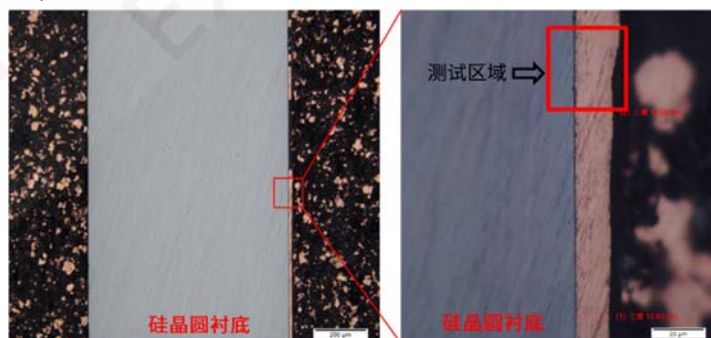


图 15 晶圆边缘样品横截面的光学显微镜图

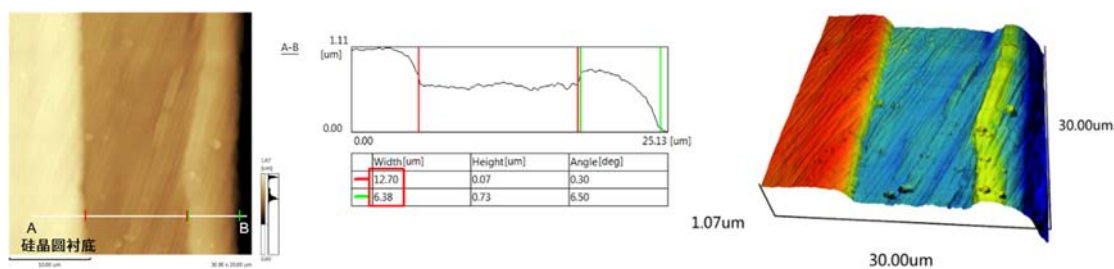


图 16 晶圆边缘样品横截面的 SPM 数据图

3. 结论

使用岛津 SPM-9700 HT 对晶圆上不同位置的微小电路进行观测，获得了样品表面的形貌、粗糙度及镀层数值，得出的结论如下：晶圆中心和边缘的表面镀层粗糙度基本一致，但镀层上的堆积状片状结构增加了镀层的粗糙度；样品表面圆柱状顶端的粗糙度相对于镀层的比较大；通过光学显微镜观察截面的镀层，发现不同区域的镀层厚度有所不同，使用 SPM 可以准确获得镀层的厚度，但由于不同测试的镀层厚度不同，其所得的镀层厚度数值仅供参考。通过 SPM 观测，可以更准确获得晶圆上不同区域的差异性，为芯片的质量管控和工艺优化提供参考和指导。

扫描探针显微镜技术用于芯片微区电学性质失效的分析

摘要：电子网络信息技术应用的高速发展离不开芯片的更新换代。芯片上的晶体管尺寸越来越小，制程从 130 nm、90 nm 发展到 10 nm 甚至 7 nm(5 nm)。当芯片上的晶体管尺寸缩小到一定程度，相对容易出现“电流泄漏”问题，导致芯片的良品率大大降低。对于芯片上 10 nm 尺度上的微区电学性能失效分析，扫描探针显微镜的电流模式可以进行很好的应对。本文通过使用岛津 SPM-9700HT 对芯片的电学性能失效微区分析研究，为明确失效原因，最终给出预防对策，减少或避免失效的再次发生，不断提升芯片的工艺，提供可靠的数据支撑。

关键词：芯片 微区失效分析 扫描探针显微镜（SPM）

芯片，即集成电路的载体，被称为电子产品的大脑或心脏，承担着运算和存储的功能，其广泛应用于日常生活、军事、航空航天等领域。随着加工工艺技术的提高，单位面积芯片上集成的晶体管数量越来越多，大大提高了芯片的性能。而晶体管结构中的栅极主要负责控制两端源极和漏极的通断，其宽度决定了电流通过时的损耗，宽度越窄，功耗越低，而栅极的最小宽度（栅长）就是常说的芯片制程工艺中的数值。当栅极宽度逼近 20nm 后，其对电流控制能力急剧下降，会出现“电流泄露”问题，导致芯片电学失效。由于失效区域内涉及到纳米级的晶体管，加上是电学方面的失效分析，因此常规的纳米 CT 及扫描电镜很难应对。

本文使用岛津 SPM-9700HT 对芯片上电学失效微区进行分析观测，得到了相关的测试数据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700 HT

1.2 分析条件

模式：电流模式

探针型号：AD-40-SS

扫描器：10 μm $\times$ 10 μm $\times$ 1 μm

像素：512 $\times$ 512

2. 样品前处理

无需特殊处理，直接用导电碳胶将芯片固定在导电的不锈钢样品台上。

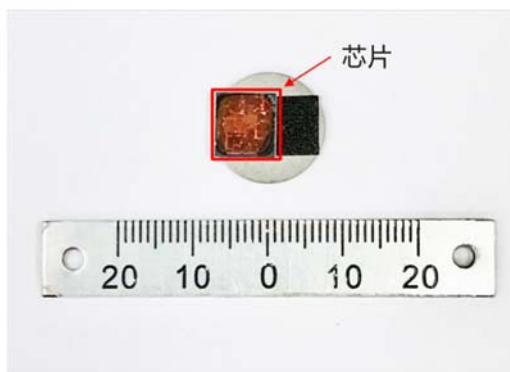


图 1 SPM 测试样品状态图

3. 结果与讨论

3.1 测试区域

借助仪器配套的辅助光学系统将探针定位到目标测试区域，图 2 红色区域为失效分析测试区域，黑色区域为正常区域。先进行正常区域的测试，以此来对比观察失效分析区域。

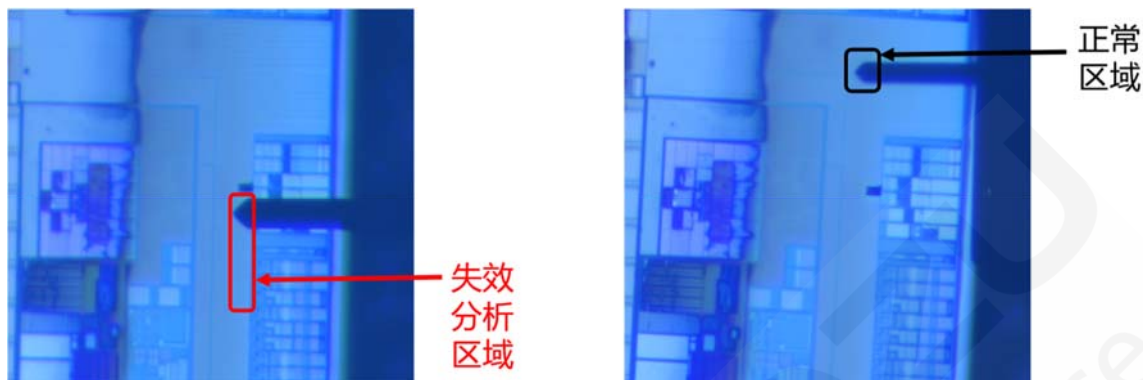


图 2 芯片失效分析区域光学显微镜图

3.2 测试结果

在正常区域随机下针，对同一区域 ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) 分别对样品施加 1V、-1V 电压进行测试，分别获得了样品表面形貌图与电流分布图 (图 3)。从电流分布图中可以看到，当对样品施加 1V 电压时，两列微结构 (蓝色，电流信号大) 间隔两列规整排列，当施加 -1V 电压时，相邻两列的微结构电流信号反向 (红色，电流信号大)，也就是对于同一个微结构来说，施加正反向电压后，可以实现电流的“通-断”。

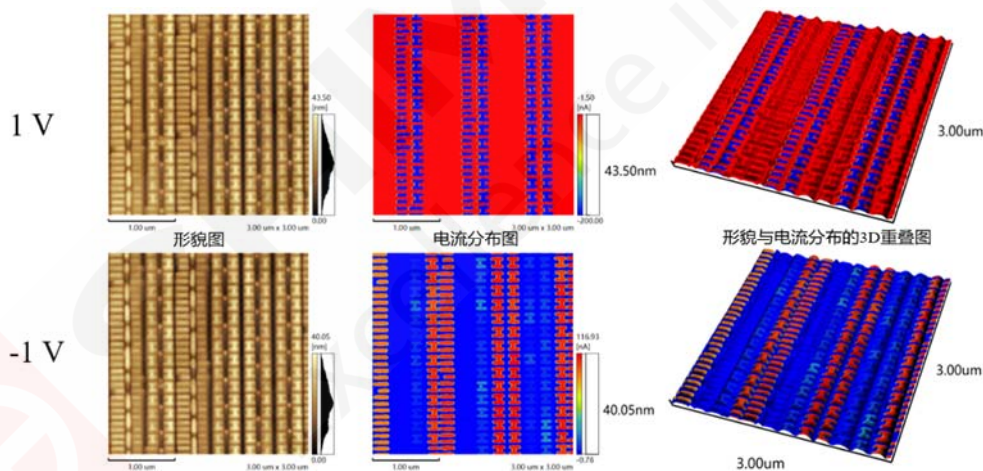


图 3 芯片正常区域的表面形貌图、电流分布图及二者的 3D 重合图

为了获得更好的测试效果，改变探针测试角度，在芯片失效分析区域随机下针，对同一区域 ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) 分别对样品施加 1V、-1V 电压进行测试，分别获得了样品表面形貌图与电流分布图 (图 4)。与正常区域内电流分布图中的测试结果对比看，当对样品施加 1V 电压时所得到的电流分布图是正常的 (蓝色，电流信号大)，但当施加 -1V 电压时，所得到的结果就有些异常了，图 4 中电流分布图黑色框内为异常区域。逐渐缩小测试区域 ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$)，得到了同样的测试结果 (图 4、图 5)。

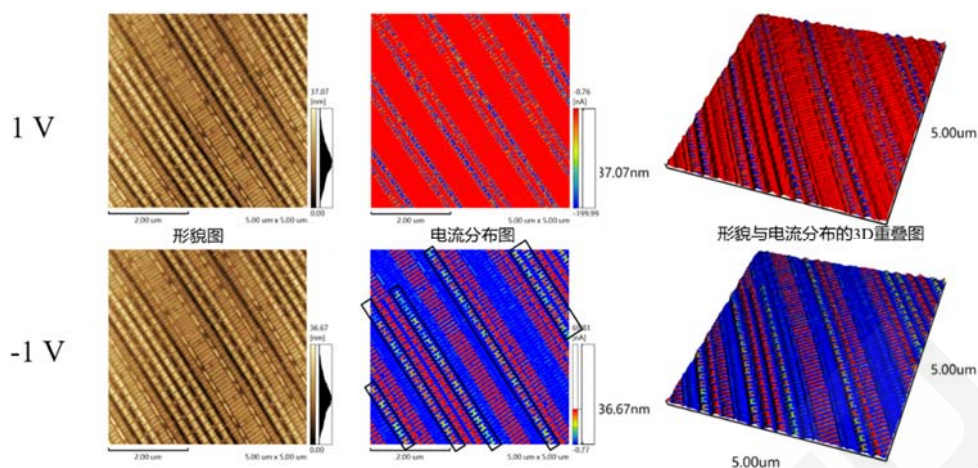


图 4 芯片正常区域的表面形貌图、电流分布图及二者的 3D 重合图 (3 μm 3 μm)

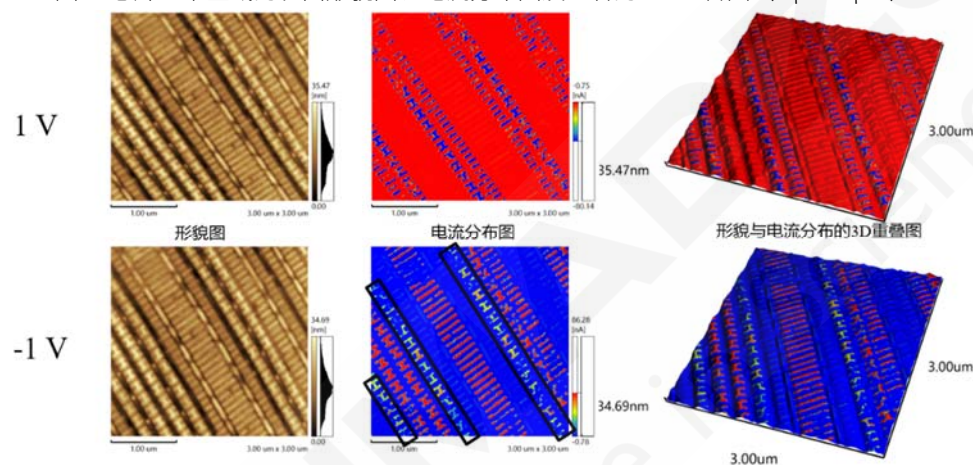


图 5 芯片正常区域的表面形貌图、电流分布图及二者的 3D 重合图 (1 μm $\times$ 1 μm)

在失效分析区域随机更换了测试区域进行同样的测试，同时寻找合适区域进行异常区域的 I-V 曲线的测量，分别获得了不同测试范围的数据 (图 6、图 7)，并选定了图 7 中六个位置进行 I-V 曲线的测量。其测试结果如图 8 所示。

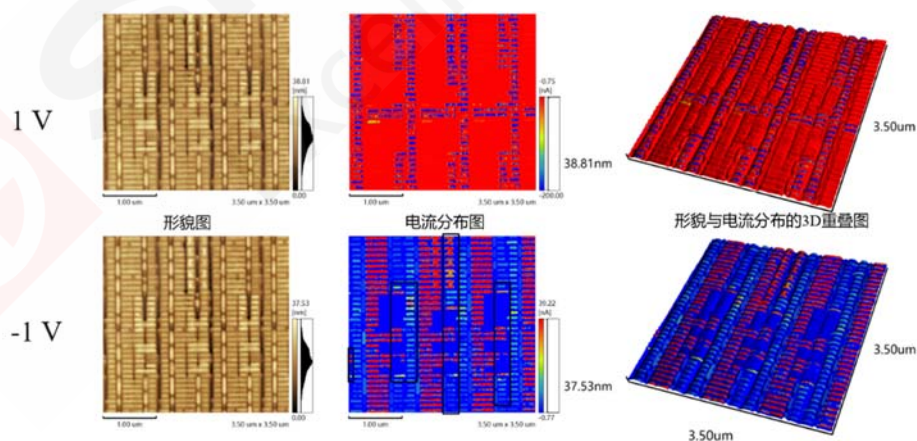


图 6 芯片正常区域的表面形貌图、电流分布图及二者的 3D 重合图 (3.5 μm $\times$ 3.5 μm)

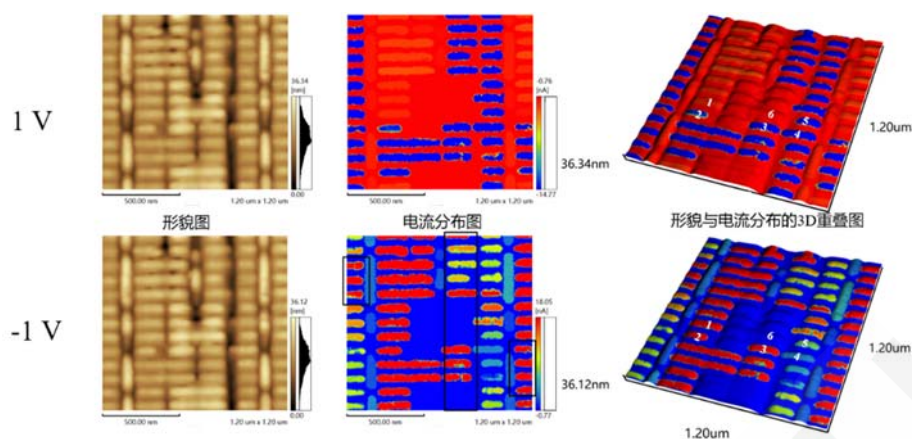


图7 芯片正常区域的表面形貌图、电流分布图及二者的 3D 重合图 ($1.2\ \mu\text{m} \times 1.2\ \mu\text{m}$)

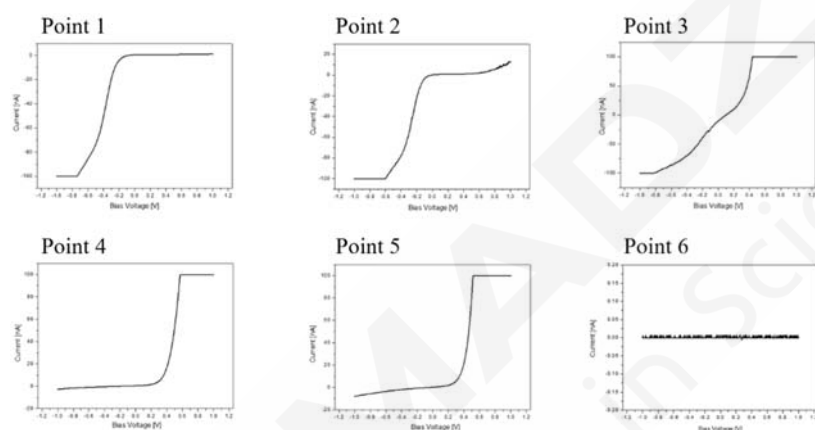


图8 六个位置点的 I-V 曲线数据图

4. 结论

本文采用岛津SPM-9700HT的电流模块对芯片正常区域和失效分析区域进行对比检测,发现在对其施加正负偏压时,失效区域与正常区域有所不同,其失效原因可能是由于晶体管的栅极漏电。该方法可为芯片的工艺改进提供可靠数据。

扫描探针显微镜表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌以及粗糙度

摘 要：二氧化硅薄膜具有良好的硬度、光学、介电性质及耐磨、抗侵蚀等特性，在光学、微电子等领域有着广泛的应用前景，是目前国际上广泛关注的功能材料。本文采用岛津扫描探针显微镜（SPM）技术对二氧化硅薄膜样品的表面形貌以及粗糙度进行了表征，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化提供了一定的指导。

关键词：扫描探针显微镜 SPM 二氧化硅薄膜 表面形貌 粗糙度

二氧化硅具有硬度高、耐磨性好、绝热性好、光透过率高、抗侵蚀能力强以及良好的介电性质，在诸多领域得到了很好的应用，如用于电子器件和集成器件、光学薄膜器件、传感器等相关器件中。针对不同的用途和要求，二氧化硅薄膜的制备方法主要有物理气相沉积、化学气相沉积、氧化法、溶胶凝胶法和液相沉积法等。不同方法制备的二氧化硅薄膜，其厚度、粗糙度、致密性、均匀性、等差异较大，性能也随之受到影响。通过改善二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺，实现批次化生产中既能保证工艺的稳定，又最大化地降低生产成本，一直是人们的热门研究工作之一。

本文采用岛津扫描探针显微镜（SPM）技术，测定了二氧化硅薄膜样品在不同范围内的表面形貌，并通过计算得到了相应的粗糙度值，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化起到了一定的指导作用。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700 HT

1.2 分析条件

功能模式：动态模式

扫描环境：大气环境

探 针：弹性系数 2 N/m

扫描范围：5 μm x 5 μm , 2 μm x 2 μm

像 素：512 x 512

1.3 样品



图 2 二氧化硅薄膜样品

1.4 测试过程

将 2 个薄膜样品分别用双面胶固定在不锈钢样品台上，采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 进行测试，测试前用洁净气体轻吹样品表面。

2. 结果与讨论

随机选取薄膜样品的某一区域进行表面形貌扫描测试，获得 5 μm x 5 μm 和 2 μm x 2 μm 范围内的形貌图（见图 3 和图 4）。由形貌图可以观察到样品表面的颗粒结构，其中，颜色较暗的区域表示高度较低，

颜色较亮的区域表示高度较高。此外，通过软件计算，分别得到了两个样品在 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 扫描范围内的表面粗糙度数值，其中 1#样品的均方根粗糙度 $R_q=4.992 \text{ nm}$ ，2#样品的均方根粗糙度 $R_q=3.044 \text{ nm}$ 。

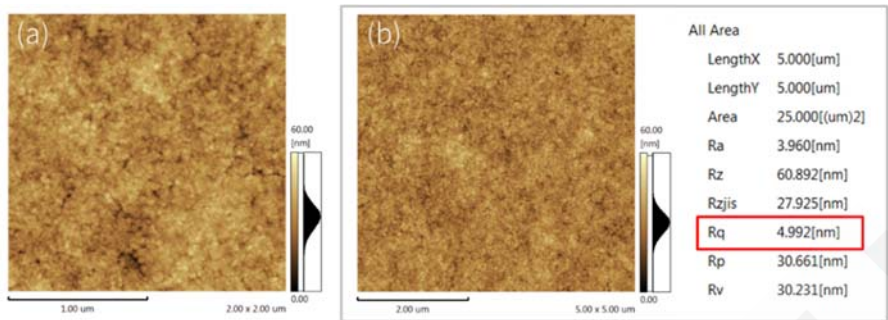


图 3 1#样品的形貌图及粗糙度值：(a)图为 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ；(b)图为 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

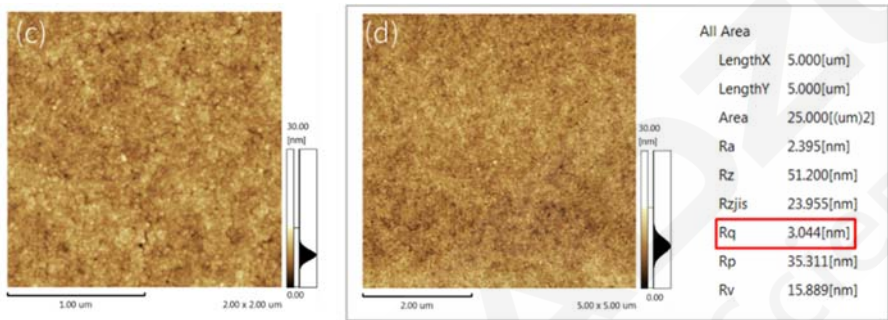


图 4 2#样品的形貌图及粗糙度值：(c)图为 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ；(d)图为 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

为了更加直观、清晰地反映薄膜样品的表面形貌信息，对 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 范围内的二维图像进行了三维转换，得到了薄膜样品的三维高度图（见图 5 和图 6），从三维图中可以直观清晰地观察到样品表面的颗粒结构，其中高度值从低到高依次由蓝色、黄色和红色表示。三维图像中剖面线 PQ 上的高度信息，也可直观地读取样品表面的粗糙程度。分别从 1#样品和 2#样品的剖面线 PQ 上任意选取 A、B 和 C、D 四个点，读取 A-B 和 C-D 之间的高度差，见表 1。

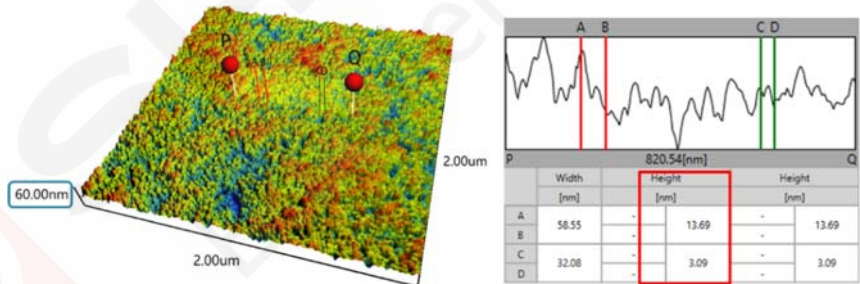


图 5 1#样品的 3D 形貌以及剖面分析

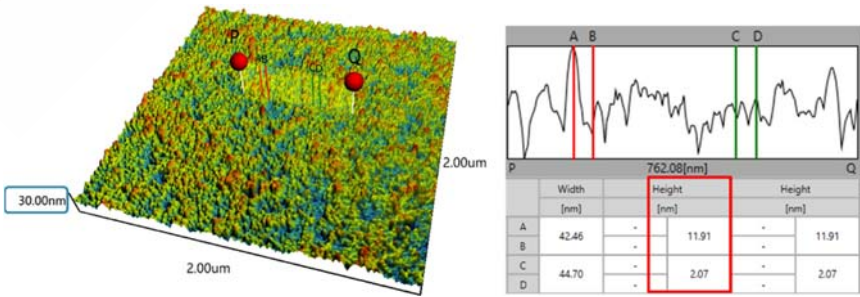


图 6 2#样品的 3D 形貌以及剖面分析

表 1 二氧化硅薄膜样品的剖面分析

样品编号		1#薄膜	2#薄膜
高度差(nm)	A-B	13.69	11.91
	C-D	3.09	2.07

将二氧化硅薄膜样品 1#、2#数据进行对比分析，发现无论是从较小面积(2 μm x 2 μm)内三维形貌的直观观察分析，还是从较大面积(5 μm x 5 μm)内计算得到的均方根粗糙度 R_q 值的大小，1#样品的表面粗糙度均大于 2#样品的表面粗糙度。

3. 总结

使用岛津扫描探针显微镜 (SPM) 技术，测定了二氧化硅薄膜样品在不同范围内的表面形貌，并通过计算得到了相应的均方根粗糙度 R_q 值。测试结果表明形貌图和均方根粗糙度值均可以反映薄膜样品的粗糙度情况，对二氧化硅薄膜的制备方法和制备工艺优化具有一定指导意义。

2.2.6 洁净室

气相色谱质谱联用法结合液氮制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 65 种 VOCs

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合液氮制冷型大气浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内空气中 65 种挥发性有机物（VOCs）的测定方法。结果显示：在 0.1~6.0 nmol/mol 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 0.5 nmol/mol 的标气连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 范围在 1.71~6.34% 之间，精密度良好。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测。

关键词：GCMS 大气浓缩仪 芯片厂 洁净室 挥发性有机物

芯片作为人类文明目前最精密的工业产品，其生产过程对于杂质污染极其敏感，尤其是纳米级的先进制程，超痕量的污染物也会影响芯片制造良品率。因此芯片的生产必须在一个绝对干净且稳定的环境中进行，这就是芯片的生产环境——洁净室。对洁净室内环境空气污染物的监控成为芯片制造厂的主要关注点。

洁净室内环境空气中的污染物种类繁多，有厂外环境带来的，也有生产过程中使用的化学试剂等产生的。其中洁净室内的挥发性有机物能够粘附在晶圆表面，形成有机物薄膜，导致晶圆表面产生非预期的疏水性质，阻止清洗液达到晶圆表面，从而影响离子型及其金属型杂质的清洗效果。同时也会增加晶圆表面粗糙度、产生雾化表面、破坏外延层的生长等，从而影响芯片生产的良品率。因此对于洁净室内的 VOCs 进行监控显得尤为重要。

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合大气预浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内 65 种 VOCs 的测定方法。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测需求。

1. 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

液氮制冷型大气浓缩仪：Nutech 8910

1.2 分析条件

大气浓缩仪条件：

Trap1 捕集温度：-170℃

Trap1 捕集流速：50 mL/min

Trap1 解析温度：30℃

Trap1 解析时间：2 min

Trap2 捕集温度：-50℃

GCMS 条件：

Trap2 解析温度：230℃

Trap2 解析时间：1 min

Trap3 聚焦温度：-180℃

Trap3 解析温度：80℃

Trap3 解析时间：1 min

色谱柱：SH-I-624 Sil MS，60 m × 0.25 mm × 1.4 μm
升温程序：35°C(3min)_2°C/min_60°C(3min)_8°C/min_170°C(3min)_15°C/min_230°C(3min)
进样方式：分流
分流比：10:1
进样口温度：220°C
载气控制方式：恒流
色谱柱流量：1mL/min
离子化方式：EI
离子源温度：230°C
接口温度：250°C
检测器电压：调谐电压+0.2 kV
采集模式：SIM，选择离子信息见表 1

1.3 标准使用气的配制

使用气体稀释装置，用高纯氮气将标准气（浓度为 1.0 μmol/mol）稀释到不锈钢采样罐中，获得浓度为 10 nmol/mol 的标准使用气体。

1.4 样品前处理

使用配套的压力计验收已采样送回实验室的不锈钢采样罐，将不锈钢采样罐安装到自动进样器的对应位置，大气浓缩仪抽取一定体积样品进行浓缩，按照1.2分析条件进行测定。

2. 结果与讨论

2.1 标准气体色谱图

标准气体色谱图如图1所示，各组分信息详见表1，部分化合物质量色谱图见图2。

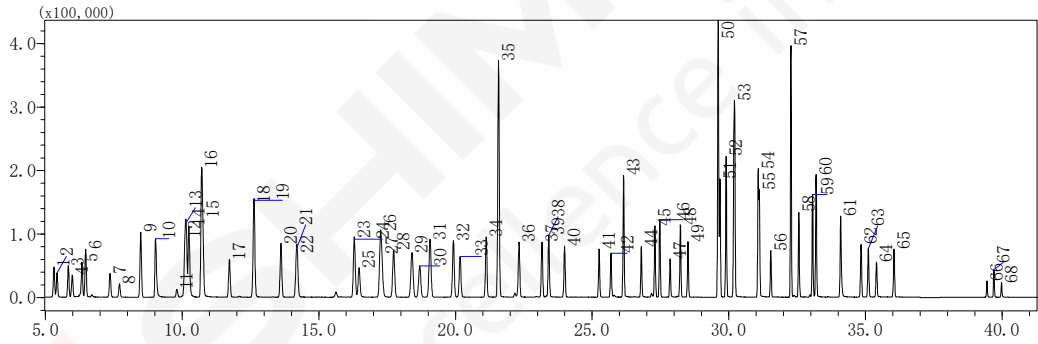


图1 标准气体色谱图 (1.0 nmol/mol)

表 1 各 VOCs 组分和内标组分信息

No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙烯	propylene	5.303	115-07-1	41	39, 42
2	二氟二氯甲烷	Difluorodichloromethane	5.417	75-71-8	85	87, 50
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	1,1,2,2- tetrafluoro-1, 2- dichloroethane	5.831	76-14-2	85	135, 87
4	一氯甲烷	chloromethane	5.974	74-87-3	50	52, 49
5	氯乙烯	Vinyl chloride	6.351	75-01-4	62	64, 61
6	1,3-丁二烯	1, 3-butadiene	6.462	106-99-0	39	54, 53
7	溴甲烷	bromomethane	7.371	74-83-9	94	96, 93
8	氯乙烷	chloroethane	7.702	75-00-3	64	66, 49

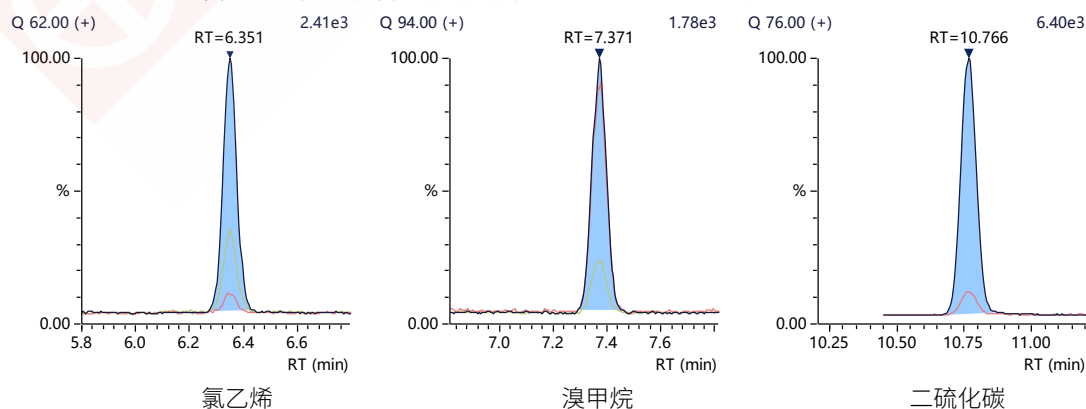
9	一氟三氯甲烷	fluoro-trichloromethane	8.479	75-69-4	101	103, 66
10	乙醇	Ethyl alcohol	9.026	64-17-5	45	46, 43
11	丙烯醛	acrolein	9.799	107-02-8	56	55, 53
12	1,1-二氯乙烯	1, 1-dichloroethylene	10.094	75-35-4	61	96, 98
13	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,2, 2-trifluoro-1, 1-2-trichloroethane	10.143	76-13-1	101	151,103
14	丙酮	acetone	10.239	67-64-1	43	58, 42
15	二硫化碳	Carbon disulfide	10.766	75-15-0	76	44, 78
16	异丙醇	Isopropyl alcohol	10.712	67-63-0	45	43, 41
17	二氯甲烷	dichloromethane	11.732	75-09-2	49	84, 86
18	顺-1,2-二氯乙烯	Cis-1, 2-dichloroethylene	12.635	156-59-2	61	96, 98
19	2-甲氧基-甲基丙烷	2-methoxy-methylpropane	12.618	1634-04-4	73	41, 57
20	正己烷	n-hexane	13.611	110-54-3	57	41, 56
21	1,1-二氯乙烷	1, 1-dichloroethane	14.177	75-34-3	63	65, 83
22	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	14.216	108-05-4	43	86, 42
23	反-1,2-二氯乙烯	Trans-1, 2-dichloroethylene	16.302	156-60-5	61	96, 98
24	2-丁酮	2-butanone	16.282	78-93-3	43	72, 57
25	乙酸乙酯	Ethyl acetate	16.468	141-78-6	43	41, 56
26	溴氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane	17.255	74-97-5	49	130,128
27	四氢呋喃	tetrahydrofuran	17.301	109-99-9	42	41, 72
28	氯仿	chloroform	17.736	67-66-3	83	85, 47
29	1,1,1-三氯乙烷	1,1, 1-trichloroethane	18.409	71-55-6	97	99, 61
30	环己烷	cyclohexane	18.687	110-82-7	56	84, 41
31	四氯化碳	Carbon tetrachloride	19.067	56-23-5	117	119,121
32	苯	benzene	19.928	71-43-2	78	77, 52
33	1,2-二氯乙烷	1, 2-dichloroethane	20.167	107-06-2	62	49, 64
34	正庚烷	Normal heptane	21.122	142-82-5	43	41, 71
35	1,4-二氟苯 (内标)	1, 4-difluorobenzene	21.574	540-36-3	114	63, 88
36	三氯乙烯	trichloroethylene	22.325	79-01-6	95	130,132
37	1,2-二氯丙烷	1, 2-dichloropropane	23.166	78-87-5	63	62, 41
38	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	23.412	80-62-6	41	69, 39
39	1,4-二恶烷	1, 4-dioxane	23.402	123-91-1	88	58, 43
40	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	23.992	75-27-4	83	85, 47
41	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	Cis-1, 3-dichloro-1-propene	25.255	10061-01-5	75	39, 77
42	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	25.688	108-10-1	43	58, 57
43	甲苯	toluene	26.150	108-88-3	91	92, 65
44	反式-1,3-二氯-1-丙烯	Trans-1, 3-dichloro-1-propene	26.798	10061-02-6	75	39, 77

45	1,1,2-三氯乙烷	1,1, 2-trichloroethane	27.296	79-00-5	97	83, 61
46	四氯乙烯	tetrachloroethylene	27.474	127-18-4	166	164,129
47	2-己酮	2-hexanone	27.850	591-78-6	43	58, 41
48	二溴一氯甲烷	dibromochloromethane	28.227	124-48-1	129	127, 48
49	1,2-二溴乙烷	1, 2-dibromoethane	28.505	106-93-4	107	109, 93
50	氯苯-d ₅ (内标)	Chlorobenzen-d ₅	29.610	3114-55-4	117	82,119
51	氯苯	chlorobenzene	29.678	108-90-7	112	77,114
52	乙苯	ethylbenzene	29.900	100-41-4	91	106, 51
53	间/对-二甲苯	m-xylene / p-xylene	30.201	108-38-3 106-42-3	91	106,105
54	邻-二甲苯	o-xylene	31.072	95-47-6	91	106,105
55	苯乙烯	styrene	31.116	100-42-5	104	78,103
56	三溴甲烷	tribromomethane	31.536	75-25-2	173	171,175
57	4-溴氟苯 (内标)	4-bromofluorobenzene	32.272	460-00-4	95	174,176
58	四氯乙烷	Tetrachloroethane	32.562	79-34-5	83	85, 95
59	对乙基甲苯	p-ethyltoluene	33.061	622-96-8	105	120, 77
60	1,3,5-三甲苯	1,3, 5-tritylene	33.191	108-67-8	105	120, 77
61	1,2,4-三甲苯	1,2, 4-tritylene	34.090	95-63-6	105	120, 77
62	1,3-二氯苯	1, 3-dichlorobenzene	34.838	541-73-1	146	148, 111
63	1,4-二氯苯	1, 4-dichlorobenzene	35.103	106-46-7	146	148, 111
64	氯代甲苯	Toluene chloride	35.403	100-44-7	91	126, 65
65	1,2-二氯苯	1, 2-dichlorobenzene	36.044	95-50-1	146	148, 111
66	1,2,4-三氯苯	1,2, 4-trichlorobenzene	39.444	120-82-1	180	182, 74
67	六氯丁二烯	Hexachloroprene	39.696	87-68-3	225	223, 227
68	萘	naphthalene	39.973	465-73-6	128	51,127

注：溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d₅和4-溴氟苯是内标。

2.2 标准曲线

大气浓缩仪分别抽取一定体积浓度为10 nmol/mol的标准使用气，配制目标物浓度分别为0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0和6.0 nmol/mol的VOCs标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线（部分化合物的标准曲线见图2），表2给出了各组分标准曲线的线性相关系数。



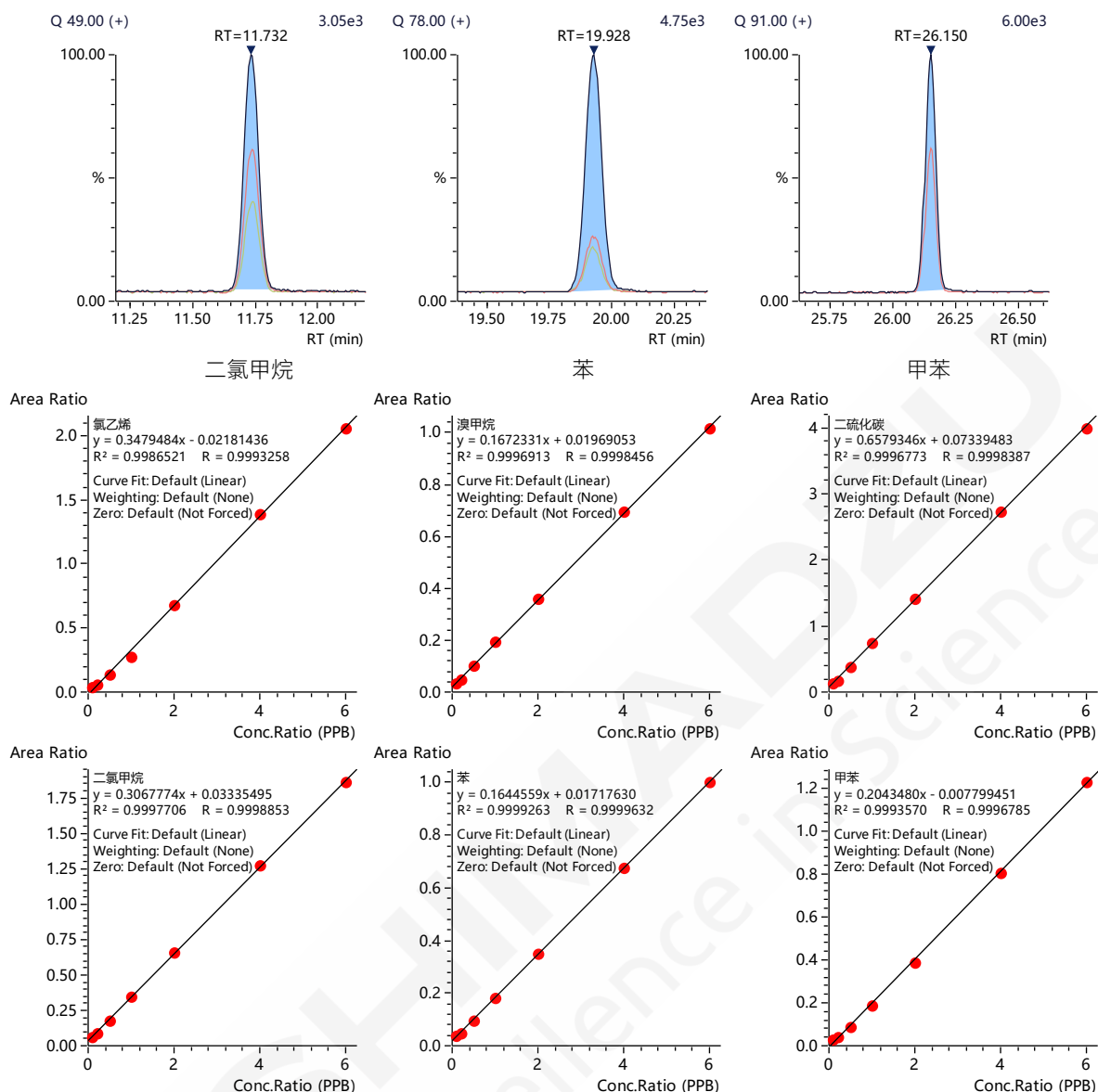


图2 部分VOCs质量色谱图及标准曲线 (0.1 nmol/mol)

2.3 重复性、检出限和回收率

对浓度为 0.5 nmol/mol 标准使用气重复进行 6 次分析，得到的峰面积重复性数据如表 2 所示。根据 0.1 nmol/mol 标准使用气数据，以 3 倍信噪比计算各化合物的检出限，结果见表 2。在空白样品中添加 65 种 VOCs 混合标气，添加浓度为 0.5 nmol/mol，各组分加标回收率结果见表 2。

表 2 65 种挥发性有机物线性相关系数、重复性结果、检出限及回收率

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD% (n=6)	检出限 (pmol/mol)	回收率 (%)
1	丙烯	0.9995	2.14	61.35	99.71
2	二氟二氯甲烷	0.9986	4.38	3.77	106.02
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	0.9994	1.73	3.01	92.70
4	一氯甲烷	0.9999	2.28	22.32	94.83
5	氯乙烯	0.9993	2.48	3.25	90.34
6	1,3-丁二烯	0.9955	3.59	9.83	104.43

7	溴甲烷	0.9998	1.71	4.57	94.05
8	氯乙烷	0.9999	2.11	5.49	95.24
9	一氟三氯甲烷	0.9997	2.58	0.86	93.86
10	乙醇	0.9988	3.28	4.66	99.98
11	丙烯醛	0.9976	1.88	15.42	97.73
12	1,1-二氯乙烯	0.9999	3.13	2.00	94.05
13	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.9998	3.54	1.70	93.68
14	丙酮	0.9998	2.87	1.84	96.12
15	二硫化碳	0.9998	3.59	1.15	93.93
16	异丙醇	0.9972	2.06	0.19	104.02
17	二氯甲烷	0.9998	4.28	2.29	93.72
18	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	4.93	4.66	94.52
19	2-甲氧基-甲基丙烷	0.9970	2.82	3.09	101.80
20	正己烷	0.9987	2.99	4.96	96.29
21	1,1-二氯乙烷	0.9999	3.06	1.87	94.40
22	乙酸乙烯酯	0.9968	3.05	10.42	96.95
23	反-1,2-二氯乙烯	0.9997	3.38	8.89	94.11
24	2-丁酮	0.9979	1.76	21.68	97.87
25	乙酸乙酯	0.9985	3.79	6.37	95.67
26	四氢呋喃	0.9992	4.11	21.32	96.63
27	氯仿	0.9996	3.12	2.37	94.42
28	1,1,1-三氯乙烷	0.9997	3.14	3.46	96.40
29	环己烷	0.9991	2.34	9.73	96.75
30	四氯化碳	0.9997	2.51	2.68	95.39
31	苯	0.9999	3.91	1.99	94.24
32	1,2-二氯乙烷	0.9998	2.82	3.78	95.37
33	正庚烷	0.9979	4.28	9.92	96.90
34	三氯乙烯	0.9999	4.43	2.91	96.51
35	1,2-二氯丙烷	0.9969	3.44	2.91	95.45
36	甲基丙烯酸甲酯	0.9980	2.54	15.26	99.74
37	1,4-二恶烷	0.9991	3.35	11.16	94.77
38	一溴二氯甲烷	0.9998	2.39	1.42	94.49
39	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9990	3.10	3.46	99.44
40	4-甲基-2-戊酮	0.9986	2.23	17.16	103.44
41	甲苯	0.9996	2.66	1.85	93.26
42	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9992	4.16	14.44	96.25
43	1,1,2-三氯乙烷	0.9999	2.57	7.04	95.81
44	四氯乙烯	0.9999	4.77	3.08	94.92
45	2-己酮	0.9993	2.16	15.06	101.31
46	二溴一氯甲烷	0.9999	4.66	1.74	95.47

47	1,2-二溴乙烷	0.9999	2.92	2.03	94.90
48	氯苯	0.9998	2.29	1.21	96.18
49	乙苯	0.9996	4.50	0.82	94.74
50	间/对-二甲苯	0.9997	2.92	0.98	106.81
51	邻-二甲苯	0.9990	5.02	1.92	95.08
52	苯乙烯	0.9991	2.30	3.90	91.19
53	三溴甲烷	0.9999	2.29	2.28	95.84
54	四氯乙烷	0.9999	2.72	6.29	95.47
55	对乙基甲苯	0.9967	3.17	7.17	97.69
56	1,3,5-三甲苯	0.9990	4.48	7.89	89.97
57	1,2,4-三甲苯	0.9981	4.12	4.49	101.18
58	1,3-二氯苯	0.9969	4.18	2.96	98.13
59	1,4-二氯苯	0.9970	5.17	3.78	99.49
60	氯代甲苯	0.9958	5.36	6.45	105.55
61	1,2-二氯苯	0.9965	4.45	4.19	98.38
62	1,2,4-三氯苯	0.9954	5.62	6.40	107.78
63	六氯丁二烯	0.9956	3.57	4.78	103.81
64	萘	0.9951	6.34	3.81	107.76

2.4 样品测试

按照 1.4 进行样品前处理，上机测试，样品色谱图如图 3、图 4 所示，样品测定结果见表 3。

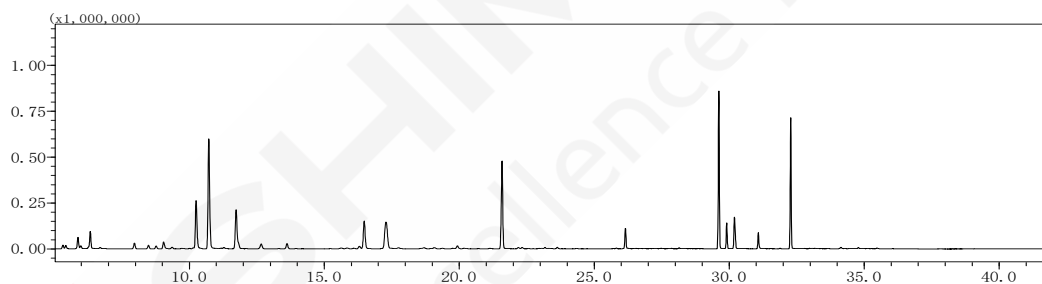


图 3 样品 1 色谱图

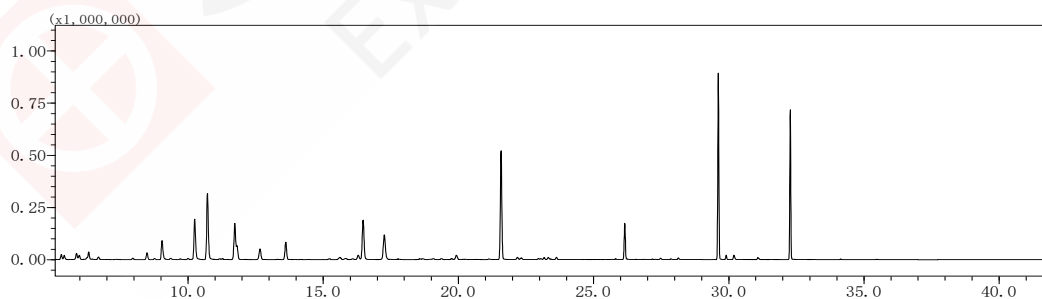


图 4 样品 2 色谱图

表 3 样品测定结果(nmol/mol)

No.	化合物名称	样品 1	样品 2
1	丙烯	0.62	0.72
2	二氟二氯甲烷	0.77	0.80
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	N.D.	N.D.
4	一氯甲烷	0.78	1.00
5	氯乙烯	N.D.	N.D.
6	1,3-丁二烯	N.D.	N.D.
7	一溴甲烷	N.D.	N.D.
8	氯乙烷	N.D.	N.D.
9	一氟三氯甲烷	0.34	0.53
10	乙醇	0.62	1.37
11	丙烯醛	N.D.	N.D.
12	1,1-二氯乙烯	N.D.	N.D.
13	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	N.D.	N.D.
14	丙酮	3.75	2.70
15	二硫化碳	N.D.	0.05
16	异丙醇	N.D.	3.80
17	二氯甲烷	6.07	4.54
18	顺-1,2-二氯乙烯	N.D.	N.D.
19	2-甲氧基-甲基丙烷	N.D.	N.D.
20	正己烷	0.48	1.32
21	1,1-二氯乙烷	N.D.	N.D.
22	乙酸乙烯酯	N.D.	N.D.
23	反-1,2-二氯乙烯	N.D.	N.D.
24	2-丁酮	0.39	N.D.
25	乙酸乙酯	4.68	5.40
26	四氢呋喃	2.85	0.23
27	氯仿	0.12	N.D.
28	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	N.D.
29	环己烷	0.17	N.D.
30	四氯化碳	0.11	0.07
31	苯	0.30	0.35
32	1,2-二氯乙烷	N.D.	N.D.
33	正庚烷	N.D.	N.D.
34	三氯乙烯	0.12	0.12
35	1,2-二氯丙烷	0.14	0.17
36	甲基丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
37	1,4-二恶烷	N.D.	N.D.
38	一溴二氯甲烷	N.D.	N.D.

39	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	N.D.	N.D.
40	4-甲基-2-戊酮	N.D.	N.D.
41	甲苯	0.87	1.26
42	反式-1,3-二氯-1-丙烯	N.D.	N.D.
43	1,1,2-三氯乙烷	N.D.	N.D.
44	四氯乙烯	N.D.	0.08
45	2-己酮	N.D.	N.D.
46	二溴一氯甲烷	N.D.	N.D.
47	1,2-二溴乙烷	N.D.	N.D.
48	氯苯	N.D.	N.D.
49	乙苯	0.68	0.10
50	间/对-二甲苯	1.02	0.12
51	邻-二甲苯	0.44	N.D.
52	苯乙烯	N.D.	N.D.
53	三溴甲烷	N.D.	N.D.
54	四氯乙烷	N.D.	N.D.
55	对乙基甲苯	N.D.	N.D.
56	1,3,5-三甲苯	N.D.	N.D.
57	1,2,4-三甲苯	N.D.	N.D.
58	1,3-二氯苯	N.D.	N.D.
59	1,4-二氯苯	N.D.	N.D.
60	氯代甲苯	N.D.	N.D.
61	1,2-二氯苯	N.D.	N.D.
62	1,2,4-三氯苯	N.D.	N.D.
63	六氯丁二烯	N.D.	N.D.
64	萘	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出。

3. 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合液氮制冷型大气浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内空气中 65 种 VOCs 的测定方法。结果显示：在 0.1~6.0 nmol/mol 浓度范围内，各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 0.5 nmol/mol 的标气连续进样 6 次，各组峰面积 RSD% 范围在 1.71~6.34% 之间，精密度良好。加标实验中，加标浓度为 0.5 nmol/mol 时，各组回收率在 92.70~107.78% 之间。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测需求。

气相色谱质谱联用法结合电子制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 64 种 VOCs

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合电子制冷型大气浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内空气中 64 种挥发性有机物 (VOCs) 的测定方法。结果显示：在 0.10~5.0 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.997 以上。0.25 nmol/mol 标准使用气连续 6 针测试峰面积 RSD% 范围为 1.4~7.7%，表明方法的精密度优良。加标浓度为 0.25 nmol/mol 时，各组分的回收率在 74.8~125.5% 之间。本方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测。

关键词：GCMS 大气浓缩仪 芯片厂 洁净室 挥发性有机物

在芯片的生产工艺过程中，细菌、静电、粉尘、有害气体等均会直接影响到芯片的质量与寿命，其中挥发性有机物 (VOCs) 就是重要的有害物之一，高等级洁净度的无尘洁净室对芯片的研发至关重要。

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合电子制冷型大气预浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内 64 种 VOCs 的测定方法。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测需求。

1. 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX
UNITY-xr 大气浓缩仪

1.2 分析条件

大气浓缩仪条件：

采样罐管线温度：120℃

采样前/后样品吹扫时间：4 min

采样前/后样品吹扫流速：50 mL/min

采样流速：50 mL/min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rxi-1 MS (60 m×0.25 mm×1.0 μm)

升温程序：35℃ (6 min) _5℃/min _190℃ (21 min)

进样口温度：200℃

载气控制方式：恒压

压力：200 kpa

进样方式：直接

离子化方式：EI

冷阱低温：-30℃

冷阱高温：300℃

冷阱解析时间：3 min

冷阱解析时分流流速：10 mL/min

离子源温度：230℃

接口温度：200℃

检测器电压：调谐电压+0.3 kV

采集模式：SIM (各化合物选择离子见表 1)

1.3 标准使用气的配制

使用气体稀释装置,用高纯氮气将挥发性有机物标准气(浓度为 1 μmol/mol) 稀释到不锈钢采样罐中,获得浓度分别为 0.5 nmol/mol 和 5 nmol/mol 的 2 罐标准使用气体。

1.4 内标使用气的配制

使用气体稀释装置,用高纯氮气将内标标准气(浓度为 1 μmol/mol) 稀释到不锈钢采样罐中,获得浓度为 50 nmol/mol 的内标使用气。

2. 样品前处理

使用配套的压力计验收已采样送回实验室的不锈钢采样罐,将不锈钢采样罐安装到自动进样器对应位置,气体浓缩仪取300 mL空气样品进行浓缩,同时加入30 mL内标使用气,按照1.2分析条件进行测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

64种挥发性有机物和3种内标的混合标气色谱图如图1所示,各化合物信息详见表1。

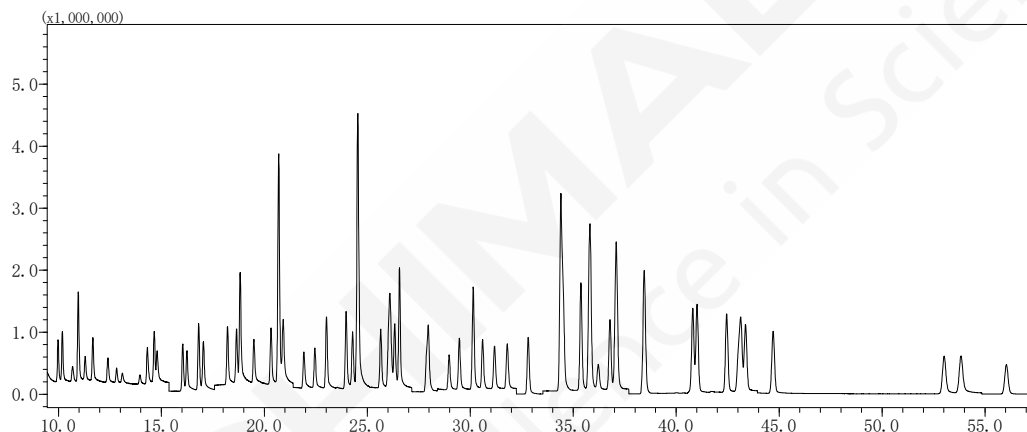


图1 挥发性有机物色谱图 (2.5 nmol/mol)

表1 64种挥发性有机物和3种内标化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙烯	Propene	9.980	115-07-1	41	39,42
2	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	10.188	75-71-8	85	87,101
3	一氯甲烷	Chloromethane	10.687	74-87-3	50	52
4	四氟二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	10.962	76-14-2	135	85,87,137
5	氯乙烯	Vinyl chloride	11.298	75-01-4	62	64,63
6	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	11.670	106-99-0	54	39,53
7	一溴甲烷	Bromomethane	12.401	74-83-9	96	93,91
8	氯乙烷	Chlorethyl	12.825	75-00-3	64	66,49
9	丙烯醛	Acrolein	13.956	107-02-8	56	55
10	丙酮	Acetone	14.319	67-64-1	58	43
11	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	14.651	75-69-4	101	103,105

12	异丙醇	Isopropyl Alcohol	14.791	67-63-0	45	43,59
13	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	16.035	75-35-4	61	96,98
14	二氯甲烷	Methylene chloride	16.239	75-09-2	49	84,86
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	16.809	76-13-1	101	151,103
16	二硫化碳	Carbon disulphide	17.038	75-15-0	76	77,78
17	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	18.208	156-60-5	61	96,98
18	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	18.650	75-34-3	63	65,98
19	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	18.820	1634-04-4	73	41,57
20	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	18.837	108-05-4	86	42
21	2-丁酮	2-Butanone	19.490	78-93-3	43	72,57
22	顺 1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	20.320	156-59-2	61	96,98
23	一溴一氯甲烷	Bromochloromethane	20.673	74-97-5	130	128,93
24	正己烷	n-Hexane	20.706	110-54-3	86	57,56
25	乙酸乙酯	Ethyl acetate	20.696	141-78-6	70	61,88
26	三氯甲烷	Trichloromethane	20.912	67-66-3	83	85,47
27	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	21.918	109-99-9	42	41,72
28	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	22.453	107-06-2	62	49,64
29	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	23.017	71-55-6	97	99,61
30	苯	Benzene	23.970	71-43-2	78	77,52
31	四氯化碳	Carbon tetrachloride	24.286	56-23-5	117	119,121
32	1,4-二氟苯	1,4-Difluorobenzene	24.528	367-11-3	114	88,63
33	环己烷	Cyclohexane	24.563	110-82-7	56	84,41
34	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	25.653	78-87-5	63	62,41
35	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	26.024	75-27-4	83	85,129
36	三氯乙烯	Trichloroethene	26.099	79-01-6	130	132,95,60
37	1,4-二恶烷	1,4-Dioxane	26.160	123-91-1	88	58,43
38	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	26.330	80-62-6	69	41,39,100
39	正庚烷	n-Heptane	26.562	142-82-5	43	57,71
40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	27.876	10061-02-6	75	77,110
41	4-甲基-2-戊酮	2-Pentanone, 4-methyl-	27.963	108-10-1	43	58,85,100
42	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	28.971	10061-01-5	75	39,110
43	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	29.469	79-00-5	97	83,99
44	甲苯	Toluene	30.142	108-88-3	91	92
45	2-己酮	2-Hexanone	30.598	591-78-6	43	58,100
46	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	31.178	124-48-1	129	127,131
47	1,2-二溴乙烷	Ethylene dibromide	31.796	106-93-4	107	109
48	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	32.814	127-18-4	166	164,129
49	氯苯-d5	Chlorobenzene-d5	34.398	3114-55-4	117	82,119
50	氯苯	Chlorobenzene	34.514	108-90-7	112	77,114
51	乙苯	Ethylbenzene	35.372	100-41-4	91	106

52	间二甲苯/对二甲苯	m-Xylene/ p-Xylene	35.807	108-38-3 106-42-3	91	106,105
53	三溴甲烷	Bromoform	36.216	75-25-2	173	171,175
54	苯乙烯	Styrene	36.784	100-42-5	104	78,103
55	四氯乙烷	Tetrachloroethene	37.058	79-34-5	83	85,95
56	邻二甲苯	o-Xylene	37.105	95-47-6	105	106
57	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	40.805	95-63-6	105	120,77
58	4-乙基甲苯	p-Ethyltoluene	41.014	622-96-8	105	120,91
59	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	42.451	108-67-8	105	120,77
60	氯代甲苯	Benzyl chloride	43.021	100-44-7	91	126,65
61	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	43.142	106-46-7	146	148,111
62	间二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	43.366	541-73-1	146	148,111
63	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	44.708	95-50-1	146	148,111
64	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	53.012	120-82-1	180	182,145
65	萘	Naphthalene	53.831	465-73-6	128	127,129
66	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	56.034	87-68-3	225	227,260

注：一溴一氯甲烷、1,4 二氟苯和氯苯-d5 是内标，间对二甲苯记作一个峰。

3.2 标准曲线

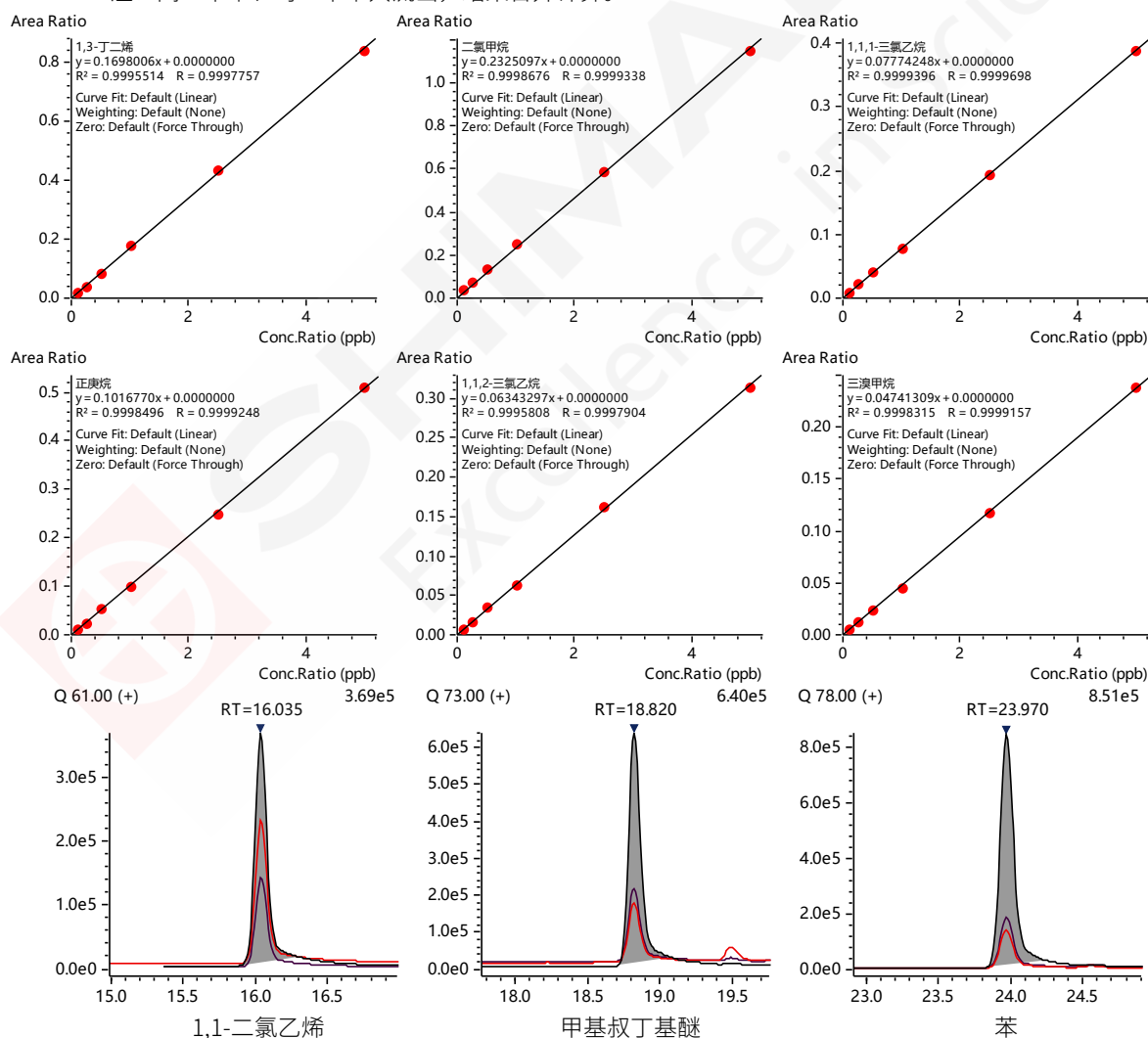
大气浓缩仪分别抽取60 mL、150 mL、300 mL浓度为0.5 nmol/mol的标准使用气和60 mL、150 mL、300 mL浓度为5 nmol/mol标准使用气，同时加入30 mL浓度为50 nmol/mol内标使用气，配制目标物浓度分别为0.10、0.25、0.50、1.0、2.5 和5.0 nmol/mol的VOCs标准系列，内标浓度为5 nmol/mol，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线（图2），表2给出了各VOCs的标准曲线的线性相关系数。

表2 VOCs组分标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数	No.	化合物名称	相关系数
1	丙烯	0.9990	34	1,2-二氯丙烷	0.9996
2	二氟二氯甲烷	0.9989	35	一溴二氯甲烷	0.9998
3	一氯甲烷	0.9985	36	三氯乙烯	0.9992
4	四氟二氯乙烷	0.9997	37	1,4-二恶烷	0.9977
5	氯乙烯	0.9988	38	甲基丙烯酸甲酯	0.9998
6	1,3-丁二烯	0.9997	39	正庚烷	0.9999
7	一溴甲烷	0.9985	40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9998
8	氯乙烷	0.9994	41	4-甲基-2-戊酮	0.9994
9	丙烯醛	0.9996	42	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9997
10	丙酮	0.9996	43	1,1,2-三氯乙烷	0.9997
11	一氟三氯甲烷	0.9993	44	甲苯	0.9998
12	异丙醇	0.9986	45	2-己酮	0.9986
13	1,1-二氯乙烯	0.9996	46	二溴一氯甲烷	0.9996
14	二氯甲烷	0.9999	47	1,2-二溴乙烷	0.9999
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.9992	48	四氯乙烯	0.9999
16	二硫化碳	0.9997	49	氯苯-d5	/
17	反 1,2-二氯乙烯	0.9978	50	氯苯	0.9999

18	1,1-二氯乙烯	0.9988	51	乙苯	0.9999
19	甲基叔丁基醚	0.9996	52	间二甲苯/对二甲苯	0.9999
20	乙酸乙烯酯	0.9996	53	三溴甲烷	0.9999
21	2-丁酮	0.9978	54	苯乙烯	0.9997
22	顺 1,2-二氯乙烯	0.9995	55	四氯乙烯	0.9999
23	一溴一氯甲烷	/	56	邻二甲苯	0.9999
24	正己烷	0.9994	57	1,2,4-三甲苯	0.9997
25	乙酸乙酯	0.9998	58	4-乙基甲苯	0.9997
26	三氯甲烷	0.9986	59	1,3,5-三甲苯	0.9997
27	四氢呋喃	0.9987	60	氯代甲苯	0.9993
28	1,2-二氯乙烷	0.9992	61	对二氯苯	0.9998
29	1,1,1-三氯乙烷	0.9999	62	间二氯苯	0.9998
30	苯	0.9998	63	邻二氯苯	0.9999
31	四氯化碳	0.9999	64	1,2,4-三氯苯	0.9997
32	1,4-二氟苯	/	65	萘	0.9988
33	环己烷	0.9998	66	六氯丁二烯	0.9999

注：间二甲苯、对二甲苯共流出，结果合并计算。



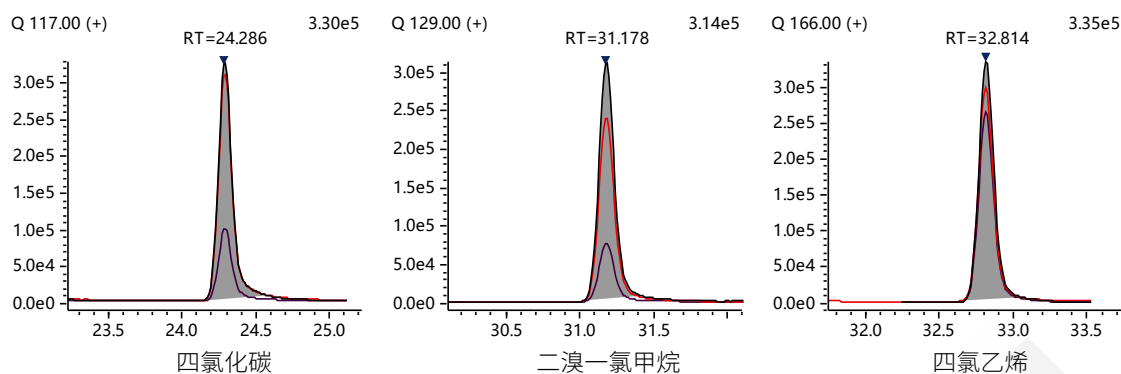


图2 部分组分标准曲线及质量色谱图 (2.5 nmol/mol)

3.3 重复性和检出限

对浓度为 0.25 nmol/mol 标准使用气重复进行 6 次分析，得到的峰面积重复性数据如表 3 所示。对最低浓度点 0.5 nmol/mol 标准使用气进行 7 次重复测定，计算 7 次浓度测定值的标准偏差 (SD)，按公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times SD$ ($n=7$, $t_{(6, 0.99)}=3.143$) 计算方法检出限，结果见表 3。

表 3 VOCs 组分重复性 (n=6) 和检出限

No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	丙烯	3.8	0.06	34	1,2-二氯丙烷	2.5	0.15
2	二氟二氯甲烷	2.6	0.11	35	一溴二氯甲烷	2.1	0.04
3	一氯甲烷	5.0	0.05	36	三氯乙烯	1.4	0.07
4	四氟二氯乙烷	4.8	0.10	37	1,4-二恶烷	4.7	0.11
5	氯乙烯	4.4	0.07	38	甲基丙烯酸甲酯	4.8	0.05
6	1,3-丁二烯	7.7	0.04	39	正庚烷	2.0	0.02
7	一溴甲烷	5.9	0.12	40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	2.8	0.07
8	氯乙烷	3.4	0.04	41	4-甲基-2-戊酮	5.0	0.05
9	丙烯醛	3.9	0.06	42	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	3.9	0.12
10	丙酮	4.1	0.06	43	1,1,2-三氯乙烷	4.0	0.05
11	一氟三氯甲烷	4.6	0.05	44	甲苯	2.6	0.03
12	异丙醇	5.3	0.10	45	2-己酮	6.9	0.16
13	1,1-二氯乙烯	2.8	0.05	46	二溴一氯甲烷	2.7	0.08
14	二氯甲烷	1.6	0.03	47	1,2-二溴乙烷	3.7	0.13
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	2.1	0.06	48	四氯乙烯	2.7	0.04
16	二硫化碳	4.3	0.01	49	氯苯-d5	/	/
17	反 1,2-二氯乙烯	2.5	0.06	50	氯苯	3.1	0.07
18	1,1-二氯乙烷	7.6	0.04	51	乙苯	4.3	0.06
19	甲基叔丁基醚	4.1	0.05	52	间二甲苯/对二甲苯	4.2	0.06
20	乙酸乙烯酯	7.3	0.10	53	三溴甲烷	2.0	0.13
21	2-丁酮	3.6	0.07	54	苯乙烯	3.5	0.04
22	顺 1,2-二氯乙烯	1.8	0.03	55	四氯乙烷	3.1	0.07
23	一溴一氯甲烷	/	/	56	邻二甲苯	4.6	0.15
24	正己烷	5.9	0.12	57	1,2,4-三甲苯	1.5	0.04
25	乙酸乙酯	3.5	0.08	58	4-乙基甲苯	3.1	0.07
26	三氯甲烷	2.4	0.06	59	1,3,5-三甲苯	3.8	0.05
27	四氢呋喃	4.6	0.05	60	氯代甲苯	2.9	0.06

28	1,2-二氯乙烷	2.5	0.06	61	对二氯苯	2.6	0.06
29	1,1,1-三氯乙烷	2.0	0.05	62	间二氯苯	5.3	0.04
30	苯	2.2	0.02	63	邻二氯苯	3.0	0.08
31	四氯化碳	2.3	0.05	64	1,2,4-三氯苯	2.3	0.06
32	1,4-二氟苯	/	/	65	萘	2.7	0.05
33	环己烷	1.6	0.02	66	六氯丁二烯	2.4	0.09

3.4 回收率实验

在空白样品中添加 VOCs 混合标气，添加浓度为 0.25 nmol/mol，各 VOCs 加标回收率结果见表 4。

表 4 VOCs 组分样品加标回收率

No.	化合物名称	回收率(%)	No.	化合物名称	回收率 (%)
1	丙烯	106.4	34	1,2-二氯丙烷	104.0
2	二氟二氯甲烷	99.9	35	一溴二氯甲烷	107.3
3	一氯甲烷	92.9	36	三氯乙烯	109.8
4	四氟二氯乙烷	97.4	37	1,4-二恶烷	101.0
5	氯乙烯	93.4	38	甲基丙烯酸甲酯	95.6
6	1,3-丁二烯	85.5	39	正庚烷	101.1
7	一溴甲烷	95.3	40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	103.5
8	氯乙烷	86.2	41	4-甲基-2-戊酮	96.9
9	丙烯醛	112.4	42	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	92.6
10	丙酮	79.8	43	1,1,2-三氯乙烷	102.0
11	一氟三氯甲烷	95.8	44	甲苯	104.7
12	异丙醇	86.5	45	2-己酮	85.4
13	1,1-二氯乙烯	97.1	46	二溴一氯甲烷	107.8
14	二氯甲烷	101.0	47	1,2-二溴乙烷	100.7
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	96.7	48	四氯乙烯	125.5
16	二硫化碳	98.9	49	氯苯-d5	/
17	反 1,2-二氯乙烯	97.0	50	氯苯	98.4
18	1,1-二氯乙烷	81.4	51	乙苯	94.1
19	甲基叔丁基醚	87.4	52	间二甲苯/对二甲苯	94.8
20	乙酸乙烯酯	80.1	53	三溴甲烷	106.7
21	2-丁酮	79.2	54	苯乙烯	90.7
22	顺 1,2-二氯乙烯	88.2	55	四氯乙烷	100.9
23	一溴一氯甲烷	/	56	邻二甲苯	91.9
24	正己烷	74.8	57	1,2,4-三甲苯	101.7
25	乙酸乙酯	74.9	58	4-乙基甲苯	94.1
26	三氯甲烷	98.6	59	1,3,5-三甲苯	99.3
27	四氢呋喃	77.1	60	氯代甲苯	105.1
28	1,2-二氯乙烷	90.9	61	对二氯苯	102.9
29	1,1,1-三氯乙烷	110.1	62	间二氯苯	104.0
30	苯	108.8	63	邻二氯苯	109.9
31	四氯化碳	111.0	64	1,2,4-三氯苯	116.2
32	1,4-二氟苯	/	65	萘	110.5
33	环己烷	107.1	66	六氯丁二烯	114.8

3.5 样品测试

按照 1.4 进行样品前处理，上机测试，样品的色谱图见图 3，测试结果如表 5 所示。

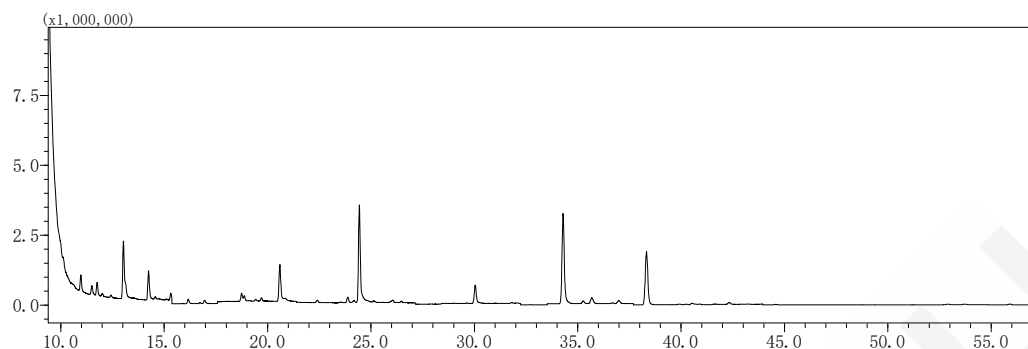


图 3 样品 VOCs 色谱图

表 5 样品中 VOCs 含量

No.	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	化合物名称	含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	丙烯	N.D.	34	1,2-二氯丙烷	N.D.
2	二氟二氯甲烷	N.D.	35	一溴二氯甲烷	N.D.
3	一氯甲烷	1.37	36	三氯乙烯	N.D.
4	四氟二氯乙烷	N.D.	37	1,4-二恶烷	N.D.
5	氯乙烯	N.D.	38	甲基丙烯酸甲酯	N.D.
6	1,3-丁二烯	N.D.	39	正庚烷	N.D.
7	一溴甲烷	N.D.	40	反式-1,3-二氯-1-丙烯	N.D.
8	氯乙烷	N.D.	41	4-甲基-2-戊酮	N.D.
9	丙烯醛	N.D.	42	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	N.D.
10	丙酮	N.D.	43	1,1,2-三氯乙烷	N.D.
11	一氟三氯甲烷	1.64	44	甲苯	4.41
12	异丙醇	N.D.	45	2-己酮	N.D.
13	1,1-二氯乙烯	N.D.	46	二溴一氯甲烷	N.D.
14	二氯甲烷	2.38	47	1,2-二溴乙烷	N.D.
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	N.D.	48	四氯乙烯	N.D.
16	二硫化碳	1.45	49	氯苯-d5	N.D.
17	反 1,2-二氯乙烯	N.D.	50	氯苯	N.D.
18	1,1-二氯乙烷	N.D.	51	乙苯	0.65
19	甲基叔丁基醚	N.D.	52	间二甲苯/对二甲苯	1.68
20	乙酸乙烯酯	N.D.	53	三溴甲烷	N.D.
21	2-丁酮	0.60	54	苯乙烯	N.D.
22	顺 1,2-二氯乙烯	N.D.	55	四氯乙烷	N.D.
23	一溴一氯甲烷	/	56	邻二甲苯	0.77
24	正己烷	0.93	57	1,2,4-三甲苯	N.D.
25	乙酸乙酯	N.D.	58	4-乙基甲苯	N.D.
26	三氯甲烷	N.D.	59	1,3,5-三甲苯	N.D.
27	四氢呋喃	N.D.	60	氯代甲苯	N.D.
28	1,2-二氯乙烷	N.D.	61	对二氯苯	N.D.
29	1,1,1-三氯乙烷	N.D.	62	间二氯苯	N.D.
30	苯	1.57	63	邻二氯苯	N.D.

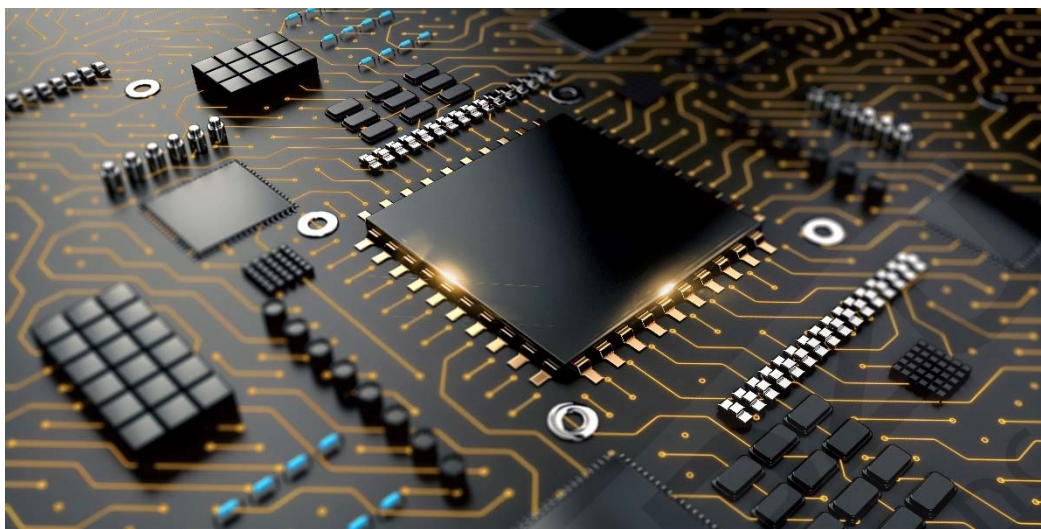
31	四氯化碳	N.D.	64	1,2,4-三氯苯	N.D.
32	1,4-二氟苯	/	65	萘	N.D.
33	环己烷	N.D.	66	六氯丁二烯	1.91

注： N.D. 表示未检出。

4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 UNITY-xr 电子制冷型大气浓缩仪，SIM 采集模式分析了芯片制造厂洁净室内 64 种挥发性有机物的含量。在 0.10~5.0 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.997 以上。连续 6 针标样测试峰面积 RSD% 范围为 1.4~7.7%，方法精密度优良。加标浓度为 0.25 nmol/mol 时，各组分的回收率在 74.8~125.5% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于芯片制造厂洁净室内中微量挥发性有机物的检测。

2.3 封装测试



一块芯片制造完成，就包含了所设计的一定功能，但要在电子系统中有效地发挥其功能，还必须对其进行适宜的封装。所谓“封装技术”是一种将集成电路用绝缘的塑料或陶瓷材料打包的技术。封装的作用体现在四个方面，一是保护芯片，晶圆制造厂生产的裸晶对温湿度以及空气悬浮颗粒物密度都有着较高要求，通过封装才能保证芯片的功能；二是对芯片起到支撑作用，使得器件整体强度提高，不易损坏；三是封装环节芯片电路会与外部引脚连通；四是为芯片的运作提供更为可靠的环境，延长芯片的使用寿命。测试则对芯片的品质进行检测，是把关芯片良率的关键环节。测试主要包括电学性能测试，失效分析，可靠性分析等项目。封装测试流程主要包括减薄、切割、贴片、引线键合、模塑、电镀、切筋成型、成品测试等步骤。

封测技术的发展可分为 4 个阶段，第一阶段：插卡原件时代；第二阶段：表面贴装时代；第三阶段：面积阵列封装时代；第四阶段：高密度系统级封装时代。目前全球微电子封装的主流正处在第三阶段的成熟期，部分产品已开始向第四阶段发展。

随着微电子科技的飞速发展，微电子芯片封装已逐渐摆脱作为芯片制造后工序的从属地位而成为相对独立的微电子封装业。而微电子器件测试也多由独立的测试公司来完成，也逐渐形成独立的微电子测试业。

封装测试环节涉及的分析检测项目主要包括：①失效分析，如虚焊、空隙、空洞、裂纹、夹渣、分层等内部缺陷测试，主要用到的分析设备包括 X 射线检查装置（透射）、X 射线检查装置（CT）、扫描探针显微镜等。②力学性能测试，如三/四点弯曲、推拉力测试等，主要分析设备为材料试验机。③封装材料测试，如有机成分，金属杂质含量及有机分子量等项目，主要用到气相色谱质谱联用仪、液相色谱质谱联用仪、电感耦合等离子体质谱仪和凝胶渗透色谱仪等分析仪器。

微焦点 X 射线自动鉴别软件在集成封装芯片检查中的应用

摘要：本文介绍了利用岛津 SMX-1000 Plus 微焦点 X 射线检查装置（配自动鉴别软件）对集成封装芯片检查的实例。通过仪器配备的自动判断软件，不但可以自动判断集成封装芯片的短路和少锡，还可以自动判断气泡 OK/NG、真圆度和直径。减少了人工判断的失误和加大检测效率。可广泛用于电子元器件的缺陷检查。

关键词：微焦点 X 射线装置 自动鉴别软件 集成封装芯片

对于控制电路设备来说，安装了各种电子元器件的电路板是必不可少的。为了电路板能够正常工作，其电子元件器不应该受到任何实质性的损坏，并且必须将其适当的贴装在上面。然而，当将部件结合在电路板上时，缺陷会以一定比例发生。因此，检查过程起着非常重要的作用，因为通过该过程，可以在早期阶段检测出缺陷元件和焊接缺陷，并从生产过程中将其清除和找出缺陷的原因。

岛津 SMX-1000 Plus 微焦点 X 射线检查装置可用于电路板和电子元器件的缺陷检查。由于可以获得实时的 X 光透视图像而不会损坏被检查的样品，因此可以通过 X 射线检查快速检测出有缺陷的元件和焊接缺陷。SMX-1000 Plus 设备还可配有自动鉴别软件，可以像外观自动光学检查机一样执行自动检查，可提高检查效率。

本文介绍了利用 SMX-1000 Plus 自动鉴别软件对集成封装芯片（BGA）进行检查的实例。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 SMX-1000 Plus 微焦点 X 射线检查装置（配自动鉴别软件）



1.2 分析条件

X 射线透视检查分析条件：

测试电压:90 KV 测试电流：100 μ A 观察角度：0°和 45° SDD：350 mm

2. 结果与讨论

2.1 集成封装芯片（BGA）观察

图 1 是具有成排的等距的 BGA 测试工件的透视图像。图 1-①中图像是大视野拍摄的图像，使操作员可以在一幅图像中检查数百个 BGA 焊点。从该透视图可以检测出诸如锡少或者短路之类的缺陷。但是，由于视野越大，图像中的 BGA 焊球直径越小，因此操作者可能无法通过观察该图像来检测小的缺陷。

当观察放大率如图 1-②那样放大的图像时，可以详细的观察 BGA 的形状，从而可以容易地检测出 BGA 的缺陷，例如图像中的红色箭头所示。高放大倍率的图像可以进行更高精度的检查，因为可以详细的观察到低放大倍率图像中可能无法检测到的微小缺陷。但是，增加观察倍率会导致视野受限，并且必须拍的并检查更多图像才能检查出图 1-①中所示的相同区域。这种检查是比较费时费力的。

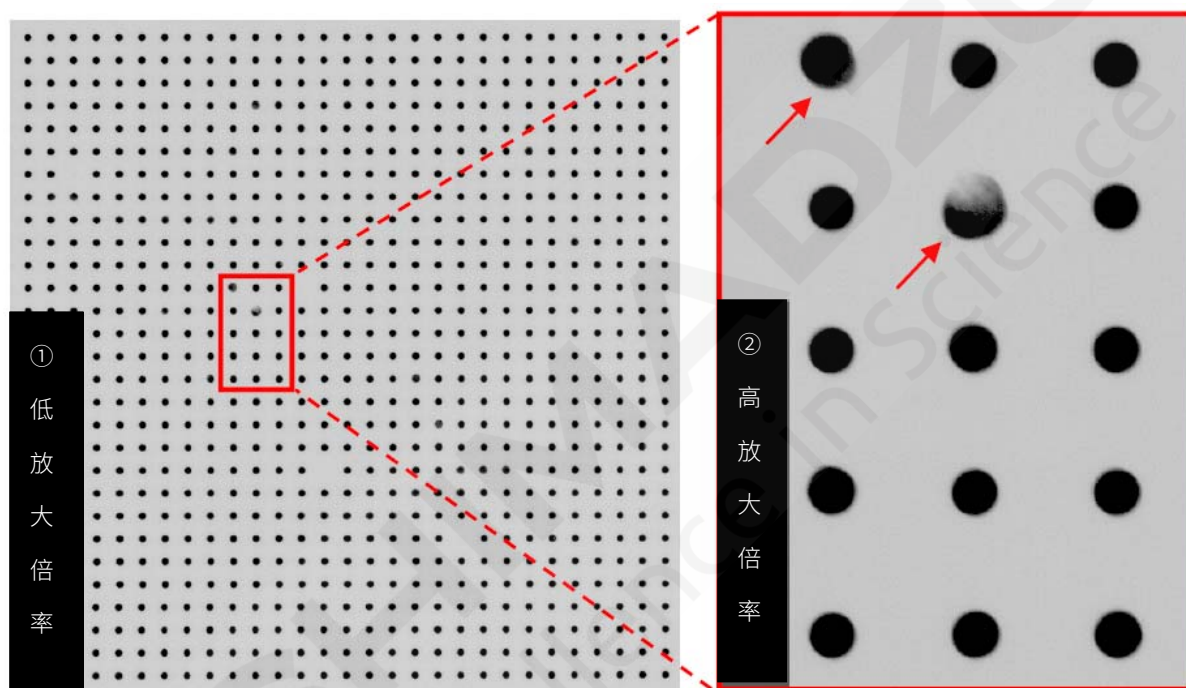


图 1 BGA 透视图（红色箭头所指是缺陷）

使用 SMX-1000 Plus 设备的以下功能可以有效地执行检查：图像采集编程功能（步进功能和教学功能）和自动鉴别软件。

两种类型的图像采集编程功能的示意图如图 2 所示。图像采集区域由橙色和粉红色方块表示。步进功能自动以相等的间隔和放大倍数获取图像。教学功能根据操作员注册的位置和设定的观察条件自动获取图像。通过将这些功能和后面描述的自动判断软件结合起来，不仅可以减少检查所需要的时间和精力，而且可以大大减少人为错误。

图 3 展示了使用自动鉴别软件的 BGA 测量功能对图 1 中所示的相同测试样品进行检查的示例。通过基于亮度数据（图像中的灰色阴影）从使用图像获取程序功能获得图像中自动提取 BGA 来测量 BGA 的直径。

此外，如图 3 所示，可以通过测量结果执行通过（OK）/失败（NG）来评估。作为该系统的判断功能的一个特征，判断标准设置除了“OK”和“NG”还包括了“Gray”。“Gray”标准可用于自动判断可能无法正确判断的范围。稍后可以通过人工目视检查被判断为灰色的部分，以进一步提高检查的准确性。除了 BGA 直径，该系统还可以测量总的气泡空隙率，单个气泡空隙率和每个 BGA 的真圆度。

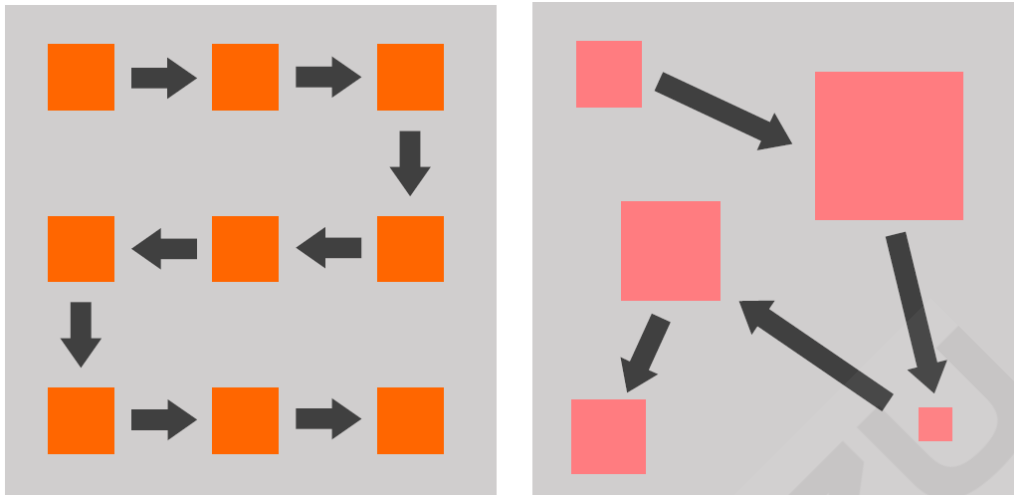


图 2 图像获取编程功能
(左：步进功能；右：教学功能)

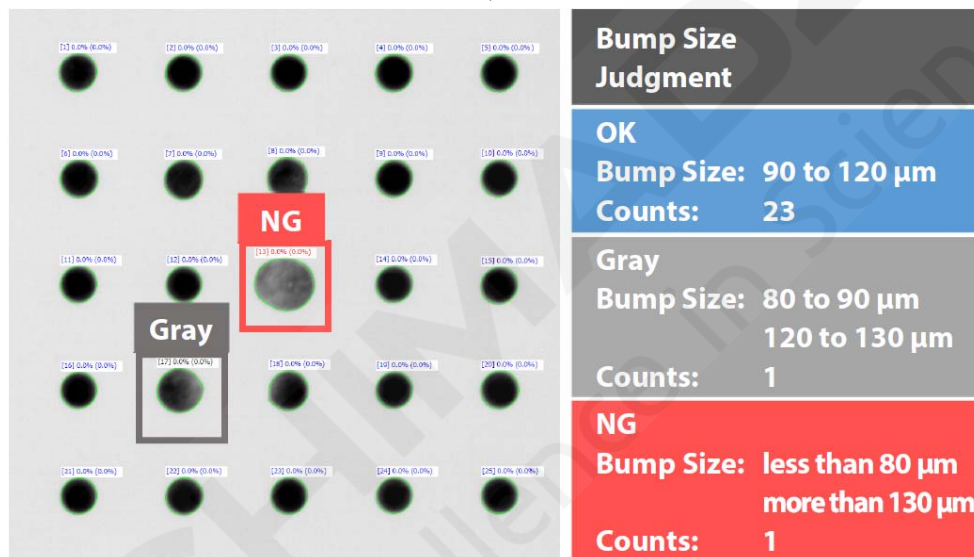
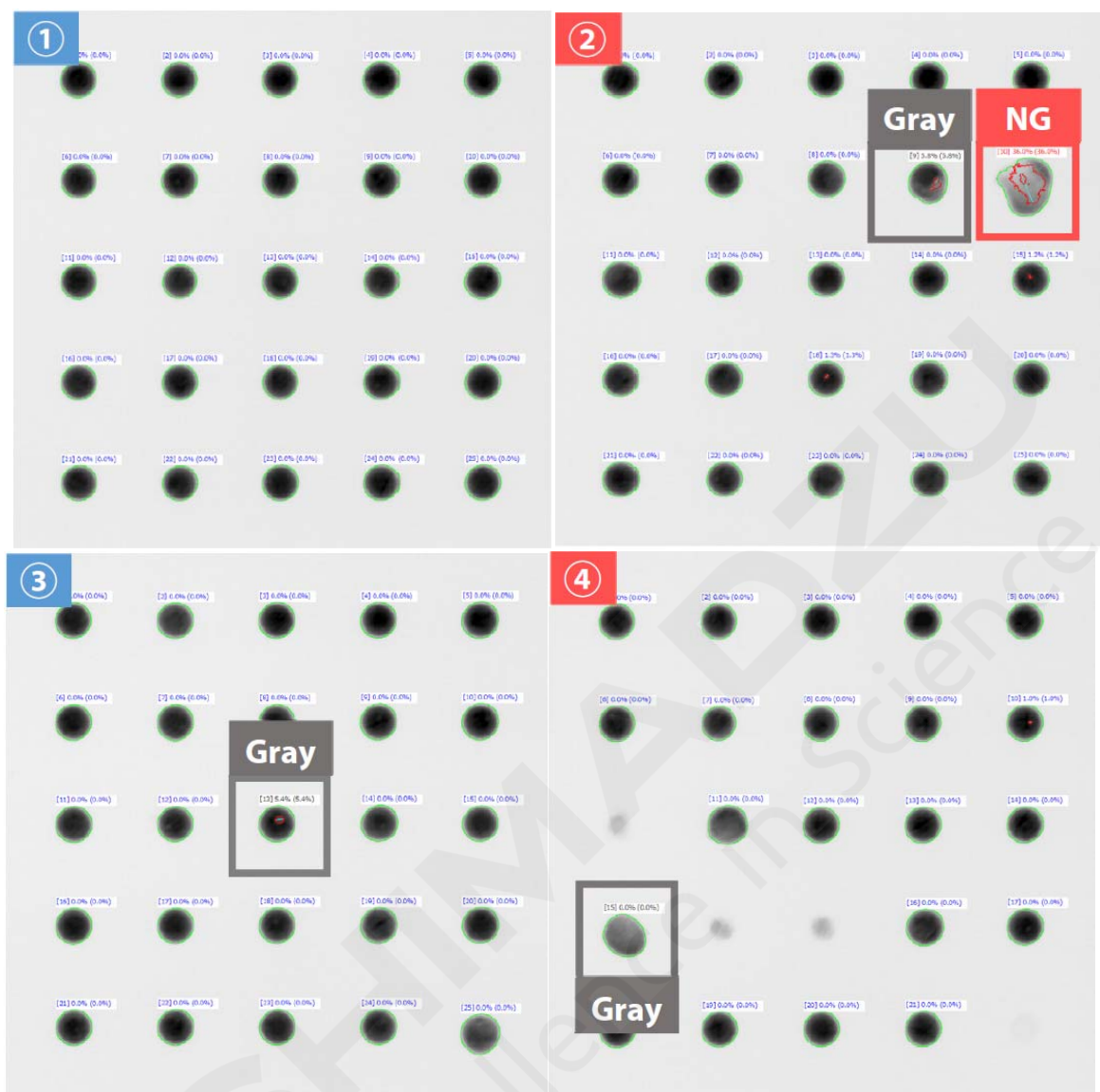


图 3. BGA 气泡测量功能 (OK/NG/Gray 判断)

(红色框：判断为 NG 气泡；灰色框：判断为 Gray 气泡；无框：判断为 OK 气泡)

此外,该系统使操作员不仅可以对单个 BGA 进行 OK/Gray/NG 判断,而且还可以同时对单个图像判断。图 4 是这种同时判断的一个例子:对样品的四个部位进行自动图像采集和自动判断。由于图像①的所有 BGA 都被判断为 OK,因此整个图像也被判定为 OK。在图像②中,BGA 气泡测试为 OK,但是基于直径判断标准有一个 BGA 判断为 Gray 和另一个 BGA 判断为 NG,因此图像②判断为 NG。对于图像③,由于气泡率稍高,一个 BGA 被判断为 Gray,因此该图像也被判断为 Gray。图像④根据 BGA 直径和气泡率标准,将其中一个 BGA 判断为 Gray,由于总 BGA 数少于 25 个,因此整个图像判断为 NG。根据这些示例,该软件不仅可以判断单个 BGA,还可以判断整个图像中的 BGA。



	Each Bump Judgment	Area Judgment
①	OK: 25	OK
②	OK: 23 Gray: 1 NG: 1	NG
③	OK: 24 Gray: 1	Gray
④	OK: 20 Gray: 1	NG

图 4 BGA 气泡测量功能 (通过多种标准 OK/NG/Gray 判断)

(红色框: 判断为 NG 气泡; 灰色框: 判断为 Gray 气泡; 无框: 判断为 OK 气泡)

3. 结论

利用岛津 SMX-1000 Plus 微焦点 X 射线检查装置配自动鉴别软件，可以更快更有效的执行电路板的焊接缺陷检查。该系统还可以用于其他电子元器件的检查。



BGA 芯片内部结构的观察

摘 要：本文介绍运用 inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 系统观察 BGA 芯片内部结构。使用 VG 软件虚拟出三维立体图，可观察绑定线断线。通过 CT 截面可观察芯片破损、锡球变形、锡球破损及锡球气泡等缺陷。使用 VG 软件缺陷模块计算 BGA 锡球中的气泡率，呈现气泡分布立体效果图。

关键词：微焦点 X 射线 CT 系统 BGA 绑定线 孔隙率 气泡

BGA (Ball Grid Array), 中文名为球状引脚栅格阵列封装技术，是一种高密度表面装配封装技术。在封装底部，引脚都成球状并排列成一个类似于格子的图案，由此命名为BGA。主板控制芯片组多采用此类封装技术，材料多为陶瓷。采用BGA技术封装的内存，可以使内存在体积不变的情况下，内存容量提高两到三倍，BGA与TSOP相比，具有更小体积，更好的散热性能和电性能。BGA封装技术使每平方英寸的存储量有了很大提升，采用BGA封装技术的内存产品在相同容量下，体积只有TSOP封装的三分之一；与传统TSOP封装方式相比，BGA封装方式有更加快速有效的散热途径。

BGA 在生产过程中会产生气泡或者绑定线断裂的情况，这需要通过岛津 X 射线 CT 检查装置检测这些缺陷。不但测试速度快，而且精度高。本文介绍运用 inspeXio SMX-225CT FPD HR PLUS 的微焦点 X 射线 CT 系统检测 BGA 的内部结构，观察内部缺陷及使用软件进行分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

inspeXio SMX-225 CT FPD HR PLUS 微焦点 X 射线 CT 系统



1.2 分析条件

X 射线 CT 检查分析条件：		SRD	: 99.146 mm
测试电压	: 180 kV		
测试电流	: 100 μ A	Number of Views	: 2400
图像尺寸	: 2048 pixels $\times$ 2048 pixels	Number of Averages:	1
扫描时间	: 30 min	Voxel Spacing	: 0.018 mm/voxel
SDD	: 800 mm	Exposure (ms)	: 1000.00

Acquisition Mode: Fine

2. 结果与讨论

2.1 微焦点 X 射线 CT 对 BGA 的观察

本次分析的是一种电脑主板上的 BGA 芯片,图 1 是其外观图,样品尺寸 L28 mm×W28 mm×H2 mm,使用 X 射线 CT 针对整个样品进行扫描。

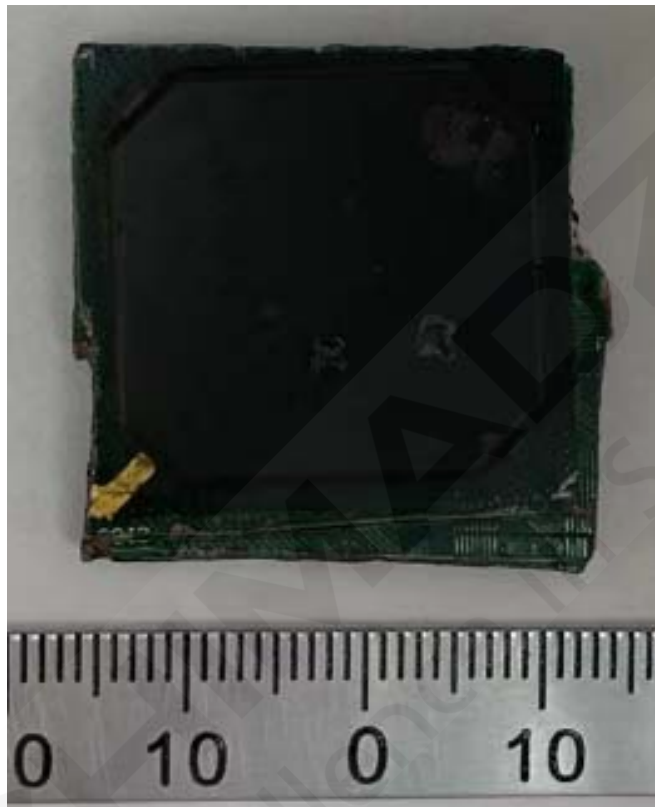


图 1 BGA 外观图

图 2 示出了该 CT 成像数据的三维显示。当转换为三维显示时,可以观察出 BGA 芯片的内部缺陷,红圈指出的是绑定线断了。

图 3 是通过颜色渲染出来的三维显示图像,可以更直观的观察内部断线。

图 4 是 BGA 芯片层截面图,可观察到芯片和绑定线连接部分又破损,如红圈所示。

图 5 是 BGA 中锡球部分截面图,可观察到 BGA 锡球中的锡球变形、破损及气泡,从另一个截面展示芯片层破损状态。

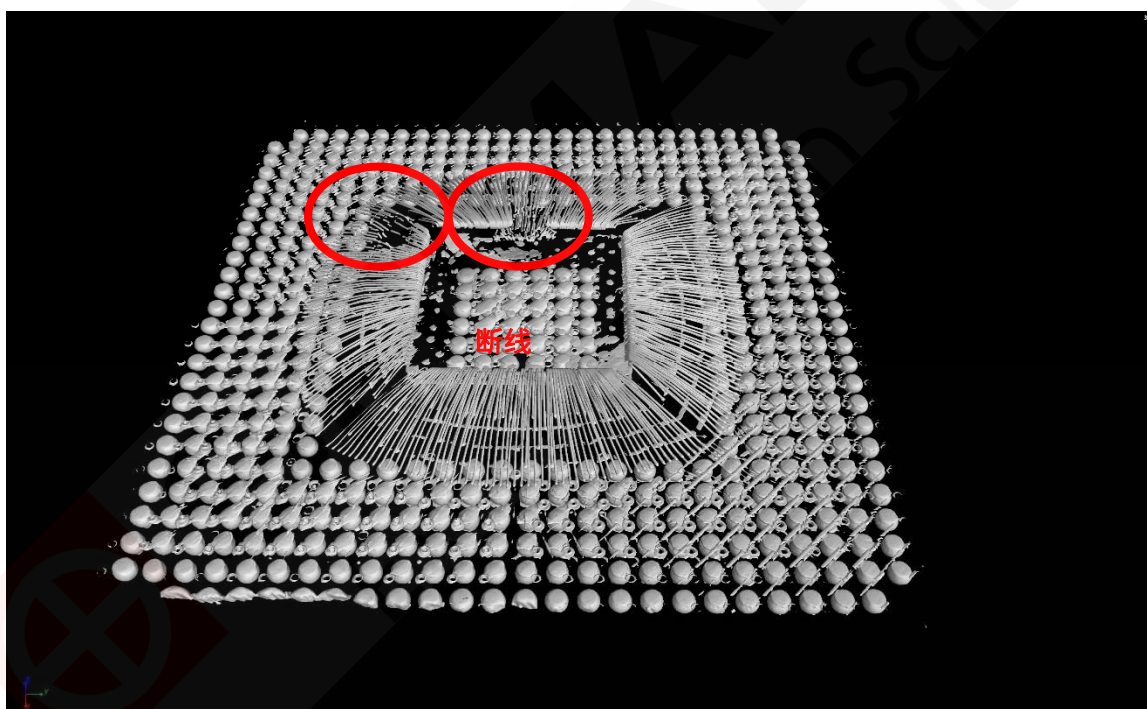
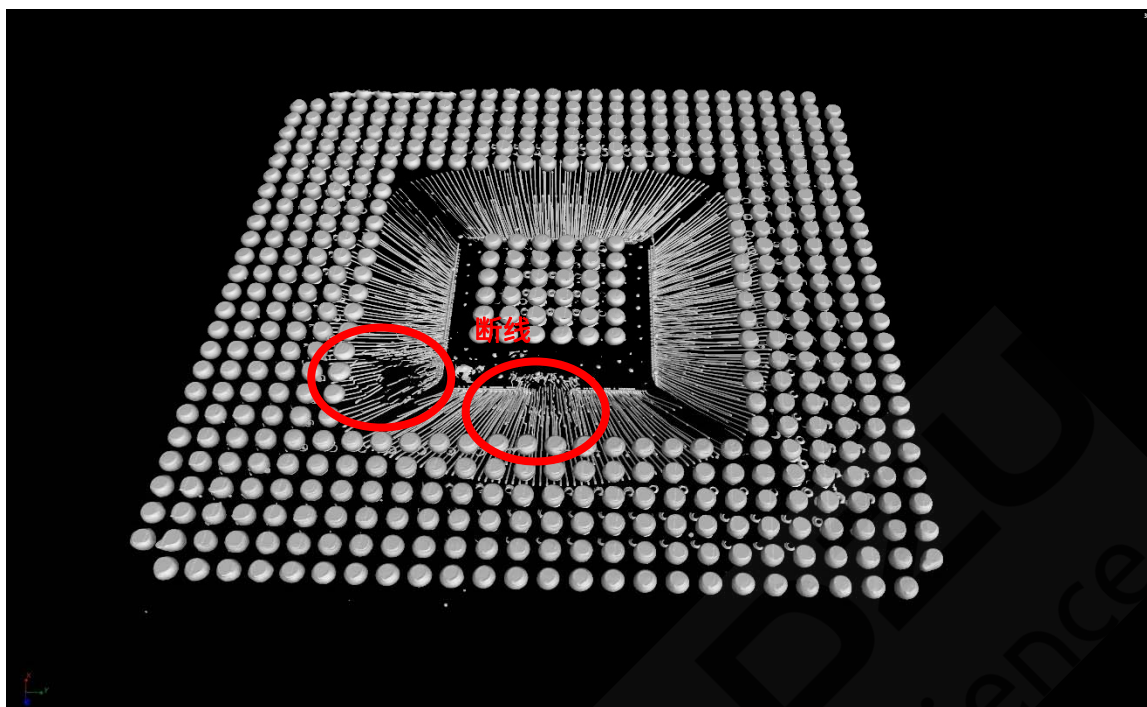


图 2 BGA 3D 图

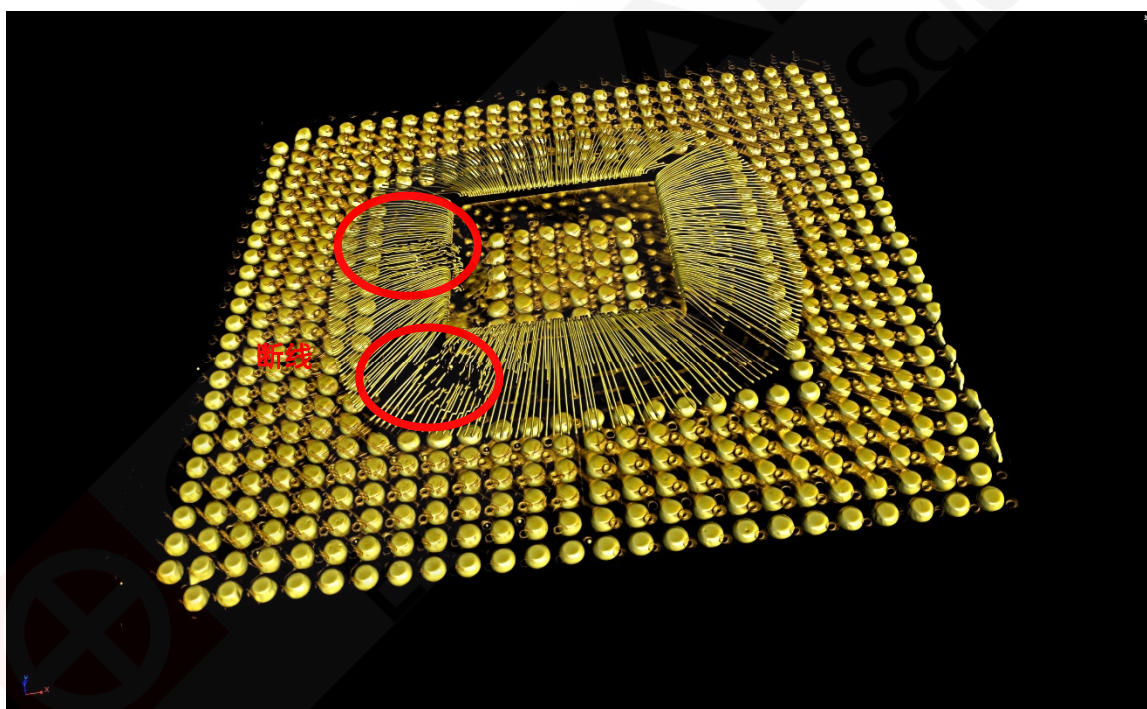
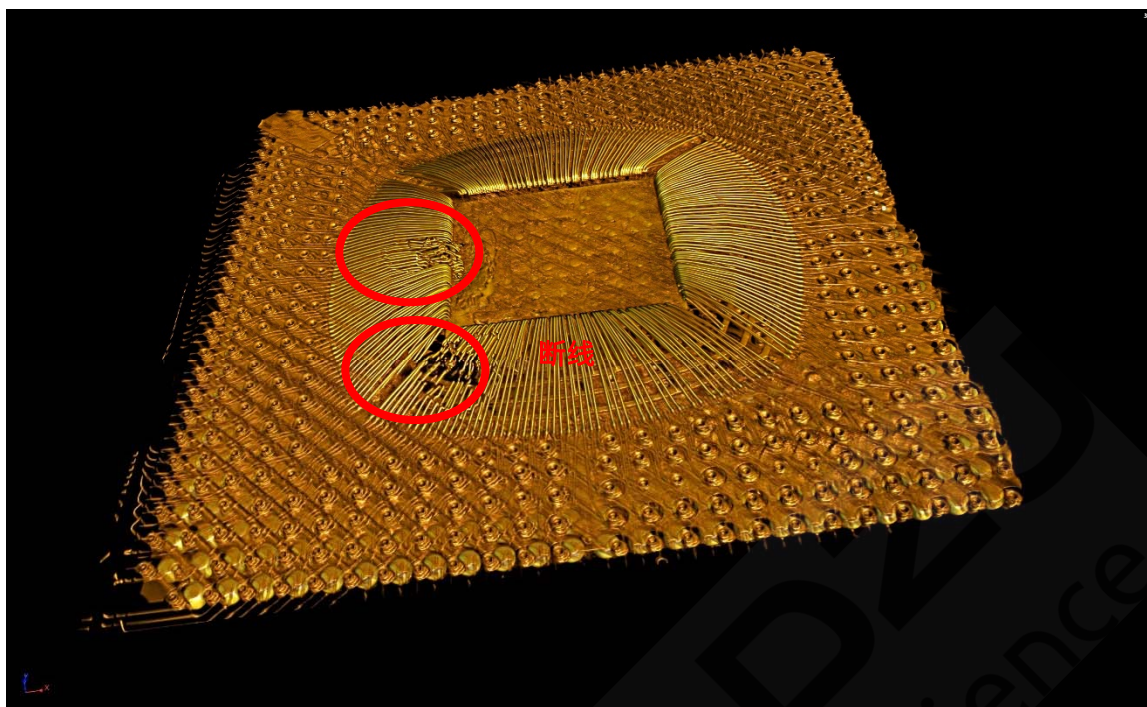
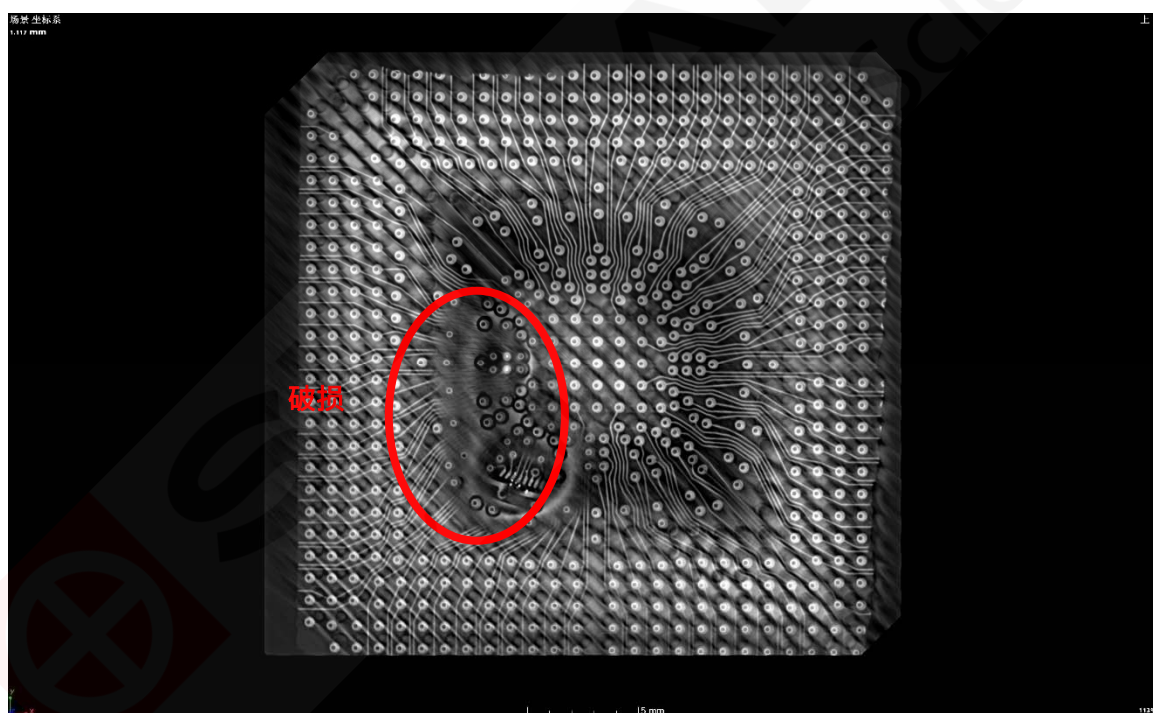
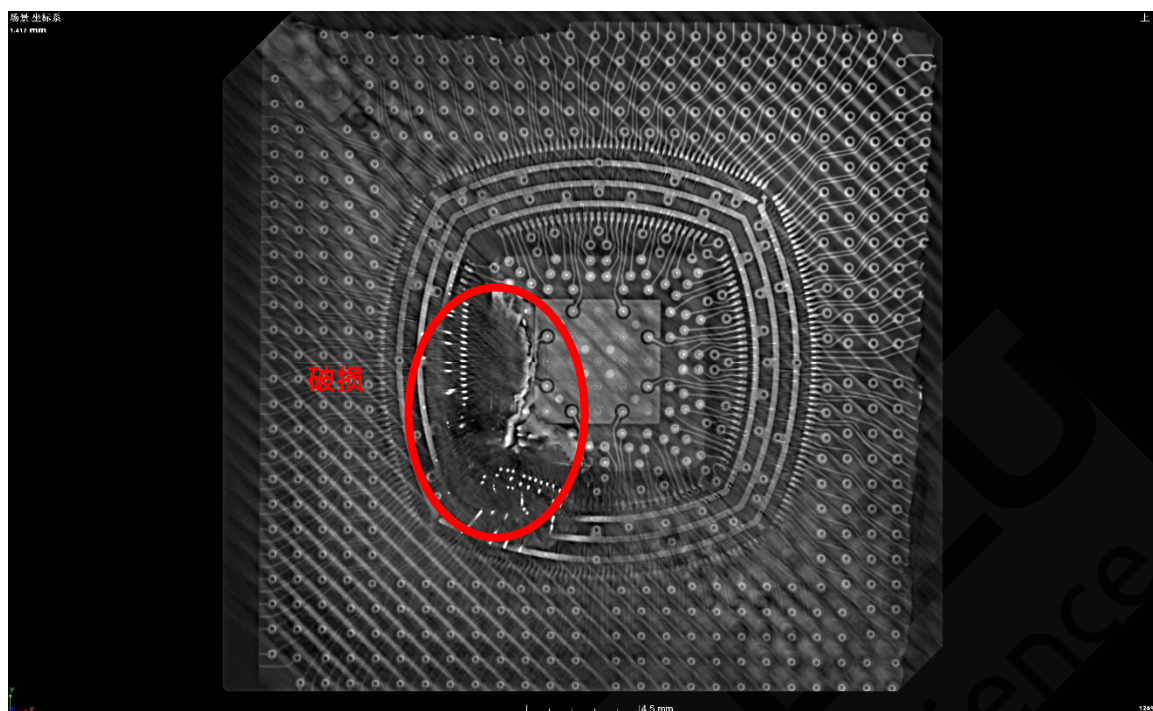


图 3 BGA 3D 颜色渲染图



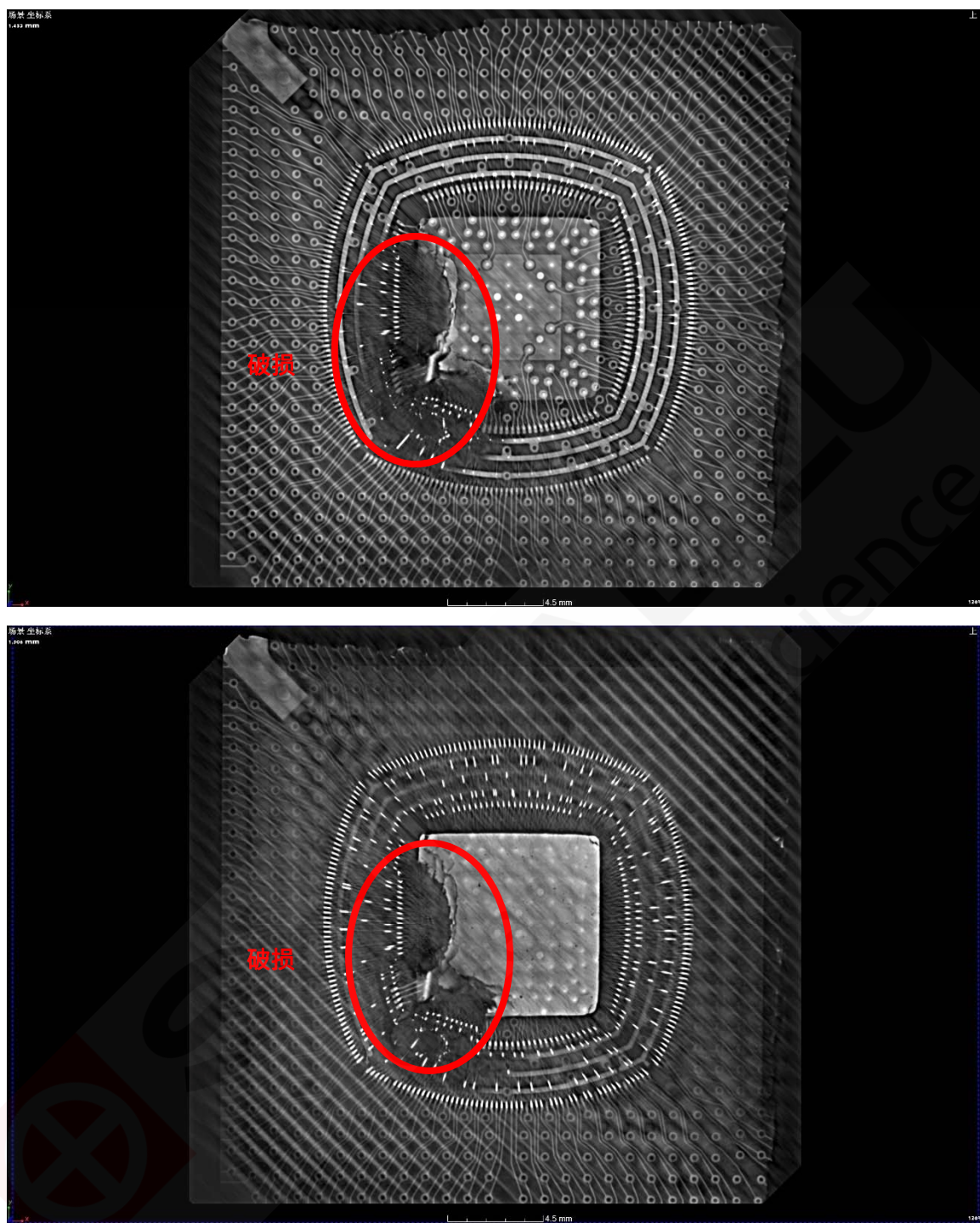
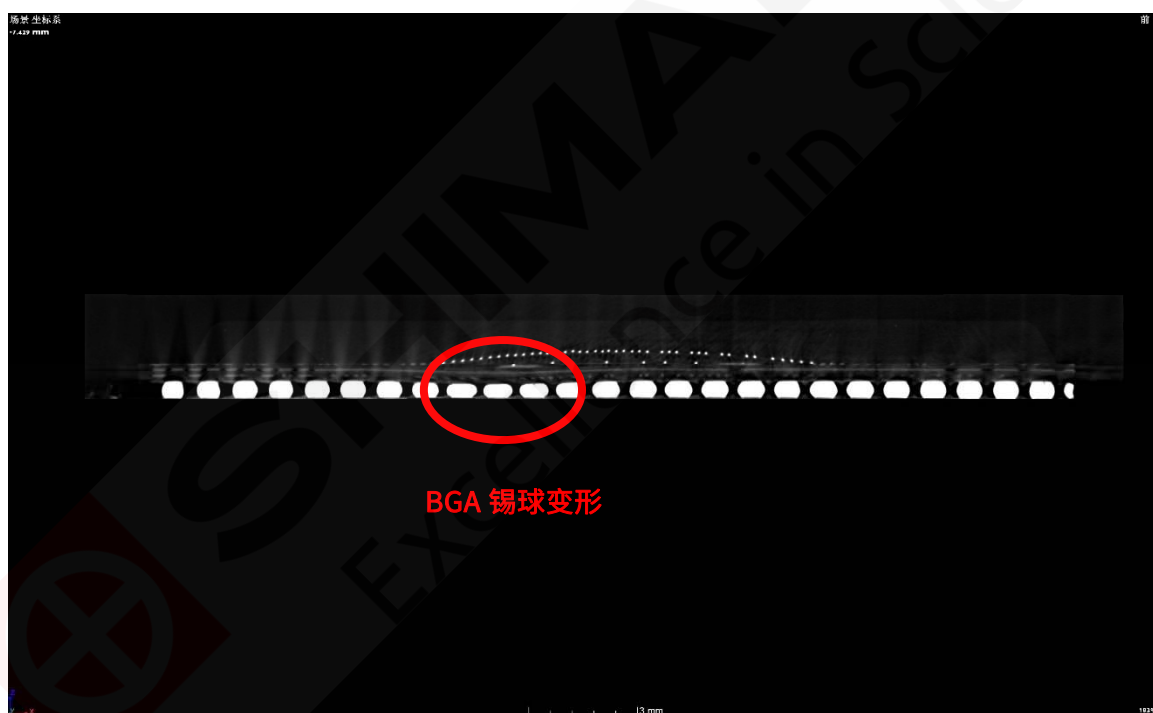
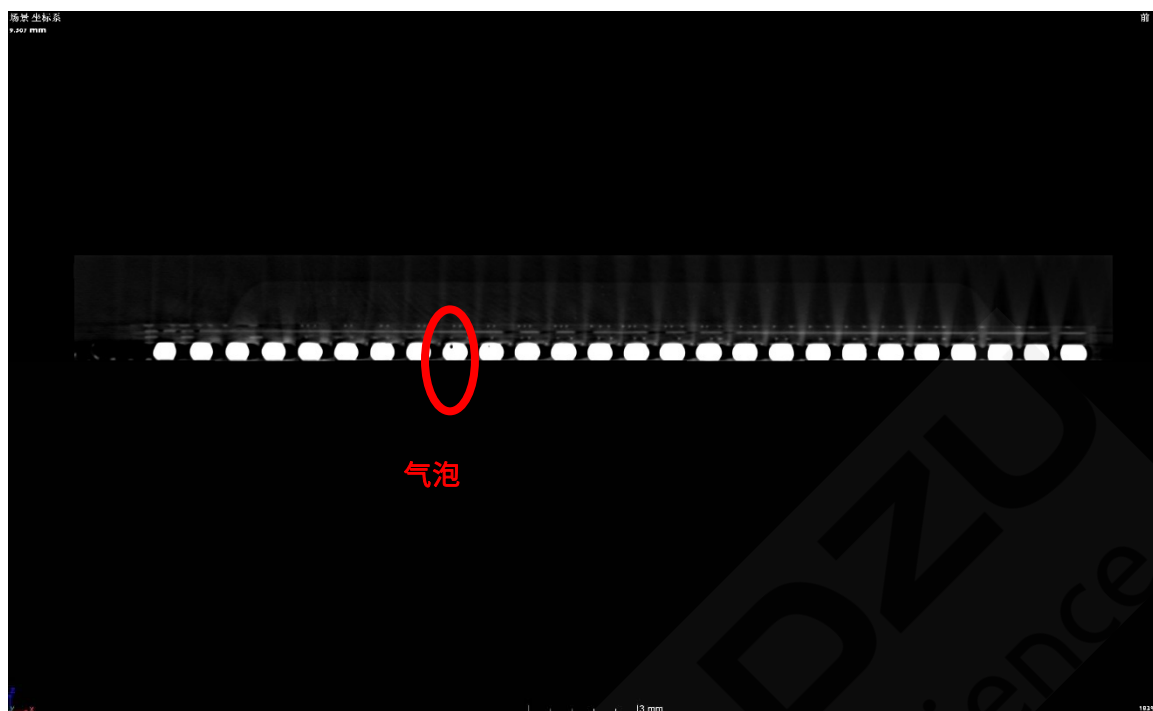


图 4 BGA 芯片层截面图



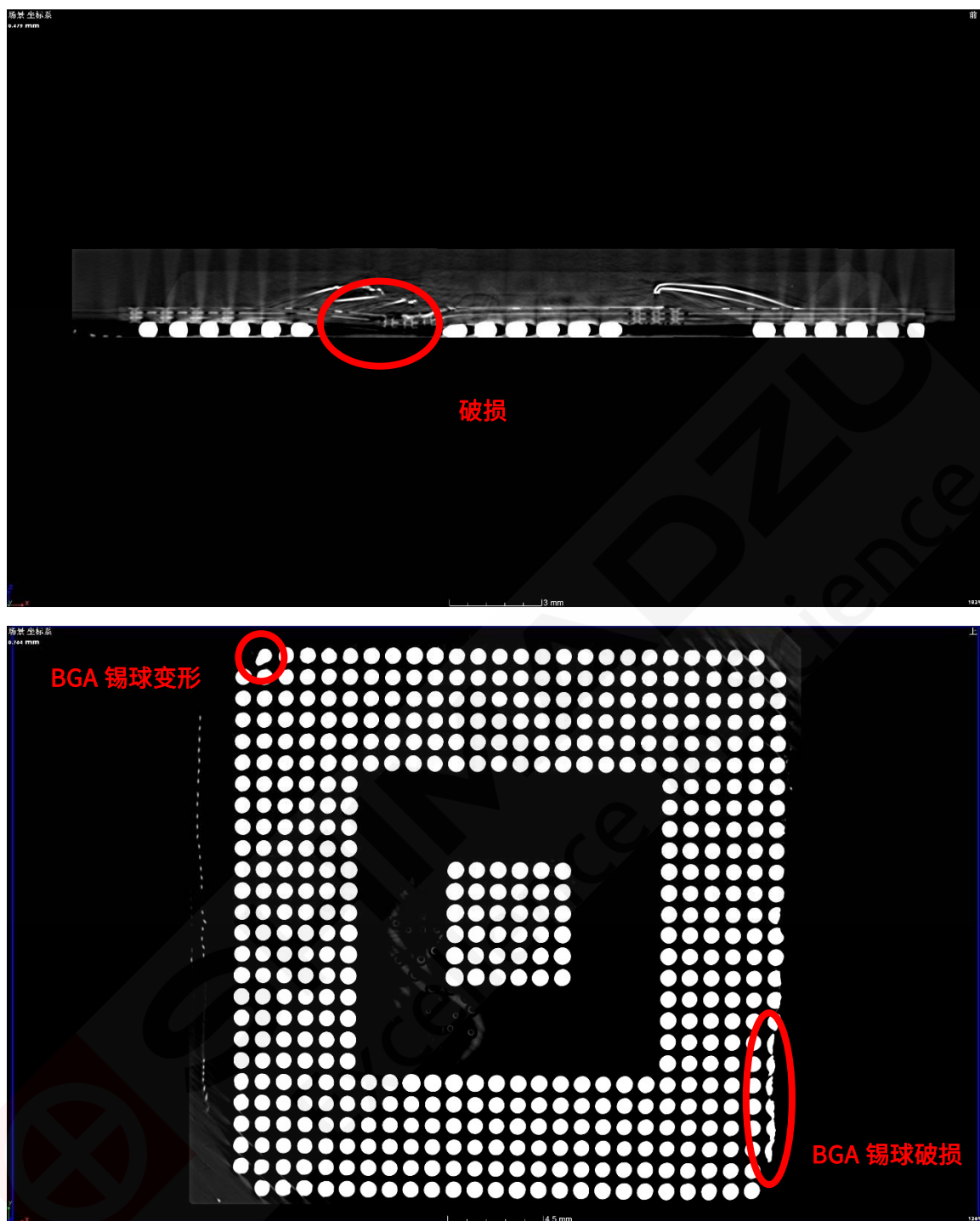


图 5 BGA 锡球截面图

2.2 BGA 芯片数据分析

在BGA生产过程中，BGA锡球大小不均及内部气泡过多过大容易影响产品的性能。利用VG软件对BGA锡球尺寸进行测量，如图6所示；图7是对BGA中的锡球气泡进行测量；利用VG软件缺陷模块对图2分析气泡缺陷，计算出气泡分布效果图（图8）。并用不同颜色标注不同大小尺寸的气泡。

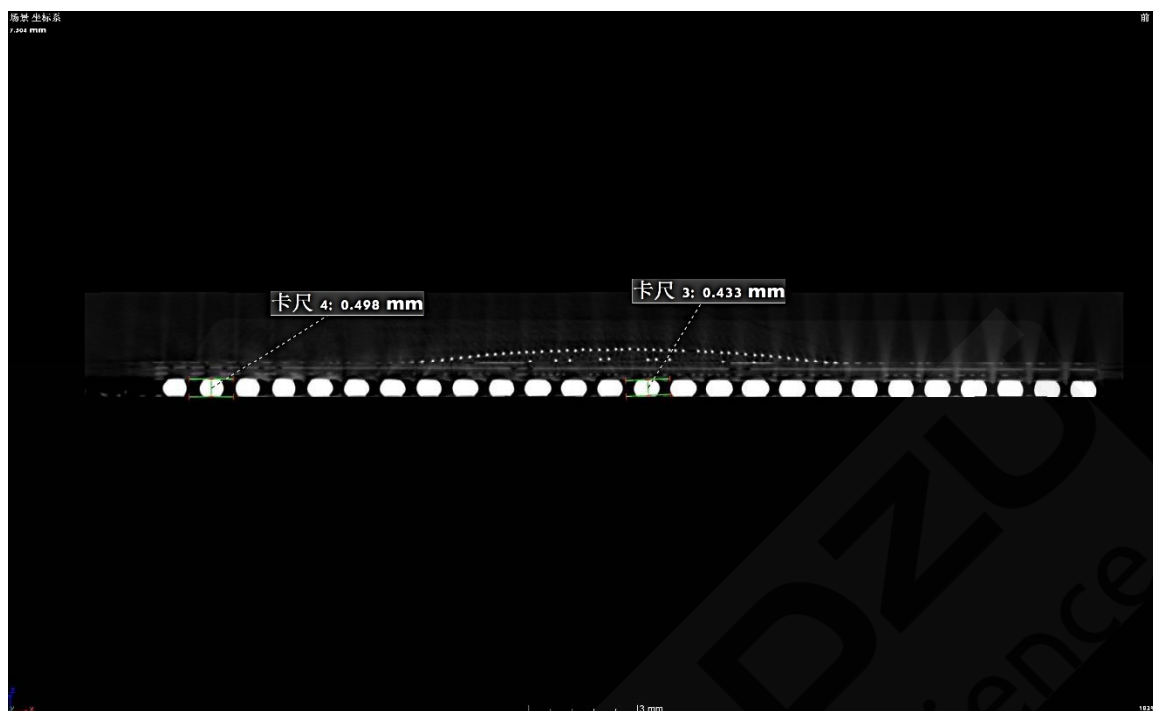


图 6 BGA 锡球大小测量

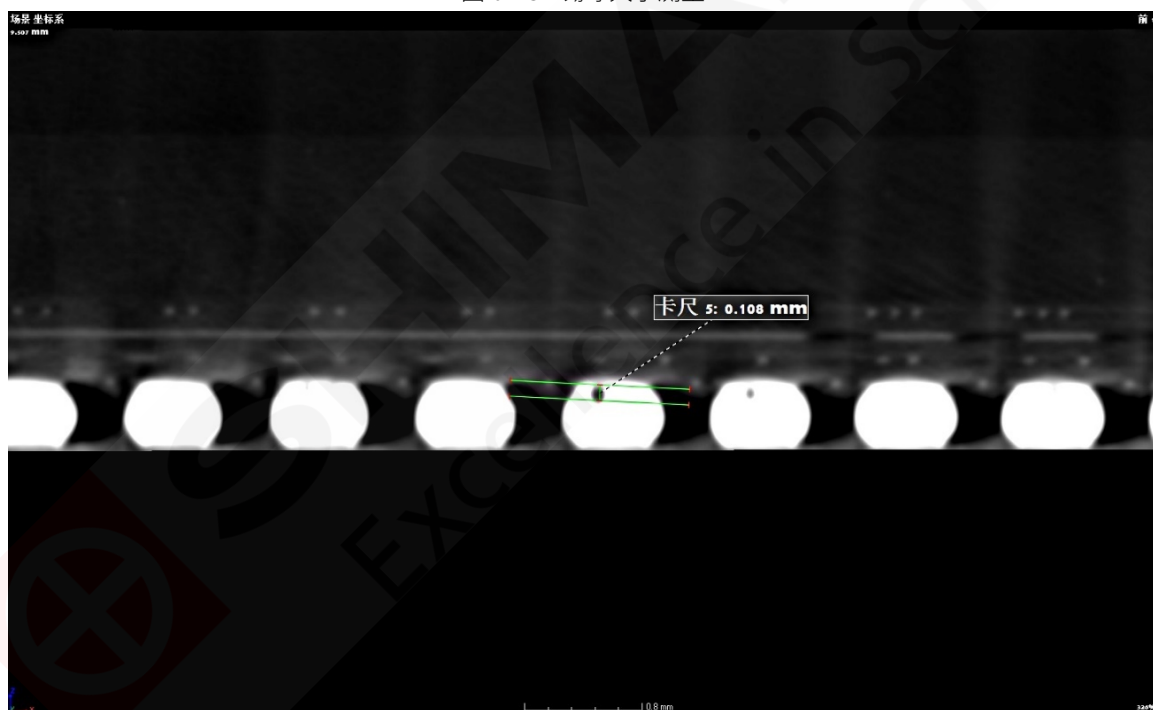


图 7 BGA 气泡大小测量

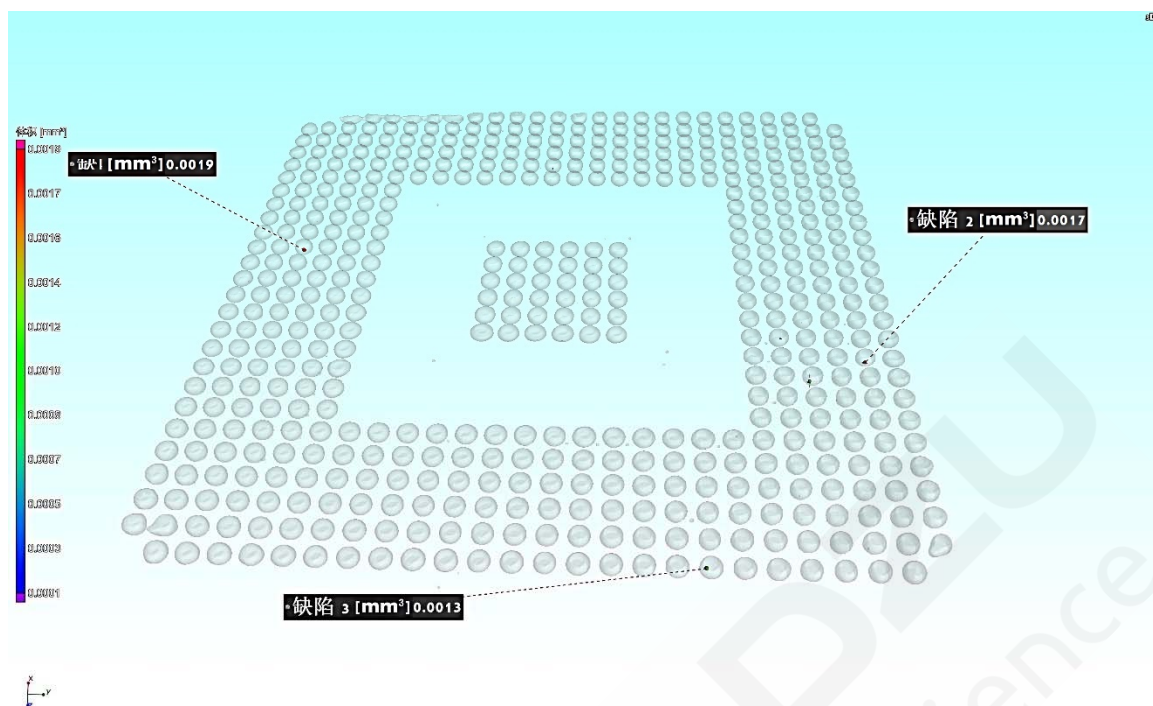


图 8 BGA 气泡率分析图

3. 结论

采用岛津的 inspeXio SMX-225 CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 系统检测 BGA 芯片内部结构，通过 CT 无损观察 BGA 芯片内部破损和气泡。通过 VG 软件测量 BGA 锡球大小及气泡的直径，并通过孔隙率缺陷模块测量气泡率并量化分析。

LGA 芯片内部结构的观察

摘要：本文介绍运用 inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 系统观察 LGA 内部结构。使用 CT 扫描后通过岛津软件 MPR 立即显示 CT 截面图，观察内部结构。通过 VG 软件观察内部气泡缺陷。使用 VG 软件缺陷模块计算 LGA 中的气泡率，呈现气泡分布立体效果。

关键词：微焦点 X 射线 CT 系统 LGA 气泡

LGA 全称是 Land Grid Array，直译过来就是栅格阵列封装，主要在于它用金属触点式封装取代了以往的针状插脚。它最大最直观的变化就是处理器不再有针状插脚，而是改为触点式，而针状插脚是在主板上，这样的话，减少了 CPU 拔插时针脚易损坏的问题。

因为从针脚变成了触点，所以采用 LGA 接口的处理器在安装方式上也与其它产品不同，它并不能利用针脚固定接触，而是需要一个安装扣架固定，让 CPU 可以正确地压在 Socket 露出来的具有弹性的触须上，其原理就像 BGA 封装一样，只不过 BGA 是用锡焊死，而 LGA 则是可以随时解开扣架更换芯片。

LGA 在生产过程中会产生气泡或者插脚不好的情况，这需要通过岛津 X 射线 CT 检查装置检测这些缺陷。不但测试速度快，而且精度高。本文介绍运用 inspeXio SMX-225 CT FPD HR PLUS 的微焦点 X 射线 CT 系统检测 LGA 的内部结构，观察内部缺陷及使用软件进行分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

inspeXio SMX-225 CT FPD HR PLUS 微焦点 X 射线 CT 系统



1.2 分析条件

X 射线 CT 检查分析条件：

测试电压 : 155 kV

测试电流 : 70 μ A

图像尺寸 : 2048 pixels $\times$ 2048 pixels

扫描时间 : 30 min

SDD : 1200 mm

SRD : 73.609 mm

Number of Views : 1800

Number of Averages: 1

Voxel Spacing : 0.009 mm/voxel

Exposure (ms) : 1000.00

Acquisition Mode: Fine

2. 结果与讨论

2.1 微焦点 X 射线 CT 对 LGA 芯片的观察

本次分析的是一种服务器上的 LGA 芯片，图 1 是其外观图，使用 X 射线 CT 针对整个样品进行扫描。



图1 LGA外观图

图 2 显示了 MPR（多平面重建）图像。在 MPR 显示图中，将多个 CT 图像堆叠在一个虚拟空间中，从而排列四张图像：CT 图像（1）；相互正交的纵向图像（2）和（3）；以及与纵向截面图像（4）正交的任意截面图像。

从图 2 的图像（1）至（4）中，可以观察到 LGA 中在三个直角相交的方向截面图中的内部结构。

图 3 和图 4 示出了该 CT 成像数据的三维显示。当转换为三维显示时，可以对 LGA 中的针状脚和圆球的接触进行观察。

图 5 和图 6 示出了 LGA 的截面，使用 CT 可以观察内部气泡。

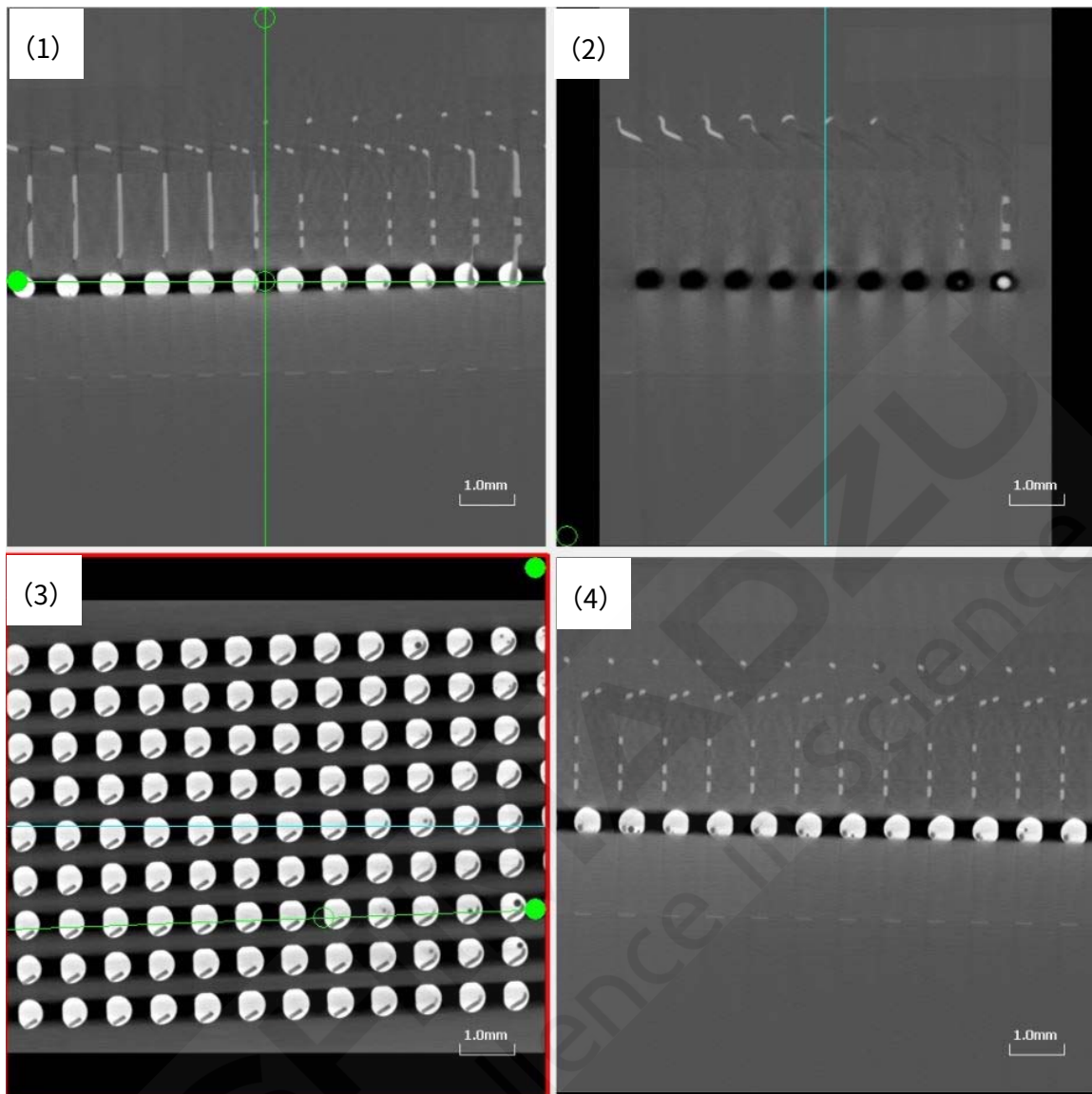


图2 LGA MPR图

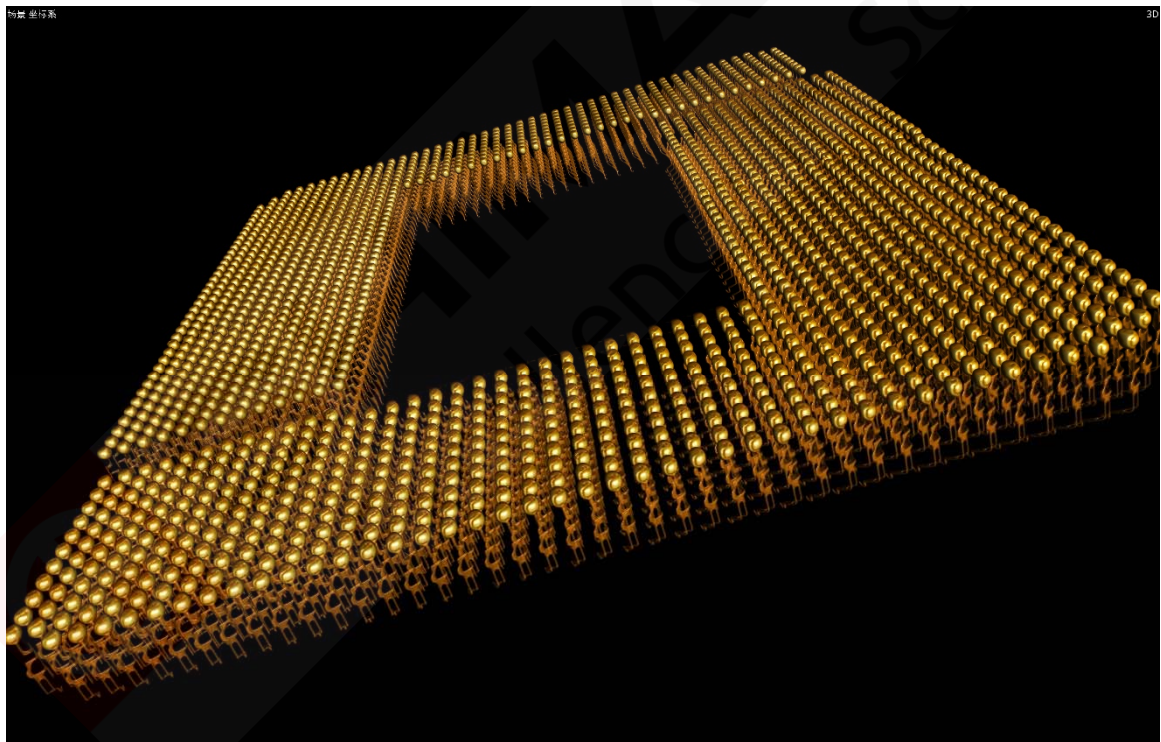
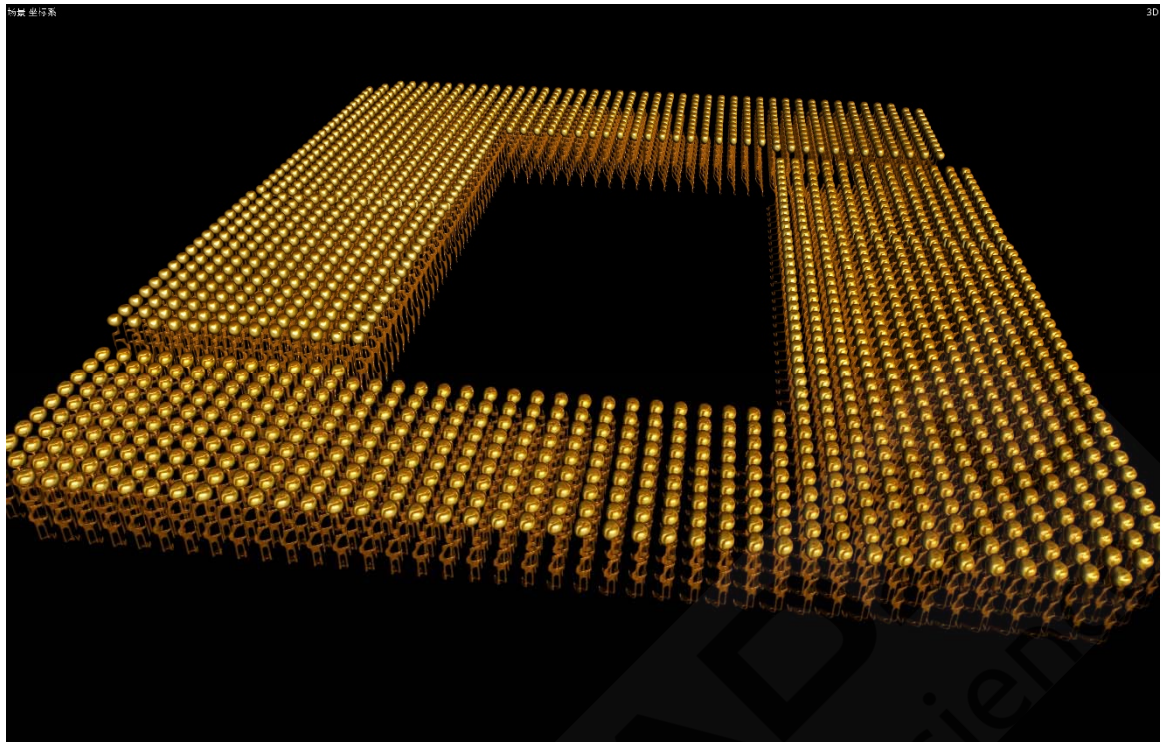


图3 LGA 3D图

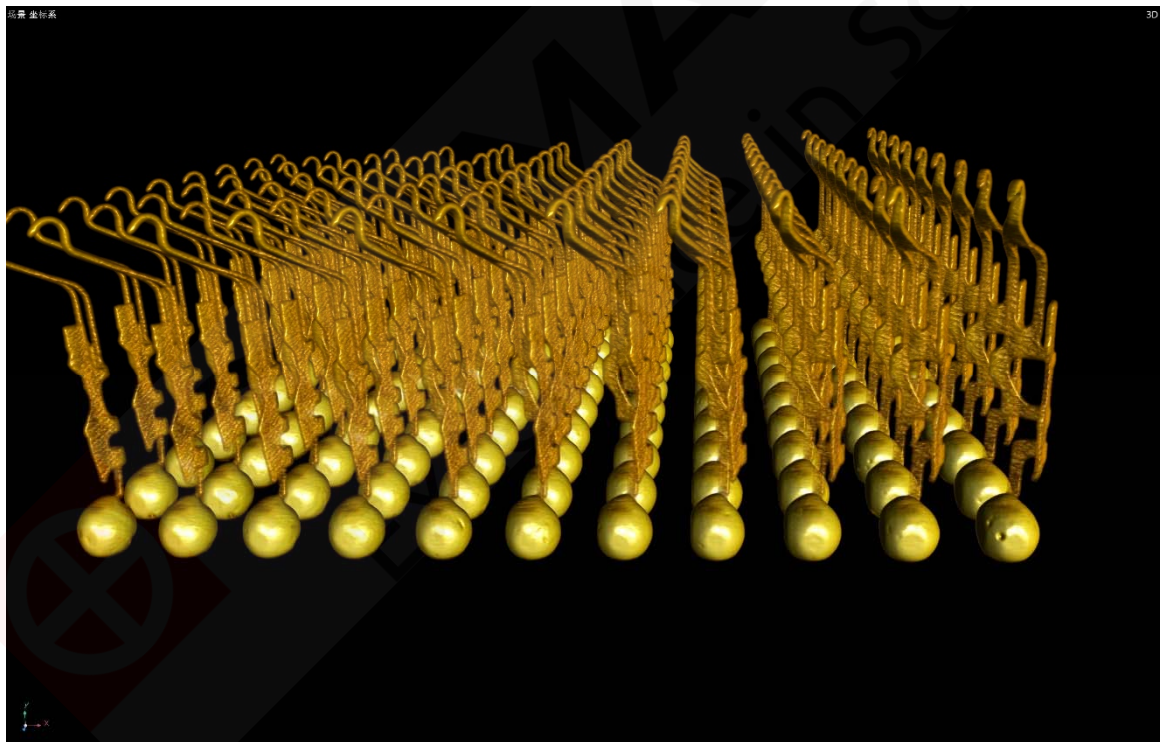
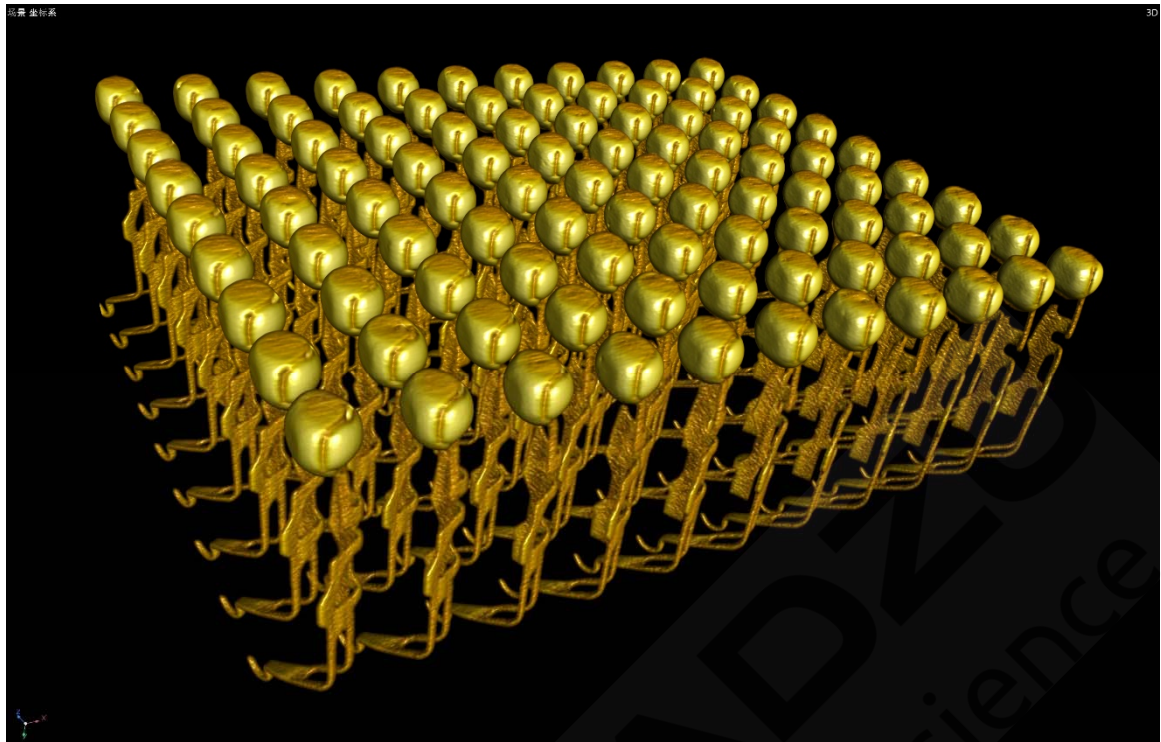


图4 LGA局部3D图

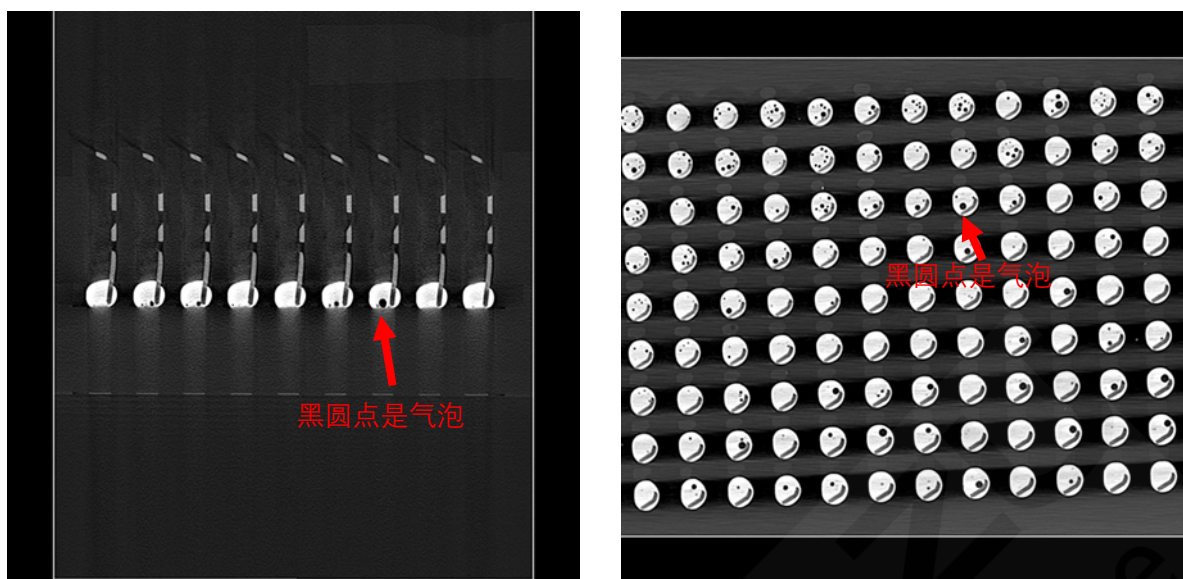


图5 LGA截面图

2.2 LGA 样品数据分析

在LGA生产过程中，内部气泡过多过大容易影响产品的性能。利用VG软件缺陷模块对图3分析气泡缺陷，计算出气泡分布效果图（图6）。并用不同颜色标注不同大小尺寸的气泡。

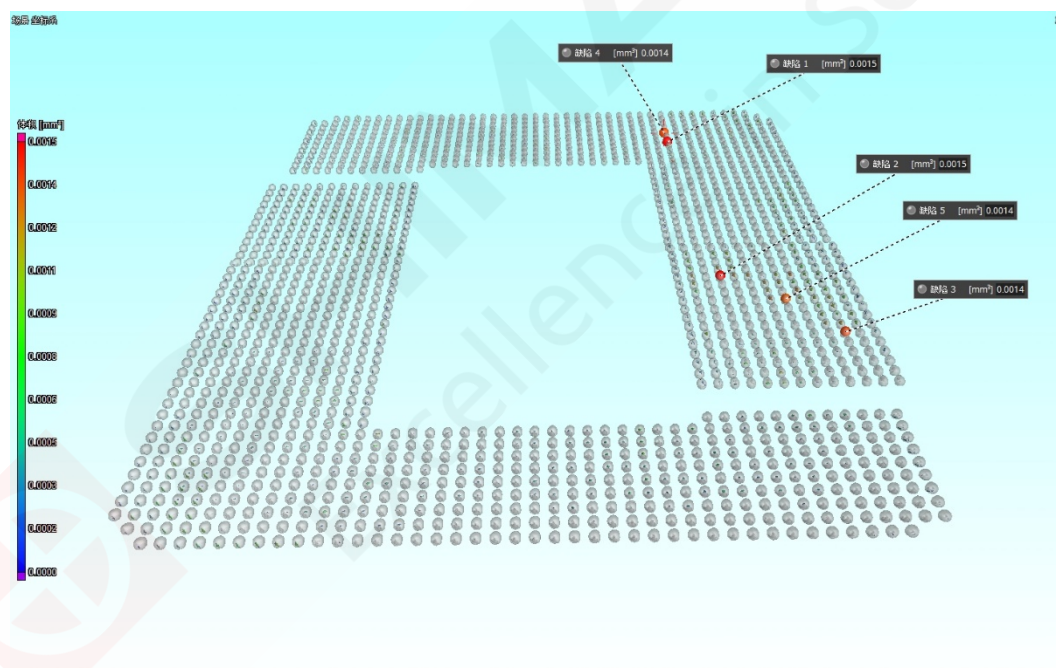


图6 LGA气泡率分析图

3. 结论

采用岛津的 inspeXio SMX-225 CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 系统检测 LGA 内部结构，通过 CT 无损观察内部气泡。通过 VG 软件测量 LGA 的气泡率并量化分析，有助于工厂品质部管控和研发部产品开发。

LED 芯片焊接缺陷的观察

摘要: 本文介绍了一个运用 Xslicer SMX-6010 微焦点 X 射线检查装置对 LED 芯片的实例观察。针对整个芯片透视, 没有发现缺陷。再放大观察发现两个 LED 芯片有气泡并测量其中一个芯片的气泡面积。再倾斜角度放大观察芯片圆环有焊接气泡。再使用 CT 扫描芯片中的圆环, 能够清晰观察出内部焊接气泡并测量气泡面积比, 并使用 3D 图直观显示。

关键词: 微焦点 X 射线检查装置 CT 芯片 LED 气泡

LED为发光二极管 (Light Emitting Diode),属于半导体级件的一种, 组件的原理是将电能转换为光能, 从而发光。白炽灯寿命为1000hrs, 而LED的使用寿命可达10万小时以上。芯片是LED灯珠的核心材料, 在通电情况下发光, 其发光原理为: N极电子在电压的驱动下穿过PN结, 向P极运动, 进入 P极的电子与空穴结合, 同时进入N极的空穴与电子结合, 产生光子发光。不同的芯片发出的光有不同的颜色, 不同的波长, 它是由芯片的内部结构决定的。发光二极管有正向导通, 反向截止的特性。

LED芯片封装是个高科技的东西, 每个公司的封装技术属于商业机密, 但是都需要有焊接技术, 在焊料焊接过程中, 需要观察焊接中是否有气泡、焊料的多少、是否偏斜等缺陷, 由于是处于密封状态, 只能借助 Xray透视及CT无损检查内部焊接状态。

本文介绍了一个运用 Xslicer SMX-6010 微焦点 X 射线检查装置的对 LED 内部缺陷的观察。

1. 实验部分

1.1 仪器

Xslicer SMX-6010 微焦点 X 射线检查装置



1.2 分析条件

X 射线透视检查分析条件:

测试电压:140 kV

观察角度: 0°和 45°

测试电流: 100 μ A

X 射线 CT 检查分析条件：

测试电压:140 kV

扫描模式：清晰

测试电流：100 μ A

扫描时间：13 min

观察角度：60°

2. 结果与讨论

2.1 X 射线透视观察

图 1 是一个 LED 芯片外观图，芯片尺寸 L3.6 mm X W3.6 mm X H1 mm。内部有两个 LED 芯片，外部一个圆环封闭。图 2 是对整个芯片的透视图。透视图像用黑白的浓淡表示透过内部的 X 射线剂量的差异。两个 LED 芯片 X 射线吸收量较多的有锡膏的地方颜色较深，吸收量少的没有锡膏的地方颜色较浅。图 3(1) 和图 3 (2) 透视图分别是对图 2 (1) 和图 2 (2) 进行 0°放大观察，红圈中的白色部分是气泡。图 4 是针对图 3 (1) 芯片中 LED 气泡面积比的测量。在图 2 透视图，圆环是黑色的， 没有看到焊接痕迹，在图 5 中，针对芯片外部的圆环倾斜 45°透视，可看见红圈中有锡膏焊接。

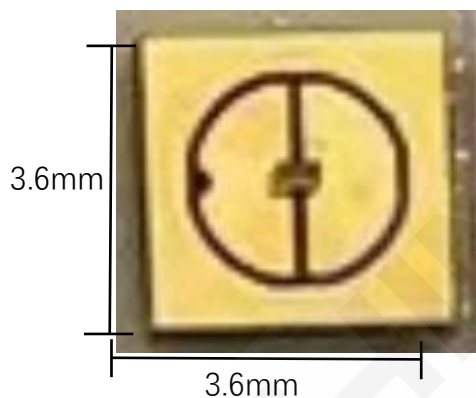


图 1 芯片外观图

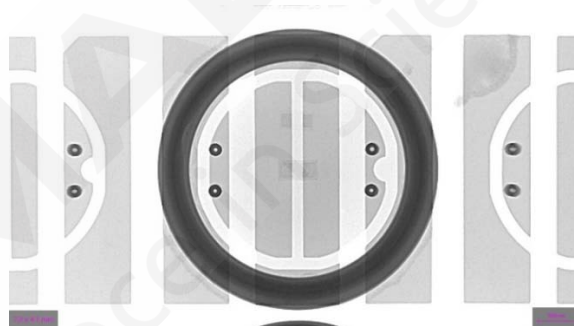
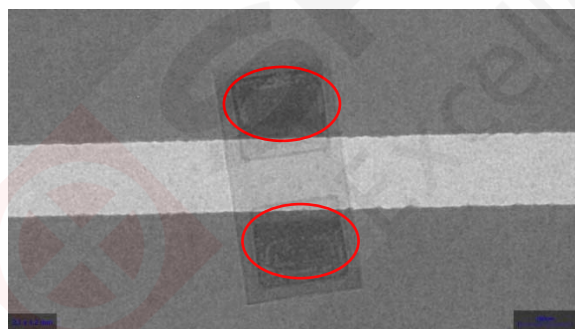
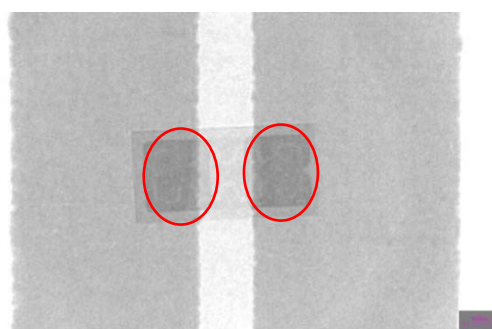


图 2 芯片整体透视图



(1)



(2)

图 3 芯片中 LED 透视图

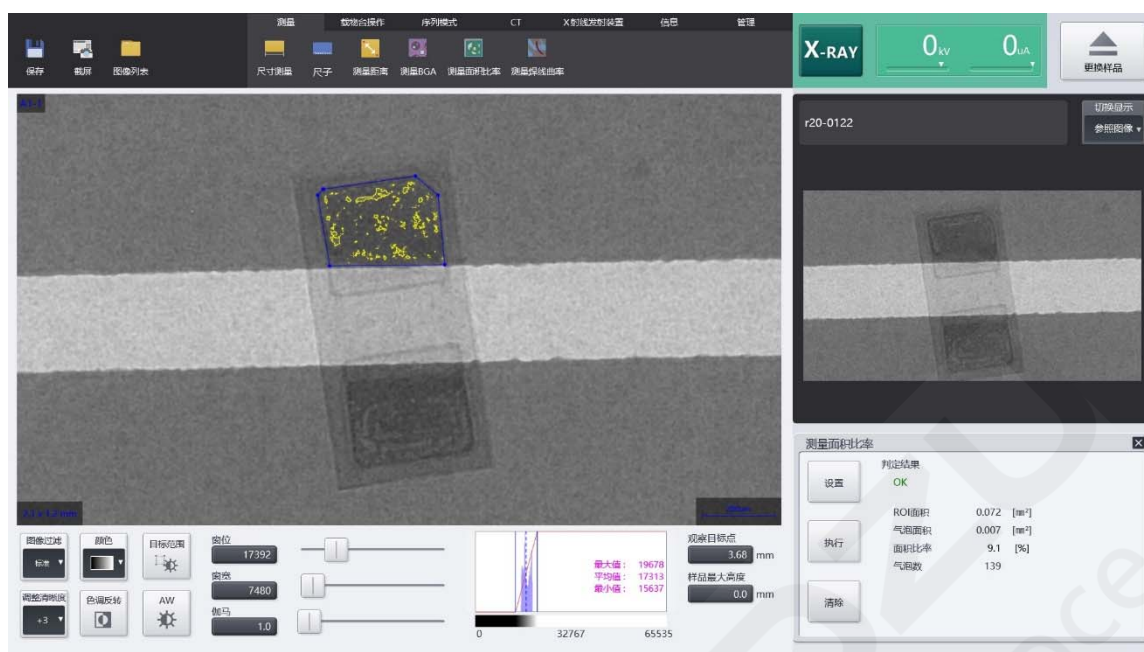


图 4 芯片中 LED 气泡面积比测量

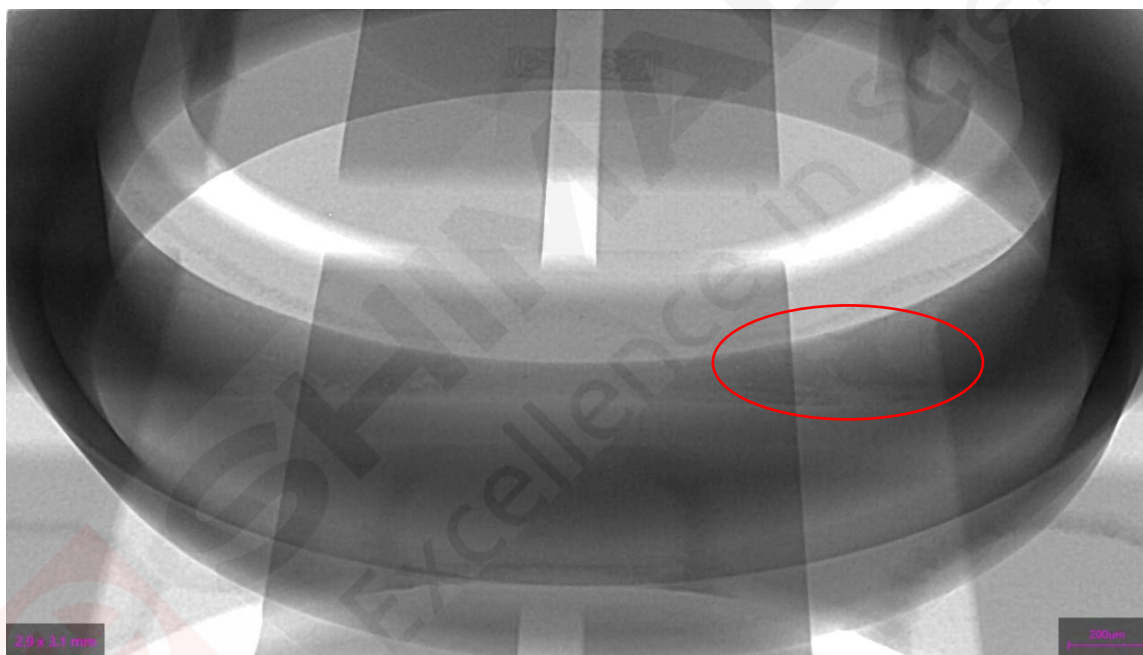


图 5 芯片倾斜 45°测试

2.2 X 射线 CT 观察

使用X射线透视时只能看到一个平面，对内部的每层细节部分不能观察。在这种情况下，检查分析可以利用CT成像获取横断面的数据。图5是芯片CT横截面，红色圈内颜色黑的区域是有气泡。图6是通过气泡面积比测量功能对图5的CT横截面测量气泡面比。

图7使用VG软件截取CT横截面和虚拟出立体3D图像，可直观观察出气泡部分。

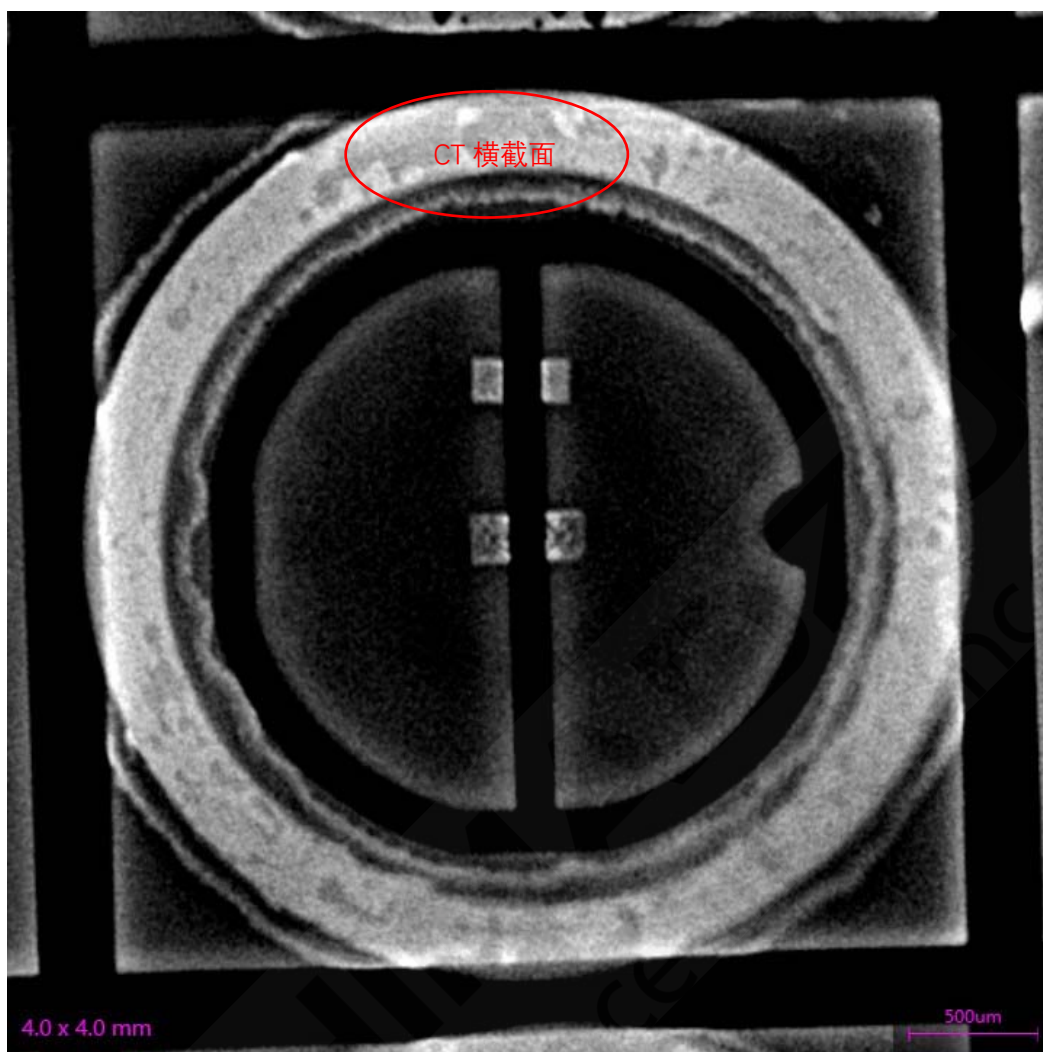


图5 芯片 CT 横截面

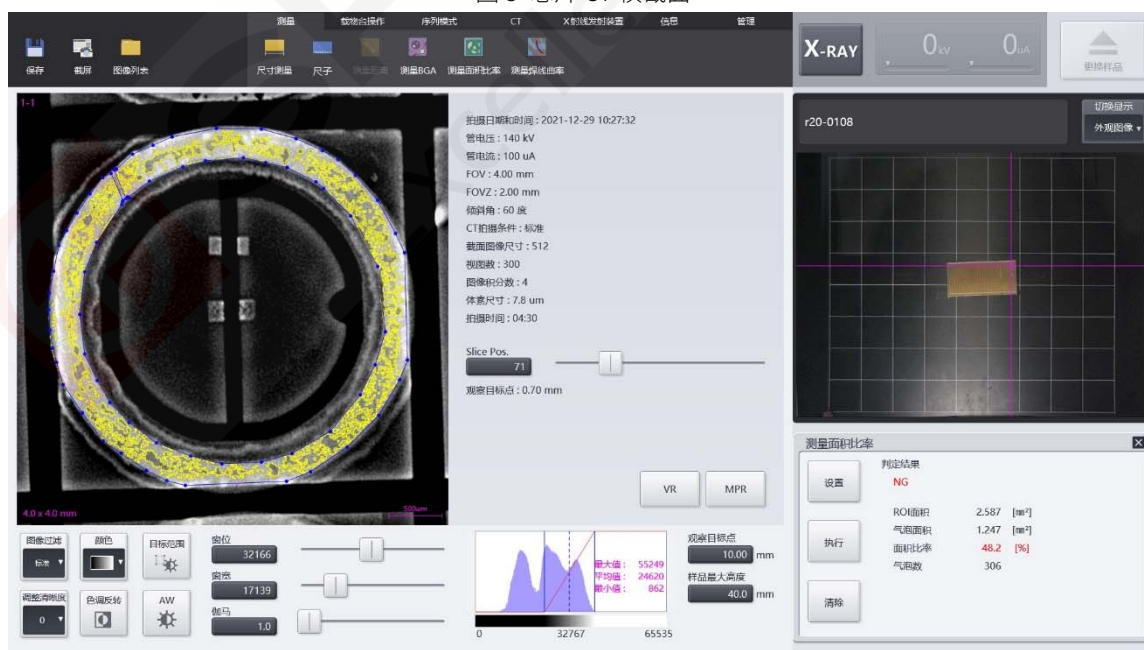
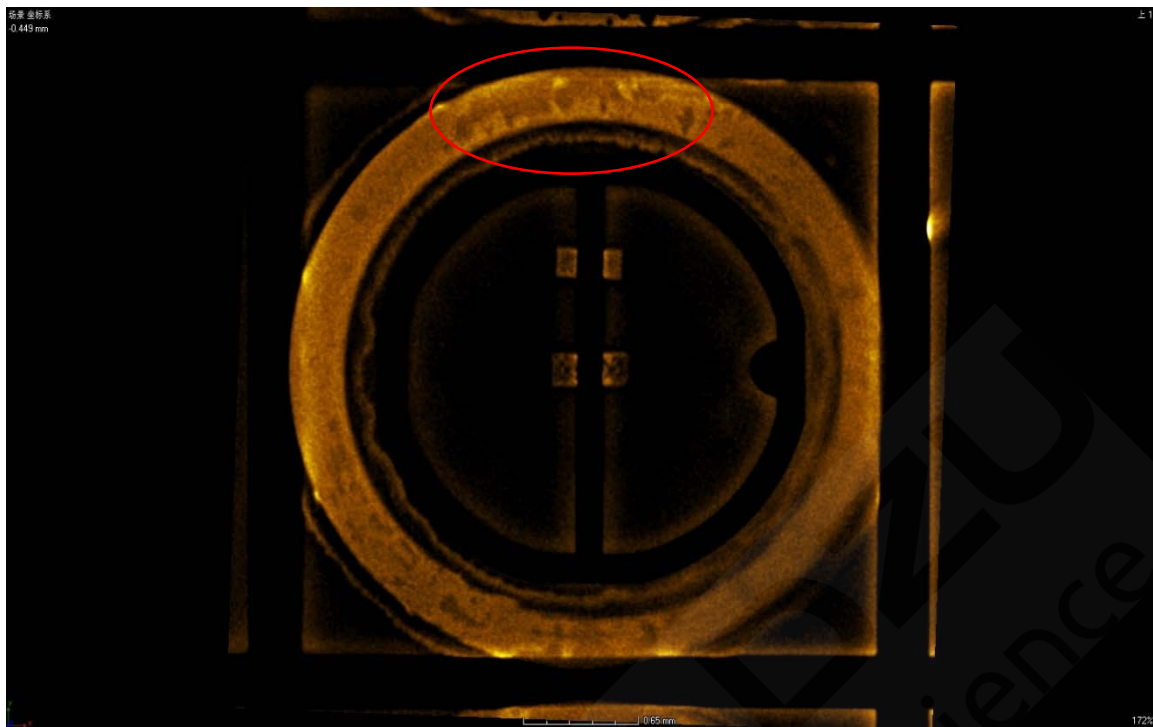


图6 芯片CT气泡面积比测量



3D 图



图 7 芯片 CT 横截面和 3D 图

3. 结论

采用岛津的 Xslicer SMX-6010 设备检查芯片中 LED 的内部焊接缺陷，可以根据 X 射线透视和 CT 选择合适的观察方法。任何操作人员都可以轻松的在 X 射线透视和 CT 之间任意切换检查样品内部缺陷。

光电子能谱技术表征半导体器件引脚斑迹

摘要：本文采用 XPS 能谱分析结合平行成像技术表征半导体器件引脚及其上的黄色斑迹，并采用离子刻蚀进行深度剖析，辅助判断斑迹纵向分布，获得了较好的测量结果，有助于查找可能的污染来源，进一步进行失效分析。

关键词：铜引脚 XPS 技术 平行成像 深度剖析

近年来，中国已成为带动全球半导体市场增长的主要动力，随着半导体芯片产业的发展，失效分析对于提高半导体产品质量，技术开发、改进，产品修复及仲裁失效事故等方面具有很强的实际意义。引脚是指从集成电路（芯片）内部电路引出与外围电路的接线，构成了芯片的接口。随着电子技术的发展，电路板上的器件引脚间距越来越小，器件排列更加密集，电场梯度更大，因此电路板对引脚的腐蚀也变得越来越敏感。

针对半导体器件局部失效分析，传统的扫描电镜、电子探针等技术较难进行超轻元素（如 Li）以及元素化学态的分布检测，传统的 XPS 技术仅能给出某一区域的元素化学态，缺少化学态空间分布的信息，XPS 成像技术应研究需求而生，可以很好的解决以上难题。岛津 Axis Supra 配备专利技术的 DLD 二维阵列延迟线检测器，可以同时记录光电子的信号强度及其发射位置，亦可以在数秒的时间里获取完整的 XPS 谱图及高能量分辨的化学状态图像。在成像结果的不同区域进行选区采谱分析，可以得出迹斑及周围区域的元素及化学态差异。结合氩离子刻蚀技术，可得到黄色迹斑的纵向分布信息。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 Axis Supra

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶（Al K α ，1486.6 eV）

X 射线高压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描速度：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

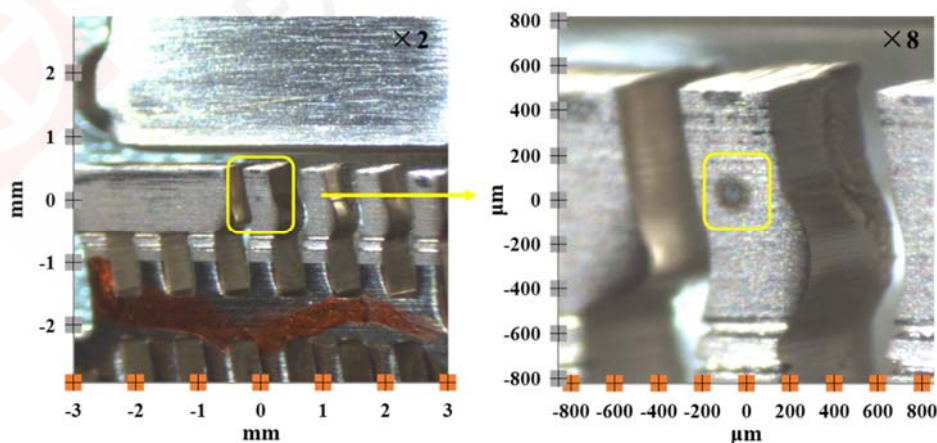


图 1 样品光学照片：右图为左图局部的放大照片

无需前处理，直接将样品用双面胶带贴于样品条上即可。

2. 结果与讨论

根据光学显微镜图片可初步判断黄色迹斑直径约 130 μm ，为了微区分析时能够更好的精准定位，首先采用 XPS 平行成像技术对选择区域进行成像，采用 Cu 2p 结合能进行成像，结果见下图 2，周围较亮区域表明 Cu 元素相对含量较高，中间较暗区域则相反。鉴于此，分别在黄色迹斑区域（图 2 下方）及周围区域（图 2 上方）进行 55 μm 微区分析，由两个区域的全谱扫描结果可知，该引脚材质主要为铜，表面 C、O 元素可能的来源为表面吸附污染。值得注意的是，对比两处的结果可知，在黄色迹斑处额外出现了 Cl 元素（由精细谱可知氯元素为氯离子化学态），且此处 O 1s 峰较强，其他无显著区别，因此可以初步判定 Cl 离子存在为黄色迹斑出现的主要原因。

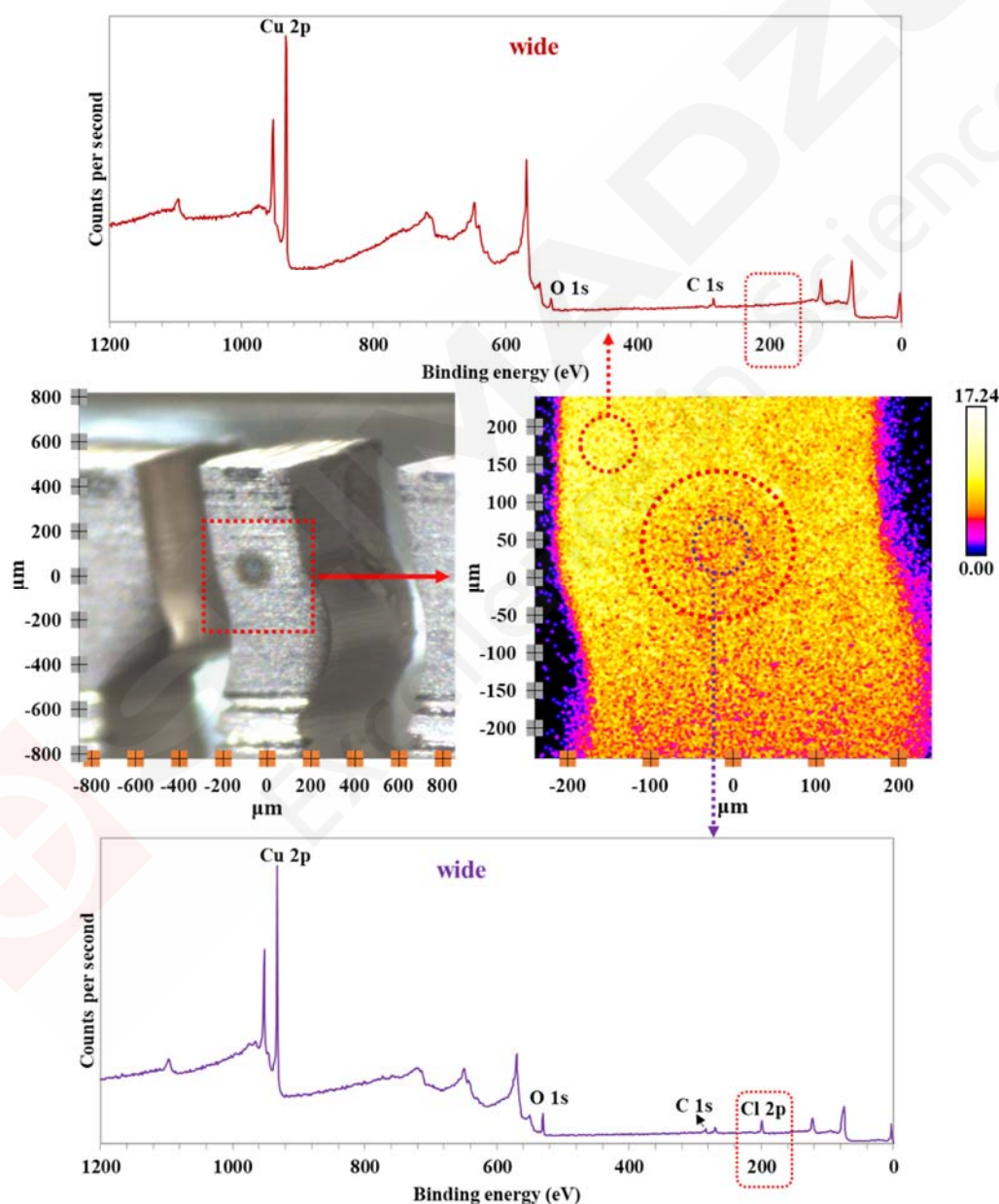


图 2 平行成像及选区测试结果

为进一步了解该黄色迹斑的纵向分布，对该区域采用氩离子团簇刻蚀枪（团簇模式 10keV Ar_{1000}^+ ）进行深度分析，可由光学显微镜观察到黄色迹斑区域随刻蚀时间延长的变化情况，见下图 3。随着刻蚀时间延长，迹斑区域颜色逐渐变浅，且直径略有减小，刻蚀 600s 后显著减小，但依然有迹斑痕迹，说明该腐蚀过程发生在引脚表面区域，并向内部逐步扩散。结合对该区域进行的全谱扫描结果可知，Cl 2p 峰逐渐减弱趋于消失。考虑到由全谱结果进行元素定量具有较大的误差，进一步对各元素进行精细谱扫描，并计算各元素的相对原子占比，结果见图 4。

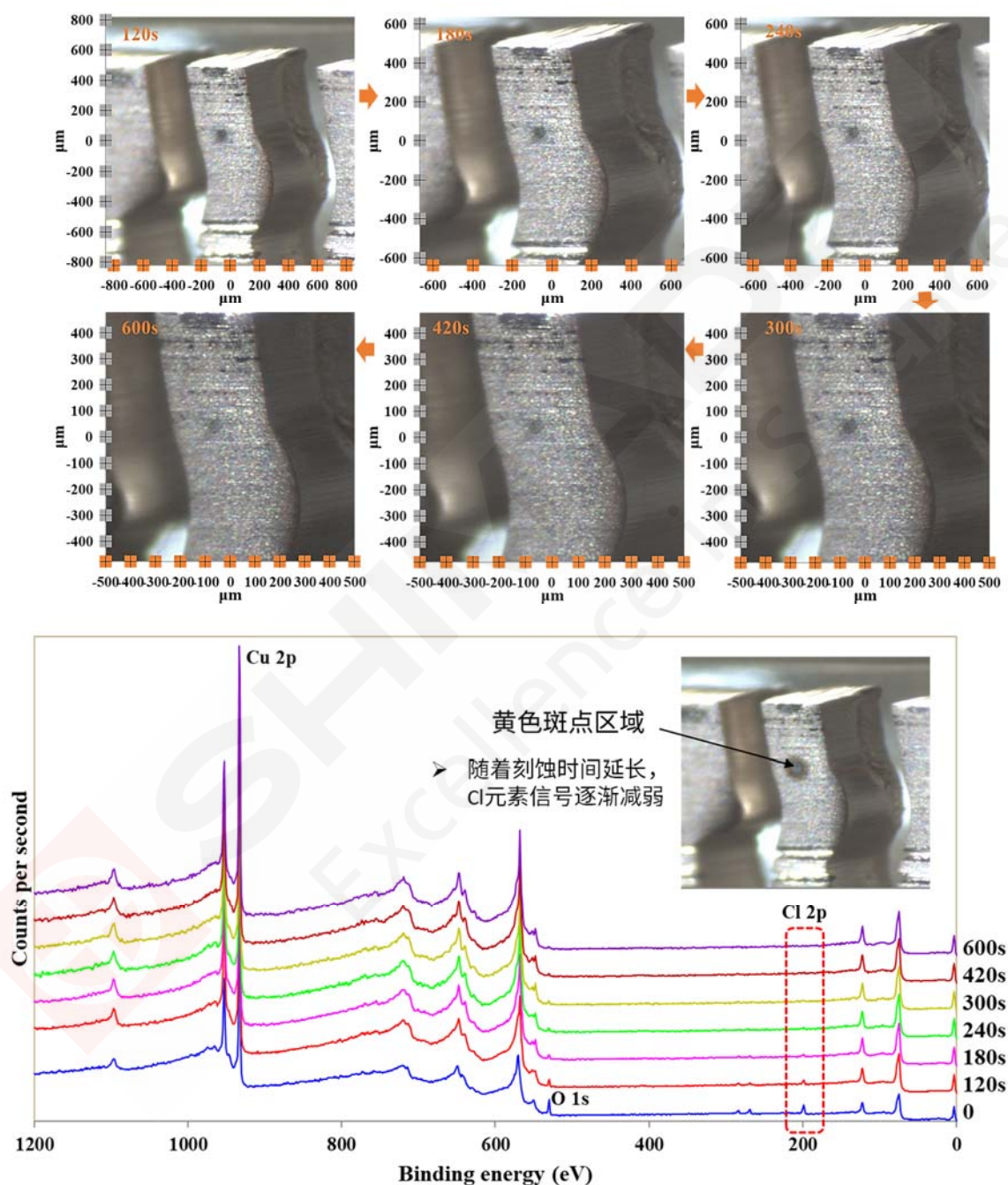


图 3 随刻蚀时间延长的显微放大图片变化及全谱结果

随着刻蚀时间延长，Cu 元素含量逐步增加，趋于稳定，其余元素含量整体均呈现下降趋势，刻蚀 600s 后还有少量的 C、O、Cl 元素，与图 3 显微图片结果比较，推测是由于迹斑区域还未完全被刻蚀至消失所致。

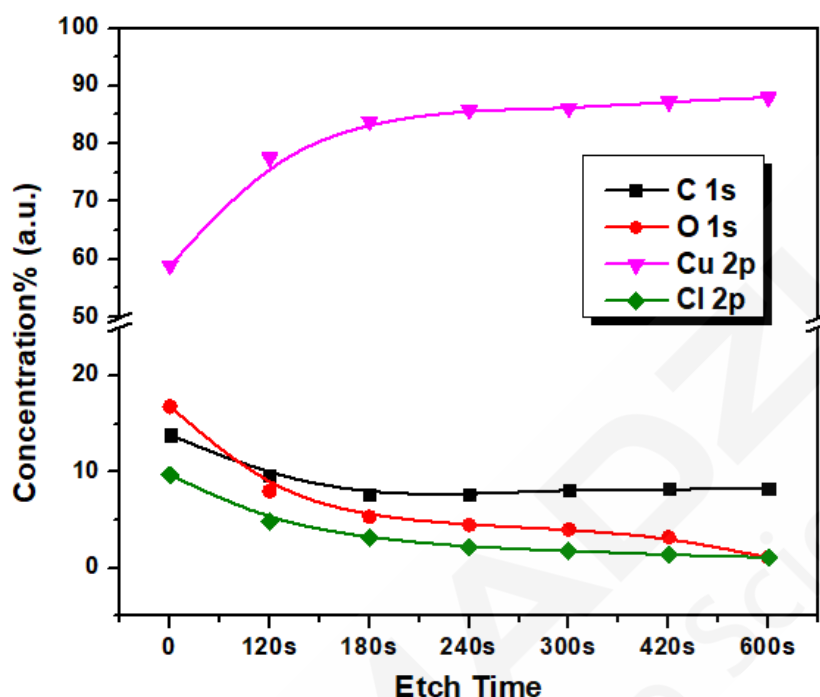


图 4 随刻蚀时间延长的各元素定量结果

3. 结论

通过以上表征可判断氯离子存在是导致出现黄色斑迹的主要原因，且腐蚀由表面开始，逐步向内扩散。选用 XPS 成像技术对半导体器件微区的表面元素进行分析，结合深度剖析技术可以清楚地了解各元素在器件表面的分布情况，结合污染元素组成及化学状态进行有目的的原因排查，有助于对功能器件的质量控制和失效机制进行把控和解析，有效杜绝污染和器件失效发生，以达到不断对产品工艺和技术进行优化的目的。

附录 检测方法及岛津仪器应对一览表

序号	分析方法	检测样品	岛津对应检测仪器	页码
1	X 射线荧光光谱法测定工业硅中杂质元素含量	工业硅	XRF-1800	8
2	X 射线荧光粉末压片法测定多晶硅中杂质元素含量	多晶硅	XRF-1800	11
3	电感耦合等离子体发射光谱法测定工业硅中杂质元素含量	工业硅	ICPE-9820	14
4	傅立叶变换红外光谱仪测试半导体材料硅片中氧碳含量	硅片	IRXross	17
5	电感耦合等离子体发射光谱法测定碳化硅粉末中的微量元素含量	碳化硅粉末	ICPE-9820	20
6	使用激光粒度仪测试碳化硅粉末的粒度	碳化硅粉末	SLAD-2300	24
7	在线总有机碳分析仪测试超纯水中总有机碳含量	超纯水	TOC-1000e	29
8	气相色谱法测定电子级异丙醇含量	异丙醇溶剂	GC-2010 Pro	32
9	气相色谱法测定工业用丙二醇甲醚乙酸酯含量	丙二醇甲醚乙酸酯	GC-2010 Pro	36
10	气相色谱法测定工业用 N-甲基吡咯烷酮含量	N-甲基吡咯烷酮	GC-2010 Pro	39
11	气相色谱法快速测定电子特气三氟化氮中的杂质	三氟化氮	GC-2014	42
12	气相色谱法测定六氟化硫气体中的杂质	六氟化硫气体	GC-2030	45
13	气相色谱法测定高纯氢气中的杂质	高纯氢气	GC-2010 Pro	48
14	电感耦合等离子体质谱法测定电子工业用氩气中多种金属含量	高纯氩气	ICPMS-2030 系列	51
15	傅立叶变换红外光谱仪定量分析电子特气氮气中氟化氢气体	氮气	IRTracer-100	55
16	电感耦合等离子体质谱法测定紫外光固化胶中金属元素含量	紫外光固化胶	ICPMS-2030 系列	58
17	基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪分析光刻胶中酚醛树脂的分子量	光刻胶	MALDI-8030	62
18	红外光谱法分析光刻胶的主成分	光刻胶	IRXross	65
19	激光粒度仪测定抛光研磨粉的粒度	抛光研磨粉	SLAD-2300	70
20	三重四极杆液质联用仪分析抛光液中的烷基酚聚氧乙烯醚成分	抛光液	LCMS-8045	74
21	傅立叶变换红外光谱仪定性分析晶圆镀膜层中的 Si-H 键	晶圆	IRXross	80
22	傅立叶变换红外光谱仪和红外聚焦附件分析晶圆片中微处理单元	晶圆	IRXross	83
23	红外显微系统测试 SiC 晶圆外延层的厚度分布	晶圆	IRXross+AIM-9000	87
24	光电子能谱技术在 GaN 半导体材料表征中的应用	GaN 材料	Axis Supra	91

25	光电子能谱技术在半导体薄膜材料剖析中的应用	半导体薄膜材料	Axis Supra	97
26	扫描探针显微镜技术在晶圆上微小电路观测中的应用	晶圆	SPM-9700 HT	102
27	扫描探针显微镜技术用于芯片微区电学性质失效的分析	芯片	SPM-9700 HT	108
28	扫描探针显微镜表征二氧化硅薄膜材料的表面形貌以及粗糙度	二氧化硅薄膜	SPM-9700 HT	112
29	气相色谱质谱联用法结合液氮制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 65 种 VOCs	洁净室空气	GCMS-QP2020 NX	115
30	气相色谱质谱联用法结合电子制冷型大气浓缩仪测定洁净室内空气中 64 种 VOCs	洁净室空气	GCMS-QP2020 NX	124
31	微焦点 X 射线自动鉴别软件在集成封装芯片检查中的应用	集成封装芯片	SMX-1000 Plus	134
32	BGA 芯片内部结构的观察	BGA 芯片	InspeXio SMX-225 CT FPD HR PLUS	139
33	LGA 芯片内部结构的观察	LGA 芯片	InspeXio SMX-225 CT FPD HR PLUS	149
34	LED 芯片焊接缺陷的观察	LED 芯片	Xslicer SMX-6010	155
35	光电子能谱技术表征半导体器件引脚斑迹	半导体器件引脚	Axis Supra	160

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构的区域分布状况，
不作为任何测绘、绘制或其他用途。

本产品资料所宣传的内容，以本版本为准，资料中的试验数据
除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考，
如有变动恕不另行通知。

印刷日期：2024

岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层

邮政编码：100020

电话：(010)8525-2310/2312 传真：(010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层

邮政编码：110016

电话：024-23255577 传真：(024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501

邮政编码：710065

电话：029-62737878 传真：(029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座

邮政编码：830002

电话：(0991)230-6271/6272 传真：(0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室

邮政编码：450007

电话：(0371)8663-2981/2983 传真：(0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋

邮政编码：200233

电话：(021)3419-3888 传真：(021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼

邮政编码：610063 B座12层

电话：(028)8619-8421/8422 传真：(028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座

邮政编码：210005

电话：(025)8689-0258 传真：(025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601

邮政编码：400011

电话：(023)6380-6057 传真：(023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室

邮政编码：430060

电话：(027) 5908-0488 传真：(027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦

邮政编码：510656

电话：(020) 3718-3888 传真：(020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室

邮政编码：650021

电话：(0871)6315-2986/2987 传真：(0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C

邮政编码：518040

电话：(0755)8340-2852 传真：(0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室

邮政编码：410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室

SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,
Tsim Sha Tsui,Kowloon,Hong Kong

电话：(00852)2375-4979 传真：(00852)2199-7438

株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
电话：81(75)823-1111 传真：81(75)811-3188
URL：http://www.shimadzu.com

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所的
注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 ® 标志之处。
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。