

一种晶圆表面贵金属元素的富集方法及分析方法

本申请要求于 2022 年 06 月 29 日提交中国专利局、申请号为 202210750212.6、发明名称为“一种晶圆表面贵金属元素的富集方法及分析方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5

技术领域

本发明涉及检测分析领域，特别涉及一种晶圆表面贵金属元素的富集方法及分析方法。

10 **背景技术**

硅片（晶圆）加工过程中会带来各种金属杂质沾污，进而导致后道器件的失效，例如轻金属(Na、Mg、Al、K、Ca 等)会导致器件击穿电压降低，重金属(Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 等)会导致器件寿命降低。因此，硅片作为器件的原材料，其表面金属含量会直接影响器件的合格率。因此，对晶圆表面做金属元素分析至关重要。

15

特定的污染问题可导致半导体器件不同的缺陷，通常这些金属杂质是超微量的金属离子存在。目前我们为了能测试出晶圆表面这些超微量的金属离子，当前大家使用的比较常见的技术手段一般为：VPD(Vapor Phase decomposition)化学气相分解)配合以下元素分析设备中的一种来实现：

20

1. TXRF（全反射 X 射线荧光光谱仪）

TXRF 因为是 X 射线作为荧光的激发源，所以对于某些轻金属元素像 Na、Mg、Al 等超微量存在的离子无法检测出来，一般适用于重金属。

2. TOF-SIMS（时间飞行二次离子质谱）

TOF-SIMS 能进行全元素检测，但是测试中标定定量太复杂。

25

3. ICPMS（电感耦合等离子体质谱）

ICP-MS 几乎可分析几乎地球上所有元素（Li-U），该技术是 80 年代发展起来的新的分析测试技术。它以将 ICP 的高温（8000K）电离特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种新型的强有力的元素分析、同位素分析和形态分析技术。该技术提供了极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、

干扰少、分析精密度高、分析速度快以及可提供同位素信息等分析特性。

因此，以上3种方法中 ICP-MS 成为最优的选择。

硅片（晶圆）表面金属元素的测试过程（可实现全自动化）主要包括以下四个步骤：

- 5 1. 将硅片置于 VPD 室中，并暴露于 HF 蒸气中以溶解自然氧化物或热氧化的 SiO_2 表面层；
2. 将提取液滴（通常为 250 μL 的 2% HF/2% H_2O_2 ）置于晶圆上，然后以精心控制的方式倾斜，使得液滴在晶圆表面上“扫掠”；
3. 随着提取液滴在晶圆表面上移动，它会收集溶解态 SiO_2 与其它污染物
- 10 金属；
4. 将提取液滴从晶圆表面上转移至 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 系统中进行分析。

摩尔定律的强势推动下，以鳍式场效应晶体管（FinFET）为主的 7 纳米技术代高性能、低功耗芯片早已集成在当今的智能手机中，但是很少人知道要制造如此强大的芯片需要引入大量新的化学元素。每一个技术代引入不同的化学元素来满足芯片性能的提升，比如铪（Hf）元素的引入开启了高 k 金属栅时代。不同化学元素的引入也带来了制造芯片中的金属沾污控制难度。如前文所述，气相分解金属沾污收集系统（VPD）搭配电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）是目前常见的金属沾污检测手段，其灵敏性可以把各种元素的检测灵敏度提高

15 到 $\text{E}6\sim7$ 原子/厘米²。

除了上述摩尔定律驱动的逻辑器件以外，在超越摩尔（more than Moore）领域为了制造先进传感器引入一些贵金属元素（Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au 等，noble metal），如 Ag（反射镜）、Au（生物芯片）、Ir/Ru（磁学传感器）、Pd（碳基器件）等。因为贵金属元素化学性质不活跃，一般很难用常规的氢氟酸、双氧水等组成的气相分解金属收集系统（VPD）的扫描液收集，

20 所以比常规元素大大增加了金属沾污控制难度。经文献调研，相比离子态的贵金属元素，金属态的贵金属很难收集可能跟它们的化学惰性有关。虽然业界引入基于王水的扫描液体，但达到 >80% 的金属态元素收集率，其扫描时间需要增加到一个小时左右。首先， ≥ 1 小时/片的收集效率是不能满足微电子领域的

-3-

产能要求；其次，王水是强腐蚀性、强挥发性的浓硝酸和浓盐酸的混合液，所以对收集设备的要求极高。经调研，业界暂无满足快速收集贵金属沾污的 VPD 设备和方法。

5 发明内容

有鉴于此，本发明的目的在于提供一种晶圆表面贵金属元素的富集方法及分析方法。本发明提供的方法能够有效富集晶圆表面的贵金属元素，提高贵金属元素收率效率，而且能够减少设备腐蚀。

本发明提供了一种晶圆表面贵金属元素的富集方法，包括以下步骤：

- 10 a) 将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内，向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽进行腐蚀处理，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；
 - b) 分别向 vHF 腔室内通入强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽；
 - 15 c) 分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面 1~50nm 厚的表层；
 - d) 向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；
 - e) 将步骤 d) 所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面
 - 20 层上施加扫描液来收集金属沾污，得到收集液；
 - f) 利用碱性溶液对所述收集液进行稀释，得到待分析液。
- 优选的，步骤 b) 中：
- 所述强酸性蒸汽选自 HCl 蒸汽、HNO₃ 蒸汽、HBr 蒸汽、HI 蒸汽和 HClO₃ 蒸汽中的至少一种；
- 25 所述氧化性蒸汽选自 O₃ 蒸汽、H₂O₂ 蒸汽、HClO₄ 蒸汽中的至少一种；
- 步骤 c) 中：
- 所述氧化性蒸汽选自 O₃ 蒸汽、H₂O₂ 蒸汽、HClO₄ 蒸汽中的至少一种。
- 优选的，所述步骤 a) 中，所述 HF 蒸汽的流量为 100~2000sccm，通入时长为 1~3min。

优选的, 所述步骤 b) 中, 所述强酸性蒸汽的流量为 30~5000sccm, 通入时长为 2~30min。

优选的, 所述步骤 b) 中, 所述氧化性蒸汽的流量为 30~5000sccm, 通入时长为 2~30min。

5 优选的, 所述步骤 c) 中, 所述 HF 蒸汽的流量为 100~2000sccm, 通入时间为 1~5min。

优选的, 所述步骤 c) 中, 所述氧化性蒸汽的流量为 100~1000sccm, 通入时间为 1~5min。

10 优选的, 所述步骤 d) 中, 所述 HF 蒸汽的流量为 500~2000sccm, 通入时间为 15~300s。

优选的, 所述步骤 f) 中, 所述碱性溶液为氨水、四甲基氢氧化铵溶液和可淋溶液中的至少一种。

优选的, 所述步骤 f) 中, 所述碱性溶液的用量为: 使 pH 达到 2~3。

15 优选的, 所述步骤 e) 中, 所述扫描液包括: HF 酸液与其它酸液的混合酸液;

所述其它酸液为 HNO_3 酸液、 HCl 酸液和 H_2O_2 酸液中的至少一种。

优选的, 对于贵金属元素 Ag, 采用的扫描液为: HF 酸液、 HNO_3 酸液和水的混合酸液;

所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

20 所述 HNO_3 酸液的质量百分浓度为 50%~69%;

所述 HF 酸液: HNO_3 酸液: 水的体积比为 1: (1~20): (1~100);

对于贵金属元素 Au, 采用的扫描液为: HF 酸液、 HCl 酸液和 HNO_3 酸液的混合酸液;

所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

25 所述 HCl 酸液的质量百分浓度为 20%~30%;

所述 HNO_3 酸液的质量百分浓度为 50%~69%;

所述 HF 酸液: HCl 酸液: HNO_3 酸液的体积比为 1: (1~15): (1~5);

对于贵金属元素 Pt, 采用的扫描液为: HF 酸液和 H_2O_2 酸液的混合酸液;

所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

-5-

所述 H_2O_2 酸液的质量百分浓度为 28%~35%;

所述 HF 酸液： H_2O_2 酸液的体积比为 1：(1~50)。

优选的，所述步骤 b) 中，所述惰性气体的流量为 1000~20000sccm，吹扫时间为 2~10min。

5 优选的，所述步骤 d) 中，所述惰性气体的流量为 1000~20000sccm，吹扫时间为 1~5min。

优选的，所述步骤 d) 中，所述惰性气体的流量为 1000~20000sccm，吹扫时间为 1~5min。

优选的，所述步骤 a) 中，所述腐蚀处理的温度为 10~25℃。

10 优选的，所述步骤 b) 中，所述腐蚀处理的温度为 10~25℃。

优选的，所述步骤 c) 中，所述腐蚀处理的温度为 10~25℃。

优选的，所述步骤 d) 中，所述扫描液在晶圆表面作用的温度条件为 10~25℃。

优选的，所述步骤 d) 中，所述扫描液在晶圆表面作用的时间 $\leq 15\text{min}$ 。

15 本发明还提供了一种晶圆表面贵金属元素的分析方法，包括：

g)、获取待分析液；

h)、将所述待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析；

所述待分析液通过上述技术方案中所述的富集方法获得。

20 本发明提供的晶圆表面贵金属元素的富集方法，先依次按照步骤 a)、b)、c)、d) 进行不同的处理，有效将金属态的贵金属元素转变成离子态，并将晶圆亲水表面变成氢钝化的疏水界面；然后，再利用一定的扫描液从疏水界面层上收集金属沾污，之后再添加碱性溶液进行稀释并控制 pH 值。本发明的上述富集方法，能够明显缩短扫描时间、提高提高贵金属元素收率效率，王水与贵金属单质反应时间需在 15min 以上才能保证 90% 以上的回收率，扫描时间一般在 30min 以上，而本发明的上述富集方法，扫描时间在 15min 内即可完成，实现快速收集贵金属沾污；另外，王水直接扫描会带来强氧化和强腐蚀气体挥发，对设备腐蚀作用大，而本发明的富集方法能够有效减少设备腐蚀。

实验结果表明，本发明所提供方法使贵金属元素收集率在 90% 以上，扫描时间在 15min 以下，在保证高收集率的同时明显缩短了扫描时间，提高了扫描

收集效率。

附图说明

图 1 为本发明所用 VPD 设备的结构示意图。

5 具体实施方式

本发明提供了一种晶圆表面贵金属元素的富集方法，包括以下步骤：

a) 将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内，向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽进行腐蚀处理，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；

b) 分别向 vHF 腔室内通入强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽；

c) 分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面 1~50nm 厚的表层；

d) 向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；

e) 将步骤 d) 所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污，得到收集液；

f) 利用碱性溶液对所述收集液进行稀释，得到待分析液。

[关于步骤a):

a) 将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内，向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽进行腐蚀处理，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留。

本发明中，所述晶圆的种类没有特殊限制，为本领域常规硅片晶圆即可。

本发明中，所述 VPD 设备（即气相分解金属收集系统）的结构基本与常规 VPD 设备相同，本发明略作改良，增加了喷嘴数量，以便同时通入不同的气体。其结构如图 1 所述，图 1 为本发明所用 VPD 设备的结构示意图，其中，1 为喷嘴，2 为排风口，3 为 Chiller 水及接口，4 为顶针升降机构。VPD 设备一般包括两个腔室：vHF 腔室（即气相腐蚀腔）和扫描腔。本发明中，vHF 腔室的材质优选为耐腐蚀性的 PVDF（聚偏二氟乙烯）以及耐腐蚀密封圈密封。抽气系统连接尾气收集桶来收集酸性气体，将 vHF 腔室内多余酸性气体排走并收集，尾气收

集桶内包含NaOH溶液，其冷却装置并吸收酸性废气，尾气收集桶上设置有pH显示计，当pH值达到4~5时提醒更换NaOH溶液。vHF腔室底座有水道，可以通入冷却液进行冷却，冷却液温度可为5~100℃。vHF腔室附近装有特气泄露传感器，可感应HF气体、HCL气体、O₃气体等。vHF腔室内部设置有顶针结构

5 用于对晶圆升降。

本发明中，将晶圆置于VPD设备的vHF腔室内后，向vHF腔室内通入HF蒸汽进行腐蚀处理。本发明中，所述HF蒸汽的流量优选为100~2000sccm，具体可为100sccm、500sccm、1000sccm、1500sccm、2000sccm。所述HF蒸汽的通入时长优选为1~3min，具体可为1min、1.5min、2min、2.5min、3min。本发明

10 中，上述腐蚀处理的温度条件为优选为10~25℃，具体可为10℃、15℃、15℃、20℃、25℃。本发明首先通入HF蒸汽对晶圆表面进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面的SiO₂、SiN_x或SiON等介质，使晶圆的亲水表面疏水化。

本发明中，在上述腐蚀处理结束后，通入惰性气体吹扫去除vHF腔室内的HF蒸汽残留。本发明对所述惰性气体的种类没有特殊限制，为本领域常规惰性气体即可，如氮气、氦气、氖气或氩气等，更优选为氮气。本发明中，所述

15 惰性气体的流量优选为1000~20000sccm，通入时长优选为1~3min。通过惰性气体的吹扫，使vHF腔室内的残留的HF蒸汽排出。

[关于步骤b):

b) 分别向vHF腔室内通入强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态，然后，通入惰性气体吹扫去除vHF腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽。

20

本发明中，在步骤a) 结束后，分别向vHF腔室内通入强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，具体可通过两个喷嘴分两路向vHF腔室内分别同时通入以上两种蒸汽。

25 本发明中，所述强酸性蒸汽选自HCl蒸汽、HNO₃蒸汽、HBr蒸汽、HI蒸汽和HClO₃蒸汽中的至少一种。本发明中，所述强酸性蒸汽的流量优选为30~5000sccm，具体可为30sccm、50sccm、100sccm、500sccm、1000sccm、1500sccm、2000sccm、2500sccm、3000sccm、3500sccm、4000sccm、4500sccm、5000sccm。所述强酸性蒸汽的通入时长优选为2~30min，具体可为2min、5min、

10min、15min、20min、25min、30min。

本发明中，所述氧化性蒸汽选自 O_3 蒸汽、 H_2O_2 蒸汽、 $HClO_4$ 蒸汽中的至少一种。本发明中，所述氧化性蒸汽的流量优选为30~5000sccm，具体可为30sccm、50sccm、100sccm、500sccm、1000sccm、1500sccm、2000sccm、2500sccm、
5 3000sccm、3500sccm、4000sccm、4500sccm、5000sccm。所述氧化性蒸汽的通入时长优选为2~30min，具体可为2min、5min、10min、15min、20min、25min、30min。

本发明中，上述腐蚀处理的温度条件为优选为10~25℃，具体可为10℃、15℃、15℃、20℃、25℃。本发明通入以上两种特定的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态。
10

本发明中，在上述腐蚀处理结束后，通入惰性气体吹扫去除vHF腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽残留。本发明对所述惰性气体的种类没有特殊限制，为本领域常规惰性气体即可，如氮气、氦气、氖气或氩气等，更优选为氮气。本发明中，所述惰性气体的流量优选为1000~20000sccm，通入时长优选为
15 2~10min。通过惰性气体的吹扫，使vHF腔室内的残留的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽排出。

[关于步骤c]:

c) 分别向vHF腔室内通入HF蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面1~50nm厚的表层。

20 本发明中，在步骤b) 结束后，分别向vHF腔室内通入HF蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，具体可通过两个喷嘴分两路向vHF腔室内分别同时通入以上两种蒸汽。

本发明中，所述HF蒸汽的流量优选为100~2000sccm，具体可为100sccm、200sccm、300sccm、400sccm、500sccm、600sccm、700sccm、800sccm、900sccm、
25 1000sccm。所述HF蒸汽的通入时长优选为1~5min，具体可为1min、2min、3min、4min、5min。

本发明中，所述氧化性蒸汽选自 O_3 蒸汽、 H_2O_2 蒸汽、 $HClO_4$ 蒸汽中的至少一种。本发明中，所述氧化性蒸汽的流量优选为100~1000sccm，具体可为100sccm、150sccm、200sccm、250sccm、300sccm、350sccm、400sccm、450sccm、

500sccm、550sccm、600sccm、650sccm、700sccm、750sccm、800sccm、850sccm、900sccm、950sccm、1000sccm、。所述氧化性蒸汽的通入时长优选为1~5min，具体可为1min、2min、3min、4min、5min。

- 5 本发明中，上述腐蚀处理的温度条件为优选为10~25℃，具体可为10℃、15℃、15℃、20℃、25℃。本发明通入以上两种特定的HF蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面1~50nm厚的表层，继续将金属态贵金属转化为离子态。

[关于步骤d]:

- 10 d) 向vHF腔室内继续通入HF蒸汽，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层，然后，通入惰性气体吹扫去除vHF腔室内的HF蒸汽残留。

- 本发明中，在步骤c)结束后，向vHF腔室内继续通入HF蒸汽。本发明中，所述HF蒸汽的流量优选为500~2000sccm，具体可为500sccm、600sccm、700sccm、800sccm、900sccm、1000sccm、1100sccm、1200sccm、1300sccm、1400sccm、1500sccm、1600sccm、1700sccm、1800sccm、1900sccm、2000sccm。
15 所述HF蒸汽的通入时长优选为15~300s，具体可为15s、30s、45s、60s、75s、90s、105s、120s、135s、150s、165s、180s、195s、300s。本发明中，上述处理的温度条件优选为10~25℃，具体可为10℃、15℃、15℃、20℃、25℃。本发明通过继续进行HF蒸汽处理，腐蚀掉晶圆上的自然氧化层，使其亲水表面变成氢钝化的疏水界面。

- 20 本发明中，在上述腐蚀处理结束后，通入惰性气体吹扫去除vHF腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽残留。本发明对所述惰性气体的种类没有特殊限制，为本领域常规惰性气体即可，如氮气、氦气、氖气或氩气等，更优选为氮气。本发明中，所述惰性气体的流量优选为1000~20000sccm，通入时长优选为1~5min。通过惰性气体的吹扫，使vHF腔室内的残留的HF蒸汽排出。

- 25 [关于步骤e]:

e) 将步骤d)所得晶圆转移至VPD设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污，得到收集液。

本发明依次按照步骤a)~d)腐蚀处理结束后，将所得晶圆转移至VPD设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污。本发明中，

所述施加扫描液的方式没有特殊限制，按照本领域常规操作进行即可。

本发明中，所述扫描液优选包括：HF酸液与其它酸液的混合酸液。其中，所述其它酸液为HNO₃酸液、HCl酸液和H₂O₂酸液中的至少一种。

本发明中，对于不同的金属元素，采用不同的扫描液，具体如下：

- 5 对于贵金属元素 Ag，采用的扫描液为：HF 酸液、HNO₃ 酸液和水的混合酸液。其中，所述 HF 酸液的质量百分浓度优选为 35%~49%；所述 HNO₃ 酸液的质量百分浓度优选为 50%~69%；所述 HF 酸液：HNO₃ 酸液：水的体积比为 1：（1~20）：（1~100）。

- 10 对于贵金属元素 Au，采用的扫描液为：HF 酸液、HCl 酸液和 HNO₃ 酸液的混合酸液。其中，所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%；所述 HCl 酸液的质量百分浓度为 20%~30%；所述 HNO₃ 酸液的质量百分浓度为 50%~69%；所述 HF 酸液：HCl 酸液：HNO₃ 酸液的体积比为 1：（1~15）：（1~5）。

- 15 对于贵金属元素 Pt，采用的扫描液为：HF 酸液和 H₂O₂ 酸液的混合酸液。其中，所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%；所述 H₂O₂ 酸液的质量百分浓度为 28%~35%；所述 HF 酸液：H₂O₂ 酸液的体积比为 1：（1~50），具体可为 1：1、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25、1：30、1：35、1：40、1：45、1：50。

- 20 本发明中，所述扫描液在晶圆扫描表面作用的时间 ≤ 15min，具体可为 5~15 min。本发明中，所述扫描液在晶圆表面作用的温度条件优选为 10~25℃，具体可为 10℃、15℃、15℃、20℃、25℃。经扫描液的处理，将晶圆表面的金属沾污收集，得到含金属沾污的收集液。

[关于步骤 f]：

f) 利用碱性溶液对所述收集液进行稀释，得到待分析液。

- 25 本发明中，待步骤 e) 结束后，向收集液中添加碱性溶液进行稀释，所述碱性溶液是指碱性物质的水溶液，优选为氨水、四甲基氢氧化铵溶液和可淋溶液中的至少一种。本发明中，所述碱性溶液的质量百分浓度优选为 10%~25%，具体可为 10%、15%、20%、25%，更优选为 20%。

本发明中，碱性溶液的添加方式优选为滴加。

本发明中，碱性溶液的添加量优选为：使pH值达到2~3，具体可为2.0、2.1、

2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0，若pH过低，则会对质谱仪造成酸效应，影响分析结果，若pH过高在，则一些元素会产生沉淀，也影响分析结构。

本发明中，步骤f)的操作的温度条件优选为10~25℃，具体可为10℃、15℃、
5 15℃、20℃、25℃。经步骤f)的操作，可获得待分析液，用于后续的元素分析。

本发明向收集液中添加碱性溶液进行稀释，能够防止防扫描液在ICP-MS分析中腐蚀质谱仪的Pt锥降低其使用寿命，而且，碱性物质使贵金属与氨形成配位体，从而有利于保持金属离子的稳定性，防止离子析出。

10 本发明提供的晶圆表面贵金属元素的富集方法，先依次按照步骤a)、b)、c)、d)进行不同的处理，有效将金属态的贵金属元素转变成离子态，并将晶圆亲水表面变成氢钝化的疏水界面；然后，再利用一定的扫描液从疏水界面层上收集金属沾污，之后再添加碱性溶液进行稀释并控制pH值。本发明的上述富集方法，能够明显缩短扫描时间、提高提高贵金属元素收率效率，王水与贵
15 金属单质反应时间需在15min以上才能保证90%以上的回收率，扫描时间一般在30min以上，而本发明的上述富集方法，扫描时间在15min内即可完成，实现快速收集贵金属沾污；另外，王水直接扫描会带来强氧化和强腐蚀气体挥发，对设备腐蚀作用大，而本发明的富集方法能够有效减少设备腐蚀。

本发明还提供了一种晶圆表面贵金属元素的分析方法，包括：

20 g)、获取待分析液；

h)、将所述待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析；

其中，所述待分析液通过前文所述的富集方法获得，即步骤K1为前文所述富集方法。所述步骤K2中，将待分析液通入电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS）中进行元素分析的方式没有特殊限制，按照本领域常规操作进行
25 即可。通过分析，可获得晶圆表面贵金属沾污的定量分析结果。

实验结果表明，本发明所提供方法使贵金属元素收集率在90%以上，扫描时间在15min以下，在保证高收集率的同时明显缩短了扫描时间，提高了扫描收集效率。

为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描

述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

实施例1

5 a)将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内,向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽(流量为 1500sccm、时长为 2min)于 20℃进行腐蚀处理;然后,通入 N₂(流量为 5000sccm、时长为 3min)吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留;

b)分别向 vHF 腔室内通入强酸性蒸汽(HCl 蒸汽)和氧化性蒸汽(O₃蒸汽)于 15℃进行腐蚀处理,其中,两种蒸汽的流量均为 1000sccm,通入时长均为 10min,经腐蚀处理,使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态;
10 然后,通入 N₂(流量为 10000sccm、时长为 5min)吹扫去除 vHF 腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽残留;

c)分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽(O₃蒸汽)于 15℃进行腐蚀处理,其中,两种蒸汽的流量均为 700sccm,通入时长均为 5min,经腐蚀处理,腐蚀掉晶圆表面 30nm 厚的表层;

15 d)向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽(流量为 500sccm、时长为 300s)于 20℃进行表面处理,使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层;然后,通入 N₂(流量为 3000sccm、时长为 3min)吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留;

e)将步骤 d)所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内,向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污,于 25℃下扫描 12min 后,收集扫描液,得
20 到收集液;

其中,所用扫描液为:HF 酸液、HNO₃酸液和水的混合酸液。所述 HF 酸液的浓度为 38%;所述 HNO₃酸液的浓度为 55%;所述 HF 酸液:HNO₃酸液:水的体积比为 1:1:1;

f)向收集液中滴加碱性溶液(氨水,质量百分浓度 20%),使 pH 值达到
25 2,得到待分析液。

h)将所得待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析。

测试结果展示如下:

样品大小:12 寸晶圆。

20℃进行表面处理，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层；然后，通入N₂（流量为5000sccm、时长为2min）吹扫去除vHF腔室内的HF蒸汽残留；

e) 将步骤d) 所得晶圆转移至VPD设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污，于25℃下扫描15min后，收集扫描液，得到收集液；

其中，扫描液为：HF酸液、HCl酸液和HNO₃酸液的混合酸液。所述HF酸液的浓度为49%；所述HCl酸液的浓度为31%；所述HNO₃酸液的浓度为69%；所述HF酸液：HNO₃酸液：水的体积比为1：1：5；

f) 向收集液中滴加碱性溶液（四甲基氢氧化铵水溶液，质量百分浓度20%），使pH值达到2.5，得到待分析液。

h) 将所得待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析。

测试结果展示如下：

样品大小：12寸晶圆。

测试级别：E7级别。（即E7原子/cm²）

效果数据参见表2：

表 2： 实施例 2 的元素分析结果

元素	第一次加标回收扫描, ppt	第二次加标回收扫描, ppt	回收率, %
钨	967.1	65.9	93.2
银	998.8	46.7	95.3
钨	1028.1	45.7	95.5
铂	1023.4	44.4	95.6
金	891.3	38.7	95.6

实施例 3

a) 将晶圆置于VPD设备的vHF腔室内，向vHF腔室内通入HF蒸汽（流量为1000sccm、时长为3min）于25℃进行腐蚀处理；然后，通入N₂（流量为3000sccm、时长为1.5min）吹扫去除vHF腔室内的HF蒸汽残留；

b) 分别向vHF腔室内通入强酸性蒸汽（HBr蒸汽）和氧化性蒸汽（HClO₄蒸汽）于10℃进行腐蚀处理，其中，两种蒸汽的流量均为3000sccm，通入时

长均为 10min，经腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态；
然后，通入 N₂（流量为 5000sccm、时长为 4min）吹扫去除 vHF 腔室内的强
酸性蒸汽和氧化性蒸汽残留；

5 c) 分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽（HClO₄ 蒸汽）于 15℃
进行腐蚀处理，其中，两种蒸汽的流量均为 1000sccm，通入时长均为 2min，
经腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面 25nm 厚的表层；

 d) 向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽（流量为 1500sccm、时长为 100s）于
25℃进行表面处理，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层；然后，通入
N₂（流量为 10000sccm、时长为 1.5min）吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；

10 e) 将步骤 d) 所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面
层上施加扫描液来收集金属沾污，于 25℃下扫描 10min 后，收集扫描液，得
到收集液；

 其中，扫描液为：HF 酸液和 H₂O₂ 酸液的混合酸液。所述 HF 酸液的浓度
为 49%；所述 H₂O₂ 酸液的浓度为 33%；所述 HF 酸液：H₂O₂ 酸液：水的体积
15 比为 1：10；

 f) 向收集液中滴加碱性溶液（可淋水溶液，质量百分浓度 20%），使 pH
值达到 3，得到待分析液。

 h) 将所得待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析。

 测试结果展示如下：

20 样品大小：12 寸晶圆。

 测试级别：E7 级别。（即 E7 原子/cm²）

 效果数据参见表 3：

表 3： 实施例 3 的元素分析结果

元素	第一次加标回收扫描, ppt	第二次加标回收扫描, ppt	回收率, %
钨	847.1	36.4	95.7
银	898.1	45.0	94.9
钨	935.4	47.3	94.9
铂	925.9	47.6	94.8
金	805.4	43.0	94.6

实施例 4

a) 将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内, 向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽 (流量为 800sccm、时长为 3min) 于 25℃ 进行腐蚀处理; 然后, 通入 N₂ (流量为 4000sccm、时长为 4min) 吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留;

- 5 b) 分别向 vHF 腔室内通入强酸性蒸汽 (HClO₃ 蒸汽) 和氧化性蒸汽 (O₃ 蒸汽) 于 15℃ 进行腐蚀处理, 其中, 两种蒸汽的流量均为 5000sccm, 通入时长均为 5min, 经腐蚀处理, 使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态; 然后, 通入 N₂ (流量为 10000sccm、时长为 3min) 吹扫去除 vHF 腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽残留;

- 10 c) 分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽 (O₃ 蒸汽) 于 15℃ 进行腐蚀处理, 其中, 两种蒸汽的流量均为 1000sccm, 通入时长均为 2min, 经腐蚀处理, 腐蚀掉晶圆表面 25nm 厚的表层;

- 15 d) 向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽 (流量为 2000sccm、时长为 50s) 于 25℃ 进行表面处理, 使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层; 然后, 通入 N₂ (流量为 5000sccm、时长为 3min) 吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留;

e) 将步骤 d) 所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内, 向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污, 于 25℃ 下扫描 8min 后, 收集扫描液, 得到收集液;

- 20 其中, 扫描液为: HF 酸液和 H₂O₂ 酸液的混合酸液。所述 HF 酸液的浓度为 35%; 所述 H₂O₂ 酸液的浓度为 28%; 所述 HF 酸液: H₂O₂ 酸液的体积比为 1:10;

f) 向收集液中滴加碱性溶液 (可淋水溶液, 质量百分浓度 20%), 使 pH 值达到 3, 得到待分析液。

- h) 将所得待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析。

- 25 测试结果展示如下:

样品大小: 12 寸晶圆。

测试级别: E7 级别。(即 E7 原子/cm²)

效果数据参见表 4:

表 4: 实施例 4 的元素分析结果

元素	第一次加标回收扫描, ppt	第二次加标回收扫描, ppt	回收率, %
钨	868.7	44.8	94.84
银	879.9	33.2	96.23
铪	885.2	39.0	95.59
铂	858.8	49.0	94.29
金	832.0	41.6	95.00

由实施例 1~4 的测试结果可以看出, 本发明方法的贵金属元素收集率在 90%以上, 扫描时间在 15min 以下, 在保证高收集率的同时明显缩短了扫描时间, 提高了扫描收集效率。

5 本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述, 以上实施
例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想, 包括最佳方式, 并且
也使得本领域的任何技术人员都能够实践本发明, 包括制造和使用任何装置或
系统, 和实施任何结合的方法。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来
说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这
些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。本发明专利保护的范
10 围通过权利要求来限定, 并可包括本领域技术人员能够想到的其他实施例。如果这
些其他实施例具有近似于权利要求文字表述的结构要素, 或者如果它们包括与
权利要求的文字表述无实质差异的等同结构要素, 那么这些其他实施例也应包
含在权利要求的范围内。

权 利 要 求

- 1、一种晶圆表面贵金属元素的富集方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - a) 将晶圆置于 VPD 设备的 vHF 腔室内，向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽进行腐蚀处理，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；
 - b) 分别向 vHF 腔室内通入强酸性蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，使晶圆表面的金属态贵金属元素腐蚀成离子态，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的强酸性蒸汽和氧化性蒸汽；
 - c) 分别向 vHF 腔室内通入 HF 蒸汽和氧化性蒸汽进行腐蚀处理，腐蚀掉晶圆表面 1~50nm 厚的表层；
 - d) 向 vHF 腔室内继续通入 HF 蒸汽，使晶圆亲水表面疏水化而形成疏水界面层，然后，通入惰性气体吹扫去除 vHF 腔室内的 HF 蒸汽残留；
 - e) 将步骤 d) 所得晶圆转移至 VPD 设备的扫描腔内，向晶圆的疏水界面层上施加扫描液来收集金属沾污，得到收集液；
 - f) 利用碱性溶液对所述收集液进行稀释，得到待分析液。
- 2、根据权利要求 1 所述的富集方法，其特征在于，
步骤 b) 中：
所述强酸性蒸汽选自 HCl 蒸汽、HNO₃ 蒸汽、HBr 蒸汽、HI 蒸汽和 HClO₃ 蒸汽中的至少一种；
所述氧化性蒸汽选自 O₃ 蒸汽、H₂O₂ 蒸汽、HClO₄ 蒸汽中的至少一种；
步骤 c) 中：
所述氧化性蒸汽选自 O₃ 蒸汽、H₂O₂ 蒸汽、HClO₄ 蒸汽中的至少一种。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法，其特征在于，所述步骤 a) 中，所述 HF 蒸汽的流量为 100~2000sccm，通入时长为 1~3min。
- 4、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法，其特征在于，所述步骤 b) 中，所述强酸性蒸汽的流量为 30~5000sccm，通入时长为 2~30min。
- 5、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法，其特征在于，所述步骤 b) 中，所述氧化性蒸汽的流量为 30~5000sccm，通入时长为 2~30min。
- 6、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法，其特征在于，所述步骤 c) 中，

所述 HF 蒸汽的流量为 100~2000sccm, 通入时间为 1~5min。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 c) 中, 所述氧化性蒸汽的流量为 100~1000sccm, 通入时间为 1~5min。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 d) 中,
5 所述 HF 蒸汽的流量为 500~2000sccm, 通入时间为 15~300s。

9、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 f) 中, 所述碱性溶液为氨水、四甲基氢氧化铵溶液和可淋溶液中的至少一种。

10、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 f) 中, 所述碱性溶液的用量为: 使 pH 达到 2~3。

10 11、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 e) 中, 所述扫描液包括: HF 酸液与其它酸液的混合酸液;

所述其它酸液为 HNO_3 酸液、 HCl 酸液和 H_2O_2 酸液中的至少一种。

12、根据权利要求 11 所述的富集方法, 其特征在于, 对于贵金属元素 Ag, 采用的扫描液为: HF 酸液、 HNO_3 酸液和水的混合酸液;

15 所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

所述 HNO_3 酸液的质量百分浓度为 50%~69%;

所述 HF 酸液: HNO_3 酸液: 水的体积比为 1: (1~20): (1~100);

对于贵金属元素 Au, 采用的扫描液为: HF 酸液、 HCl 酸液和 HNO_3 酸液的混合酸液;

20 所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

所述 HCl 酸液的质量百分浓度为 20%~30%;

所述 HNO_3 酸液的质量百分浓度为 50%~69%;

所述 HF 酸液: HCl 酸液: HNO_3 酸液的体积比为 1: (1~15): (1~5);

对于贵金属元素 Pt, 采用的扫描液为: HF 酸液和 H_2O_2 酸液的混合酸液;

25 所述 HF 酸液的质量百分浓度为 35%~49%;

所述 H_2O_2 酸液的质量百分浓度为 28%~35%;

所述 HF 酸液: H_2O_2 酸液的体积比为 1: (1~50)。

13、根据权利要求 1 或 2 所述的富集方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中, 所述惰性气体的流量为 1000~20000sccm, 吹扫时间为 2~10min。

14、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤d)中，所述惰性气体的流量为1000~20000sccm，吹扫时间为1~5min。

15、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤a)中，所述腐蚀处理的温度为10~25℃。

5 16、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤b)中，所述腐蚀处理的温度为10~25℃。

17、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤c)中，所述腐蚀处理的温度为10~25℃。

10 18、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤d)中，所述扫描液在晶圆表面作用的温度条件为10~25℃。

19、根据权利要求1或2所述的富集方法，其特征在于，所述步骤d)中，所述扫描液在晶圆表面作用的时间≤15min。

20、一种晶圆表面贵金属元素的分析方法，其特征在于，包括：

g)、获取待分析液；

15 h)、将所述待分析液通入电感耦合等离子质谱仪中进行元素分析；
所述待分析液通过权利要求1~19中任一项所述的富集方法获得。