



Pierre-Luc DUPONT¹, Christophe GALVEZ², Nathalie LE GRAND¹ et Pascal KALUZNY²

Intérêt de l'ICP-MS pour l'analyse des ultratrace dans l'industrie électronique

RÉSUMÉ

La Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) est aujourd'hui devenue une technique mature utilisée dans de nombreux laboratoires. Dans le domaine l'électronique, les applications sont diverses : contrôle des réactifs de haute pureté, eau, acides, solvants, de certaines matières premières, et des produits finis comme les wafers en silicium. Le dénominateur commun à l'ensemble de ces analyses est le besoin de doser d'infimes concentrations, au niveau du ppt (ng/L), ceci impliquant une protection environnementale adéquate, la salle blanche, ainsi que la chasse à toutes les possibilités de contamination (système d'introduction spécifique, réactifs de très haute pureté). L'avènement des cellules de réaction a permis de s'affranchir des nombreuses interférences analytiques. A ce jour, l'ICP-MS offre le meilleur compromis, en termes de qualité des résultats analytiques, de facilité d'utilisation, de robustesse et de coût.

MOTS-CLÉS

ICP-MS, chambre de réaction dynamique, contamination, salle blanche, background equivalent concentration, limites de détection

Interest of the ICP-MS for the analysis of ultratrace in the electronic industry

SUMMARY

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry is now, a well established technology, used in a large number of laboratories. Regarding the electronic domain, the requests are various: control of the ultra pure reagents, water, acids, solvents, some raw materials, and quality control of some finished products like the silicon wafers. The common factor for the analysis of these products is the need to analyse ultratrace levels (ppt or ng/L), implying to work into a protected environment i.e. a clean room, with the obligation to track any possibility of contamination (specific introduction system, high pure reagents). The reaction cell, well established since several years now, allows the minimisation or removal of the various interferences. Today, the ICP-MS offers the best compromise, in terms of quality of the analytical results, ease of use, reliability and running cost.

KEYWORDS

ICP-MS, dynamic reaction cell, contamination, clean room, background equivalent concentration, detection limits

I - Introduction

Les performances et la mise en œuvre relativement facile de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont contribué à en faire la technique analytique élémentaire de choix dans le domaine de l'industrie électronique. Si la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) est encore un peu utilisée, l'absorption atomique a pratiquement disparu des laboratoires de la filière, et la spectrométrie de masse haute résolution par plasma à couplage inductif (ICP-HRMS) est encore peu présente, son prix et sa

mise en œuvre, constituant des obstacles majeurs à sa diffusion.

A l'origine, les premières utilisations de l'ICP-MS, se sont focalisées sur le dosage d'impuretés dans quelques produits chimiques (eau et acides, peroxyde d'hydrogène) pour en déterminer la pureté et sur quelques matériaux comme les résines alkyles, les films photorésistants, les produits de polissage (1). Dans le même temps, l'amélioration des instruments, mais aussi des procédés industriels a élargi le champ d'investigation aux wafers en silicium et à l'ensemble de la gamme des produits chimiques y compris certains réactifs organiques.

¹ PerkinElmer LAS France - 16 avenue du Québec LP601 - 91945 Courtabœuf cedex

² TERA Environnement - 628 avenue Charles de Gaulle - 38920 Colles

Intérêt de l'ICP-MS pour l'analyse des ultratrace dans l'industrie électronique

II - Précautions propres au domaine de l'électronique

Le besoin applicatif est large, au regard de la diversité des matrices et des éléments à quantifier. Avant toute chose, l'analyse d'ultratrace impose de minimiser toutes les sources de contamination.

La contamination est la présence d'un élément indésirable dans un fluide, sur une surface ou dans un espace protégé, entraînant une perturbation d'ordre qualitatif ou quantitatif.

Différentes catégories de contaminants coexistent, les particules inertes (contamination particulaire), les particules viables (contamination microbiologique), les contaminants chimiques ou moléculaires, l'électricité statique aggravant les phénomènes de contamination.

Dans l'industrie électronique et les laboratoires d'analyses dédiés à ce secteur, les sources de contamination peuvent être diverses et variées. La surveillance se focalise vers les personnes, l'environnement (air ambiant), l'air traité et les systèmes de filtration, les équipements de production, les fluides de procédés, les matériaux, les matières premières,

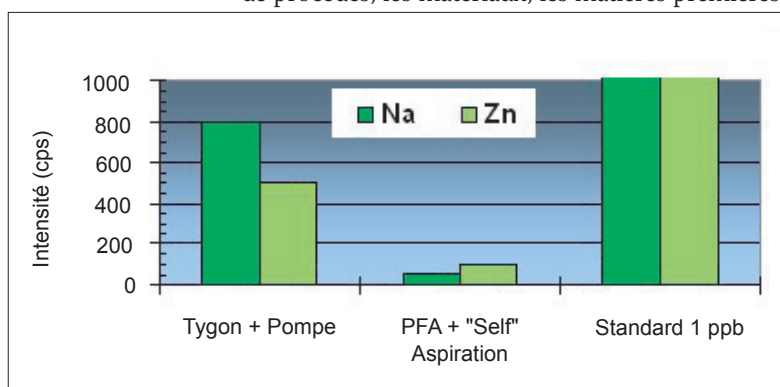


Figure 1

Matériaux des tubes pour introduction d'échantillons et source de contamination. Comparaison de l'intensité en coups par seconde (cps) d'un blanc analytique introduit par un tube en Tygon™ fixé sur une pompe péristaltique, à celle du même blanc introduit par un capillaire en PFA™ (système en auto-aspiration). En référence, on note que le signal d'un standard à 1ppb est identique, quel que soit le matériau.

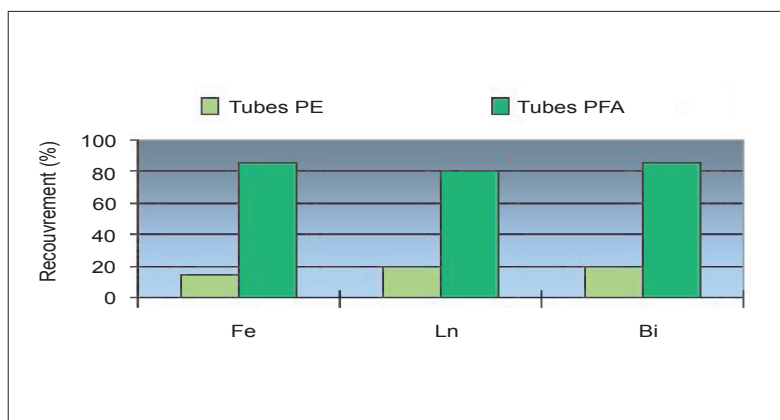


Figure 2

Matériau et absorption par les parois. Les tubes en PFA, moins poreux, retiennent moins les analytes, que les tubes en polyéthylène (comparaison des taux de recouvrement pour des concentrations connues).

les semi-produits, les produits en cours de fabrication...

Il est impératif de disposer d'une salle blanche pour maîtriser la contamination et réaliser des analyses d'ultratrace en ICP-MS.

Une salle blanche est une pièce ou une série de pièces, où la concentration particulaire et chimique, est maîtrisée afin de minimiser l'introduction, la génération, la rétention de particules, d'ions, de molécules à l'intérieur. Les paramètres tels que la température, l'humidité et la pression relative sont également maintenus à un niveau précis. (Définition selon la norme ISO 14644-1)

La classification des salles blanches est basée sur la quantité de poussières par unité de volume.

La décontamination du matériel pour l'introduction de l'échantillon dans le plasma est aussi primordiale, que le fait de travailler en salle blanche. Les principales procédures consistent au trempage des flacons et à la passivation des éléments principaux du système d'introduction d'échantillons (nébuliseur, chambre de nébulisation, injecteur), à l'aide de solutions acido-aqueuses (H₂O, HNO₃, HF Suprapurs). La Figure 1 montre les sources de contamination que peut apporter le matériau utilisé pour véhiculer l'échantillon jusqu'au plasma. Par conséquent, il est impératif de le « passiver » avant son utilisation en routine. Par ailleurs, la Figure 2 illustre, l'importance de la porosité du matériau utilisé pour transporter l'échantillon jusqu'au plasma. On sait que les matériaux classiquement utilisés lors d'analyses élémentaires, polyéthylène, polypropylène, Tygon™, Viton™, TFM™, ...ont des porosités différentes et leurs usages sont liés aux besoins. En ce qui concerne l'analyse d'ultratrace, il a été démontré, par des études de recouvrement (mesure d'un signal par rapport à une valeur cible) que le PFA™, était le matériau idéal, non seulement pour les capillaires de liaison, mais aussi pour la fabrication du système de nébulisation (nébuliseur et chambre).

III - Principes de fonctionnement

La spectrométrie ICP-MS est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire (ici ICP-MS Elan DRCII de PerkinElmer) qui sépare ces ions en masse.

La partie « Introduction-Nébulisation » est la plus importante dans l'analyse d'ultratrace. La pureté des matériaux utilisés est stratégique (figures 1 et 2). La détermination du matériau utilisable pour l'injecteur et les cônes est critique. D'une part ces pièces doivent résister à HF et, d'autre part, des matériaux potentiellement utilisables tels que l'alumine ou le quartz présentent une concentration en contaminants plus élevée que le platine. Le choix d'un système d'introduction associant chambre de nébulisation et micronébuliseur en Téflon® PFA



FICHE D'APPLICATION

m/z	Els			
39	K	ArH		
40	Ca	Ar		
48	Ti	SO	POH	
51	V	ClO		
52	Cr	ArC	ClOH	SO
55	Mn	ClO		
56	Fe	ArO		
58/60	Ni	CaO		
59	Co	ArNa		
63	Cu			
64	Zn	S ₂ -SO ₂	ArMg	PO ₂ H
75	As	ArCl	CaCl	

Tableau I

Liste des éléments courants et de leurs principales interférences, au regard du rapport m/z.

(Elemental Scientific (Omaha, Etats-Unis)) avec une torche démontable en quartz portant un injecteur en platine, apparaît finalement le plus adapté. Si de nombreuses préparations d'échantillons intègrent HF, le système décrit ci-dessus est utilisé pour l'analyse du spectre de produits le plus large, car il apporte le taux le plus faible de contaminants (mesure de blancs), en particulier pour la mesure des éléments alcalins et alcalino-terreux, voire pour certains métaux de transition, pour lesquels, le verre, le quartz, l'alumine, le nickel, révèlent des niveaux de blanc supérieurs.

Il est important de signaler que l'ICP-MS souffre d'un certain nombre d'interférences, les plus caractéristiques d'entre elles sont présentées dans le Tableau I. Elles sont connues sous deux formes principales : isobariques (autre élément avec même m/z, exemple ⁶⁴Cu et ⁶⁴Zn) ou polyatomiques (association d'un ou plusieurs éléments de masse équivalente à un élément donné, exemple ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ et ⁵⁶Fe). Pendant de nombreuses années, les analystes ont dû se contenter de l'utilisation d'équations de correction, limitatives, dans l'approche et le degré effectif de correction, nécessitant la mesure d'éléments additionnels référentiels (avec une contrainte temps, l'ICP-MS étant un instrument séquentiel, le temps d'analyse global augmente, si on augmente le nombre d'éléments/isotopes). Si l'utilisation du plasma froid (réduction de la puissance générateur à des niveaux de 500-800 W) a permis de limiter l'ionisation de l'argon principalement (interférences comme ArO⁺ sur ⁵⁶Fe, ArC⁺ sur ⁵²Cr, ...) et donc le niveau d'interférences, c'est l'arrivée sur le marché de systèmes de réaction (certains constructeurs utilisent parfois aussi le principe de collision) qui fait qu'aujourd'hui, les interférences sont maîtrisées, minimisées et/ou éliminées (1).

Un quadripôle fonctionne comme un dipôle électrique, sa polarité pouvant être inversée très rapidement. Pour un m/z donné, un couple DC-RF, et un seul, est défini. Si bien que deux espèces de masse

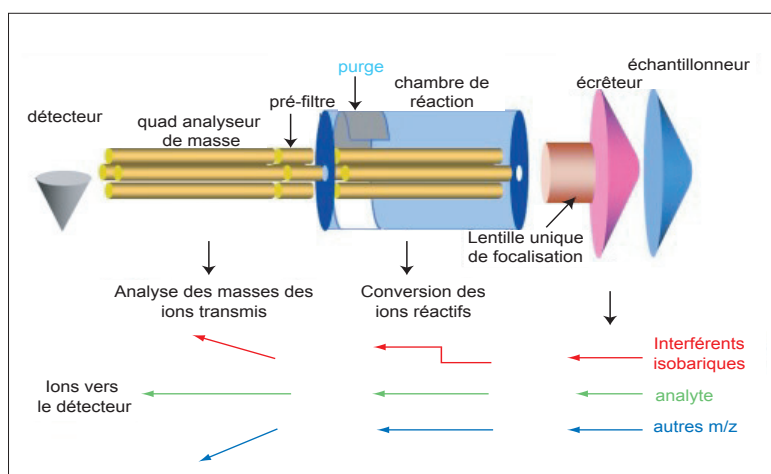


Figure 3

Principes de fonctionnement de la chambre de réaction dynamique équipant le système ICP-MS Elan DRC de PerkinElmer.

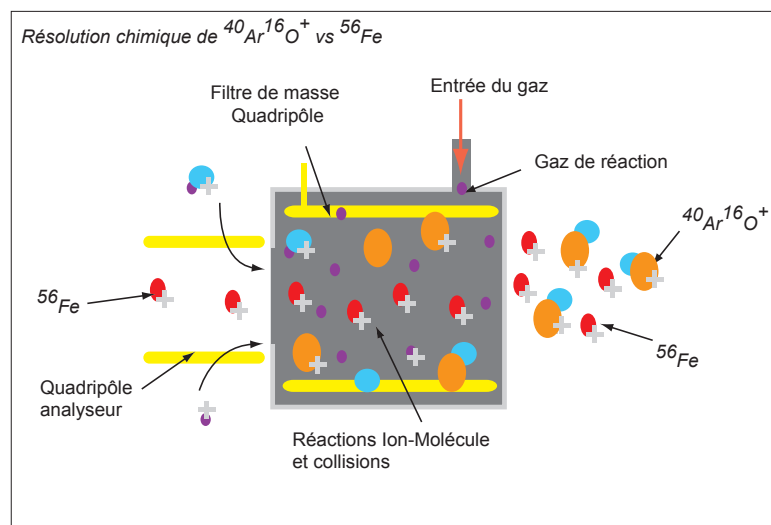


Figure 4

Exemple de réaction dans la DRC, résolution chimique de l'interférent ArO sur Fe.

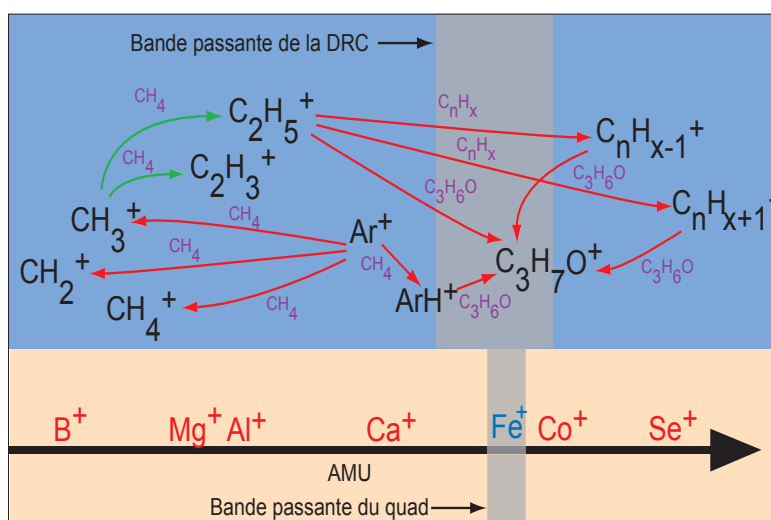


Figure 5

Principe de fonctionnement de la bande passante. La bande passante sélective et spécifique, change avec chaque analyte, permet une excellente transmission de l'analyte d'intérêt, débarrassé de son interférent, autorisant les espèces interférentes à être converties à d'autres masses et empêchant la formation de nouvelles interférences.

Intérêt de l'ICP-MS pour l'analyse des ultratracés dans l'industrie électronique

très proche (par exemple $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ et ^{75}As), sans action corrective, ne seront pas différenciées. En effet, dans un plasma, tous les éléments coexistent, et les ions optimisés focalisés, sans action corrective spécifique, se retrouvent à l'entrée du quadripôle principal.

Les systèmes PerkinElmer Elan DRC possèdent une chambre de réaction dynamique (Dynamic Reaction Cell (DRC)), système unique et breveté, se caractérisant par l'utilisation d'un petit quadripôle comme cellule de réaction, dans lequel, sont injectés des gaz divers (CH_4 , H_2 , O_2 , NH_3 ,...), à faible débit (0,5 à 1 mL/min). Ce petit quadripôle, fonctionnant comme un dipôle électrique, permet donc la filtration en masse grâce à une bande passante filtrant les ions optimisés et corrigés des interférents, après la réaction chimique. La Figure 3 (voir page précédente) montre le montage DRC et son fonctionnement global.

Sur l'Elan DRC, l'unique lentille, ou lentille de focalisation permet une première optimisation séquentielle, « synchrone » des quadripôles. La DRC, pressurisée par un gaz, NH_3 , H_2 ou CH_4 ,... selon le type d'interférences, permet le nettoyage du faisceau d'ions par réaction chimique (transfert de charges, transfert de protons, transfert d'ion hydrogène, oxydation...). Les paramètres de Mathieu (q et a) régissant la région de stabilité d'un quadripôle sont utilisés pour fixer une bande passante autour du rapport m/z où analyte et interférent sont stables. Après réaction, l'interférent est instable, son rapport m/z a changé, et se trouve éjecté. Ainsi, un couple q/a autour de m/z 56, après réaction chimique avec un gaz quelconque, empêche la re-formation de $^{56}\text{ArO}^+$ et éjecte les atomes de ^{40}Ar et ^{16}O . Dès lors, ^{56}Fe libre et épuré, est conduit vers l'entrée du quadripôle principal (figure 4, voir page précédente). La Figure 5 (voir page précédente) donne un exemple de bande passante en sortie de DRC, pour cet élément.

IV - Applications analytiques

La qualité des réactifs utilisés, la passivation des éléments du système d'introduction, la salle blanche, contribuent à minimiser les fonds analytiques, pour permettre des étalonnages très bas, quand cela est nécessaire, ainsi que l'obtention de limites de détection/quantification les plus basses possibles. Les Tableaux II et III donnent les paramètres moyens utilisés pour les applications électroniques s.l. Selon le type de nébuliseur (20 ou 100 μL), les débits de nébulisation varieront légèrement, le type de matrice ayant une influence. Ainsi, on utilisera le nébuliseur 100 μL pour les applications plus difficiles (matrice Si, ou forte concentration de réactif), avec une puissance plasma et un débit de gaz plasmagène plus élevés. En ce qui concerne la gestion des interférences, seuls deux gaz (NH_3 et O_2) ont été utilisés, avec peu d'évolution dans les débits et 3 niveaux seulement d'ajustement du paramètre de réaction q (RPq), qui empêche la formation de produits secon-

ICP-MS	ELAN DRC II
Nébuliseur	PFA-20 ou 100 μL
Chambre	PFA Scott ESI
Injecteur	Pt 2mm
Cônes	Pt 1,1 & 0,9mm
Puissance	1400-1700 W
Plasmagène	15-17 L/min
Auxiliaire	1-1,8 L/min
Nébuliseur	0,85-1,1 L/min
Débit Echant.	0.02-0,10 g/min, auto-aspiration
DRC (mL/min)	0,5-1 NH_3 / 0,6 O_2
Intégration	1 s/masse
Répliques	3

Tableau II

Conditions de travail moyennes pour l'ensemble des applications décrites.

m/z	Elts	Gaz	Débit mL/min	RPq
23	Na	-	-	0,25
27	Al	NH_3	0,6	0,5
39	K	NH_3	0,6-1,2	0,5
40	Ca	NH_3	1,0-1,2	0,5
50	Ti	NH_3	0,3	0,5
52	Cr	NH_3	0,3-0,7	0,65
55	Mn	NH_3	0,6-0,7	0,5
56	Fe	NH_3	0,7	0,5
58	Ni	NH_3	0,3	0,5
59	Co			
63	Cu	NH_3	0,3	0,5
64	Zn	NH_3	0,3	0,5
75	As	O_2	0,6	0,45
98	Mo	-	-	0,25
184	W	-	-	0,25

Tableau III

Conditions opératoires moyennes utilisées pour l'analyse d'impuretés dans de l'eau désionisée, des solutions acides de tous types, des solutions contenant 1000 ppm de Si (RPq ou paramètre de réaction qui contrôle la chimie à l'intérieur de la cellule et empêche la formation de produits secondaires, exclusivité DRC)

m/z	Elts	BL1	BL2	ST1	LD
23	Na	2925	23	1597	2,5
27	Al	1565	12	1116	2,0
39	K	12410	221	2227	2,0
40	Ca	20285	18	1306	1,5
50	Ti	276	18	155	7,0
52	Cr	112	24	2095	0,3
55	Mn	Nm	20	3666	0,3
56	Fe	1495	185	3004	0,8
58	Ni	290	58	1705	0,3
59	Co	24	13	2255	0,8
63	Cu	224	64	1701	1,5
64	Zn	565	101	1371	2,5
75	As	11	25	525	2,0
98	Mo	8	4	816	0,5
184	W	7	2	624	1,0

Tableau IV

Signal en coups/s pour BL1=blanc hors salle blanche, BL2=blanc et ST1= standard 100 ppt en salle blanche. LD en ppt en salle blanche. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.



FICHE D'APPLICATION

m/z	Elts	BEC	LD
23	Na	0,2	0,2
27	Al	0,1	0,1
39	K	2,5	0,3
40	Ca	0,1	0,1
50	Ti	1,7	1,0
52	Cr	0,2	0,2
55	Mn	0,5	0,2
56	Fe	0,4	0,2
58	Ni	0,2	0,1
59	Co	0,1	0,1
63	Cu	0,1	0,1
64	Zn	1,2	0,4
75	As	0,6	0,5
98	Mo	0,5	0,3
184	W	0,4	0,2

Tableau V

BEC et limites de détection dans de l'eau désionisée, conditions de salle blanche, en ppt. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

m/z	Elts	BL	ST1
23	Na	80	1180
27	Al	55	775
39	K	252	1516
40	Ca	151	1001
50	Ti	11	100
52	Cr	40	1389
55	Mn	21	2405
56	Fe	488	2251
58	Ni	71	1101
59	Co	6	1676
63	Cu	60	1035
64	Zn	216	699
75	As	20	180
98	Mo	21	495
184	W	20	505

Tableau VI

Signal en coups/s pour BL=blanc et ST1= standard 100 ppt en salle blanche, pour une solution contenant 16% HNO₃ et 1% HF. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

dares et contrôle la chimie dans la cellule.

L'impact de l'utilisation d'un kit d'introduction d'échantillon en Téflon® PFA passivé et d'une salle blanche sur une mesure de blanc est illustré dans le Tableau IV. Les limites de détection pour HNO₃ Suprapur 1% sont également présentées. Le Tableau V (voir page suivante) présente les BEC (Background Equivalent Concentration) et les limites de détection pour l'eau désionisée (conditions salles blanche). Le BEC est révélateur de la qualité des blancs analytiques et il est souvent préférable d'optimiser un ICP-MS sur le niveau de BEC, que sur la sensibilité (signal), un BEC bas, induisant des limites de détection basses. Les résultats de mesures réalisées en salle blanche pour un blanc et un standard 100 ppt d'un mélange de HF 1% et HNO₃ 16% sont regroupées dans le Tableau VI. On constate que les rapports signaux sur bruit sont au minimum de 5 (sauf Zn à 3) avec des niveaux de blanc très bas, pour une matrice chargée, permettant d'entrevoir des niveaux de quantifications de quelques ppt pour tous les éléments.

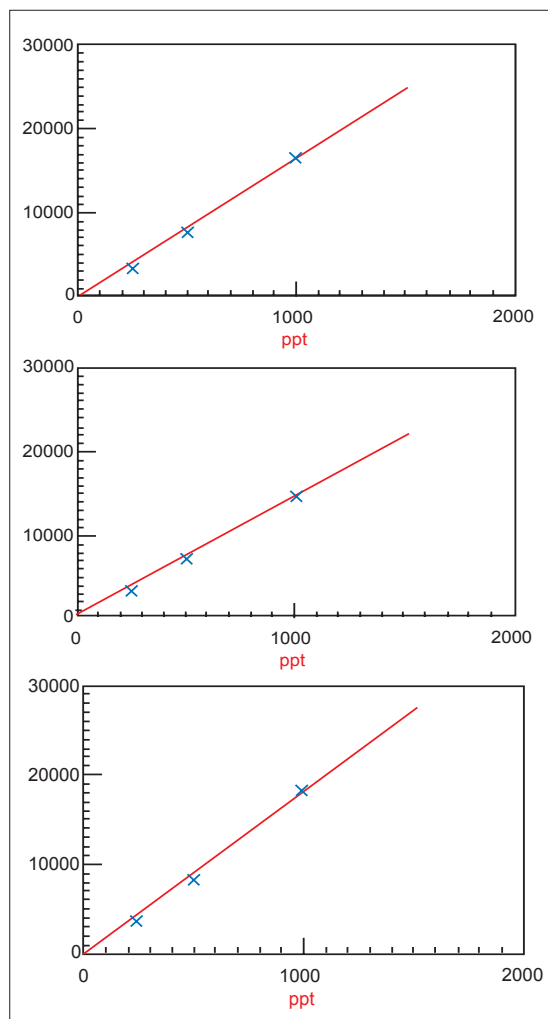


Figure 6

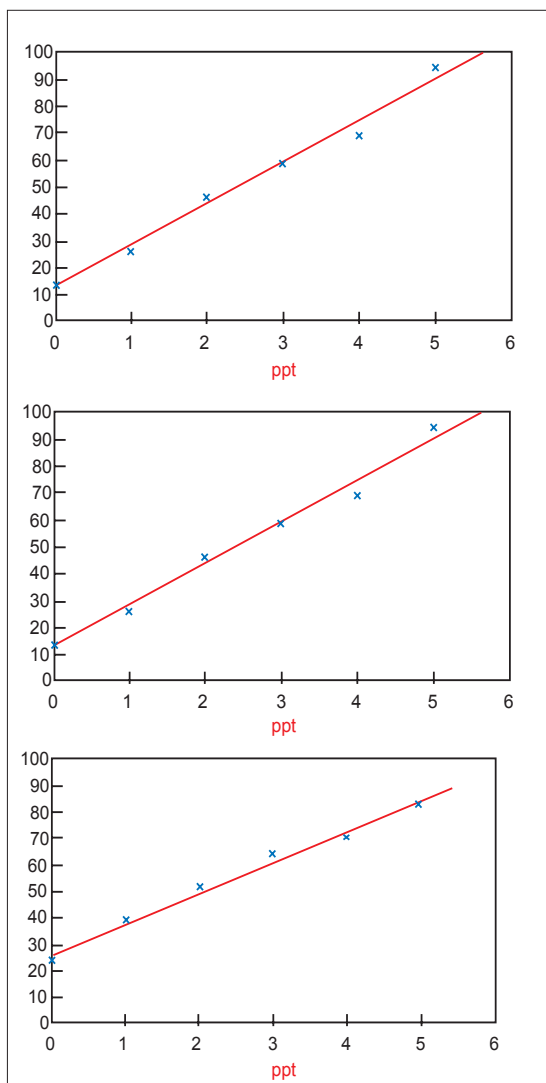
Exemples d'étalonnage réalisées dans 1% HNO₃ Suprapur et à niveau moyen de concentration, blanc, 250, 500 et 1 000ppt pour A) Mn B) Fe et C) Co. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

En termes d'étalonnage, et comme pour toute technique d'analyse élémentaire en milieu liquide, le choix des points de la gamme est fonction du besoin associé. Les Figures 6 et 7 présentent des droites d'étalonnages réalisés pour les éléments Mn, Fe et Co. La Figure 6 correspond à une gamme « classique », 250, 500, 1000 ppt, régulièrement utilisée, quelle que soit la matrice. La Figure 7 présente une gamme 0, 1, 2, 3, 4, 5 ppt, parfois utilisée pour vérifier l'extrême pureté de certains réactifs. Cet étalonnage à très bas niveau montre les possibilités ultimes de l'ICP-MS quadripolaire, lorsque les meilleures conditions sont réunies, c'est à dire principalement un système d'introduction bien passivé, une optimisation sur les BEC, des blancs ultra-propres, etc. Malgré le peu de sensibilité (en signal cps/s), on notera la bonne corrélation ($r > 0,99$ pour tous) et la possibilité de mesurer des concentrations « ultimes » en ICP-MS (données TERA Environnement).

Les Tableaux VII et VIII présentent des mesures réalisées (1, 2, 3, données PerkinElmer et TERA) dans des solutions acides de différentes origines et

Intérêt de l'ICP-MS pour l'analyse des ultratrace dans l'industrie électronique

Figure 7
Exemples
d'étalonnages
réalisés dans 1%
HNO₃ Suprapur et à
très bas niveau de
concentration, blanc
et 1, 2, 3, 4, 5 ppt pour
A) Mn B) Fe et C) Co.
Mesures réalisées sur
Instrument Elan DRCII,
conditions opératoires
voir Tableaux III et IV.



m/z	Elt	LD (ppt)	CONC. (ppt)	RECOUV. %
23	Na	0,5	Nd	99
27	Al	2,0	2,0	110
39	K	10,0	32,0	110
40	Ca	1,0	4,0	110
50	Ti	2,5	7,0	105
52	Cr	3,0	7,0	95
55	Mn	1,0	6,0	100
56	Fe	1,5	10,0	99
58	Ni	2,5	5,0	105
59	Co	1,0	1,0	100
63	Cu	3,5	35,0	102
64	Zn	2,0	4,0	96
75	As	3,0	15,0	105
98	Mo	1,5	4,0	95
184	W	1,0	1,0	95

Tableau VII

Limites de détection, concentration et taux de recouvrement d'un ajout dosé de 25 ppt dans une solution de HCl Suprapur 20 %. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

m/z	Elt	LD (ppt)	CONC. (ppt)	RECOUV. %
23	Na	1,5	4,0	102
27	Al	2,5	3,0	104
39	K	6,0	50,0	100
40	Ca	3,0	5,0	100
50	Ti	3,5	4,5	92
52	Cr	2,0	5,5	95
55	Mn	2,5	10,0	99
56	Fe	7,5	20,0	105
58	Ni	7,5	22,0	105
59	Co	1,0	2,5	100
63	Cu	2,0	25,0	97
64	Zn	15,0	15,0	95
75	As	2,5	10,0	98
98	Mo	2,0	4,5	98
184	W	2,0	4,0	102

Tableau VIII

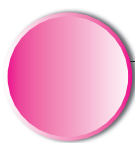
Limites de détection, concentration et taux de recouvrement d'un ajout dosé de 50 ppt dans une solution de H₂SO₄ 10 % SEMI BOSS Grade2. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

m/z	Elt	Batch 1 (ppb)	Batch 2 (ppb)
23	Na	0,95	0,75
27	Al	0,60	0,45
39	K	0,16	0,08
40	Ca	0,30	0,25
50	Ti	0,08	0,04
52	Cr	0,05	0,02
55	Mn	0,05	0,01
56	Fe	0,45	0,10
58	Ni	0,08	0,05
59	Co	0,05	<0,01
63	Cu	0,05	0,03
64	Zn	0,20	0,15
75	As	0,05	<0,05
98	Mo	0,05	<0,01
184	W	0,05	<0,01

Tableau IX

Mesure d'impuretés dans un échantillon d'un wafer en silicium, batch 1, teneur en Si ramenée à 1 000 ppm et batch 2 teneur en Si ramenée à 2 000 ppm. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

à différentes concentrations (HCl 20 %, H₂SO₄ 10%). Dans le premier cas, on notera le niveau exceptionnel des limites de détection, le faible niveau de concentration en contaminants (mis à part K, Fe, Cu, As), et les taux de recouvrement de l'ajout dosé à 25 ppt très corrects (entre 95 et 110 %). Dans le cas de H₂SO₄, matrice très délicate, du fait de sa viscosité, et la difficulté d'obtenir des produits de très haute pureté, on notera néanmoins des limites de détection toujours très bonnes, des niveaux de contaminants très acceptables, et les bons taux de recouvrement de l'ajout dosé de 50 ppt (entre 92 et 105 %).



FICHE D'APPLICATION

m/z	Elts	Si 100	Si 500	Si 1 000	Si 2 000	Si 5 000
23	Na	89	88	93	96	80
27	Al	92	97	90	91	65
39	K	97	98	92	100	71
40	Ca	96	98	95	105	68
52	Cr	100	111	99	99	66
55	Mn	93	95	91	97	64
56	Fe	90	94	88	94	60
58	Ni	99	105	91	88	52
59	Co	97	102	93	91	54
63	Cu	92	94	92	89	54
64	Zn	92	96	85	89	45
98	Mo	99	101	97	90	50

Tableau X

Taux de recouvrement de divers éléments en fonction d'une concentration croissante en Si. Mesures réalisées sur Instrument Elan DRCII, conditions opératoires voir Tableaux III et IV.

L'analyse des wafers en silicium (4, 5) est une application majeure dans l'industrie électronique. Le diamètre des wafers augmente tandis que l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue. En conséquence, la concentration en Si de la matrice déposée en phase vapeur augmente également. On sait que la concentration en Si influence fortement l'analyse des éléments traces, en termes de justesse et de précision. Le Tableau IX présente les résultats de mesures d'impuretés, après digestion fluoro-nitrique de 5 g environ d'échantillon. La solution mère est diluée pour amener la teneur en Si à 500, 1 000, 2 000, voire 5 000 ppm, toujours en milieu fluoro-nitrique. Les deux exemples qui sont donnés ici, illustrent bien l'influence de la matrice, avec une décroissance remarquable et générale des concentrations des éléments (pas de conclusion spécifique quant aux teneurs à proprement parler).

Une étude exhaustive (6) a montré que la matrice avait certes une influence mais que celle-ci se révélait maîtrisable jusqu'à un certain niveau de Si. Ceci se remarque en observant les taux de recouvrement. Jusqu'à 2 000 ppm de Si, les taux de recouvrement restent élevés, ce qui indique que les conditions plasma sont suffisamment robustes, et que la calibration externe reste possible. À 5 000 ppm de Si, les taux de recouvrement chutent fortement (tableau X), l'effet de matrice jouant plus fortement et il est alors difficile de prendre en compte les résultats. C'est pourquoi, jusqu'à ce jour, les analystes ne cherchent pas à aller au-delà de 2 000 ppm de Si.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KISHI Y., KAWABATA K., Effect of plasma parameters on the analysis of the semiconductor process, *Atomic Spectroscopy*, 2003, 24(2), 46-48.
- (2) KAWABATA K., KISHI Y., ARMSTRONG D., Eternal Chemicals of Taiwan: on the cutting-edge of Chemical Planarization (CMP) Slurries, *Semiconductor News*, 2003, 4(1), 1-2.
- (3) KAWABATA K., KISHI Y., The benefits of dynamic reaction cell ICP-MS technology to determine ultra trace metal contamination levels in high purity phosphoric and sulphuric acid, *Atomic Spectroscopy*, 2003, 24(2), 57-65.

V - Conclusion

Utilisée à l'origine (fin des années 1980) principalement dans les secteurs du nucléaire et de l'électronique l'ICP-MS a depuis conquis bien d'autres domaines applicatifs, la chimie clinique, l'environnement, l'agro-alimentaire. Toutefois, les contraintes analytiques propres au secteur de l'électronique font de celui-ci le domaine idéal pour démontrer l'influence de l'environnement analytique, celle de la qualité des matériaux et réactifs, la compréhension des phénomènes interférents et la réponse apportée par la chambre de réaction dynamique et plus globalement la facilité d'utilisation et la robustesse de l'ICP-MS Elan DRCII. Par ailleurs, la réalisation de mesures dans le domaine de l'ultratrace nécessite pour l'analyste d'être vigilant à plusieurs niveaux, vigilance envers l'instrument : joints, tubes, capillaire, introduction échantillon... autant d'éléments qui peuvent devenir très rapidement des sources de contamination importante ; vigilance envers l'échantillon qui peut être mis en contact, avec des éléments contaminants tels que flacons, fioles, pointes de micropipette, ... vigilance analytique : vérification systématique des courbes d'étalonnage en milieu acide nitrique ou eau ultra pure. Avec les précautions d'usage, l'ICP-MS peut également constituer un instrument idéal dans le domaine du photovoltaïsme, le contrôle de la pureté du silicium utilisé pour la fabrication des panneaux solaires en constitue un exemple concret.

- (4) PORCHE AF, KISHI Y., WOLF RE, Analysis of silicon wafers using the Elan DRC-ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 2003, 24(2), 42-45.
- (5) KRUSHEVSKA A., TAN S., PASSER M., LIU XR, Advances in trace element analysis of silicon wafer surfaces by vapor phase decomposition (VPD) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 1211-1216.
- (6) KAWABATA Y., & KISHI K., DRC-ICP-MS analysis of various chemicals used in the semiconductor industry, *Atomic Spectroscopy*, 2003, 24(2), 66-72.