

作者:

Lee Davidowski

Chady Stephan

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT

单颗粒ICP-MS测定 化学-机械整平中使用的 元素氧化物纳米颗粒 悬浮物的特性

引言

本研究概述了定量和表征纳米元素氧化物纳米颗粒（氧化铝和氧化铈），这些常用于纳米电子学和半导体制造行业中化学-机械（CMP）半导体表面的平整。CMP是一个结合了化学和机械外力平滑平面的过程，此步骤为光刻作准备。

在半导体元器件制造中，CMP过程使用各种元素氧化物悬浮物和压力，使化学和机械地抛光硅晶片。为降低电子设备尺寸和改善制造过程的产量，现在所使用的CMP悬浮物由纳米颗粒组成。

CMP悬浮物纳米粒子的尺寸分布特征，以及大颗粒的辨别，是光刻过程的质量控制的重要方面，可能会影响到硅晶片的质量。单颗粒模式ICP-MS（SP-ICP-MS）是分析金属纳米粒子的最有前途的技术之一。由于具有测量可溶分析物浓度和单个纳米粒子， ICP-MS是一种用于分析半导体工业领域中各种分析物的最理想仪器。

由于具有高灵敏度，容易操作性，和分析速度快，SP-ICP-MS成为测定无机纳米粒子流行的方法。该技术中，纳米粒子引入等离子体中被完全电离，随后离子被质谱仪检测。信号强度与颗粒尺寸有关；因此SP-ICP-MS可为用户提供颗粒浓度（颗/mL），尺寸大小和尺寸分布。

为确保一次只检测一个单颗粒，样品中必须稀释，达到颗粒之间分辨出目的。质谱仪必须能够有较快的测量速度，以确保能够检测到在50nm纳米颗粒的瞬时信号，该信号变化的平均时间为300和500μs之间，这与仪器操作参数和离子透镜系统相关（图1和2）。

SP-ICP-MS中的这种速度需求称为“瞬时数据采集速度”，指仪器每秒能够采集的单个质量的数据点个数。仪器能够提供越快的瞬时数据采集速度，对于SP-ICP-MS测试越好。珀金埃尔默NexION 350 ICP-MS单颗粒操作模式能够采集连续数据，无需设置定位时间，每秒钟获取高达100 000个数据点。

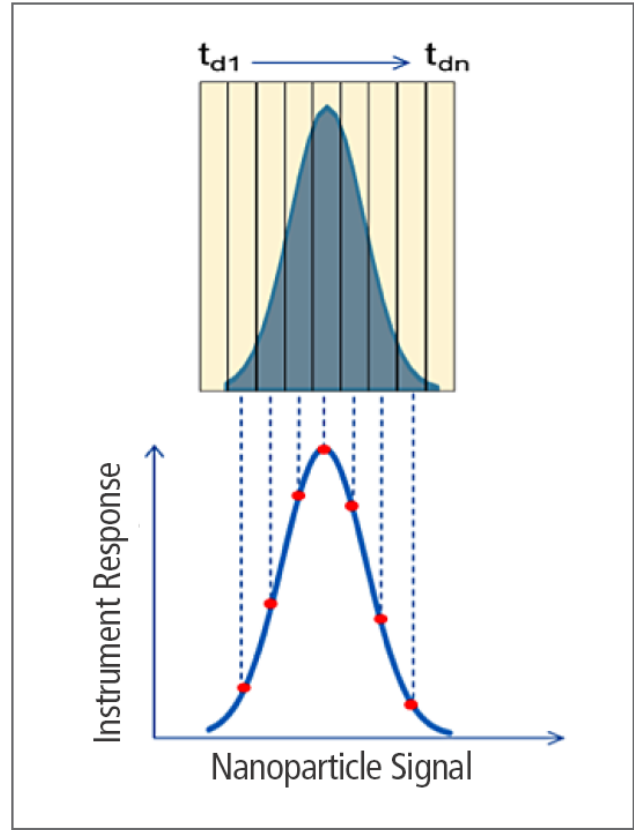


图1. 采集数据比瞬时信号更快的纳米信号积分图

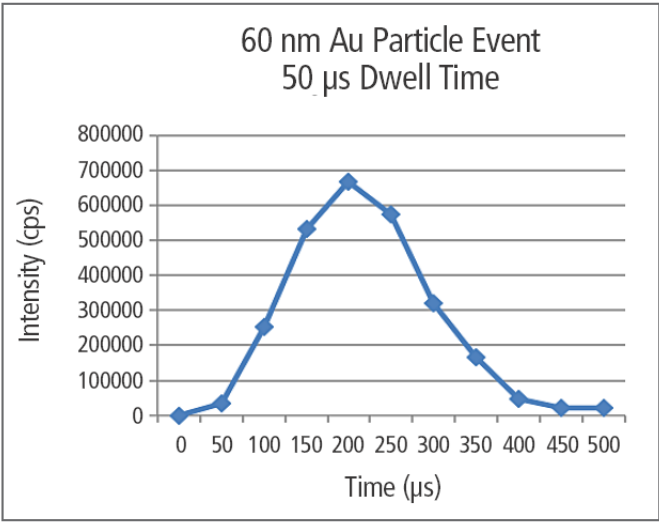


图2 NexION 350 ICP-MS在单颗粒模式下采集单个60nm金颗粒信号。

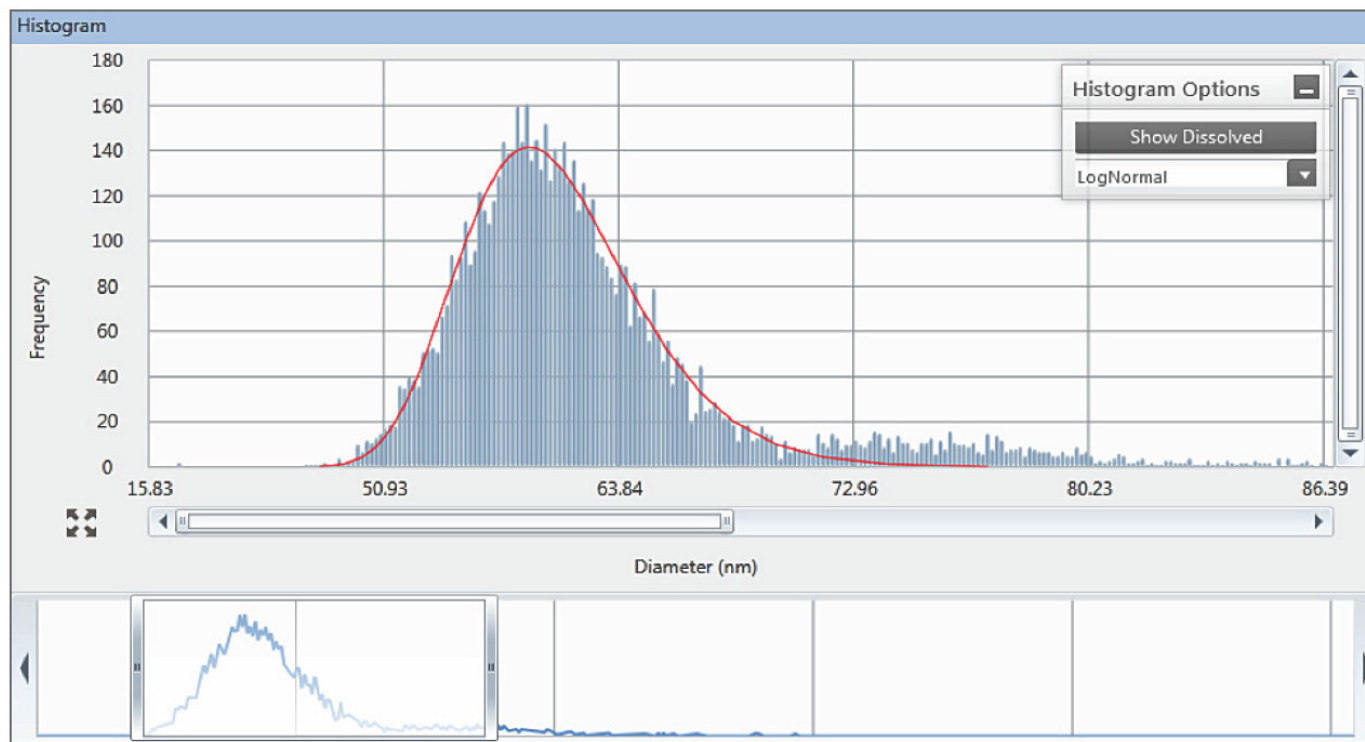


图3 NIST SRM 8013 60nm金颗粒的SP-ICP-MS尺寸分布图

实验

样品前处理

SP-ICP-MS分析样品之前，样品悬浮物被超声5分钟，并用实验室1型纯水进行简单稀释。计算稀释液中最终分析样品溶液中含约200 000颗粒/mL。对于大多数CMP悬浮物，总计稀释倍数在 10^6 到 10^7 倍。

仪器

本工作采用仪器为NexION 350D ICP-MS，仪器参数和条件列于表1。元素的校准曲线建立采用铂金埃尔默纯商品化的NIST痕量标准（铂金埃尔默，希尔顿，CT，USA）。1个空白和4个校准点。该系统传输效率采用两个Ted Pella公司（Redding, CA, USA）的金纳米粒子标准（50nm和80nm），并使用NIST SRM 8013（60nm）进行验证。不同于常规四级杆ICP-MS系统，NexION 350单颗粒模式完全消除了四级杆的定位时间。消除四级杆电学定位时间可真正实现ICP-MS检测器数据连续采集的梦想。通过连续和快速数据捕获，NexION ICP-MS不会错过任何单颗粒信息，在每个样品分析周期内可得到精确的颗粒计数和大量信息。

表1 SP-ICP-MS仪器操作参数和条件

Parameter	Value
Instrument	NexION 350D ICP-MS
Nebulizer	PFA Concentric
Spray Chamber	Cyclonic
Torch and Injector	Quartz Torch and Alumina 2.0 mm ID injector
Power (W)	1600
Plasma Gas (L/min)	15
Aux Gas (L/min)	1.2
Neb Gas (L/min)	1.02
Sample Uptake Rate (mL/min)	0.25
Sample Tubing	Orange/Green
Dwell Time (μ s)	100
Sampling Time (s)	60

方法验证

使用NIST SRM 8013 60nm直径的金纳米粒子作为一个质量控制样本（QC）进行仪器验证。图3中显示了NIST SRM 8013金纳米粒子的尺寸分布。图中显示所测得纳米尺度与参考值60nm相一致。Ted Pella金纳米粒子被用于校准仪器和建立雾化纳米粒子悬浮物进入等离子体的传输效率；NIST SRM 8013作为QC用于检查校准曲线。

氧化铈结果

两个悬浮物样品中含有广泛分布的氧化铈纳米粒子。悬浮物#1（图4）的归一化频次图表明尺寸从12nm至42nm之间波动，平均尺寸在22.3nm。累计图显示80%纳米颗粒在30nm或更少，少量在12nm（20%），大多分布在20-30nm。悬浮物#2（图5）归一化频次图显示尺寸在22nm至76nm，平均为47.8nm。80%被测纳米粒子低于62nm。高背景信号说明一部分铈溶解于溶液中。两个悬浮物样品结果列于表2。

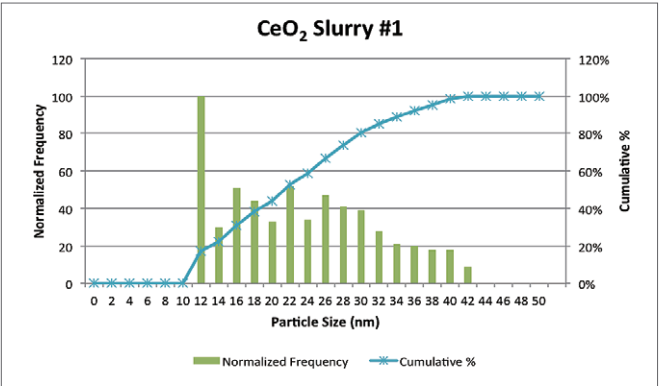


图4 悬浮物#1归一化颗粒尺寸分布频次图

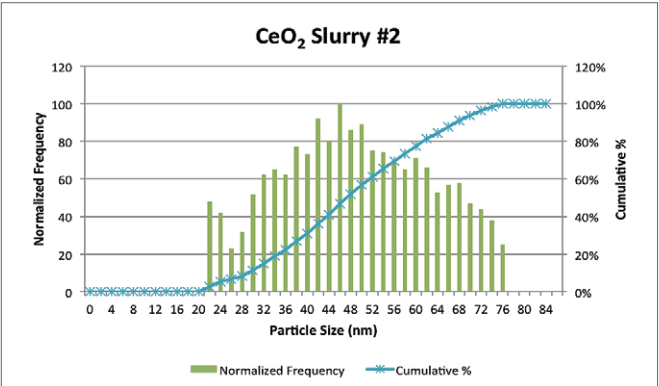


图5 悬浮物#2归一化颗粒尺寸分布频次图

表3 氧化铈悬浮样品结果

Sample ID	Mean Size (nm)	Median Size (nm)	Particle Conc. (particles/mL)	Dissolved Conc. (ppb)
CeO ₂ Slurry #1	22.3	21.4	196821	<0.01
CeO ₂ Slurry #2	47.8	47.3	267029	0.13

氧化铝结果

类似氧化铈样品，两个氧化铝悬浮物含有不同尺寸分布的纳米粒子。悬浮物#3的归一化频次图（图6）显示尺寸范围从28nm至58nm，平均尺寸为44.4nm。累计图显示大约80%的颗粒低于54nm，其中50%低于48nm。主要两类尺寸：第一在28-38nm（27%），第二个在50nm附近。

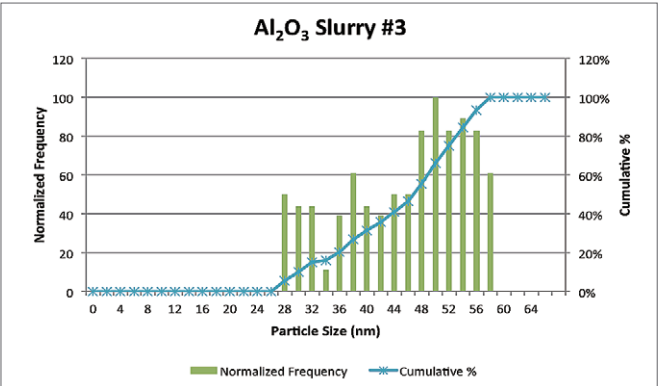


图6 悬浮物#3归一化颗粒尺寸分布频次图

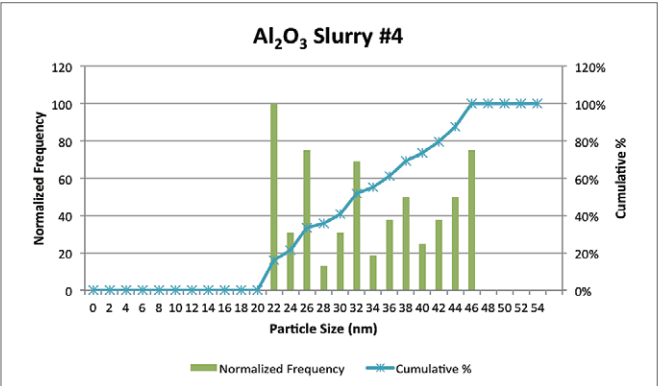


图7 悬浮物#4归一化颗粒尺寸分布频次图

表3 氧化铈悬浮样品结果

Sample ID	Mean Size (nm)	Median Size (nm)	Particle Conc. (particles/mL)	Dissolved Conc. (ppb)
Al ₂ O ₃ Slurry #3	44.4	47.2	122536	<0.02
Al ₂ O ₃ Slurry #4	32.5	31.8	148960	<0.02

结果

本工作展示了如何利用单颗粒模式NexION 350D ICP-MS成功表征两种类型的元素氧化纳米粒子。结果给出了纳米粒子尺寸的平均值和中位值, 颗粒浓度, 尺寸分布和颗粒尺寸的累积百分数。悬浮物测试的数据采集具有简单和快速分析的优势。

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。