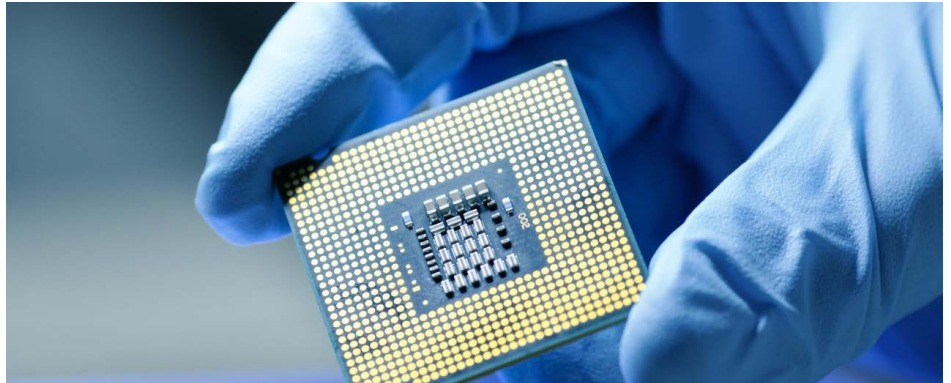


使用 spICP-MS/MS 对半导体制程 化学品进行多元素纳米颗粒分析

在单次分析运行中表征 TMAH 中的 Ag、Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ NP



作者

Yoshinori Shimamura,
Donna Hsu,
Michiko Yamanaka
安捷伦科技有限公司

前言

智能手机、云计算、物联网 (IoT) 等技术，以及自动驾驶汽车的发展持续推动着对半导体产品的需求。为满足对集成电路 (IC) 更高性能的需求并提高器件产量，必须在制造过程中控制晶圆衬底和器件表面上的污染。鉴于器件的纳米级特征，迫切需要对金属纳米颗粒 (NP) 和溶解态金属进行监测。分析化学品原料、硅片和清洗液中存在的 NP 非常重要。如果两条金属线之间存在颗粒，可能会造成电路短路，并且表面缺陷会影响硅片上新材料层的生长。为全面研究颗粒污染的起因和源头，必须进行 NP 的多元素分析。ICP-MS 越来越多地应用于（使用单颗粒电感耦合等离子体质谱 (spICP-MS)）直接测量样品溶液中的纳米颗粒。随着人们对各种半导体样品中 NP 表征的关注度不断增加，行业内目前正在广泛评估该项技术。

ICP-MS MassHunter 的单纳米颗粒分析软件模块为单颗粒 ICP-MS 分析提供了方法设置、分析和数据解析工具。spICP-MS 可用于各种研究，包括从简单基质中的金 NP 分析到复杂样品中的 TiO₂ NP 分析^[7-9]。为促进多元素 NP 分析，安捷伦开发了快速多元素纳米颗粒分析软件。该软件能够在单次样品分析中连续采集多达 16 种元素的数据，且使用最佳条件测量每种元素^[6]。与传统 spICP-MS 分析相比，该功能节省了时间，并降低了样品污染风险，因为只需访问一次样品瓶，便可获得多元素数据。

在本研究中，测定了半导体级四甲基氢氧化铵 (TMAH) 中包括 Ag、Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ 在内的多元素 NP。IC 光刻过程会用到光刻胶，而 TMAH 是光刻胶显影中广泛使用的碱性溶剂。由于 TMAH 直接接触晶圆表面，因此避免化学物质的污染至关重要。Agilent 8900 串联四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS/MS) 具有高灵敏度、低背景和出色的干扰去除能力，非常适合此项分析。

实验部分

样品试剂和 NP 标准品

为计算粒径和颗粒浓度，使用 60 nm 银 NP (Sigma Aldrich, 部件号 730815) 标准物质 (RM) 测量雾化效率。利用 RM 粒径和 Ag 离子溶液灵敏度计算得到该值。

将含有 30 nm 氧化铁 (Fe₃O₄) NP (Sigma Aldrich, 部件号 747408)、30–60 nm 氧化铝 (Al₂O₃) NP (Sigma Aldrich, 部件号 642991)、200 nm 二氧化硅 (SiO₂) NP (nanoComposix, 部件号 SISI200) 和 60 nm 金 NP (NIST 8013) 的溶液作为 NP 标

样。样品包含用去离子水 (日本 Organo) 从 25 wt% 稀释至 1 wt% (稀释 25 倍) 的 TMAH。

样品前处理

为验证多元素 NP 的测量方法，使用图 1 所示的程序将 Ag RM 和 4 种 NP 标准品分散到 1 wt% TMAH 中。将 1% TMAH 作为 Al₂O₃ NP 的稀释剂，DIW 作为其余 NP 的稀释剂，制备中间溶液。将 TMAH 作为稀释剂，Al₂O₃ NP 的分散效果更好。

仪器

所有测量均采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (半导体配置)。样品引入系统包括带 1.5 mm 内径中心管的石英炬管、石英雾化室、PFA 同心雾化器和铂尖接口锥。样品使用安捷伦 I-AS 集成自动进样器进行自吸取。

所有测量均采用 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下操作，并将 Q1 和 Q2 作为单位质量过滤器。Q1 选择进入 ORS⁴ 碰撞/反应池 (CRC) 的元素，当使用氢气 (H₂) 或氨气 (NH₃) 等反应池气体时，池中可发生受控的化学反应过程。8900 还可以在氦气 (He) 碰撞模式下运行，通过动能歧视 (KED) 有效消除许多常见的多原子离子。

在快速时间分辨分析 (快速 TRA) 模式下测量包含 ²⁸Si、¹⁹⁷Au、²⁷Al、⁵⁶Fe 或 ¹⁰⁷Ag 的 NP。快速 TRA 允许以 100 μs 的采样速率 (每秒测量 10000 次) 进行单元素采集，测量之间无需稳定时间^[7]。在 MS/MS 模式下对所有元素进行原位质量测量，Q1 和 Q2 的质量数设置相同。H₂ 池气体用以消除对 ²⁸Si 的所有原位质量多原子干扰，例如 ¹²C¹⁶O 和 ¹⁴N₂。采用 NH₃ 模式控制 *m/z* 56 处 ArO 和 C₂O₂ 对 Fe 的干扰，以及 *m/z*

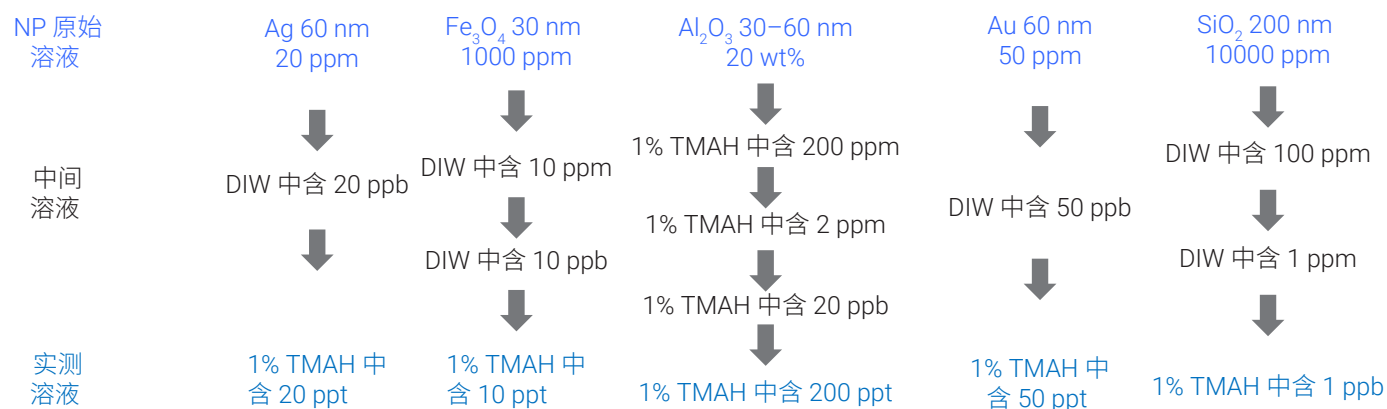


图 1. 样品前处理过程

27 处 C₂H₃ 和 CNH 对 Al 的干扰。NH₃ 还用于消除 m/z 107 处碳基质对 Ag 的所有潜在干扰。Au 不容易受多原子干扰，因此可在 He 模式或无气体模式下对其进行测定。在分析过程中，ICP-MS MassHunter 在每个调谐步骤之间依次进行更改，确保使用最佳条件测量每种元素。

使用 ICP-MS MassHunter 的单纳米颗粒应用模块的快速多元素纳米颗粒分析模式进行多元素 NP 数据采集和分析。在快速多元素纳米颗粒分析模式下，在一次样品采集中连续采集多元素数据，将多元素数据组合成一个数据文件。这种方法可节省时间，因为所有分析物只需一次样品提升和冲洗时间。与进行多次单独分析相比，单次分析方法可显著降低样品污染风险，从而改善数据质量。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 的操作条件详见表 1。

表 1. ICP-MS 操作条件

参数	值		
	H ₂ 模式	He 模式	NH ₃ 模式
RF 功率 (W)	1200		
采样深度 (mm)	12		
雾化器气体 (L/min)	0.70		
补偿气流速 (L/min)	0.20		
样品提升速率 (mL/min)	0.216 (自吸)		
雾化室温度 (°C)	2		
提取透镜 1 (V)	-100		
提取透镜 2 (V)	-10		
八极杆偏置电压 (V)	-18	-8	-8
轴向加速电压 (V)	1	1	1.5
动能歧视电压 (V)	3	3	-10
H ₂ 池气流速 (mL/min)	6	0	0
He 池气流速 (mL/min)	0	2	1
NH ₃ 池气流速 (mL/min)	0	0	3.0 (满量程的 30%)
驻留时间 (μs)	100		
监测的质量数 (m/z)	Si (Q1: 28, Q2: 28)	Au (Q1: 197, Q2: 197)	Al (Q1: 27, Q2: 27) Fe (Q1: 56, Q2: 56) Ag (Q1: 107, Q2: 107)
数据采集时间 (s/元素)	30		

* 10% NH₃ 用 90% He 平衡

结果与讨论

雾化效率测量

为将 splICP-MS 的信号测量值转化为原始样品的颗粒含量，必须计算雾化效率。雾化效率是进入等离子体的分析物数量与输送至雾化器的分析物数量的比值。此处，通过测量粒径已知的标准物质 (Ag NP) 计算雾化效率。对分散在 1% TMAH 中的 60 nm Ag NP RM 和 1% TMAH 碱中的 Ag 离子溶液进行测量。单纳米颗粒软件自动计算出雾化效率为 0.081 (8.1%)。1% TMAH 中 Ag NP 的信号分布和粒径分布图如图 2 所示。

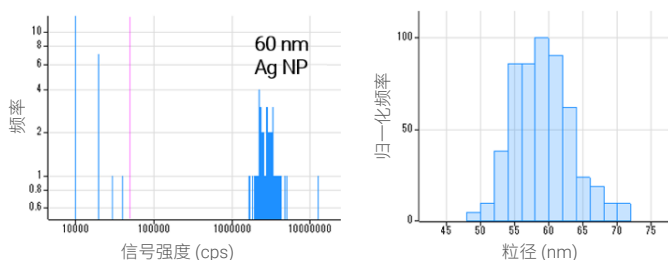


图 2. 1% TMAH 溶液中 Ag NP 的信号分布 (左图) 和粒径分布 (右图)

分析 TMAH 中的各种 NP

使用多元素 splICP-MS 方法对空白 TMAH 和加标了 Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 或 SiO₂ NP 的 TMAH 溶液进行测量。Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ NP 的时间分辨信号、信号分布和粒径分布如图 3 所示。

快速多元素纳米颗粒分析软件可快速采集多元素 NP 数据。所有元素的测定仅需不到 6 分钟，与单个样品多次分析相比，可节省 7 分钟时间。可采用以下公式计算每个样品节省的时间，这意味着测量的元素越多节省的时间就越多。

$$\text{每个样品节省的时间} = (\text{测量的元素数量} - 1) \times (\text{样品提升时间} + \text{冲洗时间})$$

经优化的单纳米颗粒应用模块软件将自动设置 TRA 数据中的信号基线，如图 3 时间图表所示 (浅蓝色)。该优化软件还可设置颗粒阈值，用以将颗粒产生的信号与背景或离子信号分离开来。在图 3 的信号分布图中，颗粒阈值以垂直的红色/粉色线表示。

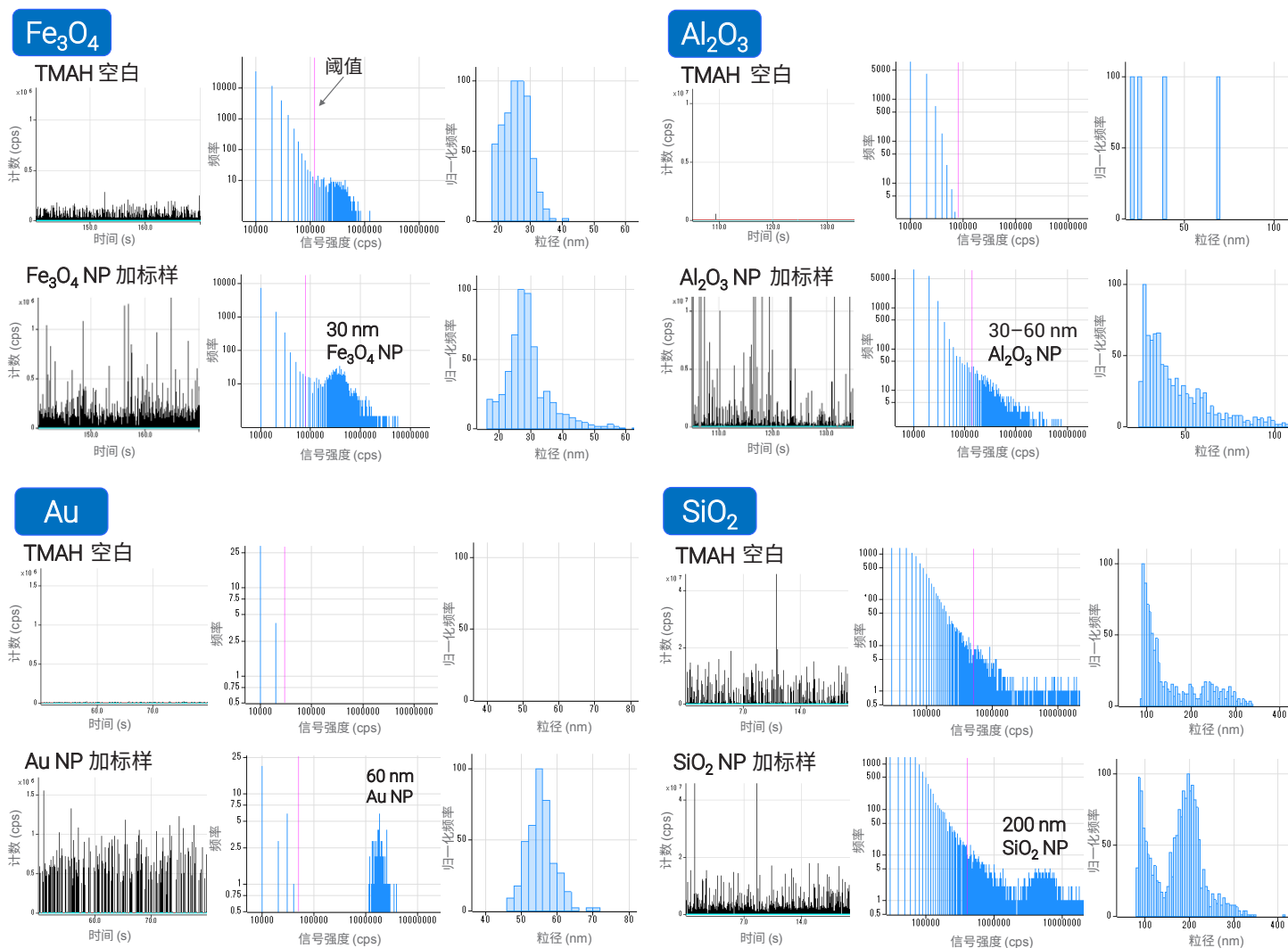


图 3. Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ NP 的时间分辨信号、信号分布和粒径分布图。每种 NP 的上图显示了未加标 NP 的 1% TMAH 结果，下图显示了加标 NP 后的结果

所有四种加标 NP 样品的测量粒径和粒径分布数据与预期结果一致 (图 3)。Fe₃O₄ 和 SiO₂ NP 的结果表明，本研究分析的空白 TMAH 溶液中存在这两种 NP，尽管并非所有 TMAH 溶液都可能含有 NP。

图 4 汇总了 1% TMAH 中多元素 NP 的粒径数据。蓝色直方图表明 NP 存在于未加标的 (原始) TMAH 溶液中。绿色直方图表明 NP 存在于加标的 TMAH 溶液中。结果表明，即使在混合 NP TMAH 溶液中，均单独检测出了所有五种 NP。使用多元素 spICP-MS 方法，即使存在大颗粒 (例如 200 nm SiO₂)，也可明确测量小颗粒 (例如 30 nm Fe₃O₄)，并能获得良好的准确度。

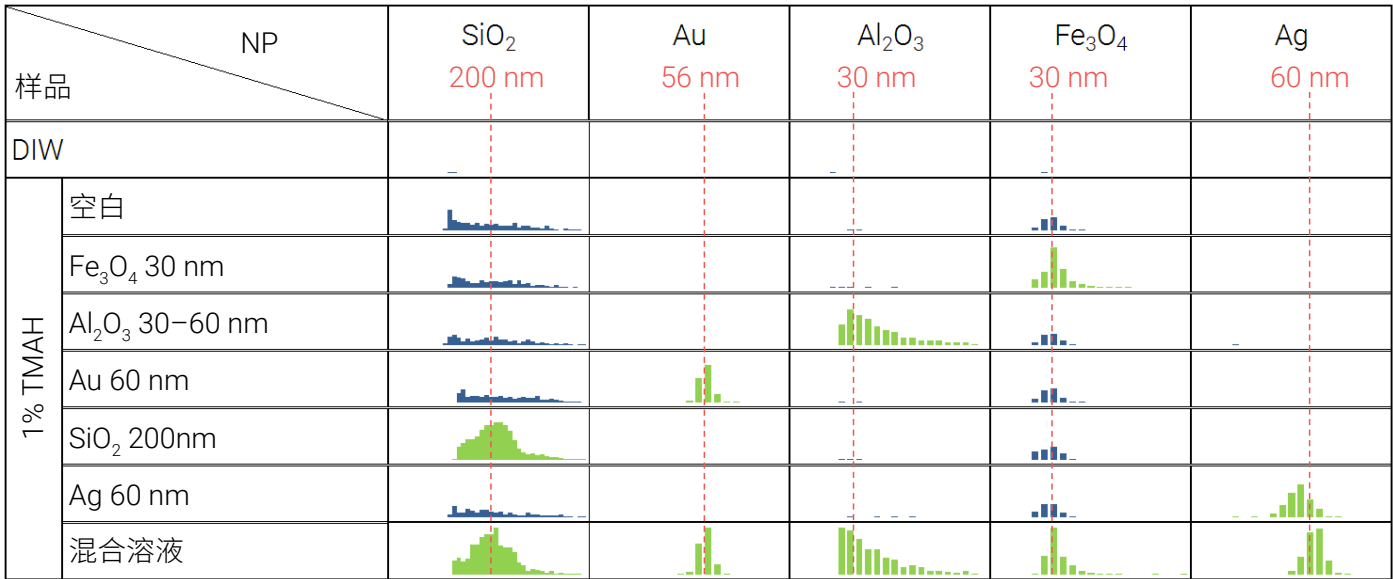


图 4. 1% TMAH 中多元素 NP 的粒径分布概览。未加标的 TMAH 溶液的结果以蓝色表示，加标后的 TMAH 溶液的结果以绿色表示

长期稳定性测试

图 5 显示了 10 小时内 1% TMAH 中五种 NP 的颗粒浓度和粒径的稳定性。对于 Ag NP，颗粒浓度和粒径均随时间逐渐减小，表明 Ag NP 容易溶解于 1% TMAH 溶液中。对于 Fe₃O₄ NP，其粒径大小保持不变，但颗粒浓度随时间逐渐减小。Fe₃O₄ NP 更有可能发生了沉淀或吸附至样品容器的表面，而不是溶解在 TMAH 中。Al₂O₃ 和 SiO₂ NP 的颗粒浓度和粒径在 10 小时内稳定不变。Au NP 的粒径曲线在 10 小时内保持不变，颗粒浓度除了在前三小时有轻微变化外，10 小时内大致保持稳定。

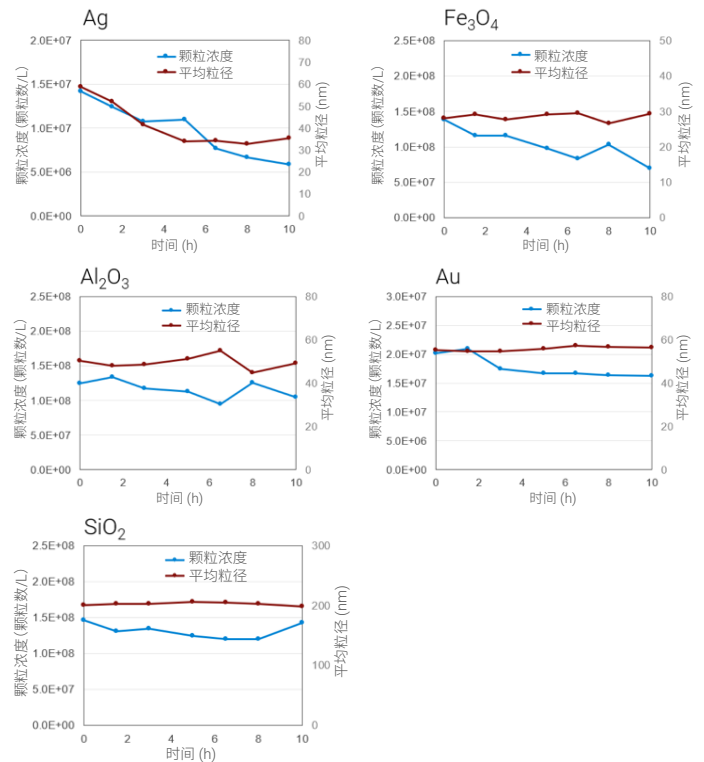


图 5. Ag、Fe₃O₄、Al₂O₃、Au 和 SiO₂ NP 溶液的长期稳定性。蓝线表示颗粒浓度，红线表示平均粒径

结论

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS，在多元素 spICP-MS 模式下，对 1% TMAH 中的多元素纳米颗粒进行了测定和表征。对于半导体级化学品中的多元素 NP 分析，MS/MS 方法可实现低背景、高灵敏度和干扰控制。

使用专门开发的快速多元素纳米颗粒分析软件，在一次样品采集中获得 Ag、Al₂O₃、Fe₃O₄、Au 和 SiO₂ NP 的多元素数据并组合到一个结果表中。该表格提供关于含各种实测元素的纳米颗粒的全面信息。结果表明，在溶液中含有大颗粒（如 200 nm SiO₂ NP）的情况下仍可测量小颗粒（如 30 nm Fe₃O₄ NP）。1% TMAH 溶液中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ NP 的粒径和颗粒浓度在 10 小时内稳定不变，而 Fe₃O₄ 和 Ag NP 的颗粒浓度随时间逐渐减小。这一结果表明，TMAH 溶液中的 Fe₃O₄ 和 Ag NP 应在配制好后尽快测量。1% TMAH 中 Fe₃O₄ NP 的粒径稳定不变，而 NP 浓度随时间的变化还需要进一步的研究。

本研究表明，利用 spICP-MS 能够快速准确地测定含有由不同和/或多种元素组成的纳米颗粒的样品。与针对每种 NP 分别采集数据相比，快速多元素纳米颗粒分析软件简化了分析方法并将样品运行时间缩短了 7 分钟。测量的元素越多，节省的时间也就越多。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019
2019 年 5 月 22 日，中国出版
5994-0987ZHCN

参考文献

1. Susana Nunez, Heidi Goenaga Infante, Michiko Yamanaka, Takayuki Itagaki, Steve Wilbur, 使用高灵敏度 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析 10 nm 金纳米颗粒, [安捷伦出版物, 5991-6944CHCN](#)
2. Jenny Nelson, Michiko Yamanaka, Francisco Lopez-Linares, Laura Poirier, Estrella Roge, Single Nanoparticle Analysis of Asphaltene Solutions using the Agilent 8900 ICP-QQQ: ICP-MS MassHunter software module simplifies spICP-MS analysis (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对沥青质溶液进行单纳米颗粒分析: ICP-MS MassHunter 软件模块简化 spICP-MS 分析), [安捷伦出版物, 5991-9498EN](#)
3. Michiko Yamanaka, Steve Wilbur, Accurate Determination of TiO₂ Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-QQQ (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 准确测定复杂基质中的 TiO₂ 纳米颗粒), [安捷伦出版物, 5991-8358EN](#)
4. Michiko Yamanaka, Takayuki Itagaki, Steve Wilbur, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下对 SiO₂ 纳米颗粒进行高灵敏度分析, [安捷伦出版物, 5991-6596CHCN](#)
5. Michiko Yamanaka 和 Steve Wilbur, 使用 spICP-MS 测量纳米颗粒中的多种元素: 在快速多元素纳米颗粒分析模式下采集多达 16 种元素的 NP 数据, [安捷伦出版物, 5994-0310ZHCN](#)
6. Craig Jones, Emmett Soffey, Mark Kelinske, Rapid Multielement Nanoparticle Analysis Using Single-Particle ICP-MS/MS, *Spectroscopy*, **2019**, 34, 5, 10–20. [链接](#)
7. Steve Wilbur, Michiko Yamanaka 和 Sebastien Sannac, 使用 ICP-MS 表征水样中的纳米颗粒, [安捷伦出版物, 5991-5516ZHCN](#)