

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 21/47 (2006.01)

G01N 33/20 (2006.01)

G01N 15/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680050864.8

[43] 公开日 2009 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 101356430A

[22] 申请日 2006.11.21

[21] 申请号 200680050864.8

[30] 优先权

[32] 2006.1.13 [33] US [31] 11/331,489

[86] 国际申请 PCT/US2006/061160 2006.11.21

[87] 国际公布 WO2007/081610 英 2007.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.11

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 S·D·斯特罗瑟斯

J·K·卡多库斯 B·M·克拉克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

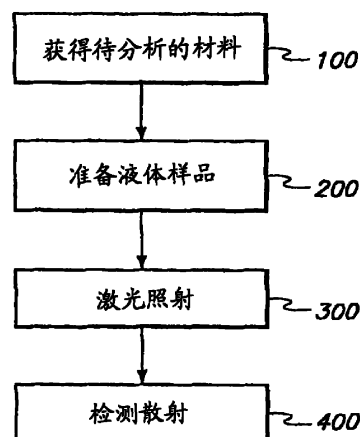
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

金属材料的液体-粒子分析

[57] 摘要

本发明包括检测包含金属的制品中杂质的方法。金属材料的一部分从金属制品中去除，并在包含酸或碱的液体中进行溶解以产生液体样品。该液体样品受到入射激光束的照射，检测从样品散射的光。本发明包括分析物理气相沉积的靶材料的方法。部分靶材料从靶中去除，并用包含酸的溶液冲洗。靶材料的所述部分溶解以制备液体样品。该样品受到入射激光束的照射，检测激光束的散射用于确定样品中的特定尺寸范围内存在的粒子数。



- 1、 检测包含金属的制品中杂质的方法，包括：
提供包含金属材料的制品；
去除所述金属材料的一部分；
在液体中溶解金属材料的所述一部分，以产生液体样品，所述液体是酸溶液或碱溶液之一；
使所述液体样品经历入射激光束和非相干宽带光束的至少之一；和
检测从所述液体样品散射的光。
- 2、 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述金属材料中存在的所述杂质包含存在于所述金属材料中的非金属粒子和夹杂物的至少之一。
- 3、 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述金属材料存在的所述杂质基本由非金属粒子和夹杂物的所述至少之一组成。
- 4、 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述液体样品中的杂质包含尺寸范围小于 100 μm 的粒子。
- 5、 如权利要求 1 所述的方法，其中在所述液体样品中存在的杂质包含粒子，其中所述样品中的所有粒子的粒子尺寸小于大约 1 μm 。
- 6、 如权利要求 5 所述的方法，进一步包含对所述液体样品中的粒子数目进行计数。
- 7、 如权利要求 1 所述的方法，其中所述检测散射光包括获得散射图谱，并且进一步包括基于所述散射图谱确定在所述液体样品中存在的颗粒杂质的粒子尺寸。
- 8、 如权利要求 7 所述的方法，其中所述确定的粒子尺寸小于 100 μm 。
- 9、 如权利要求 7 所述的方法，其中所述确定的粒子尺寸直径小于 20 μm 。
- 10、如权利要求 7 所述的方法，其中所述确定的粒子尺寸小于 1 μm 。
- 11、如权利要求 7 所述的方法，其中所述确定的粒子尺寸小于 0.5 μm 。
- 12、如权利要求 1 所述的方法，其中所述包含金属的制品是溅射靶。
- 13、如权利要求 12 所述的方法，其中在对所述靶进行任何溅射之前，去除所述金属材料的所述一部分。
- 14、权利要求 12 所述的方法，其中在对所述靶进行溅射后，去除所述金属

材料的所述一部分。

15、如权利要求 1 所述的方法，其中所述包含金属的制品包含通过从溅射靶溅射而沉积的所述金属材料的层。

16、如权利要求 1 所述的方法，其中所述入射激光束是具有第一波长的第一激光束，和进一步包括在所述液体样品经历所述第一入射激光束后，使所述液体样品经历具有与所述第一波长不同的第二波长的第二入射激光束。

17、如权利要求 16 所述的方法，其中从所述第一激光束的散射提供在第一尺寸范围内的第一组粒子的粒子尺寸和计数的信息，和其中从所述第二激光束的散射提供在第二尺寸范围内的第二组粒子的粒子尺寸和计数的信息。

18、分析物理气相沉积靶材料的方法，包含：

从所述靶去除所述靶材料的一部分；

用含酸溶液冲洗材料的所述一部分；

通过在液体中溶解由材料的所述一部分包含的金属来制备用于分析的样品；

使所述样品经历从激光束和非相干宽带光束中选择的入射光束；

检测所述激光束的散射以确定所述样品中存在的在粒子尺寸范围内的粒子的数量。

19、如权利要求 18 所述的方法，其中存在于所述样品中的所述粒子包含非金属化合物和夹杂物的至少之一。

20、如权利要求 18 所述的方法，其中所述粒子尺寸范围小于 20 μm 。

21、如权利要求 18 所述的方法，其中所述靶材料包含至少一种金属，选自 Al、Cu、Ti、Ta、Ru、W、Au、Ag、Mo、Co、Ni、Se、Ni、Se、Te、Ge、Sn 和 Pb。

金属材料的液体-粒子分析

技术领域

本申请涉及检测包含金属的制品中杂质的方法，以及分析物理气相沉积靶材料的方法。

背景技术

高纯度的金属和高纯度的金属合金在宽范围的技术领域中越来越重要。高纯度金属的其中一个极其重要的领域是半导体生产。对于半导体结构，金属的纯度能够严重影响半导体设备的质量和功能。因而，因为在原材料中存在的杂质能够确定其在半导体生产中使用的适合度，所以开发用于检测和/或量化原材料中存在的杂质的技术变得越来越重要。

物理气相沉积（PVD）方法广泛用于在多种基板上形成金属薄膜，包括但不限于半导体生产中的半导体基板。图1是示例性PVD装置10的一部分的简图。装置10包括靶组件12。所示靶组件包括与PVD或“溅射”靶16界面连接的支撑板14。可选的组件构造（未示出）具有一体式支撑板和靶。

典型地，装置10包括在沉积过程中用于支撑基板的基板架18。提供与靶16间隔开的基板20，例如半导体材料晶片。靶16的表面17能够称作溅射表面。在操作中，溅射的材料18从靶表面17转移，在包括基板的溅射腔内沉积到表面上，导致形成层或薄膜22。

溅射利用系统10，最普通的实现方式是采用真空腔通过例如DC磁控溅射或射频（RF）溅射实现。

各种材料，包括金属和合金，可使用物理气相沉积进行沉积。通常靶材料包括，例如，铝、钛、铜、钽、镍、钼、金、银、铂和它们的合金。溅射靶通常由高纯度材料制成。但是，靶材料中即使微小的杂质或内含物，例如氧化物或其它非金属杂质，也能够影响沉积的膜并能造成有缺陷或瑕疵的设备。

金属材料例如PVD靶材料的杂质比如氧化物的传统分析，通常包括溶解技术，其中将小样品材料在酸中溶解。将得到的溶液过滤使未溶解的粒子存留在过滤器上。存留在过滤器上粒子的尺寸和数量随后经过确定以确定金属材料中

存在的杂质粒子的数量。但是，该传统技术存在一些问题。第一，在过滤过程中的粒子团聚使尺寸和数量数据不准确。第二，用于检测粒子的成像系统只能检测尺寸大于大约 2 微米的粒子。第三，该过程相对耗费劳动和时间。因而，需要发展用于金属材料分析的替换性技术。

发明概述

本发明的一个方面包含检测包含金属的制品中杂质的方法。提供包含待分析的金属材料的制品。去除金属材料的一部分并溶解在含酸的液体中，生成液体样品。该液体样品受到入射激光束的照射，检测从样品散射的光。

本发明的一个方面包含分析物理气相沉积靶材料的方法。从靶上去除靶材料的一部分并用含酸的溶液冲洗。通过溶解所述部分材料所包含的金属，制备用于分析的样品。该样品受到入射激光束的照射，检测散射激光束以确定样品中存在的在特定尺寸范围内的粒子数量。

附图说明

本发明的优选实施方案参考下列相关附图进行说明。

图 1 是示例性物理气相沉积装置的一部分的简图。

图 2 根据本申请一个方面的方法的流程图。

图 3 显示了根据本发明的方法确定的颗粒计数和溅射靶性能的关系。

具体实施方式

依照本发明的一个方面，存在可用于分析金属材料的新方法。本发明的方法能够对于确定金属质量特别有效，尤其对于其中材料中的杂质和/或粒子缺陷能够确定材料的有用性或者用于特定目的的适合性的高纯金属材料而言。

应用本发明方法的一个特别感兴趣的领域是用于确定和/或定量物理气相沉积靶材料中的杂质和/或粒子缺陷。所述方法能够用于在形成靶的过程中在最终生产步骤前确定材料的适用性，或者能够在靶形成后在任何溅射活动之前采用，或者在靶形成后在已经通过溅射方法去除了一部分靶材料之后采用。本发明的方法对于分析物理气相沉积的膜和层也是有用的。在特殊情况下，可以对靶材料和产生的膜进行分析以确定沉积层中存在的粒子或杂质是否是靶中存在颗粒或杂质造成的，或是否另外或其它因素对形成的膜中存在的污染物作出贡献。

尽管本发明的方法是在分析靶材料和沉积膜方面进行描述的，但是可以理解该方法能够适用于分析可选择的金属和合金材料。因此，本发明考虑了该叙述的方法在替换性金属制品上的使用，特别是在其中存在的粒子和污染物能够影响制品用于特殊目的的适宜性的金属制品上使用。

依照本发明的方法主要参考图 2 进行叙述。在最初的过程 100 中，待分析的材料通过例如切割或其它方式去除物理气相沉积靶或者其它待分析金属制品的一部分获得。在分析之前，该去除的部分然后能够优选地清洗或冲洗以去除任何表面污染物。示例性的冲洗液能够是例如酸或碱溶液，在其中靶材料至少是微溶的 (slightly soluble)。

为了执行本发明的方法，所有的试剂和分析溶液优选地使用高纯度或超纯材料制备并在与待分析的材料接触前另外过滤。

使用的该材料部分的尺寸不限于特定的量，能够是例如从大约 10 到大约 30 克。优选地，该样品质量足够大以构成所述制品的代表性样品。应该理解，本发明考虑了使用更小的样品，其中能获得的材料有限，例如待分析的沉积材料。

如图 2 所示，所述待分析的材料部分被用于在后续过程 200 中制备液体样品。为了本描述的目的，术语“液体样品”能够指代包含液体的样品，包括但不限于液体溶液，并且其可以包含粒子和/或未溶解的材料。典型地，液体样品基本由如下物质组成或者由如下物质组成：溶液和通过溶解的金属材料贡献的污染物粒子。

液体样品的制备包含将金属材料在合适的溶剂中溶解。可使用的合适的溶剂是具有充分量和强度将金属材料溶解的酸溶液。替换性的合适溶剂是具有足够数量和强度将金属材料溶解的碱溶液。本领域技术人员能够理解，使用的强度和特定的酸或碱能够根据靶材料的金属或合金确定。可使用依照本发明的方法分析的示例性的靶材料能够是金属材料或包含金属的合金，包括但不限于 Cu、Al、Ti、Ta、Ru、W、Au、Ag、Mo、Co、Ni、Se、Te、Ge、Sn、Pb，以及它们的混合物及合金。因此，合适的酸、酸的混合物、碱或碱混合物，能够选择以溶解待分析的特定材料。

与传统的溶解技术相比，分析本发明制备的液体样品，不需要在溶解金属后进行过滤。由于避免了过滤，避免了过滤中粒子的团聚。因此，在粒子计数过程中遇到的不准确性更少。

如图2所示,制备的液体样品能够在过程300中受到激光束照射。过程300能够使用激光计数设备实现。可选择地,过程300可使用从非相干、宽带光源计数设备发出的宽带光束。尽管本发明的该方法在下面结合激光分析进行叙述,但是应该理解该方法也适用于使用宽带光源。

当样品经受入射的激光束时,样品中的粒子导致光束的散射。因此,能执行散射探测步骤400以提供关于液体样品中存在的粒子计数和粒子尺寸的信息。

过程步骤300和400优选地使用包含激光光源和光学探测器或探测器阵列的液体粒子计数器进行。液体激光粒子计数器的常规使用一般仅限于水分析和某些情况下液体化学试剂/溶剂的纯度分析。但是,本研究表明本发明的方法可使用灵敏度合适的可商业获得的液体粒子计数器来实施,并能够准确地分析包含溶解的金属样品的液体中污染物粒子的含量。可使用的示例性的商业可获得的粒子计数器是LIQUILAZ®计数器(粒子测量系统, Inc. Boulder CO)。

当分析从物理气相沉积靶材料制备的液体样品时,该液体样品中存在的粒子典型地包含氧化物或其它非金属粒子/夹杂物,所述氧化物和/或其它非金属粒子/夹杂物在溶解之前就存在于靶材料中。为了本描述的目的,术语夹杂物(inclusion)指的是存在于金属/合金中的任何非有机化合物,其不是该金属/合金的组分,包括但不限于石墨、碳化物和硫酸盐。一般地,这些粒子由粒子尺寸(粒子直径)小于大约20微米的粒子组成。因此,用于本发明目的的合适的液体激光分析系统具有充分的灵敏度来检测和计数粒子尺寸小于20微米的粒子。

入射激光束的波长不限于特定数值。合适的激光波长可基于所要分析/计数的特定粒子尺寸范围确定。

优选地,为入射光束选择的特定波长能够使得该入射光束受到液体样品溶液的偏转或散射很小或可忽略。因此,光束的散射能够基本是由于液体样品中的粒子。

能够提供探测器阵列来执行散射探测过程400。基于获得的散射图谱,能够确定粒子尺寸。

在液体样品中存在一定范围的粒子尺寸的情况下,样品能够经历第一激光波长,并在探测由第一激光引起的散射图谱后,液体样品能够经历与第一激光束不同波长的第二激光束。能够执行使用不同波长的另外轮次的激光分析,以最大化粒子尺寸信息。因为液体激光分析的灵敏度取决于波长,使用短波长能

够探测到小粒子（小至 0.2 微米）。

在特定情况下，高纯度靶材料只包含很小粒子尺寸（小于或等于 5 微米）的粒子/夹杂物。在特定情况下，粒子由尺寸小于大约 1 微米的粒子组成。能够使用本发明的方法来准确地确定在极高纯度 PVD 靶中非金属粒子/夹杂物的粒子数量和粒子尺寸。在特定情况下，尺寸可确定至大约 1nm 的分辨率。因此，本发明的方法能够检测和分析比比现有技术许可的小得多的粒子。另外，本发明的过程比通常采用的溶解/过滤技术消耗劳动少。

参考图 3，示出了粒子计数与溅射靶性能的关系。使用连接到 LIQUILAZ® SO₂ 粒子计数器的 CLS700 液体取样器，从三个铜合金溅射靶中得到图 3 中所列的数据。如图示，使用本发明方法获得的粒子计数信息与观察到的用于半导体生产的特定靶的适宜性很相关。这些结果表明依照本发明分析靶材料能够确定污染物粒子/夹杂物含量，所述含量能够预测或表明靶的适宜性。依照本发明的分析能用于在靶生产过程中或使用靶之前分析靶材料。本方法能够额外地用于靶和/或膜的分析，以检修其中沉积的膜或设备构造被污染或有缺陷的溅射系统。这些信息能够表明是否所有或部分的特定靶包含污染物、粒子和/或夹杂物，或是否污染物或缺陷正由其它来源或影响而引入。

除了分析物理气相沉积靶材料和沉积的膜材料以外，本发明的方法能特别用于例如分析金属材料，例如 IMP 线圈和阳极材料，的应用中。

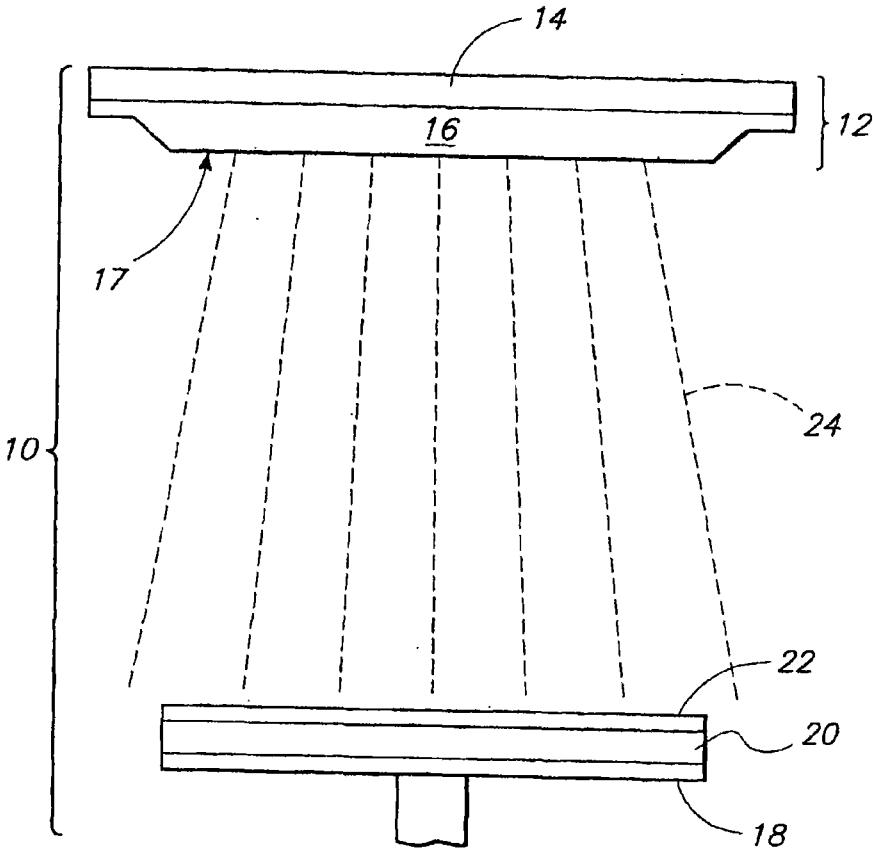


图 1

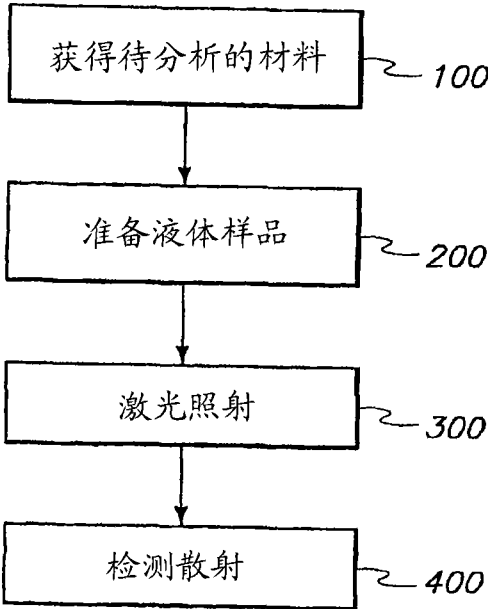


图 2

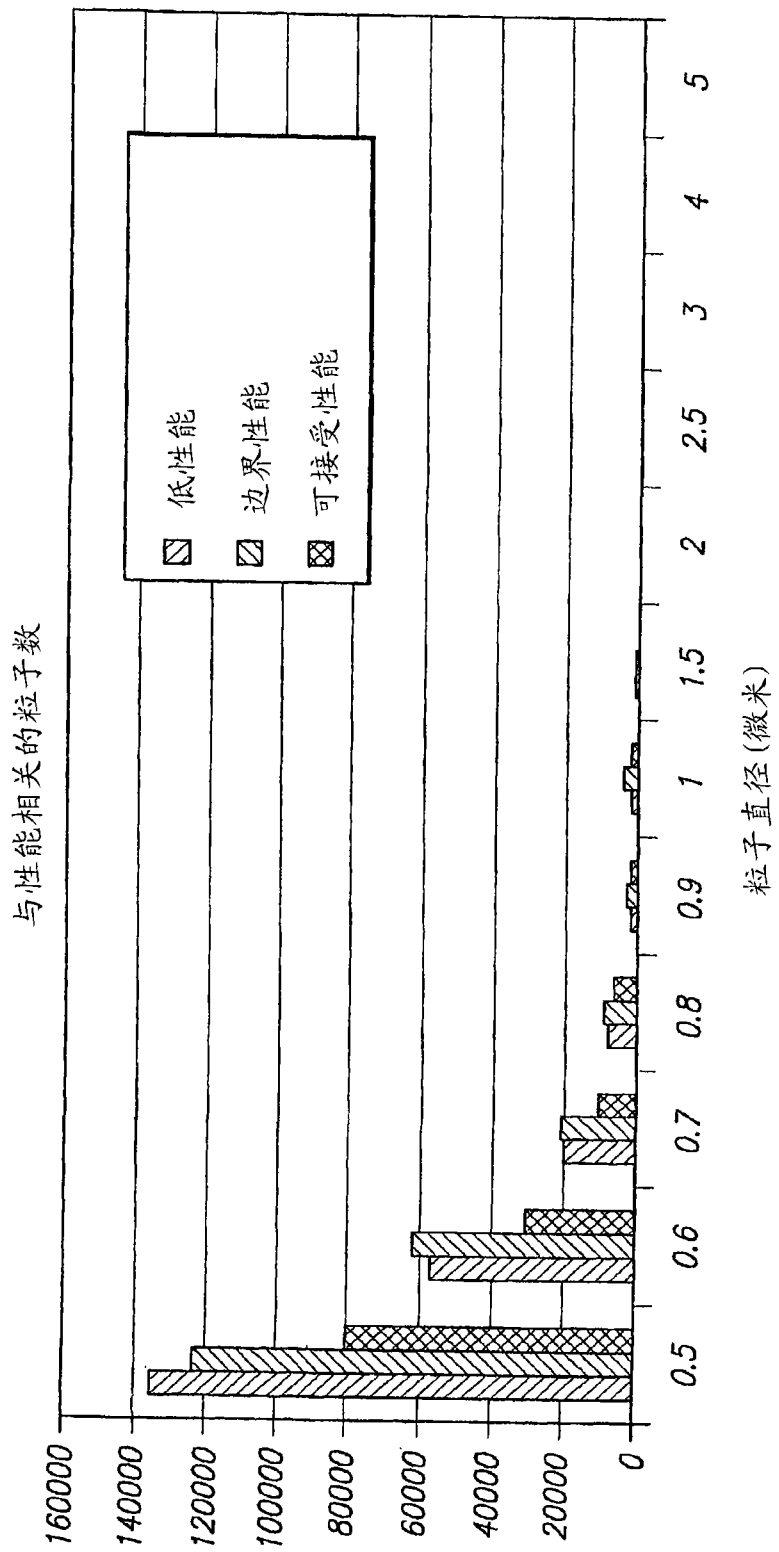


图 3