

13 发射光谱法测定五种高纯试剂中的金属杂质

47-50 王春梅 吴琼 张淑珍 朱春富

(电子部第46所, 天津 300192)

TN 470.7

摘要 采用等离子体发射光谱法和交流电弧发射光谱法相互配合测定了5种IC用高纯试剂过氧化氢、双氧水、硝酸、盐酸和氢氟酸中的17种杂质元素的含量。采用络合剂和富集技术,研究了降低空白和降低检测限的措施,检测限均达到 $n \times 10^{-10}$ 。

关键词 双氧水 氢氟酸 硝酸 发射光谱

LSIC, VLSIC

Determination of Trace Impurities in five Kinds of High-purity Reagent by Emission Spectrometry

Wang Chunmei, Wu Qiong, Zhang Shuzhen, Zhu Chunfu

(The 46th Institute of Electric Ministry, Tianjin 300192)

Abstract Two kinds of atomic emission spectrometer were used to determine 17 elements in 5 kinds of high-purity reagents. Complexing reagent and enrichment technique were adopted. Experimental conditions were studied. The recoveries showed good accuracy.

Keywords Peroxide Hydrofluoric acid Nitric acid Emission spectrometry

1 引言

盐酸、硝酸、氢氟酸、无水乙醇、双氧水等高纯试剂是当前国内用于大规模集成电路(LSIC)和超大规模集成电路(VLSIC)制造过程中清洗剂和腐蚀剂的重要辅助材料。在这些高纯试剂中,金属、非金属杂质含量的高低是影响LSIC、VLSIC产品质量的一个很重要的因素。国外有关研究各种超高纯试剂中杂质测试的报道很多^[1-3],国内也有不少专家做过这方面的工作^[4-5]。但是国内测定元素的数量还不能满足集成电路工艺过程的要求,而国外所采用的ICP—质谱在我们国家还很不普及,所以

必须在国内现有的仪器条件下研究出一套分析高纯试剂中杂质元素的分析法。为此采用ICP发射光谱和交流电弧发射光谱分别对5种高纯试剂中的17种杂质元素的测定进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂和标准溶液

二次去离子水加甘露醇后用石英精馏塔精馏提纯;盐酸采用等温扩散法提纯;硝酸、乙酸乙酯采用石英蒸馏器二次蒸馏提纯;氢氟酸采用铂蒸馏器二次蒸馏提纯;甘露醇采用重结晶提纯。

所有杂质浓度分别为10、3、1、0.3、0.1、

0.03、0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，每个溶液均含有0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铍，200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氯化钠，1%的甘露醇水溶液（对于等离子体光谱用标准溶液则不含铍、氯化钠和甘露醇）。其中铍为内标，氯化钠为载体。

2.2 仪器和分析线

德国蔡司公司 PGS-2 的 2 米平面光栅摄谱仪，配上天津 WPF-20 交流电弧发生器，自行设计的计算机控制的测微光度计。发生器辅助间隙 0.7mm，曝光 50s。

美国 ARL 公司的 3580 型 IPC 发射光谱仪。

杂质元素的分析线见表 1。

表 1 分析线及检测限

元素	分析线 /nm	内标线 /nm	方法检测限(取 30mL 量) /ng·mL ⁻¹
Au	242.79	Be265.07	0.1
B	249.77	Be265.07	0.3
Pb	283.31	Be265.07	0.3
Cr	283.56	Be265.07	0.3
Al	308.216	Be332.13	0.1
Cu	327.39	Be332.13	0.1
Ni	300.25	Be332.13	0.9
Bi	306.77	Be332.13	0.3
Mn	260.56	Be265.07	0.03
V	318.54	Be332.13	0.9
Zn	334.14	Be332.13	0.9
Tl	323.45	Be332.13	0.3
Fe	259.94	Be265.07	0.8
Ba	493.40		0.9
Ca	393.37		0.8
Li	670.78		0.5
Mg	279.55		0.5

2.3 试验原理

本方法采用基体分离富集技术。将一定体积的高纯试剂在一定温度下挥发（不能让其沸腾），杂质残留在容器底部，再加酸溶解。对于 Ca、Mg、Li、Ba，将溶液转移到较小体积中，进行 ICP 发射光谱分析。对于其他 ICP 不灵敏的元素，将溶液转移到石墨电极上，进行交流

电弧发射光谱分析。

2.4 试验方法

2.4.1 盐酸、硝酸、氢氟酸、过氧化氢

量取 30mL 盐酸（或硝酸、氢氟酸、过氧化氢）三份，置于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中（带三个空白）。在每个坩埚中加入 0.5mL 浓度为 0.5% 甘露醇溶液，然后在带有机玻璃操作箱的石墨电炉上慢慢加热挥发。调节变压器控制电炉温度 $100\pm 10\text{C}$ 。

对于 ICP 灵敏的元素，在溶液全部蒸干后，加入 0.5mL 浓度为 10mol/L 的提纯盐酸，加热溶解残渣，转移至比色管中，定容 2.5mL，引入 ICP 进行 ICP 发射光谱测定。

对于 ICP 不灵敏的其它元素，在溶液全部蒸干后，加入 0.1mL 浓度 10mol/L 的提纯盐酸。微热溶解杂质后，用包铂钳夹住坩埚转动，使杂质尽可能全部溶解在酸中。加入 0.1mL 浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铍内标溶液。用洗净的自制塑料滴管把样品转移到石墨电极上，在红外灯下加热烘干，放在 350 C 马弗炉中烧 10 分钟。用交流电弧发生器摄谱，经过显影、定影、冲洗、凉干后测定谱线强度。先做乳剂特性曲线，后做工作曲线，最后测出样品中杂质浓度。

2.4.2 无水乙醇

量取 30mL 无水乙醇，置于聚四氟乙烯坩埚中（带三个空白），在带有机玻璃操作箱的石墨电炉上慢慢加热挥发，电炉温度控制在 $70\pm 5\text{C}$ ，样品不得沸腾，余下同 2.4.1 所述。

3 结果与讨论

3.1 络合剂的使用

试剂中金属杂质在低温挥发时不会有较大的损失，而硼元素则损失严重，从而影响分析结果的真实性。但如加适量的甘露醇，使硼元素形成稳定的络合物，则能有效地防止硼元素的损失。我们的实验证明了这一点。

3.2 降低空白值，从而降低检测限

在超纯分析中空白值是十分重要的，它决定分析方法的检测限。所以在整个分析过程中尽量降低空白值，保持空白值的稳定是提高分

析方法测定灵敏度的关键。为此采取了在样品处理过程中在电炉上方罩上一个有机玻璃罩；所用试剂全部经过提纯。本方法的检测限见表1。

3.3 回收实验

为了考察分析方法的准确性，做了回收实验，结果列于表2。从表2中可以看出，绝大部分元素的回收率均在90%以上，回收令人满意。

表2 五种试剂中杂质元素的电弧光谱和ICP光谱回收率(%)

元素	盐酸	氢氟酸	硝酸	双氧水	无水乙醇
B	103	103	90	90	—
Cu	110	110	97	103	100
Mn	97	90	106	106	100
Au	93	96	110	110	106
Pb	100	110	93	93	93
Cr	106	97	103	103	100
Ni	93	97	100	100	97
Zn	90	116	100	100	93
Ti	100	97	86	86	90
Al	93	103	93	93	93
V	97	97	103	103	97
Bi	83	90	103	103	103
Mg	106	108	93	116	98
Ca	98	96	87	92	102
Li	104	110	110	104	109
Ba	102	103	103	104	105
Fe	106	116	119	92	100

3.4 实际样品分析

五种高纯试剂（每种试剂都从两个单位分别取样）的质量分析结果见表3。对于同一个样品，大多数元素三次分析的相对标准偏差均小于10%。

4 结论

采用ICP-AES和交流电弧发射光谱相互配合可以测定五种高纯试剂过氧化氢、双氧水、硝酸、盐酸和氢氟酸中的17种痕量杂质元素，

表3 五种高纯试剂的分析结果(ng/mL)

元素	盐 酸		氢 氟 酸		硝 酸		过 氧 化 氢		无 水 乙 醇	
	1#	2#	1#	2#	1#	2#	1#	2#	1#	2#
B	12.1	45	1.1	<0.3	1.6	7.6	11	<0.3	—	—
Cu	2.3	0.2	3.7	0.2	3.8	0.4	1.0	0.3	<0.1	<0.1
Mn	0.4	<0.1	13.0	<0.1	0.6	0.1	2.0	0.1	<0.1	<0.1
Mg	28.5	4.0	13.0	14	11.5	13	24	1.4	0.9	3.0
Au	<0.3	<0.3	<0.8	<0.1	<0.8	<0.2	<0.1	0.8	<0.1	<0.1
Sb	16.5	<0.8	7.5	<0.3	25.0	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.9
Ni	<0.3	<0.3	<0.8	<0.3	1.8	0.8	1.0	0.4	<0.3	<0.9
Bi	2.8	<0.8	1.1	<0.3	14.1	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	<0.9
V	<0.3	<0.3	<0.3	<0.1	<0.3	<0.1	<0.3	<0.1	<0.1	<0.9
Zn	<0.8	<0.8	<0.9	<0.9	9.2	<0.9	5.0	<0.9	<0.9	4.0
Ti	<0.3	0.8	<0.3	1.0	1.2	1.3	<0.3	1.0	<0.3	<0.3
Al	13.0	—	11.0	<0.1	9.4	0.3	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
Fe	17.5	20.0	18.5	33	37.5	15	14	3.6	0.9	<0.9
Ba	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	1.0	<0.9	<0.9	<0.9
Li	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.3	<0.5	<0.5	<0.5
Ca	22.3	45	2.4	7.5	15.5	79	56	<0.9	<0.9	<0.9
Pb	3.4	<0.3	<0.3	<0.3	13	<0.3	8.0	<0.3	<0.3	<0.3
Cr	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	5.6	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3

对于Ca, Mg, Ba, Li等4种元素，采用等离子体发射光谱法测定，而对于其它13种元素，采用交流电弧发射光谱法测定。检测限可达到 $\alpha < 10^{-10}$ 。

在挥发基体过程中，采用甘露醇可以有效地络合硼。

参 考 文 献

- 1 Kmetov V, Furekova L. Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Traces of Copper, Iron, Lead and Manganese in Nitric Acid by Injection Dosation of Concentration Solution Neutralized with Ammonia. *Fresenius J Anal Chem*, 1990; 338: 895~897.
- 2 Majorie K B, Samantha T, Ph D. Determination of Trace Metals in IC Processing Chemicals by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry. In: X F Zong eds. *Materials and Process Characterization for VLSI*, Shanghai, 1991; 10~30.
- 3 Paulsen P J, Beary E S, Bushee D S *et al.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of Ultrapure Acids *Anal Chem*, 1988; 60: 971~975.

- 4 朱锦方, 张雪金, 曹秀琴等. 感应耦合高频等离子体化学光谱法在半导体材料分析中的应用. 冶金部高纯金属和半导体材料分析会议文集, 峨嵋, 1979, 四川: 峨嵋半导体材料研究所, 1979; 33~38
- 5 黄沛成. 电位溶出法测定过氧化氢中痕量铜. 分析化学, 1987; 15 (6): 574

(收稿日期 19971126)

王春梅 男, 1988年毕业于北京大学, 获得学士学位, 现在电子工业部第46研究所质检中心工作, 任主任助理, 工程师. 从事半导体材料分析工作10年. 先后承担了6项课题, 其中有3项课题已通过部级鉴定, 达到国内领先水平, 有3项标准通过审定. 在国内刊物和会议上发表论文25篇, 并在国际

会议和《稀有金属》英文版上发表论文4篇.

张淑珍 女, 1968年毕业于天津大学, 现在电子工业部第46研究所质检中心工作, 高级工程师. 从事半导体材料分析工作30年. 先后承担了6项课题, 其中有3项课题已通过部级鉴定, 达到国内领先水平, 有3项标准通过审定. 先后在国内刊物和会议上发表论文30篇, 并在国际会议上发表论文4篇.

吴琼 男, 1991年毕业于湖南大学, 获得学士学位, 现在电子工业部第46研究所质检中心工作, 工程师. 从事半导体材料分析工作6年. 先后承担了4项课题, 其中有3项课题已通过部级鉴定, 达到国内领先水平, 有1项标准通过审定. 在国内刊物和会议上发表论文14篇.

(上接 46 页)

2.4 初步应用

将制得的传感器用于克咳敏片剂中克咳敏含量的测定, 所得分析结果列于表2中, 可见, 传感器法和药典分析方法结果相一致.

表2 克咳敏片剂分析结果

方法	标示量 mg/片	1	2	3	4	5	$\bar{x} \pm SD$
本法	5.00	4.90	4.98	4.89	4.91	4.95	4.93 ± 3.8
药典法 ^[4]	5.00	5.01	5.00	4.97	5.06	4.99	5.01 ± 3.1

参 考 文 献

- 1 Bergveld P. Theory, Design and Biomedical Applications of Solid State Chemical Sensors. in Cheung P W ed. CRC, West Palm Beach. 1978; 135
- 2 郑建斌, 李永利, 高鸿. 离子敏感场效应晶体管及其应用. 分析化学, 1995, 23 (7): 842
- 3 李先文, 黄强. 半导体传感器在中国的研究和发展. 渭南

师专学报, 1997; 12 (1): 1

- 4 方培生, 黄强, 田守礼. 化学敏感半导体器件的研制. 半导体技术, 1981; (6): 14
- 5 黄强, 方培生. 锂离子敏感半导体器件的研制. 化学学报, 1984; 42 (2): 189
- 6 李先文, 黄强. 小碱碱敏感场效应晶体管的研制与应用. 分析化学, 1997; 25 (11): 1297
- 7 李先文, 黄强. 麻黄碱敏感场效应晶体管的研制与应用. 分析试验室, 1995; 17 (2): 58
- 8 中华人民共和国卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典 (二部). 北京: 化学工业出版社, 1995: 558

(收稿日期 19980302)

李先文 男, 1982年元月毕业于陕西师大, 现在渭南师专化学传感器研究室工作, 任副主任, 副教授, 主要从事流动注射分析及离子敏感场效应晶体管在药物、免疫方面的研究, 发表论文20篇 (国外2篇, 国内18篇).

黄强 男, 1958年毕业于西北大学, 现在渭南师专化学传感器研究室工作, 任主任, 教授, 主要从事离子敏感场效应晶体管分析应用的研究工作, 发表论文40余篇.

下期部分目次预告

- 1 大圆片批生产中的在线检测工艺及设备
- 2 横向高压器件 LDMOS 与 LIGBT 的特性分析
- 3 用于亚微米模拟 VLSI 中的实用串级电流镜电路
- 4 高性能聚酰亚胺材料在 MCM-D 中的应用
- 5 x 射线双晶衍射测试曲线的计算机模拟分析