

分析测试

ICP-MS 法测定电子级高纯盐酸中的痕量元素

周 豪, 魏永明*, 杨 虎

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 功能膜科学与工程研究中心, 上海 200237)

摘要: 为了有效检测电子级高纯盐酸中的痕量元素, 利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 进行测定, 用全基体进样系统 (AMS) 进样, 用标准加入法进行上机检测, 无需前处理, 避免了在样品前处理时的污染问题。电感耦合等离子体质谱法可以消除多分子离子干扰, 降低检出限, 提高定量准确性。该方法的检出限为 0.05~5.4 ng/L, 加标回收率为 96%~108%, 稳定性 RSD 均不超过 5%; 操作简单, 结果可靠, 适用于高纯盐酸中痕量元素的快速测定。

关键词: 电子级高纯盐酸; 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS); 痕量元素

中图分类号: O656.31; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0221-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.040

Determination of trace elements in electronic grade high purity hydrochloric acid by ICP-MS

ZHOU Hao, WEI Yong-ming*, YANG Hu

(Functional Membrane Science and Engineering Research Center, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used to effectively detect trace elements in electronic-grade high-purity hydrochloric acid. Total matrix injection system (AMS) is used for sampling, and the standard addition method is used for on-board detection, which does not need pre-treatment and avoids contamination problems during sample pre-treatment. ICP-MS can eliminate the interference of multi-molecular ions, reduce the detection limit and improve the quantitative accuracy. The detection limit is 0.05-5.4 ng·L⁻¹, the recoveries are in the range of 96%-108%, and the RSD of stability is less than 5%. This method is simple, can deliver reliable result and is suitable for the rapid determination of trace elements in high purity hydrochloric acid.

Key words: electronic grade high purity hydrochloric acid; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); trace element

高纯盐酸用途广泛, 不仅用于金属冶炼、光导通讯和科学研究等领域, 还是集成电路生产中硅片蚀刻、钝化、外延、气相抛光、吸杂和洁净处理等工艺的重要材料^[1]。高纯盐酸的纯净度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都具有十分重要的影响^[2]。芯片的生产涉及许多不同的化学品和超过 1 000 个工艺步骤, 所有使用的化学品都必须具有特殊的纯度以防止故障, 电子行业对其化学品供应商有着严格的质量标准^[3]。为了降低成本和提高产率, 芯片制造商正在用更小的芯片元件制造更大直径的晶圆, 这一趋势是由国际半导体技术路线图^[4]等措施推动的, 正在为下一代半导体器件设定方向, 并要求所有半导体相关材料中的微量元素污染水平越来越低。目前世界及我国的高纯盐酸产品通常执行 SEMI 国际标准, 关键技术指标包括单项金属离子、单项阴离子、颗粒数等, 另外根据不同产品特点会

应增加一些其他技术指标^[5]。

20 年前, 国际半导体设备制造商 (SEMI) 组织认为杂质元素浓度低于 10 μg/L (10⁻⁹) 的纯度水平足以满足许多工艺化学品的需求^[6]。而随着半导体工艺的不断进步, 国际 SEMI 标准化组织对工艺化学品中杂质元素的浓度提出了新的指导性标准。对应不同技术水平的集成电路, 随着高纯盐酸标准的不断提高, 对纯度和洁净度的要求也就越高。由此可见, 制备高纯盐酸的关键是控制杂质的含量和粒度^[7]。为了使高纯盐酸的质量达到要求, 需要从试剂纯化、包装、供应系统、分析方法等多个方面同时进行保证^[8]。

进入 21 世纪以来, 随着芯片技术的飞速发展, 配套高纯盐酸的技术要求也越来越严格。为了使高纯盐酸满足芯片技术发展的需要, 高纯盐酸的研究、开发和生产水平应与芯片技术的发展同步或更为先

收稿日期: 2023-02-23; 修回日期: 2023-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978082)

作者简介: 周豪 (1999-), 男, 硕士生; 魏永明 (1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为分离膜制备、应用及理论计算与模拟, 通讯联系人, ymwei@ecust.edu.cn。

进。同时,也有必要研究 10^{-9} (ng/L) 级元素杂质的分析测试方法,为建立完善的质量保证体系奠定坚实的基础^[9]。对于杂质含量极低的高纯盐酸来说,分析检测的准确性、稳定性和可靠性都是至关重要的。可以说,如果缺乏准确有效的分析方法,高纯盐酸的实质性试验研究是无法实现的。因此,迫切需要一种新的检测手段来检验高纯盐酸中的痕量元素,从而推动我国大型集成电路工业的发展。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有快速、同时测定各类工艺中化学品的超痕量组分的能力,被普遍用于各种高纯化学品痕量元素的分析^[10-15]。有方法^[16]提出可以使用膜去溶剂化进样器直接进样检测盐酸中的元素含量,可以提高灵敏度,降低检出限,但是该方法需要增加一个专门的膜去溶剂化进样器对样品进行预处理,处理过程中有样品中各元素下降和污染的可能。而使用全基体进样系统(AMS),可以在不需要人工稀释的情况下运行含高溶解总固体的样品。通过对整个样品进行智能稀释,全基体进样系统不仅可以灵活地处理高溶解固体,还可以同时测量高含量和低含量的元素,减少了 50% 的重复操作和对样品中各元素的污染。

1 实验部分

1.1 仪器

NexION2000 ICP-MS 分析仪:美国 Perkin Elmer 公司产品;容量瓶,容积为 100 mL,材质为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA):美国 Perkin Elmer 公司产品;超纯水机(>18.2 M Ω):美国 Milli-Q 公司产品。

1.2 试剂与气体

高纯盐酸(各杂质元素浓度小于 1 $\mu\text{g/L}$):上海泰坦科技有限公司产品;高纯氩气(体积分数不低于 99.999%):上海加杰特种气体有限公司产品。

Standard 3 溶液(10 $\mu\text{g/mL}$, 5% HNO_3 , 含有的离子有 Al、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、In、K、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Rb、Se、Na、Ag、Sr、Tl、V、U、Zn)、Standard 4 溶液(10 $\mu\text{g/mL}$, 10% HCl /1% HNO_3 , 含有的离子有 Au、Hf、Ir、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Sn、Te)、Standard 5 溶液(10 $\mu\text{g/mL}$, 0.2% HF /5% HNO_3 , 含有的金属离子有 B、Ge、Mo、Nb、P、Re、S、Si、Ta、Ti、W、Zr),美国 Perkin Elmer 公司产品。

1.3 工作曲线标液的制备

在 5 个洗净的 100 mL PFA 材质的容量瓶中各加入 5 mL 的高纯盐酸,再分别加入 0、2、4、8、10 mL

的混合标液(10 $\mu\text{g/L}$),用超纯水定容至刻度,摇匀。

1.4 实验部分

1.4.1 试验条件

按电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)操作规程打开仪器,待仪器稳定后,将工作曲线标准溶液和待测试样溶液依次进样测定,以杂质元素浓度为横坐标,对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。根据所测试样溶液响应值,从工作曲线上查得各杂质元素的浓度。ICP-MS 仪器各项参数优化调试,参数的工作条件见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪操作条件

参数名称	标准模式参数	冷焰模式参数
射频功率/W	1600	600
等离子气流量/(L·min ⁻¹)	15	15
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.5	0.5
采样深度/mm	7.5	12.5

1.4.2 分析步骤

内标元素的选择:内标法广泛应用于 ICP-MS 定量分析中,虽然能消除基体型干扰,但本身也增加了污染的可能性,对于半导体检测过程中则应该尽量避免元素污染,确保更低的背景值和检出限。而且盐酸样品除了酸度外,其他情况与超纯水十分类似。综合以上因素,故在使用 ICP-MS 检测盐酸痕量元素时选择标准加入法^[17],不使用内标法。

分析模式的选择:根据高纯盐酸的 SEMI 国际标准等级的要求,需对其中的 Li、Be、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Pt、Au、Tl、Pb、Bi、U 42 个元素进行定量分析^[18],在采用 ICP-MS 标准模式分析时会存在的干扰见表 2。

表 2 ICP-MS 分析盐酸时存在的干扰

分析物质	质量/电荷(m/z)	干扰物质
K	39	³⁸ ArH ⁺
Ca	40	⁴⁰ Ar ⁺
V	51	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺
Cr	52, 53	³⁵ Cl ¹⁶ OH ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺
Fe	56	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺
Ga	69, 71	³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ H ₂ ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁶ O ₂ H ₂ ⁺
Ge	70, 72, 74	³⁵ Cl ₂ ⁺ , ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺ , ³⁷ Cl ₂ ⁺
As	75	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺
Se	77, 80	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺

通过反应模式(NH₃和O₂)和标准模式(无反应气体)的组合,使用标准等离子体(1 600 W)或冷等离子体(600 W)条件对42种元素进行分析。为了使反应模式的效果最大化,采用了2种不同的方法:氨气有效地去除了分析质量处的干扰,氧气用于将分析物转移到新的分析质量处。表3显示了42个被分析物的方法参数。

表3 ICP-MS中使用的反应气体及等离子体参数模式

分析物质	质量数	分析模式	分析物质	质量数	分析模式
Li	7	冷焰模式	Sr	88	氨反应 标准模式
Be	9	标准模式	Zr	90	标准模式
B	11	标准模式	Nb	93	标准模式
Na	23	冷焰模式	Mo	98	氨反应 标准模式
Mg	24	冷焰模式	Ru	102	标准模式
Al	27	冷焰模式	Rh	103	冷焰模式
K	39	氨反应 冷焰模式	Pd	106	标准模式
Ca	40	氨反应 冷焰模式	Ag	107	标准模式
Ti	48	氨反应 标准模式	Cd	114	标准模式
V	51	氨反应 标准模式	In	115	氨反应 标准模式
Cr	52	氨反应 冷焰模式	Sn	120	标准模式
Mn	55	氨反应 冷焰模式	Sb	121	标准模式
Fe	56	氨反应 冷焰模式	Ba	138	标准模式
Co	59	氨反应 冷焰模式	Ta	181	标准模式
Ni	60	冷焰模式	W	184	标准模式
Cu	63	氨反应 冷焰模式	Pt	195	标准模式
Zn	64	氨反应 标准模式	Au	197	标准模式
Ga	69	氨反应 冷焰模式	Tl	205	氨反应 标准模式
Ge	74	氨反应 标准模式	Pb	208	氨反应 标准模式
AsO	90	氧反应 标准模式	Bi	209	氨反应 标准模式
SeO	96	氧反应 标准模式	U	238	标准模式

2 结果与讨论

2.1 测试结果

在优化的仪器条件下,采用标准加入法对高纯盐酸溶液进行检测,并计算出检测限(LOD),计算公式为^[19]:

$$LOD = 3 \cdot STD \cdot C_{std} / (I_{std} - I_b) \quad (1)$$

式中,STD为空白强度的标准偏差; C_{std} 为标准溶液的浓度; I_{std} 为标准溶液的强度; I_b 为空白的强度。

通过以上计算公式可以看出,检测限主要与空白的稳定性有关。方法检测限与线性回归系数见表4。

盐酸样品中各元素含量测试结果均符合限定值(<1 μg/L),具体测试数值见表5。

表4 方法检测限

分析物质	检测限/(ng·L ⁻¹)	线性回归系数	分析物质	检测限/(ng·L ⁻¹)	线性回归系数
Li	0.05	0.99999	Sr	2.70	0.99984
Be	0.45	0.99971	Zr	0.13	0.99947
B	5.01	0.99990	Nb	1.90	0.99992
Na	0.24	0.99937	Mo	2.30	0.99999
Mg	1.83	0.99982	Ru	0.50	0.99965
Al	0.50	0.99983	Rh	0.24	0.99993
K	0.80	0.99978	Pd	2.20	0.99922
Ca	1.50	0.99925	Ag	0.34	0.99997
Ti	0.37	0.99938	Cd	0.38	0.99987
V	2.20	0.99998	In	0.60	0.99992
Cr	1.02	0.99984	Sn	2.10	0.99990
Mn	2.10	0.99992	Sb	0.50	0.99952
Fe	0.90	0.99958	Ba	0.19	0.99971
Co	0.09	0.99987	Ta	0.80	0.99941
Ni	1.31	0.99989	W	1.50	0.99995
Cu	0.36	0.99991	Pt	3.90	0.99999
Zn	5.10	0.99992	Au	5.40	0.99909
Ga	0.05	0.99938	Tl	2.60	0.99985
Ge	3.04	0.99953	Pb	0.06	0.99915
AsO	1.92	0.99951	Bi	0.60	0.99964
SeO	1.25	0.99900	U	0.80	0.99999

表5 盐酸中各元素含量 μg/L

分析物质	样品中含量	限定值	分析物质	样品中含量	限定值
Li	0.106	<1	Sr	0.192	<1
Be	0.004	<1	Zr	0.236	<1
B	0.366	<1	Nb	0.230	<1
Na	0.323	<1	Mo	0.036	<1
Mg	0.172	<1	Ru	0.064	<1
Al	0.624	<1	Rh	0.005	<1
K	0.678	<1	Pd	0.642	<1
Ca	0.383	<1	Ag	0.060	<1
Ti	0.360	<1	Cd	0.029	<1
V	0.988	<1	In	0.240	<1
Cr	0.210	<1	Sn	0.310	<1
Mn	0.234	<1	Sb	0.142	<1
Fe	0.384	<1	Ba	0.043	<1
Co	0.074	<1	Ta	0.200	<1
Ni	0.042	<1	W	0.070	<1
Cu	0.127	<1	Pt	0.098	<1
Zn	0.544	<1	Au	0.550	<1
Ga	0.206	<1	Tl	0.020	<1
Ge	0.110	<1	Pb	0.097	<1
AsO	0.296	<1	Bi	0.870	<1
SeO	0.385	<1	U	0.150	<1

2.2 加标回收率

加标方式可根据项目、分析方法及实验的不同要求,相应回收率的计算方式也有所不同。对于其计算方法,有文献给出了一个简单易懂的理论公式^[20]:

$$P = [(m_2 - m_1) / m_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中,P为加标回收率; m_0 为所加标准物质的质量;

m_1 为试样中的被测物质质量; m_2 为加标试样中的被测物质的量。

在实际检测实验中, 大多采用溶液的浓度值来表达某一被测成分的含量, 因此, 公式(2)还可以表述为:

$$P = [(C_2V_2 - C_1V_1)/(C_0V_0)] \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_0 为标准溶液的浓度; C_1 为原样品中被测成分的浓度; C_2 为加标样品中被测成分的浓度; V_0 为加入标准溶液的体积; V_1 为原样品的体积; V_2 为加标后样品的体积。

在高纯盐酸中加入混合标准溶液, 配制成 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 元素浓度的溶液, 在当前仪器条件下进行检测, 回收率为 96%~108%, 符合 SEMI 公认的方法必须满足添加物的回收率在 80%~120% 之间的条件, 结果如表 6 所示。

表 6 元素加标回收率

分析物质	测定结果/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	分析物质	测定结果/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
Li	0.54	108	Sr	0.52	104
Be	0.52	104	Zr	0.53	106
B	0.53	106	Nb	0.52	104
Na	0.48	96	Mo	0.51	102
Mg	0.54	108	Ru	0.48	96
Al	0.54	108	Rh	0.51	102
K	0.53	106	Pd	0.54	108
Ca	0.49	98	Ag	0.52	104
Ti	0.54	108	Cd	0.53	106
V	0.52	104	In	0.53	106
Cr	0.53	106	Sn	0.54	108
Mn	0.52	104	Sb	0.53	106
Fe	0.54	108	Ba	0.54	108
Co	0.54	108	Ta	0.53	106
Ni	0.53	106	W	0.52	104
Cu	0.51	102	Pt	0.48	96
Zn	0.52	104	Au	0.53	106
Ga	0.51	102	Tl	0.51	102
Ge	0.53	106	Pb	0.52	104
AsO	0.54	108	Bi	0.52	104
SeO	0.51	102	U	0.54	108

对所配制的标准溶液在实验仪器条件下进行连续测定 10 次, 稳定性 RSD 均不超过 5%。

3 结论

该方法测定的高纯盐酸中的金属离子浓度均符合 SEMI C8 中对盐酸金属离子浓度的要求。

对于存在干扰物的 K、Ca、Fe、As、Se 等离子, 运用标准等离子体和冷等离子体与氨和氧气的反应池技术相结合, 消除了许多干扰, 极大地提高了仪器的灵敏度。

ICP-MS 直接分析电子级高纯盐酸方法简便,

测试重复性好, 一次进样可同时检测多个元素, 节省时间, 也节省检测成本。对盐酸溶液中各痕量元素的检出限可达到 0.5~5.4 ng/L , 回收率为 96%~108%, 稳定性 RSD 均不超过 5%, 测定结果可靠, 该方法在对高纯盐酸中微量元素的检测方面有较高的市场应用价值。

参考文献

- [1] 张征, 陈辉, 张园园, 等. 高纯氯化氢制备技术研究进展[J]. 中国检验检疫, 2021, 29(3): 13-15.
- [2] 薛伟. 电子化学品高纯盐酸的生产工艺方法和生产装置[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(11): 153-154.
- [3] Beyrich-Graf X, Seltensperger G. Quality aspects in production of electronic grade chemicals in multipurpose plants[J]. Chimia, 2018, 72(3): 130-132.
- [4] Browning L D, Beyer J M, Shetter J C. Building cooperation in a competitive industry: SEMATECH and the semiconductor industry[J]. Academy of Management Journal, 2015, 38(1): 113-151.
- [5] 高媛媛, 张广平, 宋宽广, 等. 超净高纯试剂的制备、检测及包装技术进展[J]. 化学试剂, 2014, 36(8): 713-718.
- [6] Balaram V, Chandrasekhar K, Agrawal K, et al. Analysis of sub-boil distilled water, hydrochloric and nitric acid for trace element impurities by ICP-MS[J]. Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, 2000, 39(5): 67-70.
- [7] Pe Hwaiyu Geng C. Semiconductor manufacturing handbook[M]. McGraw-Hill Education, 2018: 25.
- [8] Monticelli D, Castelletti A, Civati D, et al. How to efficiently produce ultrapure acids[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2019, 14(3): 1-5.
- [9] 王祥德, 刘凯. ICP-MS 测定高纯硝酸中的金属离子[J]. 质量与安全检验检疫, 2021, 31(1): 14-18.
- [10] 黄耀, 黄郁芳. ICP-MS 法分析过氧化氢、硝酸、硫酸中的金属杂质[J]. 质谱学报增刊, 2005, (S1): 15-16.
- [11] 陈黎明, 蔡畅, 朱力敏, 等. 高分辨 ICP-MS 测定电子级高纯异丙醇中杂质元素[J]. 上海计量测试, 2014(5): 16-18.
- [12] Wang Y, Lou S, Liu X, et al. Detection of trace metal ions in high-purity boric acid by online two-dimensional valve switching coupled with ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2020, 155(4): 104661-104662.
- [13] 张俊峰, 栾海光, 王凌燕. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高纯砷中痕量磷和硒[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 61-64.
- [14] 王晓兰, 任锷, 冯霞兰, 等. ICP-MS 测定二十碳五烯酸中的 4 种元素含量[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(11): 2783-2787.
- [15] 白秀君, 汤磊鹏, 朱洁洁, 等. ICP-MS 测定电子级过氧化氢中的元素含量[J]. 浙江化工, 2019, 50(12): 47-49, 54.
- [16] 孟蓉, 李红华, 黄志齐. 膜去溶进样 ICP-MS 法测定电子级高纯盐酸中痕量金属杂质[C]. 2005 年全国无机质谱、同位素质谱和质谱仪器学术报告会论文集, 2005: 18-19, 53.
- [17] 刘婷, 李剑, 李震乾, 等. 电感耦合等离子体质谱标准加入法测定优级纯硝酸中 31 种痕量杂质元素[J]. 冶金分析, 2022, 42(7): 54-61.
- [18] Neubauer K, Pruszkowski E. Optimized ICP-MS analysis of elemental impurities in semiconductor-grade hydrochloric Acid[J]. Spectroscopy, 2017, 32(9): 17-26.
- [19] 陈黎明. 膜去溶进样高分辨电感耦合等离子质谱仪测定半导体级盐酸中杂质元素[J]. 化学试剂, 2012, (10): 913-915.
- [20] 汪庆, 宋盼盼, 邵玲. 水质检测中加标回收率计算方法探讨[J]. 人民长江, 2014, 45(18): 74-76. ■