

# 高纯气体中痕量金属杂质的测定\*

崔仙航 徐学敏 严性天 郎文卉

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1989年1月25日收到

本工作深入研究了高纯氮、氢、氯化氢、氨、硼烷、硅烷、砷烷及磷烷中铝、钙、铬、铜、铁、钾、镁、钠、铅和锌十种常见金属杂质的测定方法, 解决了易燃、易爆及剧毒气体的取样, 溶液的吸收条件及基体分离等问题。建立了无火焰原子吸收光谱法测定 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 量级的杂质, 方法灵敏, 简便, 对生产及研制工艺将起积极的指导作用。

**主题词:** 高纯气体, 痕量金属的测定, 无火焰原子吸收光谱法

## 一、前言

大规模集成电路的研制及生产工艺过程中需要使用各种高纯气体, 而目前高纯气体一般只有气体杂质的测试数据, 其中金属杂质没有进行检测。使用时气体中金属杂质成为工艺的污染源。金属杂质对半导体材料和器件的研制和生产带来很坏的影响。建立气体中痕量金属杂质的测定方法, 不仅提供对半导体生产中沾污的测试手段, 而且对高纯气体的生产、包装等具有指导意义。

有关高纯气体中金属杂质的测定方法国内、外尚未见到详细报道。气体中金属杂质存在的状态还不十分清楚, 一般认为属于固体粉尘以气溶胶形式存在; 另外还能成复杂的气态物质存在。例如: 各种金属络合物。

本实验室在过去大量分析高纯物质的基础上, 深入研究解决了易燃, 易爆及剧毒气体的取样, 溶液的吸收条件及基体分离等问题。建立了无火焰原子吸收光谱法测定高纯氮、氢、氯化氢、氨、硼烷、硅烷、砷烷和磷烷中铝、钙、铬、铜、铁、钾、镁、钠、铅和锌十种常见金属杂质的测定方法。方法灵敏、简便可靠, 可满足高纯气体中金属杂质测定的要求。

## 二、实验

**1. 仪器设备** P、E、5000型原子吸收分光光度计附 HGA-500 高温石墨炉, P、E、空心阴极灯。

**2. 取样系统** 见图1和图2。

取样系统(一)是氯化氢和氨气取样用; 取样系统(二)是烷类气取样用。

\* 国家自然科学基金资助的课题。

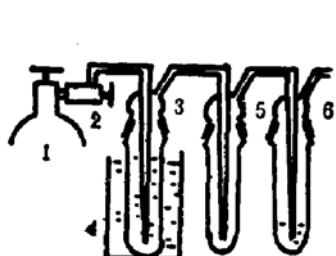


图1 取样系统(一)

1—气源；2—针形阀；3—石英吸收器；  
4—冰水浴；5—缓冲瓶；6—指示剂瓶

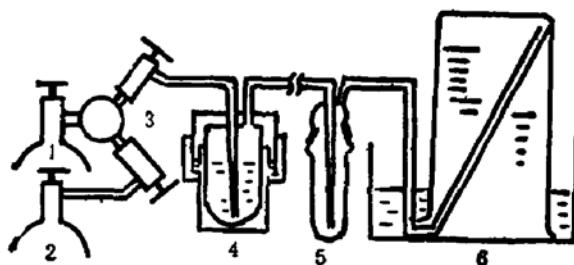


图2 取样系统(二)

1—试样气源；2—惰性气；3—二路气表；  
4—氟塑料吸收器；5—尾气瓶；6—量气装置

### 3. 测定条件 详见文献[1].

### 4. 操作步骤

取样系统安装在通风橱中，检查系统密闭性，确保不漏气。在吸收器中装入相应的吸收液，尾气瓶中加入指示剂。烷类气体取样前先用惰性气体清洗系统十分钟后才能取样。控制适当的气流流速，达到气体较好的吸收。当达到饱和吸收量时停止取样。（烷类气体取样完毕后将用惰性气流清洗系统确保安全）。吸收液取部分作为取样定量用，用适当基体分离方法在净化条件下达到吸收液中去除基体和杂质浓集，浓集后的杂质浸取液用无火焰原子吸收光谱法测定，同时进行空白试验。根据测出杂质质量与取样量换算出试样中杂质含量。

## 三、结果和讨论

**1. 取样** 高纯气体采用溶液的定量吸收来完成取样。由于各类气体的化学性质的差异，寻找合适的吸收液是取样工作的关键。为了达到气体定量吸收，取样气的流速一般控制很小，流量计无法准确读出试样量；另外烷类气体均为以惰性气体稀释，其浓度随使用而变化，因此必须建立化学法测定吸收液中试样量才能达到正确定出取样量。

(1) 氯化氢和氨 此类气体极易溶解于水，吸收后转化成盐酸和氢氧化铵溶液。吸

表1 硼烷吸收率

吸收时间(分)	硼烷量 (mg)	吸 收 率 (%)	
		一 级	二 级
40	16.7	97.0	3.0
	16.9	98.2	1.8
60	23.0	95.8	4.2
	25.5	96.3	3.7
80	29.8	98.1	1.9

收反应是放热反应，为了达到完全吸收，均采用冰水浴来冷却吸收器。吸收达到饱和将有尾气瓶中酸碱指示剂反应出来。控制流速氯化氢为 0.2—0.3 升/分，20 毫升吸收液；氨

0.10—0.17升/分，50毫升吸收液时一级吸收都能达到完全。吸收液用酸碱滴定来定出氯化氢和氨的取样量。

(2) 硼烷和硅烷 此类气体遇水即水解，硼烷被水吸收形成硼酸水溶液。控制低流速20—30毫升/分硼烷(5%V/V氩稀释气)时硼烷的吸收率见表1，在吸收液20毫升时一级吸收率达到95%以上。吸收液用加入甘露醇后以稀碱溶液来滴定其酸度换算出含硼量。而二级吸收液用无火焰原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>来测定硼量。硅烷采用稀碱溶液(0.1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化铵)来吸收，其吸收率见表2。在吸收器盛25毫升吸收液时，前三级吸收率总和大于95%。硅烷吸收液用无火焰原子吸收光谱法来测定硅<sup>[3]</sup>来达到正确定出硅烷取样量。

表2 硅烷吸收率

吸收时间 (分)	硅烷量 (mg)	吸 收 率 (%)			
		一级	二级	三级	四级
60	14.05	76.16	17.01	4.61	2.21
35	17.42	77.50	12.86	7.58	2.07
80	20.94	75.45	15.28	7.12	2.15

(3) 砷烷和磷烷 从文献报道砷烷和磷烷微溶于水。我们实验证实纯水吸收甚微。根据其化学性质均为强还原剂，吸收后的水溶液均为弱酸。从超纯分析实用出发，经多次摸索证实采用1%过氧化氢和1%氢氧化铵混合溶液作为吸收液较好。其吸收率见表3、4。在控制很小流速时(约0.1—0.2升/小时)吸收器各盛100毫升吸收液前三级吸收率总和能达90%左右。其吸收液中砷和磷量分别用无火焰原子吸收光谱法和磷钼蓝分光光度法来测定达到正确定出其取样量。

**2. 基体分离** 吸收液不能直接进行测定。一是杂质浓度太低测不出来；二是大量基体元素严重影响石墨炉原子吸收光谱的测定。我们分别采取下列分离基体的方法，并达到测定杂质的浓集。

表3 砷烷吸收率

砷烷量 (mg)	吸 收 率 (%)				
	一级	二级	三级	四级	五级
31.5	43.0	27.7	15.5	8.5	5.3

(1) 直接挥发 氯化氢和氨的吸收液为盐酸和氢氧化铵。在防止沾污的局部密闭条件下只要加热蒸发，达到去除基体和浓集杂质。

(2) 形成挥发物质 硅烷的吸收液加入氢氟酸，加热时形成挥发的四氟化硅去除硅基体；硼烷的吸收液加入甲醇，加热时形成挥发的硼酸三甲酯去除硼；砷烷的吸收液加

表 4 磷烷吸收率

磷烷量 (mg)				
	一级	二级	三级	四级
2.50	67.0	19.0	10.0	4.0
2.85	56.4	20.1	13.1	10.4
4.29	52.0	20.7	14.7	12.6
4.64	45.7	21.6	22.5	10.2
5.29	43.7	27.7	15.2	13.4
5.53	39.2	28.6	20.9	11.3

入浓盐酸，加热形成挥发的三氯化砷去除砷。

(3) 离子交换分离 磷烷的吸收液中磷以亚磷酸和磷酸根阴离子形式存在。采用强碱性阴离子树脂静态分离达到去除磷。

以上去基体方法分离效率均达 95% 以上，残余量的基体元素(微克级)均不干扰石墨炉原子吸收光谱法对杂质元素的测定。

### 3. 分析结果 见表 5—9。

由于气体试样无法做添加回收试验，只能采用同一试样不同的取样量来检查测定方法的可靠性。

为了考察高纯气体中金属杂质的存在状态，将同一试样经过滤器(滤膜孔径 0.22 微米)后来取样，从硼烷、砷烷和磷烷过滤前后杂质含量的分析数据看出，由于变化很小，

表 5 氮和氢中杂质含量

品 种	氮				氢			
	0.1mol/L HCl	0.1mol/L NH <sub>4</sub> OH	0.1mol/L HCl	0.1mol/L NH <sub>4</sub> OH	0.05	0.1	0.05	0.1
吸收液								
流速 L/min	0.0495	0.150	0.093	0.070	0.05	0.1	0.05	0.1
取样量 L	15	15	14.18	16.78	18	18	18	18
含 量 ng/L	Al	<0.04	<0.04	<0.04	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
	Ca	0.19	0.29	0.14	0.31	0.17	0.17	0.16
	Cr	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
	Cu	0.05	0.03	0.04	0.07	0.20	0.20	0.25
	Fe	0.13	0.09	0.03	0.09	0.50	0.20	0.05
	K	0.01	0.01	0.10	0.09	0.04	0.05	0.02
	Mn	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.007	<0.007	<0.007
	Na	0.07	0.02	0.09	0.05	0.06	0.10	0.07
	Pb	0.04	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	Zn	0.01	0.03	0.01	0.04	0.05	0.03	0.02

表6 氯化氢和氯中杂质含量

品 种		氯 化 氢				氯				
编 号		1	2	3	平均值	1	2	3	4	平均值
含 量 ng/g	Al		0.77	1.06	0.92	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
	Ca		0.65	0.81	0.73	3.0	1.1	1.7	3.6	2.4
	Cr		0.11	0.34	0.23	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	Cu		0.28	0.37	0.33	0.7	0.7	0.6	0.5	0.6
	Fe		6.44	5.40	5.92	1.0	0.9	0.7	0.8	0.9
	K	0.39	0.39	0.24	0.34	0.8	0.6	0.8		0.7
	Mn	0.07	0.03	0.02	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Na	0.36	0.21	0.36	0.31	1.2	1.6	1.0		1.3
	Pb	0.04	<0.15	<0.15	<0.15	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	Zn	0.24	0.11	0.24	0.20	0.5	0.8	0.5	0.5	0.6

表7 硼烷和硅烷中杂质含量

品 种		硼 烷*					硅 烷**				
取样量		14.9mg	25.4mg	38.1mg			1000ml	500ml	200ml		
编 号		1	2	3	平均值	R.S.D%	1	2	3	平均值	R. S.D%
含 量	Al	41 41	37 45	39	41	7.5	3.38 3.50	3.00 3.20	2.50 2.80	3.06	12.2
	Ca	43 41	49 47	39	44	9.5	13.7 13.2	16.9 14.2	17.5 15.0	15.1	11.6
	Cr	<10	<10	<10	<10		0.50 0.45	0.35 0.39	0.40	0.42	13.9
	Cu	53 52	43 47	49	48	8.5	2.33 2.01	2.35 2.00	2.50 2.08	2.21	9.5
	Fe	24 29	30 24	26	27	10.5	7.75 7.20	8.10 7.90	9.06 8.01	8.00	7.6
	K	108 103	116 112	116	111	5.0	3.16 3.30	2.35 3.02	3.25 3.05	3.02	11.5
	Mn	<5	<5	<5	<5		0.25	0.28	0.30 0.26	0.27	8.1
	Na	206 197	211 224	206	209	4.7	1.50 1.80	1.40 1.60	1.90	1.64	12.6
	Pb	<7.5	<7.5	<7.5	<7.5		1.29 1.40	1.20	1.40	1.32	7.3
	Zn	49 40	45 49	43	45	8.6	3.11 3.00	3.38 3.02	3.15 3.20	3.14	4.4

\* 硼烷含量为 ng/g; \*\* 硅烷含量为  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

表 8 砷烷中杂质含量

编号*		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	R. S.D%
取样量mg		3.7	5.4	2.6	3.0	1.7	2.6	1.8	1.7		
含 量 $\mu\text{g/g}$	Al		7.3	6.5		5.6	7.3	6.4	6.6	6.6	9.6
	Ca	7.8	7.8	6.9	8.2	7.5	7.8	7.4	7.6	7.6	5.4
	Cr	<0.6	<0.4	<0.8			<0.8	<1.0	<1.0	<1.0	
	Cu	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	7.5
	Fe	6.7	8.5	9.3		8.3	8.5	6.4	8.0	14.4	
	K	5.4	5.4		6.1	6.5	6.9	6.9	6.2	11.1	
	Mn	<0.2	<0.1	<0.3	<0.3	<0.4	<0.3	<0.4	<0.4	<0.4	
	Na	6.3	6.3	5.4	5.4		5.3	6.0	4.5	5.6	11.6
	Pb	<0.6	<0.4	<1.0	<1.0		<1.0			<1.0	
	Zn	1.6	1.4		1.6	1.2	1.2	1.2		1.4	14.4

\* 7.8 为经 0.22 微米过滤后取样。

表 9 磷烷中杂质含量

编 号		1	2	3	4	5	平均值	R.S.D%
取样量 mg		1.65	2.08	2.31	2.90	3.55		
含 量 $\mu\text{g/g}$	Al	1.6	1.7	1.5	1.6	1.4	1.6	7.1
	Ca	0.72	0.81	0.75	0.69	0.66	0.73	8.0
	Cr	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	
	Cu	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	
	Fe	0.24	0.29	0.26	0.27	0.28	0.27	7.2
	K	0.72	0.70	0.78	0.76	0.73	0.74	4.3
	Mn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	Na	1.00	1.15	0.95	0.92	0.93	0.99	9.6
	Pb	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	
	Zn	0.48	0.47	0.43	0.40	0.43	0.44	7.4

可认为高纯气体中金属杂质主要以均匀气溶胶或气态物质存在，不能用过滤方法除去。

#### 四、结 论

在严格控制实验条件下，解决了高纯气体取样，溶液的吸收条件和基体分离等问题。建立了无火焰原子吸收光谱法测定高纯氮、氢、氯化氢、氨硼烷、硅烷、砷烷和磷烷中铝、钙、铬、铜、铁、钾、锰、钠、铅和锌十种常见杂质。方法灵敏、简便，对生产将起积极的指导作用。

马会民同志参加了部分工作，在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院半导体所理化室原子吸收组, 原子光谱分析, No. 2, 24(1981).
- [2] 徐学敏、崔仙航, 光谱学与光谱分析, No. 6, 73(1986).
- [3] 徐学敏、李希云、崔仙航, 光谱学与光谱分析, No. 4, 53(1984).

## Determination of Trace Metallic Impurities in High-Purity Gases

Cui Xianhang, Xu Xuemin, Yan Xingtian and Lang Wenhui  
(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing*)

### Abstract

Method for determination of trace metallic impurities in high-purity N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub> and pH, by flameless atomic absorption spectrometry have been established. The method is sensitive and simple, and satisfies the requirement of production.

**KEY WORDS** Determination of trace metallic impurities, High-purity gases, Flameless atomic absorption spectrometry