

用气相色谱法测定半导体工艺中固、液、 气相砷、磷及化合物的新方法

闻瑞梅

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文研究了一种快速、灵敏、可靠的高温氢还原—气相色谱分析方法，样品不需预处理，使气相色谱仪能直接测定固、液、气相样品中砷、磷及其化合物的含量。砷、磷的检测限分别为 0.01 mg/L 和 0.003 mg/L，相对偏差分别为 6.2% 和 8.6%，测定范围为 $10^{-5} \sim 10^{-11}$ 。并与经典方法进行对比，结果一致。

PACC: 8280,0768

1 前言

在化合物半导体材料和器件生产工艺中，常用到下述的源气和掺杂剂：As、P、Ga、As-Cl₃、PCl₃、AsH₃、PH₃、Ga(CH₃)₃、Ga(C₂H₅)₃，工艺中还需用各种的化学试剂和大量的有机溶剂，显然这些剧毒、易爆、易燃、易水解的物质在工艺过程中，会排放到大气里，造成严重的环境污染。随着高新技术的发展，给环境带来了新的污染，由于它新，因而还不能广泛地被环保部门了解和重视。特别是在半导体砷化镓、磷化铟、高温超导薄膜、量子阱和超晶格薄层等材料的制备工艺过程中伴随着有毒气体、粉尘、废水、排放到环境中，其中，砷、磷及其化合物是主要污染源之一，而目前国内又没有成熟的简易的检测技术，因此研究一种快速、灵敏的砷、磷检测方法有极重要的现实意义。

2 方法研究

我们查阅了国内外大量文献，目前国内外测定砷、磷及其化合物有下述方法：

- | | |
|----------------|-----------------------------|
| A. 重量法 | B. 滴定法(氧化还原滴定法、络合滴定法、其它滴定法) |
| C. 分光光度法 | D. 电感耦合等离子体原子发射光谱法 |
| E. 电感耦合等离子体质谱法 | F. 原子吸收分光光度法 |
| G. 阳极溶出脉冲伏安法 | H. 离子色谱法 |
| I. 气相色谱法 | J. 气相色谱—质谱法 |

闻瑞梅 女，1933年生，研究员，长期从事水处理及水、气环境中痕量元素的分析研究，曾先后获国家级，院、市、级科技进步奖十余次，专著2本，专刊5项，是我国著名的水化学工程专家
1996年4月18日收到初稿，1996年7月9日收到修改稿

上述方法中,测砷、磷及其化合物一般使用较多的方法为分光光度法^[1],但此法样品前处理繁琐。后来发展到“光谱法”直接测定,但都离不了“化学富集”,大体积进样等。有用“离子色谱法”测定^[2],但必须将样品转化成离子状态。也有用“气相色谱法”测定^[3],样品必须为气态,若为固、液相样品,需经热解处理,缺乏直接的测试手段,操作繁琐,耗时长,同时灵敏度低。

针对以上分析方法的不足和灵敏度低等缺点,本研究工作分三个部分:

1 用热力学计算^[4]分析 Ga-As-H 和 InP-H₂-KBH₄^[5]异相平衡体系中,各组分浓度与温度的关系,以及在不同温度下砷、磷不同形态的转换规律,发现砷、磷的形态为 AsH₃、As₂、As₄、As、PH₃、P₂、P₄。见图 1。

从理论上找出测定砷、磷及其化合物的温度范围。(950~1200K),均在气相色谱仪的检测范围内($n \times 10^{11}$)。

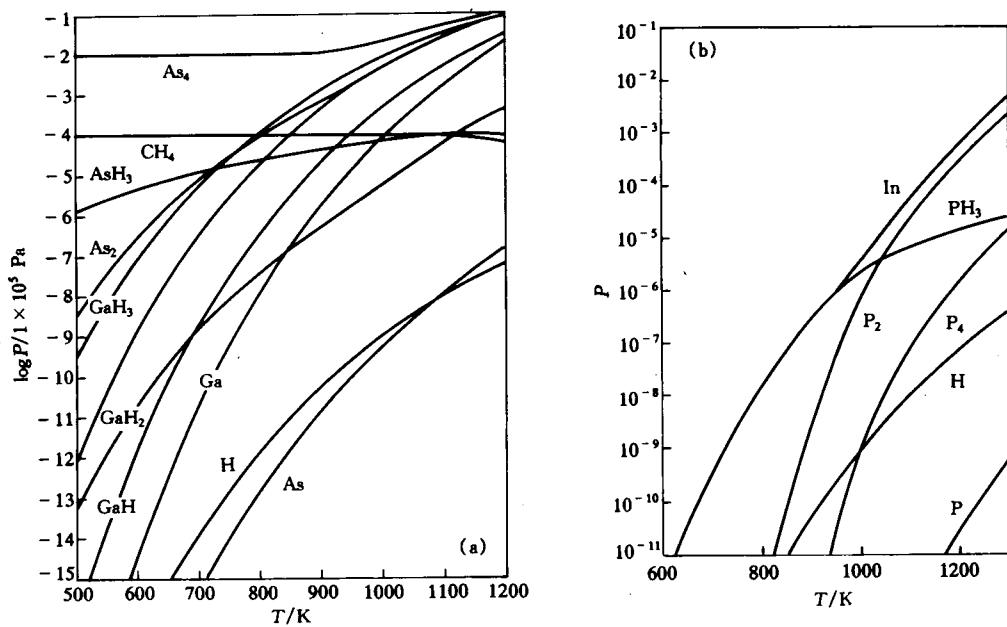


图 1 Ga-As-H 体系(a)和 InP-H₂-KBH₄ 体系(b)中分压 P_i 与温度 T 的关系

2 自行设计原子氢还原系统,研究 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_4 、 KBH_4 等产生原子氢的条件,找出对砷、磷及其化合物测定干扰小、安全、易购得的产生原子氢的材料为 KBH_4 ,从热力学计算可看出 B、K 浓度较砷、磷浓度低两个数量级,对测定的干扰很小,且 KBH_4 安全、价廉。

3 再建立一套用低温(-80℃)浓缩或溶液吸收的取样方法和用高温富氢条件下使气、固、液相样品中砷、磷及其化合物还原为氢化物,再用气相色谱直接测定的一种快速、灵敏、准确的测定痕量固、液、气态样品中砷、磷及其化合物的新方法。达到了快速、准确、灵敏度高的目的。其砷、磷的灵敏度分别为 10^{-8} 和 3×10^{-8} 。

3 测定原理及方法

待测的砷、磷样品可为固、液、气相样品,若为固相样品,需将磨细的固体样品和 5mg 称重的干燥 KBH_4 (或 NaBH_4)混合放入石英舟内,再将石英舟送入还原炉反应,通过峰信号的

高低与标准曲线比较或用外标法计算出砷、磷的含量。若是液体样品则在红外灯下烘干，与 KBH_4 混合后测定。均不需化学预处理，直接与 KBH_4 分解的原子氢在还原炉中反应，试样中的砷、磷杂质被还原为 AsH_3 和 PH_3 ，被氢气载入处于冷阱中的捕集柱，经低温捕集（-80℃）后，解吸再通过六通阀，进入气相色谱系统，选择波长为 526nm 的滤光片，用双火焰光度检测器进行检测。根据砷化氢、磷化氢发射的光强度与浓度成正比，经光电转换放大、记录，根据标准曲线或外标法计算出砷、磷的含量。

4 操作步骤

4.1 仪器结构

仪器结构分为还原系统和色谱系统,还原系统为自制,仪器结构示意图见图 2.

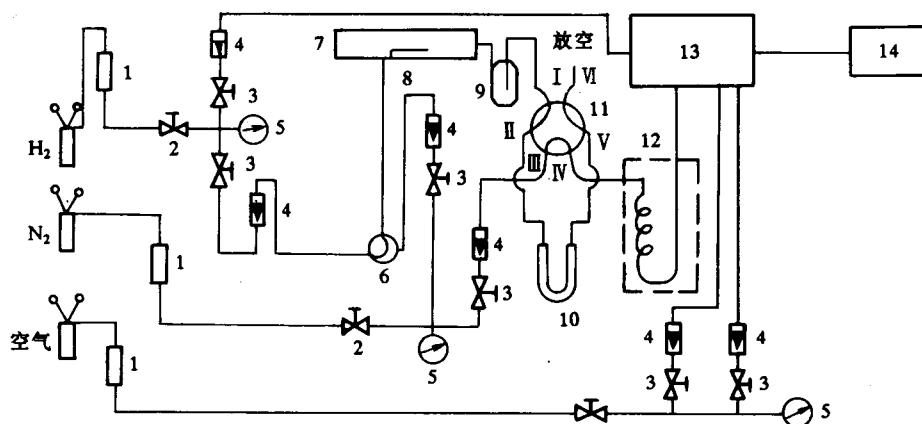


图 2 仪器结构示意图

4.2 操作条件(见表 1)

表 1 色谱系统操作条件

气相色谱系统		还原系统	
火焰氢流速(ml/min)	180	还原氢流速 (ml/min)	200
空气(1)流速(ml/min)	80	还原炉温(K)As 为 P 为	950 1000
空气(2)流速(ml/min)	180	捕集时间(min)	8
氮载气流速(ml/min)	60	冲洗氮(ml/min)	300
分离柱温度(℃)	130		
检测器温度(℃)	100		
微电流放大器负高压(V)	-700		
计录仪纸速度(mm/min)	4		

4.3 取样^[6]

我们采用了两种不同的取样方法,根据尾气中砷化物、磷化物的形态来决定。尾气中不同形态的砷、磷化合物均可用溶液吸收法取样;若尾气中只有气态砷、磷化合物,采用低温浓缩法取样较好,因为低温浓缩取样法快速简便。

4.3.1 溶液吸收取样法

将装有 1% NaOH 加 H_2O_2 的吸收液取样管与大气采样器连接，并控制气体流速为 0.3 l/min，采样 40min 然后将吸收液分次倒入石英舟中，放在红外灯下缓慢烘干，在通风柜中操作。

4.3.2 低温浓缩取样法

若尾气中只有气态砷、磷化物，则采用低温浓缩取样：将装有色谱硅胶的 U 形管放到 -80 ℃ 的冷阱中，使取样管与大气采样器连接，控制气体流速为 0.4 l/min，采样 30 min.

4.4 工作曲线

砷、磷的标准曲线绘制：取砷烷、磷烷标准气体或标准溶液进样，以峰高和浓度绘制一标准曲线。见图 3 和图 4。若为大浓度样品，用图 5 所示工作曲线。

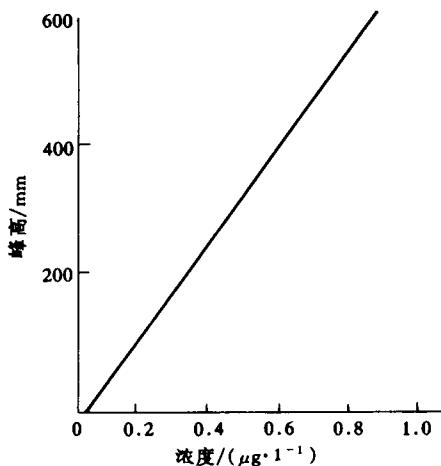


图 3 砷烷的标准曲线

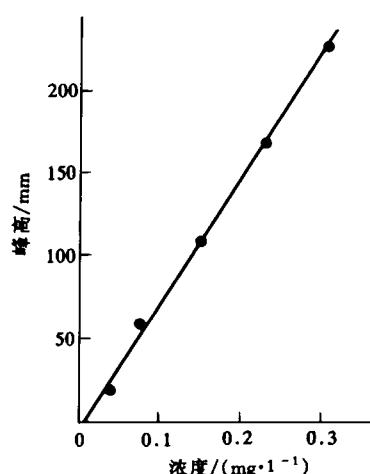


图 4 磷烷的标准曲线

以峰高和砷烷的体积作标准曲线的回归方程

$Y = -14.5 + 2507.8X$. 相关系数 $r = 0.998$ 经显著性检验^[7]相关有显著的意义 以峰高和磷烷的体积作标准曲线的回归方程

$Y = -6.00 + 290X$. 相关系数 $r = 0.999$ 经显著性检验^[7]相关有显著的意义。

5 测试结果

本方法与比色法测定砷、磷的结果对比，见表 2.

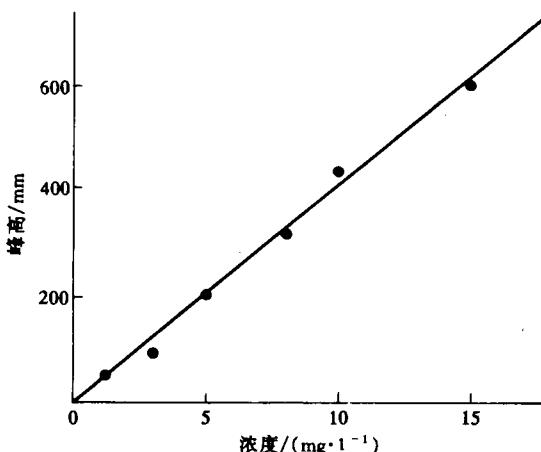


图 5 大浓度磷样品工作曲线

表 2 不同方法测定砷、磷的结果对比 (mg/m³)

样品	气相色谱法		比色法	
	As	P	As	P
环境样品(气)				
0.04		0.02	0.03	0.02
环境样品(固)	0.12	0.05	0.12	0.05
环境样品(液)	0.18	0.14	0.20	0.15
GaAs(固)	0.63		0.60	
GaAs 尾气	0.34		0.32	
CBE 尾气	0.27		0.27	
MBE 尾气	0.16		0.15	
LPE 尾气	0.11		0.109	
MOVPE 尾气	0.45		0.46	
InP(固)		2.90		02.7
InP 尾气		0.12		0.09
InP 废水		0.13		0.15
钼粉		1.02		0.90
锡粉		0.90		1.10
锰粉		1.50		1.20
仲钨酸铵		2.10		1.90
工艺废水		0.04	0.05	0.04

6 本方法检测限^[8]

最小检测量计算公式为 $D \frac{R_n}{S}$, 式中 R_n 为噪声, S 为单位量的物质通过检测器时产生信号的大小, 用本方法进行 11 次测定. 重复性很好. 本方法对 AsH₃, PH₃ 和 As, P 的固体或溶液的检测极限分别为 0.01, 0.03, 0.01, 0.03 mg/L. 相对偏差对 AsH₃, PH₃ 和 P 的固体或溶液分别为 6.2%, 6.9%, 8.6%.

7 注意事项

1 使用本方法分析固体样品时, 应将样品磨成粉末状, 使其能被充分还原, 分析液体样品时, 应先将液体样品在红外灯下烘干, 再送入还原炉中反应.

2 还原产物中还有少量水, 用脱水阱(干冰或每次实验前加入少量液氮)将水冻结在阱中, 大约工作半个月后, 倒掉脱水阱中的水.

3 根据热力学计算硼和钾对砷、磷的测定影响不大, 但工作一段时间后, 硼和钾会沉积在反应管和反应舟上, 对生成砷化氢、磷化氢有分解作用, 需要清洗反应管和舟.

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局编,空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990.
- [2] 牟世芬,刘开录,离子色谱,北京:科学出版社,1987.
- [3] David D. J. Gas Chromatographic Detectors, John Willy & Sons, New York:1974 .
- [4] Yan, Hui; Liang, Junwu, In The First Pacific Rim Int. Conf on Adv, Mater and Processing; Eds. Shi,C. D. ; Scott, A. TMS, 1992, 541~545.
- [5] Wen Ruimei et al Chinese Journal of Electronic 1995, 4(4): 93~95.
- [6] 闻瑞梅,彭永清,劳动保护科学技术,1993, 13(2):29~32.
- [7] 詹兴益,实用气相色谱分析,湖南科学技术出版社,1983.
- [8] 溪旦立,等,环境监测,高等教育出版社,1987.

New Gas Chromatographic Method for Measurement of Solid, Liquid and Gaseous Arsenic, Phosphorus and Their Compounds During Semiconductor Process

Wen Ruimei

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 18 April 1996, revised manuscrip received 9 July 1996

Abstract A new gas chromatographic method in conjunction with high temperature reduction for measurement of arsenic, phosphorus and their compounds is proposed. The method can directly determine their contents in solid, liquid and gaseous samples without pretreatment. The detecting limit is 0.01mg/L and 0.003mg/L , relative deviation 6.2% and 8.6% for As and P, respectively. The scope of measurement is from 10^{-5} to 10^{-11} . Experimental data show that this method agrees with colorimetric method.

PACC: 8280, 0768