

电子级氢氟酸中微量金属杂质检测方法优化研究

杨玉才 张晓蝶 王 放

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454150

摘 要：电子级氢氟酸作为半导体制造领域的关键湿电子化学品，其超痕量金属杂质的精准分析长期受制于基体效应与信号干扰。从样品前处理、仪器检测条件及方法体系三个维度实施全流程优化。前处理引入蒸干复溶介质转换策略，消解氢氟酸基体对金属离子信号的抑制效应；仪器检测层面调试射频功率、积分时长及分元素分辨率等关键参数，改善信号采集质量；方法体系层面完善基质匹配校准曲线构建与背景扣除逻辑，增强定量准确性。优化方案在灵敏度、稳定性及抗干扰能力方面均有显著改善，能够满足电子级氢氟酸中多种超痕量金属杂质的检测需求，为高纯湿电子化学品杂质分析提供了方法学参考。

关键词：电子级氢氟酸；微量金属杂质；前处理工艺；检测条件；方法优化

引言：半导体产业持续升级带动电子级氢氟酸应用范围不断拓展，材料纯度对器件制造质量的影响日益突出。高纯电子级氢氟酸中金属杂质的允许残留量已收紧至 ppt ($1\text{ppt} = 10^{-12}$) 级别，将来甚至做到 ppq ($1\text{ppq} = 10^{-15}$) 级别，对分析检测技术构成严峻的灵敏度挑战^[1-2]。微量金属杂质会直接损害电子级氢氟酸的使用性能，传统检测手段普遍存在流程僵化、抗干扰能力弱、灵敏度不足等缺陷。近年来，电感耦合等离子体质谱法凭借检出限低、线性范围宽及多元素同步分析能力，已成为电子级氢氟酸痕量金属杂质检测的主流技术^[2]。深入剖析检测基础体系并实施全流程工艺优化，构建适配性更强的微量杂质检测方法，对提升高纯化学品检测水平具有重要的现实意义。

1 电子级氢氟酸微量金属杂质检测基础体系研究

1.1 电子级氢氟酸基质特性分析

电子级氢氟酸是半导体制造领域用量最大的高纯湿电子化学品之一，具备强腐蚀性与高渗透性，高纯状态下成分相对单一。制备与提纯过程残留的少量固有基质组分会显著干扰微量杂质检测。基质酸碱特性与电离行为会改变检测体系离子平衡，影响金属离子响应状态，成为制约精准检测的关键因素，是方法优化需优先处理的基础问题。

1.2 微量金属杂质存在形态与分布特征

电子级氢氟酸中微量金属杂质来源于原料夹带、设备溶出、提纯残留等多个途径，分为游离离子态与络合态。游离态金属离子活性较高，可直接参与检测响应；络合态杂质与氟离子形成稳定络合物，化学活性降

低，不易被常规手段有效捕获。杂质整体含量处于极低水平，分布具有随机性，均匀性较差。

1.3 现有微量金属杂质检测技术原理剖析

当前用于电子级氢氟酸的微量金属检测技术均基于金属离子的理化响应特性建立。光谱类技术依据金属离子在特定条件下的吸收或发射特征进行组分识别，质谱类技术则根据离子质荷比差异实现不同金属杂质的区分筛查。常规检测技术对较高浓度金属组分分析效果较好，但面对高纯体系超微量杂质时，普遍出现响应信号弱、辨识难度大的问题，固有局限较为突出。

1.4 检测过程基质干扰机制研究

电子级氢氟酸的特殊基质环境从多个层面干扰检测流程。基质高电离特性改变检测体系电场分布与离子平衡，削弱金属离子响应信号。强络合能力束缚部分金属离子，阻碍检测反应正常推进，造成目标组分检出缺失。厘清各类干扰的形成路径与作用机制，是检测方法优化得以有效实施的前提。

2 微量金属杂质检测前处理工艺优化

2.1 样品纯化处理方式优化

电子级氢氟酸直接进样易受体系内干扰组分影响，前处理纯化是提升检测精度的关键步骤。传统纯化流程较为固定，对痕量杂质去除能力有限。可依据氢氟酸理化特征调整纯化操作流程与处理强度，去除样品中非目标干扰物质。整套操作围绕检测灵敏度需求进行细节调整，简化冗余步骤，保持样品原始杂质组成完整性，为后续检测提供纯净基底。前处理环节外源污染控制至关

重要,电子级无机酸痕量杂质检测误差很大程度上可归因于前处理污染引入,需对器皿洁净度、环境颗粒物及试剂纯度实施全面管控。

2.2 基体消除技术改良

氢氟酸基体的特殊电离与络合属性对金属杂质检测产生明显抑制。传统基体消除技术手段单一,对复杂基体干扰消解能力有限。改良方案针对性地消解氢氟酸基体带来的基线干扰,减少基体组分与金属离子间的结合反应,有效降低基底背景对微量杂质信号的遮蔽。河南省氟基新材料科技有限公司的专利公开了一种基体消除改进方案,其核心思路是将电子级氢氟酸样品蒸干后以硝酸复溶,使检测介质从氢氟酸体系转换为硝酸体系^[3]。该操作从根源上规避了氟离子对金属离子信号的络合抑制,为后续精准检测创造了理想的介质条件。该基体消除策略是本检测方法优化体系中的关键技术环节。

2.3 杂质富集工艺参数调控

电子级氢氟酸中金属杂质含量极低,原始样品信号强度不足以支撑精准检测。杂质富集工艺可提高目标组分浓度,增强信号可辨识度。传统富集工艺参数设置较为固定(恒温 25℃),富集效率不稳定,易出现目标组分损失或富集不均。精确控制温度、处理时长等各项参数适宜范围,提升富集效率,保证富集过程稳定推进,使极低含量金属杂质达到可检测浓度水平。

2.4 前处理全过程污染防控方式优化

前处理阶段外源污染是导致检测数据失真的主要因素之一。器皿残留物、环境颗粒物及试剂中微量杂质均可能进入样品体系干扰检测结果。传统防控策略侧重单一环节管理,覆盖范围存在盲区。应完善全流程污染防控体系,细化前处理想具、实验环境及操作流程管控细则,落实精细化防控措施,切断外源杂质进入途径,通过对前处理各环节参数实施标准化调控,可使 30 种金属元素的检测标准差均控制在 0.33 ppt 以内,其精细化管理思路对本文前处理污染防控具有参考价值^[4]。此外,采用氢氟酸浸泡处理样品瓶的方式可有效降低器皿本底干扰,使 13 种关键金属元素方法检出限均低于 0.5 ppt,为本节污染防控措施的精细化升级提供了可操作的技术参照^[5]。

3 微量金属杂质仪器检测条件优化

3.1 检测仪器核心工作参数调试

仪器工作参数决定微量金属杂质信号采集质量,直接影响检测总体准确性。行业通用参数多针对常规化工

样品设定,较难适用于高纯低杂体系。固定参数模式导致仪器难以有效捕捉微弱金属特征信号。结合氢氟酸基质特征与金属杂质信号响应规律,对射频功率、积分时间、采样频率等关键参数进行系统性调试,筛选适合高纯检测体系的最佳参数组合,提升仪器对超低浓度金属组分的识别能力。采用高分辨电感耦合等离子体质谱法测定电子级氢氟酸中 As、P、B、Zn 时,针对各元素分别设定最优分辨率(As 12000、P 4000、Zn 5500、B 500),可有效消除质谱干扰,各元素检出限均低于 5.00 ng · L⁻¹,其分元素精细化调参策略对本文具有直接借鉴意义^[6]。

3.2 光源与检测器工作状态优化

光源输出稳定性与检测器响应性能共同决定微量杂质信号采集完整度。设备经长期运行后,光源可能出现能量衰减与发光强度波动,检测器可能出现响应滞后或微弱信号捕获能力下降。基于光源运行特性优化设备预热流程,合理调整工作输出强度,确保光源维持稳定工作状态。针对检测器性能短板优化信号接收阈值与响应模式,增强设备对极低强度金属特征信号的捕获能力,减少硬件状态波动对检测流程的不良影响。

3.3 气体氛围与管路系统参数优化

仪器内部气体氛围与样品传输管路承担进样、雾化及离子传输功能。气体流量、纯度及压力偏差会直接影响样品雾化效率与离子化程度,造成目标组分信号损失。管路洁净度不足或传输流速设置不合理可能导致样品残留与管壁吸附,干扰检测进程。优化管路传输流速参数,完善管路清洗机制,减少高活性氢氟酸介质在管路内壁的残留与吸附,构建稳定洁净的样品传输环境。

3.4 仪器基线与背景干扰抑制方式优化

基线漂移与背景噪声干扰是微量金属杂质检测中最突出的技术难题。基线不稳抬高检测本底水平,掩盖低浓度杂质微弱特征信号。传统背景干扰抑制方式较为粗略。优化仪器预热与基线平衡流程,合理设定基线稳定时长,精确校正设备初始基线。结合氢氟酸基质信号干扰特征优化背景扣除与噪声过滤逻辑参数,有效抑制基质残留、环境杂讯及硬件运行波动带来的各类干扰,维持检测基线平稳状态。ICP-MS 技术抑制基体效应的多种策略,包括内标校正、标准加入法及碰撞/反应池技术,为基线干扰抑制提供了多维度技术参考^[2]。

4 检测方法体系完善与性能提升研究

4.1 检测标准曲线构建方式优化

标准曲线构建质量直接决定微量金属杂质定量检测

准确性,是整套方法的核心基础。传统曲线构建采用普通溶剂配制标准溶液,与电子级氢氟酸高纯基质环境存在较大差异,易导致低浓度区间线性度不足、标点点位偏移。基于高纯体系基质特征重新设计标准溶液配制基底与浓度梯度布局,适当增加低浓度区间标点密度,抵消基质差异带来的曲线偏移,使标准曲线稳定适配超微量金属杂质的定量检测。

4.2 检测重复性与稳定性优化调控

重复性与稳定性是评判检测方法成熟度的关键指标。环境温湿度波动、仪器运行状态微调及操作细节差异均可能引起检测数据波动。传统管控方式较为粗放。应全面梳理可能干扰检测稳定性的各类因素,建立覆盖全流程的精细化管控方案,统一进样操作规范,固定仪器预热与运行参数,细化实验环境控制标准,最大限度削弱外部变量干扰,缩小平行样品间数据偏差。通过对检测全流程实施系统化稳定性控制,可实现 30 种元素检测标准差均小于 0.33 ppt,验证了全流程精细化管控策略的有效性^[4]。

4.3 低含量微量杂质检测灵敏度提升研究

电子级氢氟酸中金属杂质含量极低,检测信号微弱,设备识别难度大,易出现检出不充分问题。常规检测体系灵敏度阈值偏高,难以达到痕量分析要求。基于前处理工艺与仪器参数优化成果,进一步挖掘检测体系灵敏度潜力,调整信号采集与累积机制,增强微弱金属信号响应强度,使低浓度杂质信号有效区别于背景噪声,适度降低体系检出限,减少漏检与误检。已有方法将检出限推进至 ppq 级别,表明通过前处理与仪器条件的协同优化,痕量检测灵敏度仍有较大提升空间^[5]。

4.4 多组分金属杂质同步检测模式优化

传统检测模式主要针对单一金属组分逐一分析,多杂质样品需分批次测试,流程繁琐耗时,且增加外界污染风险。针对多组分同步检测需求,重新设计适配多组分分析的操作模式,调整仪器信号采集通道与识别规

则,使之兼容不同金属离子特征响应信号。整合样品前处理与仪器检测流程,去除重复冗余步骤,构建高效稳定的多组分检测体系,提升整体检测效率。多种检测技术在多组分同步分析中的适用性比较表明,碰撞/反应池技术可有效消除多原子离子干扰,实现复杂基体中多元素同时准确定量,为本文多组分检测模式设计提供了技术依据^[2]。

结束语

经全流程工艺优化的检测体系可有效消解电子级氢氟酸基质信号干扰,大幅提升超痕量金属杂质检出精度与数据稳定性,适配先进半导体制程对高纯湿电子化学品的严苛检测要求。优化方案从前处理、仪器参数调试到方法体系搭建形成完整闭环,操作门槛低、复用性强,为湿电子化学品行业质量管控体系升级补充了关键技术支撑。

参考文献

- [1] 王勇,常燕,郝萍,等. 电子级无机酸中痕量阴阳离子检测技术进展 [J]. 化学试剂, 2025, 47(9): 41-49. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0120.
- [2] 焦永杰,吴朝阳,黄爱平. ICP-MS 技术在电子化学品痕量金属杂质分析中的应用进展 [J]. 化学试剂, 2026, 48(6): 80-88. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0026.
- [3] 河南省氟基新材料科技有限公司. 一种电子级氢氟酸金属杂质的检测方法: CN202410129077.2[P]. 2024-05-07.
- [4] 湖北兴力电子材料有限公司. 一种提高电子级氢氟酸金属检测的稳定性的方法: 202511219394.4[P]. 2026-04-24.
- [5] 湖北兴力电子材料有限公司. 一种氢氟酸中 ppq 级金属含量检验方法: CN202510306196.5[P]. 2025-05-09.
- [6] 李春华,田玉平,陈鹰. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定电子级氢氟酸中关键杂质元素砷、磷、硼和锌的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(9): 1061-1065. DOI:10.11973/lhgy-hx201909015.