

TOC-L 与 TNM-L 高灵敏模式快速检测半导体级过氧化氢中总氮

TOC-041

摘要：半导体级过氧化氢是集成电路制造中关键的湿电子化学品，其总氮含量直接关系到器件成品率和性能。国际半导体设备与材料协会（SEMI）C30 标准对不同等级过氧化氢的杂质含量提出了严格限值要求，其中高端产品对总氮的控制已达到 ppb 级别。本文采用 TOC-L 总有机碳分析仪与 TNM-L 总氮单元在高温催化氧化高灵敏模式下，建立了一种半导体级过氧化氢中总氮的直接测定方法。在 0~60 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性相关系数 $r = 1.0000$ ，检出限可达 1.8 ppb。对两批次半导体级过氧化氢样品分别进行 10 次重复测定，相对标准偏差（RSD）均小于 5.00%；在 10 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 两个加标水平下的回收率均在 97.0%~103.0% 之间。本方法无需样品前处理，直接进样，操作简便，灵敏度高，可满足半导体行业对高纯过氧化氢中总氮的严格检测需求。

关键词：TOC-L+TNM-L 高灵敏模式 过氧化氢 总氮

技术特点：

- ❖ 样品直接进样无需前处理，操作简便，一针进样 3 分钟内就可以得到测试结果，分析速度快。
- ❖ 超高灵敏度，检出限可达 1.8 $\mu\text{g/L}$ ，完全满足半导体行业的要求。

随着集成电路制程节点不断向纳米级推进，超净高纯试剂的品质控制成为半导体制造中的关键环节。过氧化氢作为一种重要的湿电子化学品，广泛应用于硅片清洗、蚀刻和光刻胶去除等工序，产品中的痕量杂质会对元器件性能产生致命影响，直接关系到集成电路的成品率与可靠性。

国际半导体设备与材料协会（SEMI）发布的 C30 标准将半导体级过氧化氢划分为五个等级，对不同等级产品的杂质含量作出了明确限定，总氮是关键的必控杂质指标之一。随着制程工艺向更先进节点发展，高端 G4、G5 等级的过氧化氢对总氮的控制已从 ppm 级别降至 ppb 级别，对分析方法的灵敏度和准确性提出了极高要求。

传统总氮测定方法如凯氏定氮法，操作繁琐、耗时长，且灵敏度难以满足 ppb 级别的痕量分析需求。

高温催化氧化 / 化学发光法因其高灵敏度、高选择性和操作简便等优势，逐渐成为高纯化学品中总氮测定的首选方法。

岛津 TOC-L 总有机碳分析仪配备 TNM-L 总氮单元，可在测定 TOC 的同时同步完成总氮的测量。TNM-L 单元采用 720°C 催化热分解 / 化学发光法，对氮化合物进行选择性的检测，不受样品中金属离子或卤素离子的干扰，抗干扰能力强。

本文将利用岛津 TOC-L CPH 配备 TNM-L 总氮单元，在高灵敏模式下建立半导体级过氧化氢中总氮的直接测定方法。通过方法学验证和实际样品分析，系统评估该方法的线性范围、检出限、准确度和精密度，为半导体行业高纯过氧化氢的品质控制提供可靠的分析手段。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

TOC-L CPH 型总有机碳分析仪
TNM-L 总氮单元

检测器：化学发光检测器
硝酸钾（基准试剂级）

1.2 分析条件

载 气：高纯氧气
TOC 主机载气流速：150 mL/min
催 化 剂：高灵敏催化剂
温 度：720℃

测 试 方 法：TN 法
进 样 体 积：300 μ L
积分时间范围：0.00~02:20 min

■ 样品前处理

样品无需前处理，直接上机采用 TN 法测试样品中总氮含量。

■ 结果与讨论

3.1 校准曲线

使用硝酸钾配制 0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0 μ g/L 总氮标准溶液，绘制 TN 校准曲线，线性相关系数 $r=1.0000$ 。

表 1 TN 标准曲线

序列号	TN 浓度 (μ g/L)	响应面积
1	0.000	0.096
2	10.00	0.803
3	20.00	1.526
4	40.00	2.991
5	60.00	4.407

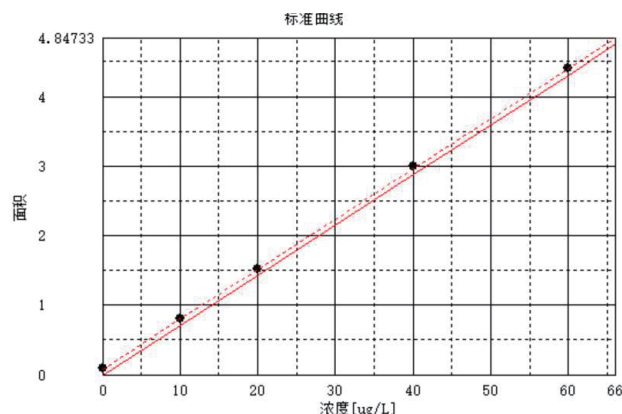


图 1 TN 标准曲线

3.2 检出限考察

对空白样品进行 11 次测定，分别以 3 倍和 10 倍空白样品面积标准偏差 (SD) 除以校准曲线斜率 (k)，计算总氮的方法检出限和定量限，结果见表 2。

表 2 方法检出限和方法定量限

分析项目	方法检出限 (μ g/L)	方法定量限 (μ g/L)
TN	1.8	5.9

3.3 样品分析结果及准确度考察

在高灵敏模式和进样量为 300 μ L 条件下对 1#、2# 半导体级过氧化氢样品直接测试总氮，同时对 10 μ g/L 和 20 μ g/L 两个浓度水平加标溶液进行方法准确度考察，结果见表 3。结果表明，该方法的准确度良好，可满足半导体级过氧化氢中总氮的定量分析要求。

表3 样品结果和准确度考察

样品名称	样品结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=3, %)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=3, %)	加标回收率 (%)
1#	27.5	3.28	10.0	37.2	1.93	97.0
			20.0	47.2	2.59	98.5
2#	23.1	4.04	10.0	33.4	1.16	103.0
			20.0	43.2	1.24	100.5

3.4 精密度试验

按照实验方法对 1#、2# 半导体级过氧化氢样品平行测定 10 次，计算方法精密度，具体结果见表 4，1#、2# 样品相对标准偏差 RSD 值分别为 4.00% 和 4.75%，精密度良好。

表4 精密度试验

样品名称	10 次测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=10, %)
1#	28.9、27.5、27.2、29.4、28.3、 27.6、29.6、26.5、29.9、28.9	28.4	4.00
2#	23.1、24.0、25.0、25.7、25.1、 22.9、22.4、24.6、25.5、24.5	24.3	4.75

■ 结论

本文采用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪配备 TNM-L 总氮单元，在 720°C 高温催化氧化高灵敏模式下，建立了半导体级过氧化氢中总氮含量的直接测定方法。该方法操作简便、灵敏度高、准确度高，本方法可有效替代传统凯氏定氮法，满足半导体行业对超净高纯过氧化氢总氮杂质的高灵敏度、高通量检测需求，为半导体制造过程的品质控制提供了可靠的技术保障。

岛津应用云

