

# 离子色谱法在湿电子化学品阴离子检测中的应用进展

陈天怡, 许竞早, 彭振磊, 张育红\*

(中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208)

**摘要:** 湿电子化学品中的阴离子可能引发元件污染, 导致短路、沉积、缺陷和腐蚀等问题, 因此准确测定阴离子至关重要。离子色谱法因其检测灵敏度高, 结果准确等特点, 适用于湿电子化学品的产品质量检测。简要介绍了常见湿电子化学品及其应用领域和离子色谱仪的结构, 综述了离子色谱法在检测湿电子化学品阴离子时的常用样品预处理(在线预浓缩和在线阀切换)技术, 以及多种湿电子化学品(超纯水、无机酸/碱类超净高纯试剂、超净高纯有机试剂和光刻胶)中的应用。此外, 还探讨了离子色谱法当前技术难点及未来发展方向(引用文献66篇)。

**关键词:** 离子色谱法; 湿电子化学品; 阴离子; 应用进展

**中图分类号:** O657.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-4020(2024)11-1198-11

湿电子化学品, 又称超纯电子级化学试剂、工艺化学品和湿化学品等, 主要应用于集成电路、显示面板、光伏等多个领域。湿电子化学品一般为主体成分纯度大于99.99%、杂质离子和颗粒数符合下游企业要求的化学试剂<sup>[1]</sup>。

在电子产品制造过程中, 湿电子化学品中的阴离子会引发元件污染, 出现短路、盐类沉积(光刻镜头、掩膜和晶圆上)、光刻胶曝光后的缺陷(深紫外或中紫外光刻胶曝光后)和腐蚀(铝基导线腐蚀)等问题<sup>[2]</sup>, 导致产品良品率下降和设备寿命缩短<sup>[3]</sup>。因此, 湿电子化学品中阴离子的质量控制显得十分重要。

湿电子化学品可划分为通用湿电子化学品(又称超净高纯试剂)<sup>[4]</sup>和功能性湿电子化学品<sup>[5]</sup>。通用湿电子化学品主要包括超净高纯无机酸/碱、超净高纯有机试剂等, 主要用于电子元器件生产过程中的清洗、蚀刻等工艺; 功能性湿电子化学品主要是采用复配方法使材料具备特殊性能的化学品<sup>[5]</sup>, 其中最具有代表性的是光刻胶及配套工艺试剂, 如光刻胶、显影液、清洗液、刻蚀液和剥离液等。通过晶圆涂布、曝光、显影和刻蚀等步骤, 将掩膜版上的线路转移至晶圆上<sup>[6]</sup>。

相较于显示面板和光伏领域, 集成电路领域用湿电子化学品的质量控制要求更高<sup>[5]</sup>。近年来, 随

着集成电路制程的不断推进, 湿电子化学品中的阴离子的质量控制要求变得愈加严格<sup>[5]</sup>。国际半导体产业协会(SEMI)标准中, 常见的质控阴离子有氟离子( $F^-$ )、氯离子( $Cl^-$ )、硝酸根离子( $NO_3^-$ )、磷酸根离子( $PO_4^{3-}$ )和硫酸根离子( $SO_4^{2-}$ )。国际半导体产业协会异丙醇相关标准<sup>[7]</sup>中规定了不同等级异丙醇中阴离子的质控要求, 即: 随着化学品等级从1级(Grade 1)提升至D级(Tier D), 阴离子限值从 $mg \cdot L^{-1}$ 级降至 $\mu g \cdot L^{-1}$ 级; 阴离子测试种类从 $Cl^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 扩展至 $Cl^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ ; 检测方法从比色法、比浊法过渡至离子色谱法。比色法、比浊法属于传统检测方法, 前处理步骤繁琐, 分析周期较长且每种阴离子需单独测定, 费时费力<sup>[8]</sup>。相较于传统检测方法, 离子色谱法具有简单、快速、测定下限低以及一次进样能同时检测多个阴离子等特点, 已成为检测阴离子的业内首选方法<sup>[8]</sup>。

我国在湿电子化学品检测方面起步较晚<sup>[9]</sup>。国内外关于离子色谱法在湿电子化学品分析中的应用研究具有较高的保密性, 相关标准和公开文献较为稀缺。相关国家标准仅有GB/T 11446.7—2013《电子级水中痕量阴离子的离子色谱测试方法》<sup>[10]</sup>和GB/T 28159—2011《电子级磷酸》<sup>[11]</sup>, 但是这些标准仅提供了基本测试方法, 具体分析参数仍处于保密状态。此外, 湿电子化学品产品规格多, 基体不一, 难以相互借鉴与参考。因此, 本工作简要介绍了常用湿电子化学品及其应用领域, 以及用于检测湿电子化学品的离子色谱仪的结构, 综述了离子色谱法

收稿日期: 2024-03-15

作者简介: 陈天怡, 助理研究员, 博士, 主要从事精细化学品分析工作

\*通信联系人。zhangyh.sshy@sinopec.com

在湿电子化学品阴离子检测中的常用前处理技术及相关应用报道(1990—2023年离子色谱法在常用市售湿电子化学品阴离子检测中的应用案例及进展),最后指出了离子色谱法在检测湿电子化学品中阴离子时存在的问题和难点,并进行了短期和长期的展望。

## 1 常用湿电子化学品及其应用领域

湿电子化学品种类繁多,广泛应用于电子工业制造中的多个工序。氢氟酸、硝酸和磷酸主要用于湿法刻蚀等工序<sup>[12-14]</sup>;硫酸、过氧化氢和氨水可用于晶圆清洗等工序<sup>[15-16]</sup>;四甲基氢氧化铵(TMAH)是显影液的主要原料<sup>[17]</sup>。酮类、醇类、酯类、醚类等湿电子化学品属于超净高纯有机试剂,主要用于晶圆清洗和显影液制备等<sup>[18-25]</sup>。其中,异丙醇(IPA)、甲醇和丙酮常用于晶圆清洗等工序<sup>[18, 21-22]</sup>;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸异戊酯均可用于显影液的制备<sup>[24-25]</sup>;丙二醇甲醚(PGME)和丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)用作光刻胶溶剂<sup>[26]</sup>。常用市售湿电子化学品的分类和应用领域见表1。

## 2 相关离子色谱仪的基本结构

用于检测湿电子化学品阴离子的离子色谱仪主要由流动相输送系统、分离系统、检测器和数据处理系统等4个模块组成<sup>[30]</sup>,以下重点介绍流动相输送系统、分离系统和检测器等3个模块。

### 2.1 流动相输送系统

流动相输送系统主要由泵和淋洗液储备装置组成。淋洗液作为流动相,可以承载和洗脱色谱柱中保留的待测分析物。淋洗液最早需要人工离线配制,该过程容易受到空气中二氧化碳的污染;当前的离子色谱仪多配备在线淋洗液发生器,加载超纯水即可自动制备纯度较高的酸/碱淋洗液。淋洗液发生器一般连接阴/阳离子捕获柱,可去除淋洗液中的痕量杂质,从而保证淋洗液的纯度。流动相输送泵最早采用单元泵,定向输送淋洗液需要柱塞杆的往返运动和出/入口单向阀配合完成,且淋洗液比例只能通过手动调配;当前的离子色谱仪基本都配备了四元梯度泵,通过泵和四元比例阀即可完成4种淋洗液的梯度淋洗过程。

### 2.2 分离系统

相关离子色谱仪的色谱柱通常包括浓缩柱、保护柱和分析柱。浓缩柱的主要用途是富集浓缩样品中的痕量级待测分析物,从而提高灵敏度和降低检

表1 常用湿电子化学品的分类和应用领域

Tab. 1 Classification and application fields of commonly used wet electronic chemicals

湿电子化学品	分类	应用领域
氢氟酸	酸	湿法刻蚀 <sup>[12]</sup>
硝酸		湿法刻蚀 <sup>[13]</sup>
磷酸		湿法刻蚀 <sup>[14]</sup>
硫酸		晶圆清洗 <sup>[15]</sup>
过氧化氢		晶圆清洗 <sup>[15]</sup>
氨水	碱	晶圆清洗 <sup>[16]</sup>
TMAH		显影液制备 <sup>[17]</sup>
丙酮	酮	晶圆清洗 <sup>[18]</sup>
NMP		显影液制备 <sup>[19]</sup>
甲基乙基酮		剥离液制备 <sup>[20]</sup>
IPA	醇	晶圆清洗 <sup>[21]</sup>
甲醇		晶圆清洗 <sup>[22]</sup>
乙醇		晶圆清洗 <sup>[22]</sup>
乙酸乙酯	酯	钝化 <sup>[23]</sup>
乙酸丁酯		显影液制备 <sup>[24]</sup>
乙酸异戊酯		显影液制备 <sup>[25]</sup>
PGMEA	醚	光刻胶溶剂 <sup>[26]</sup>
PGME		光刻胶溶剂 <sup>[26]</sup>
二甲苯	芳香烃	光刻胶剥离液制备 <sup>[27]</sup>
二甲基亚砜	其他	光刻胶剥离液制备 <sup>[28]</sup>
光刻胶		光刻工艺 <sup>[29]</sup>

出限。分析柱用于分离待测分析物。保护柱位于分析柱之前,主要作用是捕集能被分析柱稳定吸附但不能被流动相洗脱的杂质,保护柱可以保护分析柱并延长其使用寿命。

### 2.3 检测器

电导检测器是离子色谱仪的常用通用型检测器,主要适用对象为无机阴/阳离子、羧酸、磷酸盐、磷酸和胺类等。当采用强电解质体系(例如强碱溶液)作为流动相时,由于该流动相背景电导较高,且待测离子常以盐的形式存在于流动相中,检测灵敏度一般较低。为解决该问题,通常会配备抑制器。

## 3 离子色谱法在湿电子化学品阴离子检测中的应用

### 3.1 常用样品前处理技术

在离子色谱常规分析中,样品前处理的主要目的是降低基体干扰和浓缩富集待测分析物,从而满

足仪器进样以及方法准确度要求。离子色谱法的常用样品消解和净化技术的发展趋势可参考相关文献<sup>[30]</sup>。但是,对于电子化学品,样品中待测离子含量较低,如部分G5级化学品中的阴离子质量控制要求已接近亚 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,常规离线样品前处理技术可能存在引入污染物和检出限高等问题。湿电子化学品的早期常见前处理技术有稀释法<sup>[31]</sup>、蒸馏法<sup>[32]</sup>和紫外分解法<sup>[33]</sup>等。当前的检测要求主要集中在在线基体消除和降低检出限等方面,以满足在降低污染引入的前提下既可以消除或降低基体干扰又可以实现痕量检测的需求,涉及的前处理技术主要有在线预浓缩<sup>[34]</sup>和在线阀切换<sup>[2, 35-36]</sup>等。

### 3.1.1 在线预浓缩技术

对于含有痕量或者超痕量待测离子的样品,直接进样往往因检出限过高而无法满足测试需求。对于这类样品,通常通过在线浓缩技术来富集样品中的痕量待测离子,从而降低方法检出限,这种技术在超纯水中阴离子检测等领域应用广泛<sup>[34]</sup>。测试流程如图1所示,样品流经浓缩柱,待测离子富集在浓缩柱上,剩余基体流入废液管路,切换管路阀,淋洗液洗脱浓缩柱中的待测离子,待测离子经过分析柱被进一步分离。通过在线预浓缩技术,待测离子的浓度水平显著提高,检出限降低,从而满足对湿电子化学品中痕量或超痕量待测离子的精确检测需求。

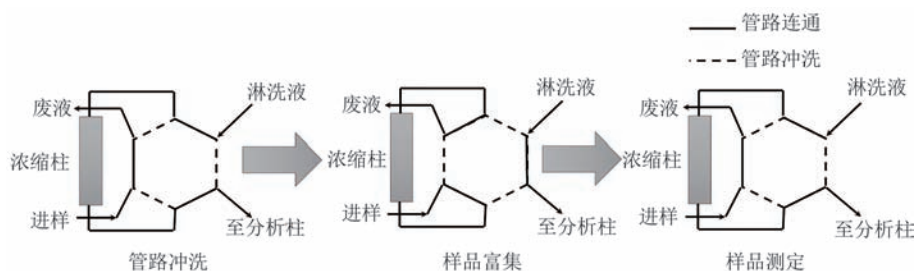


图1 离子色谱仪在线预浓缩过程的简易示意图

Fig. 1 Simple diagram of online pre-concentration process for ion chromatograph

### 3.1.2 在线阀切换系统

对于基体复杂的样品,基体效应会影响色谱分离效果,进而影响待测分析物的准确定性定量。在线阀切换可视为在线预浓缩技术的延伸,多应用于在线基体效应的消除。早在1994年,在线阀切换技术就被应用于有机水溶性样品中痕量阴离子含量的测定<sup>[2]</sup>,目前还适用于过氧化氢<sup>[36]</sup>、硝酸<sup>[36]</sup>等试剂中痕量阴离子的分析。测试流程如图2所示,样品首先进入并充满定量环,通过六通阀切换,由超纯水将样品冲入低压浓缩柱;当样品经过浓缩柱时,其中的离子被吸附,基体成分则被超纯水冲走,从而实现基体在线消除。该方法省略了净化等前处理步骤,避免了污染的引入,可为有机样品和酸性样品中痕量阴离子的测定提供有效的解决方案<sup>[37]</sup>。

样品基体多种多样,上述在线阀切换系统并不能适用所有样品。为了充分消除基体干扰,可以对上述在线阀切换系统进行改造,如连接两根或两根以上具有相同或不同分离机理的色谱柱,从而利用阀切换色谱柱完成待测离子的分离。通常以第1根色谱柱分离待测离子和基质,第2根色谱柱分离待测离子。这种方法被称为离子排斥色谱-离子色谱

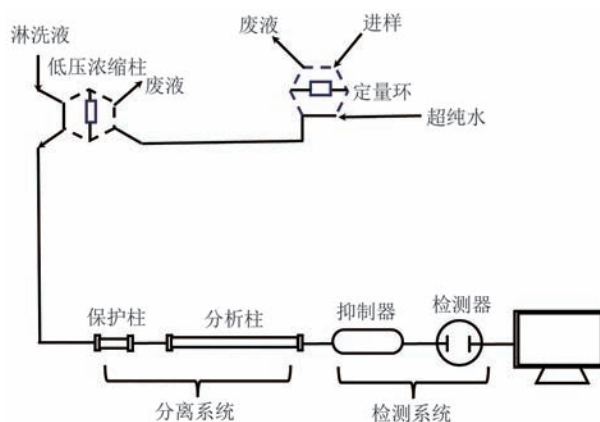


图2 在线阀切换离子色谱仪管路图

Fig. 2 Pipeline diagram of the ion chromatograph assigned with online valve changeover system

法(ICE-IC)<sup>[35]</sup>,可以实现弱酸性样品基体的有效在线消除,提高分析准确度。相关标准GB/T 28159—2011<sup>[11]</sup>检测磷酸中阴离子的测试流程如图3所示。相较于图2,该管路图的两个六通阀之间多了一根离子排斥柱。样品从定量环引入,流经离子排斥柱,磷酸被保留,待测无机阴离子则进一步经过浓缩柱和分析柱,依次被浓缩和分离。

尽管上述两种阀切换系统已将检测对象从有机试剂拓展至无机酸类试剂,但仍无法有效消除碱性



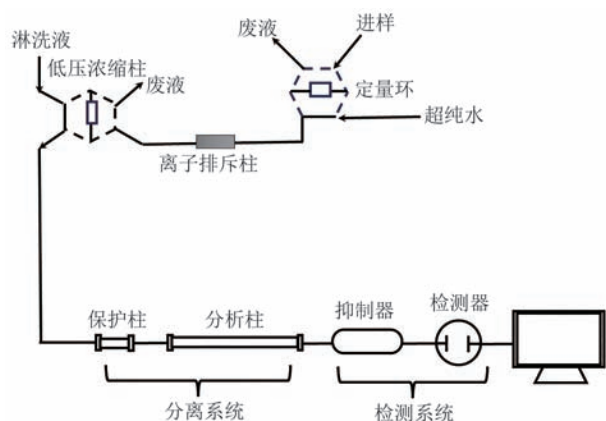


图3 ICE-IC管路图

Fig. 3 Pipeline diagram of ICE-IC

试剂的基体干扰。碱性样品中 $\text{OH}^-$ 浓度水平远高于淋洗液的,导致 $\text{Cl}^-$ 色谱峰前出现强干扰峰,且伴有拖尾现象,该干扰峰可能会覆盖附近的待测离子色谱峰,从而影响待测离子的准确定性和定量<sup>[8]</sup>。目前,已开发出搭载商品化中和器的离子色谱仪,能够实现碱性样品(如氨水等)的在线中和。管路图如图4所示,超纯水将定量环中的样品带至在线中和模块,中和模块电解产生 $\text{H}^+$ , $\text{H}^+$ 与样品中阳离子交换并中和 $\text{OH}^-$ 生成水;中和后的样品进入浓缩柱,待测离子被富集浓缩后被淋洗液洗脱分离<sup>[38]</sup>。这种方法可以有效解决相关分析中常见的拖尾峰等问题,提高了分离效果和分析准确度。

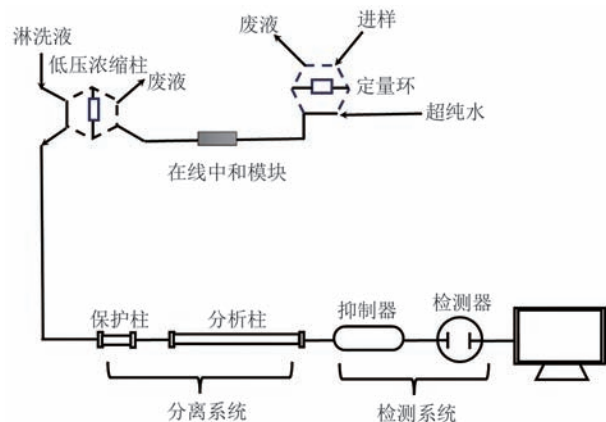


图4 在线中和离子色谱仪管路图

Fig. 4 Pipeline diagram of the ion chromatograph assigned with online neutralization system

### 3.2 不同种类湿电子化学品的分析

#### 3.2.1 超纯水

超纯水主要用于晶圆冲洗、化学品稀释、容器清洗等关键环节,是电子工业生产中的重要试剂。以美国材料和试验协会(ASTM)标准ASTM D5127-3<sup>[39]</sup>中要求的“E-1. 3<sup>B</sup>类型(Type E-1. 3<sup>B</sup>)”规格电子级超

纯水为例,该标准规定 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量浓度均不超过 $0.050 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。离子色谱法的检测水平可以达到 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 级,能够满足电子级超纯水的质控要求。

由于超纯水中的待测阴离子含量相对较低,早期的分析方法一般为预浓缩或大体积直接进样<sup>[37]</sup>,其中大体积直接进样方式应用较为广泛<sup>[40]</sup>,这是因为预浓缩进样需要配置额外的样品泵、阀切换系统和浓缩柱,增加了样品的分析时间和管路死体积。如KAISER等<sup>[40]</sup>采用大体积直接进样的方式分析超纯水样品,所得 $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{HOOC}-\text{COO}^-$ 的检出限为 $0.038 \sim 0.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。除上述两种方法,KAISER等<sup>[41]</sup>采用两步等度淋洗方式分离常规阴离子,虽然方法检出限仅约 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,但是该方法不需要安装样品泵和浓缩柱,省略了预浓缩步骤。然而,随着电子行业对痕量阴离子检出要求越来越苛刻,预浓缩进样方式越来越受人关注。2015年,KAISER等<sup>[42]</sup>考察了大体积直接进样(进样体积1 mL)和预浓缩进样(先预浓缩至5 mL再进样)两种方法下超纯水中待测阴离子的检测效果,结果显示:在预浓缩进样方式下, $\text{F}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、丙烯酸根离子、甲基丙烯酸根离子、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、苯甲酸根离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、草酸根离子、邻苯二甲酸根离子和 $\text{PO}_4^{3-}$ 检出限为 $0.014 \sim 0.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;在大体积直接进样方式下,上述离子的检出限为 $0.08 \sim 0.71 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着电子化学品检出限要求的进一步提高,同时配备浓缩柱和大体积进样模块的离子色谱系统已经成为主流。

在半导体行业中,检测超纯水中的硼酸根离子对于水质保障至关重要。超纯水的制备通常涉及多个步骤,离子交换树脂处理等是其关键工序。当离子交换树脂接近失效时,硼酸根离子通常最先渗透出滤芯<sup>[43]</sup>,因此定期测定超纯水中的硼酸根含量,可以及时提醒科研人员更换耗材,确保超纯水的水质稳定。VANATTA等<sup>[43]</sup>组建了一套配有硼酸根专用浓缩柱、离子排斥柱和微孔滤膜抑制器的色谱系统,以甲烷磺酸和甘露醇的混合溶液为流动相来分离超纯水中的硼酸根离子,所得硼酸根离子检出限约 $25 \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

此外,当超纯水系统中滤芯开始失效时,早期穿过滤芯并导致水污染的化合物还有硅酸盐,因此测定超纯水中的硅酸根离子含量也很重要。然而,硅酸根离子很难在传统的阴离子交换柱中保留,在

pH 7 条件下很难发生电离,且低浓度水平的硅酸根离子不易被电导检测器检测。PHESATCHA 等<sup>[44]</sup>使用配备 AS 22 色谱柱、抑制型电导检测器和可见光分光光度检测器的离子色谱仪,定量定性检测超纯水中的 7 种常规阴离子和硅酸根离子。待测离子被分离后流经抑制型电导检测器,7 种常规阴离子被抑制型电导检测器所检测,而硅酸根离子从抑制器流出并与钼酸盐反应生成显色物质,进而在 410 nm 处被可见光分光光度检测器检测,硅酸根离子的检出限可达  $42.42 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。WORAWIRUNWONG 等<sup>[45]</sup>采用 AG4A-SC 浓缩柱预先富集 20 mL 超纯水中的阴离子,然后以 AS17 分析柱分离,硅酸根离子的检

出限为  $32.34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PHESATCHA 等<sup>[46]</sup>利用 AS19 分析柱进行了类似的试验,硅酸根离子的检出限为  $82.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

离线检测超纯水中的痕量阴离子的方法已相对成熟,但是试验过程中容器或环境可能引入污染,而在线取样可以最大程度地降低外界干扰。2006 年,EHMANN 等<sup>[34]</sup>采用在线离子色谱仪检测水中的阴离子。测试流程如图 5 所示,超纯水经在线取水管路取样,通过管路先后流经浓缩泵和浓缩柱,痕量离子被富集浓缩,进而被保护柱、分析柱、电导抑制器、检测器分离和检测。当进样体积为 200 mL 时,8 种常规阴离子的测定下限为  $5 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

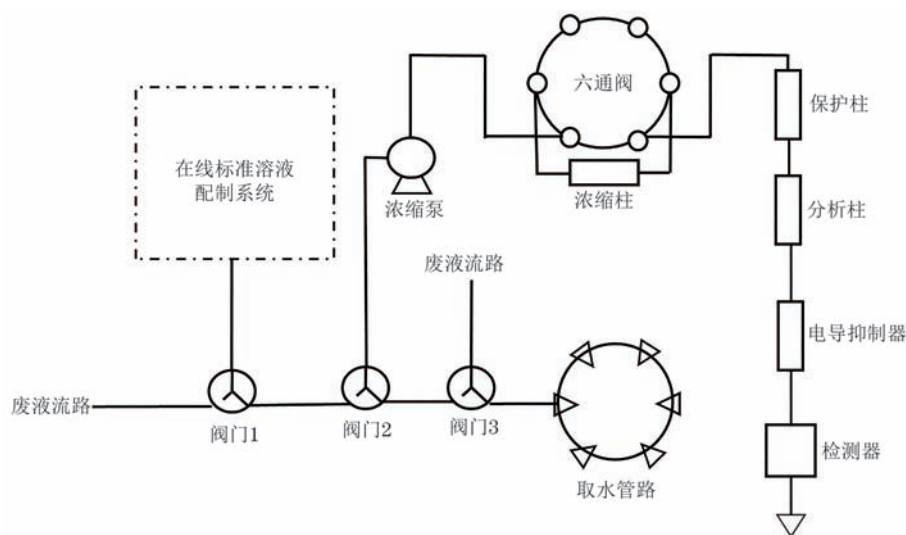


图 5 在线取样离子色谱仪管路图

Fig. 5 Pipeline diagram of the ion chromatograph assigned with online sampling system

### 3.2.2 超净高纯酸类试剂

由于基体干扰,相较于超纯水,酸碱类试剂中的痕量阴离子的检测更具挑战性。去除基体干扰的方法一般包括稀释样品、蒸发基体和在线阀切换技术等。

强酸类试剂包括硝酸和硫酸等,其中硝酸是湿法刻蚀液的关键原料<sup>[14]</sup>。胡忠阳等<sup>[31]</sup>采用离子色谱法测定硝酸中痕量阴离子的含量,分析柱选用能够耐受高浓度水平基质的 Ion Pac AS15 色谱柱,淋洗液选用  $38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氢氧化钾溶液,所得各阴离子均在  $\text{NO}_3^-$  前出峰且分离度较好;在优化的样品稀释倍数下,所得  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的检出限分别为  $0.04$ 、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。DHAVILE 等<sup>[32]</sup>以等温蒸馏方式去除硝酸基体,所得  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的检出限为  $6 \sim 130 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,回收率为  $85.0\% \sim 110\%$ ,但是该方式耗时长达 6 h。随着仪器的更新

换代,在线阀切换技术被应用于电子级硝酸中痕量阴离子含量的测定。在美国赛默飞公司的相关应用案例<sup>[36]</sup>中,硝酸基体被在线阀切换系统分离并进一步被超纯水带入废液管路,而富集的待测阴离子则被氢氧化钾淋洗液梯度洗脱后在分析柱 AS 11-HC 或 AS 150 上分离,所得  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的检出限均为  $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,符合电子级硝酸中痕量阴离子的质量控制要求。硫酸主要用于晶圆清洗<sup>[15]</sup>。HU 等<sup>[47]</sup>将硫酸样品稀释 100 倍,分别在两种条件下分离待测阴离子:一种使用 IonPac AS 19 分析柱结合氧化钾溶液梯度洗脱;另一种使用 IonPac AS23-4 分析柱结合碳酸钾-碳酸氢钾溶液洗脱,配合 Dionex CRD 300 模块除杂。CRD 模块用于去除淋洗液和样品中的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,从而降低背景信号并提高检出限。结果显示:第 1 种试验条件适用于分离硫酸中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ,检出限为  $0.19 \sim 1.50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,回收率为

97.3%~114%;第2种试验条件只适用于 $\text{PO}_4^{3-}$ 的定性定量检测, $\text{PO}_4^{3-}$ 的检出限为 $12.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率为96.2%。

在测定弱酸类样品中痕量阴离子时,通常会使用离子排斥柱。KAISER等<sup>[48]</sup>采用配有ICE-AS6离子排斥柱的离子色谱仪检测24.5%(体积分数)氢氟酸溶液(氢氟酸类样品)和85%(体积分数)磷酸溶液(磷酸类样品)中的痕量阴离子,离子排斥柱能够将强酸根从弱酸根基质中分离出并富集在浓缩柱上,随后被分析柱进一步分离。其中:氢氟酸类样品被稀释后,固定相采用AS 9-HC分析柱,淋洗液采用氢氧化钠-碳酸钠溶液;磷酸类样品直接进样(稀释将导致磷酸分子电离,降低离子排斥柱分离效果),固定相采用AS 11-HC分析柱,淋洗液采用氢氧化钠溶液。结果显示:氢氟酸类样品中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的检出限为 $0.64\sim 2.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率为84.0%~106%;磷酸类样品中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的检出限为 $0.15\sim 31\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率为84.0%~111%。WANG等<sup>[38]</sup>对49%(质量分数)氢氟酸溶液进行亚沸蒸发后对其中 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 进行定性定量。但是,该方法使用的ICE-AS6离子排斥柱中的硫化树脂可能导致 $\text{SO}_4^{2-}$ 的背景信号过高且波动较大。此外,由于磷酸相较于氢氟酸酸性更弱,在离子排斥过程中可能与氢氟酸共流出,导致 $\text{PO}_4^{3-}$ 测试重复性较差。该研究团队还同时检测了 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ ,检出限分别为 $2.8, 6.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。PHESATCHA等<sup>[49]</sup>使用IonPac ICE-AS1离子排斥柱替代常规ICE-AS6离子排斥柱,发现 $\text{SO}_4^{2-}$ 的背景信号有明显的降低,12%(体积分数)氢氟酸溶液中 $\text{PO}_4^{3-}$ 的检出限可达 $9.86\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在集成电路生产过程中,柠檬酸混合过氧化氢可用于晶圆颗粒的去除<sup>[50]</sup>。朱岩课题组<sup>[51]</sup>使用配有离子排斥柱IonPac ICE-AS6和AG11-HC浓缩柱的离子色谱仪对柠檬酸中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量进行测定,3种离子测定值的相对标准偏差(RSD)为1.3%~3.8%,检出限为 $0.3\sim 1.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率为75.2%~118%。2019年,该研究团队在原有工作基础上优化了柱切换系统,检测了16种弱酸性化学试剂中的痕量阴离子<sup>[35]</sup>。排斥柱选用IonPac ICE-AS1和IonPac ICE-AS6柱,用于分离待测痕量离子与基体;浓缩柱选用IonSwift MAC-200柱,并通过阀切换串联IonPac AG18-Fast保护柱和IonPac AS18-Fast分析柱。结果显示,甲酸、乳酸和氢氟酸

中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的加标回收率为85.3%~121%。针对过氧化氢中的阴离子检测,早期多使用紫外灯和铂基催化剂降低过氧化氢基体干扰。KIM等<sup>[33]</sup>搭建了一套在线过氧化氢分解装置,以含有铂的薄膜管降解过氧化氢,实现了基体的高效消除。VANATTA等<sup>[52]</sup>将高纯度铂网浸渍于装有过氧化氢溶液的高密度聚乙烯(HDPE)瓶中,可将过氧化氢的质量浓度降至 $50\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。瑞士万通公司的应用简报也提及一种过氧化氢样品的前处理方式,即先将样品在含铂的坩埚中分解,然后用超纯水稀释成待测样品<sup>[53]</sup>。当前主流离子色谱仪配置的在线阀切换系统适用于检测高纯过氧化氢试剂中的痕量阴离子,相关工作最早可追溯至21世纪初<sup>[54]</sup>。赛默飞公司的相关案例<sup>[36]</sup>采用在线阀切换技术,以UTAC-XLP2阴离子浓缩柱和AS18阴离子色谱柱分离过氧化氢中的阴离子,可将 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的检出限降低为 $0.2, 0.2, 0.3, 0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.2.3 超净高纯碱类试剂

氨水与过氧化氢经一定比例混合稀释可用于晶圆清洗<sup>[16]</sup>。WANG等<sup>[38]</sup>将SP10 Auto Neutralisation中和模块与配备了TAC-LP1浓缩柱和IonPac AS11分析柱的离子色谱仪联用,用于测定29%(质量分数,下同)氨水溶液样品中常规阴离子的含量。SP10 Auto Neutralisation模块电解产生 $\text{H}^+$ ,中和了样品中的 $\text{OH}^-$ ,中和后的样品从该模块流入浓缩柱,待测痕量阴离子被富集浓缩后,由淋洗液洗脱载入分析柱进行分离测定。结果显示: $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的方法检出限为 $1.4\sim 7.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,加标回收率为88.0%~101%。CHRISTISON等<sup>[55]</sup>采用搭载了ASRN neutralizer模块的离子色谱仪测定29%氨水溶液中痕量阴离子的含量,选用的IonPac UTAC-XLP1浓缩柱中的填充树脂经过了羧化处理,相较传统磺化处理,可以降低 $\text{SO}_4^{2-}$ 的本底值。该方法所得 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和草酸根离子的回收率为95.5%~107%。但是,利用上述两种方法分析强碱类样品时,在线中和模块需要循环数次才能完全中和样品中的 $\text{OH}^-$ <sup>[38, 55]</sup>,耗时间较长。

2017年,LEE等<sup>[56]</sup>采用的Dionex AERS 500中和模块仅需要单次循环即可完全中和强碱类样品TMAH(用于正型光刻胶显影工艺)。该方法将Dionex IonPac AS19分析柱替换成Dionex IonPac



AS18分析柱,在短时间实现了无机阴离子的良好分离,尤其是 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,免去了安装 $\text{CO}_3^{2-}$ 捕获装置的需要。结果显示:阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 的回收率为81.7%~86.4%; $\text{F}^-$ 的回收率为78.0%,相对较低; $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 在TMAH中不稳定,无法进行定量测试。随着芯片制程的降低,SEMI标准对电子级试剂中阴离子检出量要求更加严格,如TMAH中痕量离子 $\text{CO}_3^{2-}$ 检出量要求低于 $300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{Cl}^-$ 检出量要求低于 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。美国赛默飞公司的应用案例<sup>[36]</sup>也遵循了上述“在线中和,富集浓缩和分离测定”的原理,采用搭载了在线中和模块的离子色谱仪测定TMAH样品中阴离子的含量,所得 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和甲酸根离子的检出限分别为1,30,3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该色谱仪还适用于G4、G5级氨水中痕量阴离子的检测,所得 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 的检出限可达 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

瑞士万通公司也发表了碱类试剂的相关应用简报。以氨水样品为例,先将样品蒸干,然后加入 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液进行预浓缩(预浓缩体积为 $1\text{ }500\text{ }\mu\text{L}$ ),最后采用 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液作为淋洗液在 $0.7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量下等度洗脱分离待测阴离子<sup>[53]</sup>;如果采用在线中和/在线浓缩和在线阀切换技术,只需将氨水样品和超纯水以1:5体积比稀释即可上样测定<sup>[57]</sup>。但是,这两份应用简报都未提供检出限等结果。

### 3.2.4 超净高纯有机试剂

#### 1) 水溶性有机试剂

对于有机试剂中的痕量阴离子,直接进样会导致待测离子峰被有机基体峰淹没,无法进行准确性定量分析。为降低有机基体干扰,可对样品进行稀释<sup>[58]</sup>或蒸发<sup>[59]</sup>,但是上述常规方法导致待测离子挥发损失或引入污染等。在线阀切换技术可解决上述问题。KAISER等<sup>[2]</sup>采用在线阀切换技术,在 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量下以 $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液作淋洗液等度洗脱分离IPA中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ ,所得检出限依次为0.2,0.7,1.0,1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在此工作基础上,该研究团队仍采用在线阀切换技术,对电子级IPA、丙酮和NMP中的阴离子含量进行测定<sup>[60]</sup>。为充分分离待测离子,淋洗液采用 $8.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钠- $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液,加入的少量氢氧化钠可使淋洗液pH升高,促使 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 实现基线分离;采用了AS9-HC分析柱,淋洗液流量可降至 $0.25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

结果显示:IPA中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的检出限均小于 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,回收率为80.0%~100%。美国赛默飞公司的相关应用案例<sup>[36]</sup>采用在线阀切换离子色谱仪在氢氧化钾淋洗液体系下可将 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的检出限降至 $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。

需要指出的是,个别研究者认为在线阀切换技术存在不足之处,如需要配备额外的阀门和泵<sup>[37]</sup>。针对该问题,VANATTA等<sup>[61]</sup>先用纯水配制不同浓度梯度的溶液进行校准试验,然后将样品稀释1~100倍进样,采用小内径分离柱分离,氢氧化钾淋洗液梯度洗脱,以及外接水模式下的抑制器检测,测定了丙酮、IPA、甲醇和NMP中7种常见阴离子的含量。该方法的优点是离子色谱仪无需配备过多的零部件,但是稀释样品时存在引入污染的风险。施青红课题组<sup>[62]</sup>采用离子色谱外加酸化学抑制的方法,有效避免了有机试剂的基体效应,能准确快速地对分析纯有机试剂中的痕量阴离子进行测定。

#### 2) 非水溶性有机试剂

相较水溶性有机试剂,非水溶性有机试剂的相关案例相对较少。报道的文献主要集中在样品前处理方面。电隔膜提取法可用于提取非水溶性样品中的 $\text{Cl}^-$ <sup>[63]</sup>。HU等<sup>[64]</sup>在优化了电压、搅拌速率和萃取时间等条件后,借助电隔膜法,将乙酸乙酯中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 转移至超纯水并采用离子色谱法测定各阴离子的含量, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的加标回收率为76.0%~110%,回收效果良好。类似工作也见于姚超英等<sup>[65]</sup>的报道,该研究团队采用在线膜萃取-离子色谱法测定乙酸正丁酯中无机阴离子的含量,该方法采用超纯水为萃取溶剂,中空纤维萃取乙酸正丁酯中的无机阴离子,然后使用离子色谱法测定 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的含量,加标回收率为89.0%~115%。在美国赛默飞公司应用案例中<sup>[36]</sup>,研究人员采用配置在线阀切换系统的离子色谱仪检测PGMEA中的痕量阴离子,进样量为500~1 000 $\mu\text{L}$ ,样品中的痕量阴离子被超纯水带入低压UTAC-XLP2阴离子浓缩柱,以色谱柱AS18分析柱分离,氢氧化钾淋洗液洗脱,所得4种常见阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的检出限为5~10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,完全满足SEMI标准对G4和G5规格PGMEA试剂中相关阴离子的要求<sup>[36]</sup>。

#### 3.2.5 光刻胶

光刻胶作为一种光敏混合液体,主要由溶剂、成

膜树脂、光敏剂和各类添加剂所组成。然而,光刻胶中的成膜树脂不溶于水,因此无法使用在线阀切换离子色谱仪直接测定光刻胶中的阴离子。相关传统检测方法先采用马弗炉燃烧法或氧弹燃烧法对光刻胶样品进行前处理,然后再利用离子色谱仪进行定量分析。但是,上述方法存在一些缺点,如空白高、操作繁琐和可能引入污染物等。一种解决方案是采用在线燃烧离子色谱法,该方法可以用于检测光刻胶中的卤素。燃烧后,光刻胶样品中的基质可被完全消除,卤素则在吸收液中转化为卤素离子,可直接进入离子色谱仪进行分析。在美国赛默飞公司的相关案例<sup>[36]</sup>中,光刻胶样品进样量为10~100  $\mu\text{L}$ ,分析柱选用AS18色谱柱,利用在线淋洗液发生器调配不同氢氧化钾溶液进行梯度洗脱。结果显示, $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ 的检出限均低于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这种方法有效克服了传统燃烧法的缺点,提供了更为便捷和精确的分析手段,但是无法测定光刻胶中的有机酸根离子<sup>[36]</sup>。

#### 4 结语和展望

纵观离子色谱的发展,可以注意到针对湿电子化学品中痕量阴离子的测定方法已相对成熟。然而,随着集成电路制程的不断进步,对化学品中的阴离子检出限要求更低。短期内,分析人员可以采取一些策略,如增加进样体积以富集更多待测离子。然而,随着待测离子浓度水平的降低,离线分析易受到外界污染的影响,因此需要特定的操作规程,以降低引入污染的风险。例如:承装前样品需要先用超纯水浸泡,再用样品润洗。在线测定超纯水中的阴离子的分析技术已经相当成熟。随着实验室自动化水平的提高和高通量分析的需求增加,分析人员短期内可以借鉴超纯水分析技术进行相关设计,并应用于其他化学品的在线分析。

随着芯片制程工艺的进步,涉及的湿电子化学品种类存在被替换的可能,待测离子的质量控制要求会变得更加严格,待测离子种类也存在扩充的可能。虽然在线阀切换技术已取得较大的发展,但浓缩柱对每种离子的富集效率并不一致,且不能耐受所有样品基体。此外,在线阀切换洗脱过程中,有些离子可能不能按预期被完全洗脱;分析柱的分离能力存在差异,对不同试剂的基体耐受度也不一致。因此,未来开发的浓缩柱应能耐受更多种类的试剂基体,富集更多种类的阴离子,提高富集效率和容量;分析柱应能提高检测灵敏度,并能同时满足多种离子的良好分离。基于上述当前或未来存在的问题和

挑战,分析柱和浓缩柱填料材质的研发或将是离子色谱技术的发展方向之一<sup>[66]</sup>。这一技术的突破将推动离子色谱在高灵敏度和高选择性分析中的应用,满足不断提高的痕量分析需求。

#### 参考文献:

- [1] 羊学友. 电子化学品的应用现状及设计[J]. 当代化工研究, 2024(5): 22-24.
- [2] KAISER E, WOJTUSIK M J. Determination of trace anions in isopropanol[J]. Journal of Chromatography A, 1994, 671(1/2): 253-258.
- [3] JEAN-LUC B, BRUNO D. Contamination monitoring and analysis in semiconductor manufacturing[M]// Semiconductor Technologies. London: Intechopen Limited, 2010.
- [4] 王海霞, 冯应国, 仲伟科. 中国集成电路用化学品发展现状[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 1-7.
- [5] 杨亮亮, 胡世明, 龚慧萍. 中国湿电子化学品发展现状与展望[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(11): 1-9.
- [6] 陈颖, 黄润坤, 吴頔, 等. 全球光刻胶产业现状及布局[J]. 中国集成电路, 2023, 32(5): 22-26.
- [7] Semiconductor Equipment and Materials International. SEMI C41 - Specification and guide for 2-propanol[S]. California: SEMI, 2018.
- [8] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [9] 秦圆圆. 湿电子化学品之刻蚀液领域技术发展现状[J]. 化工管理, 2022(16): 95-98.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电子级水中痕量阴离子的离子色谱测试方法: GB/T 11446.7—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电子级磷酸: GB/T 28159—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [12] SPIERINGS G A C M. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(23): 6261-6273.
- [13] STEINERT M, ACKER J, OSWALD S, et al. Study on the mechanism of silicon etching in  $\text{HNO}_3$ -rich  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  mixtures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(5): 2133-2140.
- [14] SEO D, BAE J S, OH E, et al. Selective wet etching of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  in phosphoric acid with the addition of fluoride and silicic compounds[J]. Microelectronic Engineering, 2014, 118: 66-71.
- [15] CARRETERO D S, HUANG C P, TZENG J H, et al. The recovery of sulfuric acid from spent piranha solution



- over a dimensionally stable anode(DSA)Ti-RuO<sub>2</sub> electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124658.
- [16] ANDRÉ S, GONDEK C, KROKE E, et al. Wafer cleaning, etching, and texturization[C]//Handbook of Photovoltaic Silicon. Berlin: Springer, 2019: 1-48. DOI: 10.1007/978-3-662-52735-1\_17-2.
- [17] LEE G, BAN K, BOK D, et al. The study on developer containing surfactant for ArF lithography process[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2004, 17(4): 549-555.
- [18] DU C, ZHAO Y L, LI Y. Effect of surface cleaning process on the wafer bonding of silicon and Pyrex glass[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2023, 33(3): 673-679.
- [19] BROWN D K. Deep ultraviolet photolithography capability of ZEP520A electron beam resist for mix and match lithography[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2007, 25(6): 2447-2450.
- [20] ITO H, HASEGAWA K, MATSUKI T, et al. Lift-off photoresists for advanced IC packaging metal patterning[C]//2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology(ICEPT). Changsha: IEEE, 2015: 1352-1356.
- [21] OHMI T, SUDOH S, MISHIMA H. Static charge removal with IPA solution[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 1994, 7(4): 440-446.
- [22] GAFFNEY S, MOODY E, MCKINLEY M, et al. Worker exposure to methanol vapors during cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2008, 5(5): 313-324.
- [23] SOPORIB, DEVAYAJANAM S, BASNYAT P, et al. Some challenges in making accurate and reproducible measurements of minority carrier lifetime in high-quality Si wafers[C]//2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference(PVSC). Denver: IEEE, 2014: 649-654.
- [24] D'URZO L, FOUBERT P, STOKES H, et al. Point-of-use filtration strategy for negative tone developer in extended immersion and extreme-ultraviolet(EUV) lithography[C]//Advances in Patterning Materials and Processes XXXII. California: SPIE, 2015. <https://doi.org/10.1117/12.2185599>.
- [25] HIRAI Y, KIKUTA H, OKANO M, et al. Automatic dose optimization system for resist cross-sectional profile in a electron beam lithography[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(12b): 6831-6835.
- [26] HASHIMOTO Y, OTAGIRI S, OGATA H, et al. Novel gap filling BARC with high chemical resistance[C]//2019 China Semiconductor Technology International Conference(CSTIC). Shanghai: IEEE, 2019: 1-3.
- [27] Daicel Chemical Industries, Ltd. Process for the production of high-molecular compounds for photoresist: US10476211[P]. 2007-11-21.
- [28] BOURRIER D, GHANNAM A, DILHAN M, et al. Potential of BPN as a new negative photoresist for a very thick layer with high aspect ratio[J]. Microsystem Technologies, 2014, 20(10/11): 2089-2096.
- [29] KUDO H. Photolithography and photoresist[M]//Encyclopedia of polymeric nanomaterials. Berlin: Springer, 2015: 1585-1590.
- [30] LIU J M, LIU C C, FANG G Z, et al. Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques[J]. RSC Advances, 2015, 5(72): 58713-58726.
- [31] 胡忠阳,叶明立,潘广文. Application Notes C\_IC-50 离子色谱法测定浓硝酸中的痕量阴离子[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/%E7%A6%BB%E5%AD%90%E8%89%B2%E8%B0%B1%E6%B3%95%E6%B5%8B%E5%AE%9A%E6%B5%93%E7%A1%9D%E9%85%B8%E4%B8%AD%E7%9A%84%E7%97%95%E9%87%8F%E9%98%B4%E7%A6%BB%E5%AD%90.pdf>.
- [32] D H A V I L E S M, T H A N G A V E L S, CHANDRASEKARAN K, et al. *In situ* matrix evaporation by isothermal distillation of high-purity reagents for the determination of trace impurities by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1050(2): 223-227.
- [33] KIM D H, LEE B K, LEE D S. Determination of trace anions in concentrated hydrogen peroxide by direct injection ion chromatography with conductivity detection after Pt-catalyzed on-line decomposition[J]. Bulletin-Korean Chemical Society, 1999, 20(6): 696-700.
- [34] EHMANN T, MANTLER C, JENSEN D, et al. Monitoring the quality of ultra-pure water in the semiconductor industry by online ion chromatography[J]. Microchimica Acta, 2006, 154(1): 15-20.
- [35] YE M L, NESTERENKO P N, YAN Z, et al. Determination of inorganic anions in weak acids by using ion exclusion chromatography—Capillary ion chromatography switching column technique[J]. Journal

- of Chromatography A, 2019, 1588: 169-173.
- [36] Thermo Fisher Scientific. 赛默飞色谱及质谱客户解决方案系列-半导体材料检测应用文集[EB/OL]. [2024-05-22]. <http://doc.merita.ltd/CMD%E5%AE%A2%E6%88%B7%E8%A7%A3%E5%86%B3%E6%96%B9%E6%A1%88%E7%B3%BB%E5%88%97%20%E5%8D%8A%E5%AF%BC%E4%BD%93%E6%9D%90%E6%96%99%E5%BA%94%E7%94%A8%E6%96%87%E9%9B%86.pdf>.
- [37] VANATTA L E. Application of ion chromatography in the semiconductor industry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2001, 20(6/7): 336-345.
- [38] WANG K F, LEI Y, EITEL M, et al. Ion chromatographic analysis of anions in ammonium hydroxide, hydrofluoric acid, and slurries, used in semiconductor processing[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1/2): 109-120.
- [39] American Society of Testing Materials. Standard guide for ultra-pure water in the electronics and semiconductor industries: ASTM D5127-3[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2018: 1-6.
- [40] KAISER E, RIVIELLO J, REY M, et al. Determination of trace level ions by high-volume direct-injection ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 739(1/2): 71-79.
- [41] KAISER E. Determination of trace anions in high-purity waters using direct injection and two-step isocratic ion chromatography[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://www.semanticscholar.org/paper/Determination-of-Trace-Anions-in-High-Purity-Waters-Kaiser/8253f1401924ef43813c0c713fdd91143ee918b89>.
- [42] KAISER E, ROHRER J. Application Note 153: Monitoring for trace anion contamination in the extracts of electronic components[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-153-ic-trace-anion-contamination-electronics-an71782-en.pdf>.
- [43] VANATTA L E, COLEMAN D E, SLINGSBY R W. Low-level calibration study for a new ion chromatographic column to determine borate in deionized water[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 850(1/2): 107-117.
- [44] PHESATCHA T, WORAWIRUNWONG W, ROHRER J. Application Update 113: Determination of dissolved silica and common anions using dual detection[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AU-113-IC-DissolvedSilica-Common-Anions-LPN1936-EN.pdf>.
- [45] WORAWIRUNWONG W, ROHRER J. Application Note 170: Determination of silicate in high-purity water using ion chromatography and online sample preparation[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-170-ic-silicate-high-purity-water-an70946-en.pdf>.
- [46] PHESATCHA T, WORAWIRUNWONG W. Application Update 169: Determination of silicate and inorganic anions in high purity water using sequential detection and autotprep[EB/OL]. [2024-05-22]. [https://cromlab-instruments.es/wp-content/uploads/2024/06/TFS-Assets\\_CMD\\_Application-Notes\\_70947-AU169-Silicate-SeqDet-AutoPrep-18Mar09-LPN2188\\_compressed.pdf](https://cromlab-instruments.es/wp-content/uploads/2024/06/TFS-Assets_CMD_Application-Notes_70947-AU169-Silicate-SeqDet-AutoPrep-18Mar09-LPN2188_compressed.pdf).
- [47] HU J, ROHRER J. Application 72751: Determination of anionic impurities in sulfuric acid using ion chromatography[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-72751-ic-anionic-impurities-sulfuric-acid-an72751-en.pdf>.
- [48] KAISER E, ROHRER J S, WATANABE K. Determination of trace anions in concentrated weak acids by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 850(1/2): 167-176.
- [49] PHESATCHA T, TUKKEEREE S, ROHRER J. Technical Note 45: Determination of trace anions in hydrofluoric acid, ammonium fluoride, and a buffered oxide etchant[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-45-ic-strong-acid-anions-hf-tn72548-en.pdf>.
- [50] Shin Etsu Handotai Co., Ltd. Semiconductor wafer cleaning method and manufacturing method: JP4857738B2[P]. 2012-01-18.
- [51] ZHANG J J, ZHU H B, ZHU Y. Determination of trace inorganic anions in anionic surfactants by single-pump column-switching ion chromatography[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(7): 835-838.
- [52] VANATTA L E, COLEMAN D E. Reproducible digestion method for ion-chromatographic analysis of anions in 30% hydrogen peroxide[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1/2): 23-33.
- [53] Metrohm AG. IC Application Note S-393: Anions in hydrogen peroxide and ammonium hydroxide[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/documents/application-notes/an-s/AN-S-393.pdf>.

- [54] VANATTA L E, COLEMAN D E. Ion-chromatographic analysis of common anions, acetate, and formate in 30% hydrogen peroxide statistical evaluation of two automated microbore systems[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 920(1/2): 143-153.
- [55] CHRISTISON T, ROHRER J. Application Note 94: Determination of trace cations in concentrated acids using autoneutralization pretreatment and ion chromatography[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://www.pragolab.cz/files/clanky/2023-12/an-94-ic-trace-cations-concentrated-acids-an72536-en.pdf>.
- [56] LEE F, ROSE A. Application 72481: Determination of trace anions in basic solutions by single pass autoneutralization and ion chromatography[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://www.pragolab.cz/files/clanky/2023-12/an-72481-ic-trace-anions-concentrated-bases-an72481-en.pdf>.
- [57] Metrohm AG. IC Application Note S-365: Anionic impurities in concentrated semiconductor grade ammonium hydroxide[EB/OL]. [2024-05-22]. <https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/shared/application-files/AN-S-365.pdf>.
- [58] 朱晔, 张益峰, 何明阳, 等. 离子色谱法测定乙二醇中微量有机酸和无机阴离子[J]. *分析试验室*, 2007, 26(9): 88-91.
- [59] 韩婷婷, 崔鹤, 段小娟, 等. 离子色谱法测定酒精和甲醇中的四种无机阴离子[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(11): 284-288.
- [60] KAISER E, ROHRER J. Determination of trace anions in organic solvents[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 858(1): 55-63.
- [61] VANATTA L E. Ion-chromatographic determination of seven common anions in electronic-grade, water-miscible solvents[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1213(1): 70-76.
- [62] 叶明立, 朱岩, 施青红. 离子色谱法测定有机溶剂中痕量阴离子[J]. *分析化学*, 2005, 33(2): 187-190.
- [63] HUANG C X, GJELSTAD A, PEDERSEN-BJERGAARD S. Organic solvents in electromembrane extraction: Recent insights[J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, 35(4): 169-183.
- [64] HU Z Z, CHEN H D, YAO C Y, et al. Determination of inorganic anions in ethyl acetate by ion chromatography with an electromembrane extraction method[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2011, 49(8): 617-621.
- [65] 姚超英, 童宏胜, 胡真真. 在线膜萃取-离子色谱法测定乙酸正丁酯中无机阴离子的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2014, 50(4): 425-428.
- [66] LIU X Y, WANG Y, CONG H L, et al. A review of the design of packing materials for ion chromatography[J]. *Journal Of Chromatography A*, 2021, 1653: 462313.

## Application Progress of Ion Chromatography for Detection of Anions in Wet Electronic Chemicals

CHEN Tianyi, XU Jingzao, PENG Zhenlei, ZHANG Yuhong\*

(Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

**Abstract:** The presence of anions in wet electronic chemicals can introduce contamination into electronic components, resulting in issues such as short circuits, deposition, defects, and corrosion. Therefore, the precise determination of anions is of utmost importance. Ion chromatography emerges as an ideal method for quality testing of wet electronic chemicals, owing to its high detection sensitivity and accurate results. Common wet electronic chemicals and their application fields as well as the structure of ion chromatograph were briefly introduced. Commonly used sample preparation (online pre-concentration and online valve changeover) techniques for detection of anions in wet electronic chemicals by ion chromatography and the application in the detection of various wet electronic chemicals (including electronic grade water, ultra-clean and high-purity acids/bases, organic solvents, and photoresist) were reviewed. Furthermore, a comprehensive overview of the anticipated applications of ion chromatography was evaluated, including current challenges and future development (66 ref. cited).

**Keywords:** ion chromatography; wet electronic chemical; anion; application progress