

## 四甲基氢氧化铵不纯物分析研究

张 聪

镇江润晶高纯化工科技股份有限公司, 江苏 镇江 212006

**[摘要]**四甲基氢氧化铵在精密制造业中具有广泛应用,发挥着重要的作用,但由于四甲基氢氧化铵不纯物含有少量微量金属,严重影响应用效果,影响精密仪器的生产和制造。所以,强化四甲基氢氧化铵溶剂中少量金属不纯物质的研究工作是非常重要的。电感耦合等离子体质谱仪灵敏度较高,能迅速对不纯物加以分析,将其运用到四甲基氢氧化铵的金属微量元素测定研究中,能有效检测识别金属不纯物的含量。但在实际检测分析过程中,常会受到一些干扰影响检测效果,因此,文中重点研究了利用 ICP-MS 分析四甲基氢氧化铵不纯物的方法。

**[关键词]**四甲基氢氧化铵;不纯物;ICP-MS;提纯

DOI: 10.33142/aem.v4i11.7391

中图分类号: TQ226.31

文献标识码: A

### Study on Analysis of Impurities in Tetramethyl Ammonium Hydroxide

ZHANG Cong

Zhenjiang Runjing High Purity Chemical Technology Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu, 212006, China

**Abstract:** Tetramethyl ammonium hydroxide is widely used in precision manufacturing and plays an important role. However, the impurity of tetramethyl ammonium hydroxide contains a small amount of trace metals, which seriously affects the application effect and the production and manufacturing of precision instruments. Therefore, it is very important to strengthen the research on a small amount of metal impurities in tetramethyl ammonium hydroxide solvent. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has high sensitivity and can quickly analyze impure substances. Its application to the determination of metal trace elements in tetramethyl ammonium hydroxide can effectively detect and identify the content of metal impure substances. However, in the actual detection and analysis process, the detection effect is often affected by some interference. Therefore, this paper focuses on the method of using ICP-MS to analyze the impurities of tetramethyl ammonium hydroxide.

**Keywords:** Tetramethyl ammonium hydroxide; impurity; ICP-MS; purification

#### 引言

在工业领域范围内,四甲基氢氧化铵具有广泛的应用,其用途多种多样,可用来制作有机硅产品的催化剂、塑料制品、聚酯类聚合等。不断提高四甲基氢氧化铵溶液纯度,更有利于满足市场发展需求。因此,加强研究四甲基氢氧化铵不纯物分析并对其采取针对性措施提纯十分重要。

#### 1 四甲基氢氧化铵不纯物分析研究背景

四甲基氢氧化铵的分子量为 91.15,其在实际使用中呈现为无色液体状,可完全溶于水,是一种具有毒性的有机类强碱物质。四甲基氢氧化铵能够被皮肤吸收,因此,直接接触会对人体造成一定伤害,引发泌尿系统疾病或支气管炎等疾病,甚至可能导致死亡,但当前仍然缺少有效的应对措施,因此广受社会及市场关注。2008 年所推出的公告明确了四甲基氢氧化铵的危险标准,并指出可通过一般的水质检测污染法难以检测出四甲基氢氧化铵的浓度。

当前,中国半导体集成电路技术快速发展,基本与世界发达国家实现同步,且正在不断向深次微米方向发展,这一变化导致其制作过程越来越复杂,元件尺寸越来越小。为了保证半导体集成电路的功能技术,保证产品生产的质

量和生产过程稳定性,市场不断提高对薄氧化层的重视程度。通过实验检测发现,影响薄氧化层的因素除了有充电效应外,还有金属微量杂质,若是集成电路受到金属杂质的侵入和影响,很可能造成薄氧化层漏电流甚至崩溃的问题。因此,控制金属杂质污染已经成为了势在必行的工作。

在半导体生产中,四甲基氢氧化铵溶液在其液晶显示屏薄膜转换器生产阶段被大量使用,且一般使用浓度为 1%-3%左右的四甲基氢氧化铵溶液,以此作为类似剥离剂的存在发挥清洗功能。利用四甲基氢氧化铵溶液可有效溶解硅晶圆表面的正光阻,提高微粒子去除效率。在清洗的过程中,四甲基氢氧化铵溶液会与晶圆表面相接触,为了避免四甲基氢氧化铵杂质对半导体元件造成污染,影响其性能发挥<sup>[1]</sup>,控制四甲基氢氧化铵溶液品质纯度相当重要。四甲基氢氧化铵本身属于有机物质,使用高灵敏的质谱分析技术可有效检测出其中的微量金属不纯物,但该过程可能会受到碳基质的影响,导致检测结果精确度降低,因此,研究四甲基氢氧化铵不纯物及其检测方法十分重要。

#### 2 四甲基氢氧化铵不纯物分析方法

由于半导体的制作过程常使用到超高纯度化学品,但

化学品中会存在一定的金属不纯物,影响元件的性能及质量,因此,必须加强对金属不纯物的分析。针对四甲基氢氧化铵溶液中的不纯物检测与分析,本文主要采用电感耦合等离子体质谱仪,简称 ICP-MS 分析方法加以分析。

### 2.1 ICP-MS 工作原理及过程

ICP-MS 的应用过程中,主要将质谱仪的同位素检测和较高灵敏性特性,与 ICP 激发源的游离性质相结合,应用于对不同基质样品的研究工作中。在 ICP-MS 的基本构成中,主要包含 ICP 离子源、离子聚焦、样品导入装置、检测器和质量分析仪等。在实际检验的流程中,首先样品液由雾化器产生气胶,再在载流气体的作用下将其输送至雾化室,筛选其中的气溶胶颗粒。其次,在载流气体的作用下将筛选的气溶胶颗粒输送到电感耦合等离子体当中,在大气压力的作用下,完成相应的去溶剂、汽化、原子化和离子化等系列操作,发生特定反应。在温度到 10000k 左右的等离子体焰炬环境下,样品溶液会产生离子,再通过采样锥和截取锥取样系统进入到真空系统后,将其在离子透镜的作用下加以聚焦并传送,使其进入到不同的质量分析器中,完成相应的碰撞反应。在当前实验当中,出现了新型的四极杆式 IPC-MS,在其中有重点设计碰撞反应腔系统,也就是在系统中加入反应气体或碰撞气体,可有效将其中的复合离子去除,避免受到相应干扰,进而将离子全部二次聚结。最后,将以上过程中所选定的特定质荷比的离子经过质量分析器加以分析,并在检测器的作用下计算出其中的离子数情况。

### 2.2 四甲基氢氧化铵不纯物分析中 ICP-MS 的应用

将 ICP-MS 应用于四甲基氢氧化铵不纯物分析中,主要通过两个方式进行,分别为四极杆式 ICP-MS 和高解析 ICP-MS。

四极杆式 ICP-MS 应用于四甲基氢氧化铵溶液微量金属不纯物提纯时,须严格按照以下标准要求进行。相关国际规定中明确指出浓度为 25%的四甲基氢氧化铵溶液中,微量元素的浓度应控制在 10ppb 以内。但在实际应用过程中,大多会使用浓度为 1%-3%的四甲基氢氧化铵溶液,因此相对应地,也要将其中的微量元素杂质控制到更低标准。ICP-MS 在应用当中具有较强的金属元素检测能力和多元素快速分析能力,在四甲基氢氧化铵微量元素浓度检测中发挥着重要的分析作用。但在实际分析过程中,传统的四极杆式 ICP-MS 受到较多因素的限制,尤其受到基质所形成的多原子离子的干扰,同时会被含碳基质所抑制,所以难以保证四甲基氢氧化铵溶液微量元素浓度分析的精确性。冷电浆技术在使用过程中具有降低复合离子干扰的优势,但由于其本身电浆能量较为欠缺,因此也会出现本来不存在的干扰物,并且降低其在应用过程中对高游离能的元素的检测灵敏度。因此,为了应对这种情况,在本次检测中使用含有反应腔系统的四极杆式 ICP-MS 可实现更高

效率的分析操作。在四极杆式 ICP-MS 系统当中,反应腔通常位于四极杆质量分析器和离子萃取孔之间,一般由四极杆或八极柱构成<sup>[2]</sup>。该四极杆式 ICP-MS 不需要进行质量筛选,只需要施加相应的射频电压即可完成高效检测分析。当离子束进入到反应腔后,入射离子会与反应腔中的碰撞气体发生反应,再经过氢离子转移或电荷转移的方法将反应过程中所产生的复合离子干扰物去除,以此既能够缩小其中离子动能的分布范围,又能够对分析离子实现二次聚焦,进而提升离子在反应腔中的传播效率。在使用四极杆式 ICP-MS 分析浓度为 5%的四甲基氢氧化铵溶液时,需要先将 25%浓度的溶液稀释,并使用基质匹配法建立相应的检量线,将溶液中的微量元素搭配反应器使用,可实现较高的检测效果。持续两小时以上的长时间稳定性测试,其中 RSD 值大约在 4%左右,由此可证明新型的四极杆式 ICP-MS 可有效分析出浓度为 25%的四甲基氢氧化铵溶液微量元素。

高解析 ICP-MS 应用于四甲基氢氧化铵微量金属不纯物的分析中,对比四极杆式 ICP-MS 具有更强的解析能力,可更好地应用于四甲基氢氧化铵微量元素分析当中。高解析 ICP-MS 在应用过程中,离子束进入到质量分析器后,可利用电场与磁场的双聚焦作用,控制特定荷质比的离子通过其中,也就是整体解析能力会更强。在分析四甲基氢氧化铵溶液中的微量元素时,受到其中多原子离子的影响,会导致分析测量难度加大,而高解析 ICP-MS 的强解析能力刚好可以解决以上问题。利用高解析 ICP-MS 可调整分辨率模式,不需再额外处理环节下便可实现碰撞反应。以铁 ( $m/\Delta m$  需为 3500)、钾 ( $m/\Delta m$  需为 8000)、砷 ( $m/\Delta m$  需为 8000) 等元素的测量为例,利用高解析 ICP-MS 均可通过调整分辨率的方法调整待测元素和其中干扰物的分辨率,进而对其进行高效识别和分析<sup>[3]</sup>。据相关试验情况显示,利用高解析 ICP-MS 分析 0.3N 的四甲基氢氧化铵溶液中的微量元素,重点应利用基质匹配法建立检量线,使其侦查能力可达到最大等级程度。在实际应用过程中,高解析 ICP-MS 虽然具备更强的解析能力、分析效率也更高更快,但由于这种分析方法相对来说成本较高,因此,大多数在分析四甲基氢氧化铵中的微量元素不纯物时仍然采用具有反应腔的四极杆式 ICP-MS。

## 3 四甲基氢氧化铵常见提纯方法

在分析出相应的四甲基氢氧化铵微量元素不纯物后,为了提升四甲基氢氧化铵溶液的纯净度,常采用提纯的方式进行。对此,一般通过改善制备途径、电渗析和离子交换树脂的提纯方法实现。

### 3.1 改善制备途径

在制备四甲基氢氧化铵的过程中,最常用的方法便是阳离子交换膜法,但使用该方法反应中的原料本身存在一定的杂质或微量元素,因此必须对其加以提纯。(1) 去除

卤素离子。电解过程中,卤素离子会渗透到阴极室,进而产生污染产物。此时阳极电解液中加入氧气、空气和惰性气体,可以有效将电解液中的卤素气体溶解,得到纯度较高的四甲基氢氧化铵。在向阳极室输入气体时,可先将其在细管的作用下鼓成细泡状,且尽量根据实际液量、液深等情况导入合适的气体量。(2) 去除金属离子。通过以往的电解试验便可发现,在金属分子中离子零点五径较小的电子极易通过薄膜,所以若是在四甲基铵盐中掺入了大量的金属离子,将会造成严重污染<sup>[4]</sup>。在电解中使用规格比较特殊的阳离子交换膜,便可解决以上的难题。在生产过程中,就应该选择适当的阳离子交换膜,并要求在其表面也具有阴离子层,这样四甲基铵分子的零点五径更大会比金属分子更快的透过薄膜流入到阴极区,以减少污染物的排放。通过这两种方法实践情况可以看出,若是在同样条件下进行电解反应,向阳极添加惰性气体,最终产生的氯离子浓度将会是未添加惰性气体的 1/40 左右;使用特定的离子膜进行电解要比普通的离子膜所产生的钠离子浓度要降低 30 倍左右,由此可见这两种方法改善制备途径可有效处理其中的不纯物,保证四甲基氢氧化铵纯度。

### 3.2 电渗析提纯

电渗析提纯方法可有效降低四甲基氢氧化铵中的阴离子杂质含量,在操作过程中,其所采用的方法和传统制备技术基本相同,只是要求先将阳极间的物质通过析氧电极,将含不纯物的四甲基氢氧化铵水溶液放置在阳极间内,去离子的水溶液放置在阴极间内,使二者通过阳离子交换膜相互隔离开。通过较长时间的电解,在阴极室内的四甲基氢氧化铵溶液氯离子浓度就会进一步降低。在电解过程开始以前,如果是在规定高温下加热的四甲基氢氧化铵溶液,在进行了一段时间处理之后再进一步纯化过程,就会在一定程度上减少了其中的氯成分。但是假如使用规定含量的氯化物离子,或者规定含量的非离子状态下的氯在四甲基氢氧化铵溶液中直接进行电解纯化过程,则得到产品中的氯化物离子质量浓度将是以前方法、或者同等含量的氯化物离子,在规定高温加热了几小时之后氯离子含量的三倍以下,并且后者将不会产生在非离子状态下的氯气。

### 3.3 离子交换树脂提纯

事实上,无论是改善制备途径还是电渗析的四甲基氢氧化铵提纯方法,都离不开阳离子交换膜,一般均为利用阳离子交换膜将电解槽分为阳极室和阴极室,进而将杂质与四甲基氢氧化铵相分离。但利用以上方法提纯所得到的金属离子的质量浓度都难以真正降低到 1 之内,四甲基氢氧化铵溶液纯度仍然有待进一步提高。将以上作为基础,利用电解得到四甲基氢氧化铵中的多个离子类型<sup>[5]</sup>。要想

针对性地除去四甲基氢氧化铵中的微量元素离子难度较高,尤其是其中的碱金属离子更是难以轻易去除,即使在此过程中使用聚丙烯凝胶类的弱酸性离子交换树脂,仍然仅能在以上基础上除去二价以上金属离子,难以将碱金属完全去除。

将四甲基氢氧化铵水溶液与离子交换树脂相接触,将其中全部的金属离子去除干净,进而可以得到高纯度的四甲基氢氧化铵。在该方法中,所使用的离子交换树脂主要为高交联度聚苯乙烯硫酸离子交换树脂,其中二乙烯苯的质量分数达到 10% 左右,以此可以实现更高的提效果。利用该提纯方法可以将以上方法中经提纯所得到的仍然含有 10 以上的金属离子降低到 1 之下。除此之外,使用这一离子交换树脂还能够有效延长其再生周期,缩减再生次数,实现有选择性的去除金属离子的目的,同时还能降低四甲基氢氧化铵的损失率。利用离子交换树脂提纯方法,还可将四甲基氢氧化铵水溶液中的阴离子更好地去除,达到更好的提纯效果。

## 4 结语

四甲基氢氧化铵作为电子行业的常用溶剂,其浓度一般为 1%-3% 左右。在制备过程中,其中所含有的不纯物将会严重影响四甲基氢氧化铵发挥其作用,影响产品性能,因此,必须加强对四甲基氢氧化铵不纯物分析和解决,将其控制在规定的含量范围内。利用以上所提到的质谱分析法可有效检测并分析四甲基氢氧化铵中的不纯物,并保证其检测能力。经过实验证明,综合多种因素分析,其中新型四极杆式 ICP-MS 更有利于不纯物的分析,因此在后续工作中应加强对其研究和应用。

### [参考文献]

- [1] 刘耀鹏. 四甲基氢氧化铵的制备与检测[J]. 山西化工, 2022, 42(1): 86-88.
  - [2] 朱瀛奎, 万丽君, 曹飞. 以四甲基氢氧化铵为溶剂的磁性纤维素微球制备、表征及应用[J]. 生物加工过程, 2020, 18(5): 599-603.
  - [3] 盛守祥, 柯鑫, 汪洁. 四甲基氢氧化铵的危险性及应急救援措施分析[J]. 职业卫生与应急救援, 2019, 37(2): 185-187.
  - [4] 霍磊, 时聘. 电子级四甲基氢氧化铵回收装置设计探讨[J]. 化肥设计, 2018, 56(6): 17-19.
  - [5] 侯震东, 张伟, 潘杰峰. 双极膜电渗析法制备高纯度四甲基氢氧化铵[J]. 水处理技术, 2017, 43(4): 42-49.
- 作者简介: 张聪(1982.1-), 女, 学历: 本科, 毕业于湖北工业大学, 环境工程专业, 硕士研究生: 浙江工业大学, 环境工程专业。现就职于镇江润晶高纯化工科技股份有限公司。