

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 21/35 (2006.01)

G01N 21/03 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817302.6

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100424496C

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03817302.6

[30] 优先权

[32] 2002.8.9 [33] JP [31] 233192/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010124 2003.8.8

[87] 国际公布 WO2004/015401 日 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.19

[73] 专利权人 东亚合成株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 木全良典

[56] 参考文献

WO97/14951A1 1997.4.24

CN1199324A 1998.11.18

JP10-221253 1998.8.21

US3886364A 1975.5.27

JP2001-208683A 2001.8.3

CN1069806A 1993.3.10

JP7-209158A 1995.8.11

US5003174A 1991.3.26

审查员 关元

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 何腾云

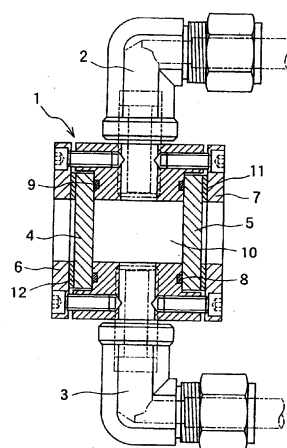
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

硅烷醇基浓度的检测方法以及检测用密室

[57] 摘要

本发明的目的在于利用红外线吸收光谱法迅速并且高精度检测硅化合物中硅烷醇基的浓度。硅化合物与大气中的水分等接触立即发生反应，生成硅烷醇基。因此在进行检测时，必须不使试样与外部空气接触，以及完全除去密室内部附着的微量水分。在本发明中，通过使用耐压性密室，可以短时间除去密室内的水分。即，本发明的第一技术方案是硅烷醇基浓度检测方法，在利用红外线吸收光谱方法检测硅化合物中硅烷醇基的浓度时，将硅化合物填充到密室内之前，至少反复两次进行下述工序：将密室内部压力保持在 20Pa 以下的工序以及保持在 0.2-1MPa 的工序。然后将硅化合物导入密室，检测红外线吸收光谱，以检测该硅化合物中硅烷醇基的浓度。第二技术方案是耐 20Pa 以下减压和 0.2-1MPa 加压的红外线吸收光谱检测用密室。



1. 一种硅烷醇基浓度检测方法，其特征在于，在利用红外线吸收光谱方法检测硅化合物中硅烷醇基的浓度时，将硅化合物填充到密室里之前，至少反复两次进行下述工序：将密室内部压力保持在 20Pa 以下的工序以及保持在 0.2-1MPa 的工序，然后将硅化合物导入密室中，检测红外线吸收光谱，以检测该硅化合物中硅烷醇基的浓度。

2. 一种红外线吸收光谱检测用密室，其特征在于，由不锈钢或者耐蚀镍基合金形成的壳体以及可透过红外线的光阑片所构成，光程长是 5-40mm，上述光阑片的厚度是 2-8mm，该密室耐 20Pa 以下的减压以及 0.2-1MPa 的加压。

硅烷醇基浓度的检测方法以及检测用密室

技术领域

四氯化硅等卤化硅化合物与水的反应性比较高，容易与空气中微量的水分发生反应，生成氯化氢气体和硅烷醇基。在本发明中，为了对硅化合物中所含有的微量硅烷醇基进行定量，而利用红外线吸收光谱。并且，在本发明中，通过使用耐压的红外线吸收光谱检测用密室，而可以迅速、高精度地检测硅烷醇基的浓度。

背景技术

作为氮化硅膜的形成材料较好的卤化硅化合物只要接触到空气中含有的少量水蒸气就会加水分解，生成氯化氢气体和硅烷醇基。众所周知，这样生成的硅烷醇基，在将卤化硅化合物用于形成氮化硅膜时，会对膜的性能产生不好的影响。因此为了对卤化硅化合物进行质量管理，就必须对该化合物的硅烷醇基进行定量。

作为对硅化合物中所含有的微量硅烷醇基进行定量分析的方法，红外线吸光光度法为众所周知。例如在日本特开平 9-318525 号公报中记载了为了检测 0.1ppm 左右的硅烷醇基，而将光程长即红外线通过的试样层的长度定为 50-150mm 的红外线吸光光度法。在该公报所记载的硅烷醇基的检测方法中，使用了在不锈钢制的圆筒体上安装了通过红外线的氟化钙制孔的密室。

通常，为了检测小于等于 0.1ppm 的微量的硅烷醇基，就必须将附着在检测用密室上的少量水分除去后再向密室中加入试样。如果向没有充分除去水分的密室中加入试样检测硅烷醇基的浓度，因这些水分和卤化硅化合物的反应而生成的硅烷醇基就作为误差包含在检测值中。因此，即使在上述特开平 9-318525 号公报所记载的硅烷醇基的检测方法中，也必须事先在密室内大量地持续通过小于等于 0.5ppm 的氮气，或者在通过氮气的同时，进一步地利用试样自身将密室内部

洗净。在试样是六氯化二硅等挥发性差的卤化硅的情况下，填充新的试样替代检测完的试样时，上述密室的洗净需要花费更长时间进行。

如上所述，在现有的方法中，从密室内部除去水分需要花费很多时间和功夫，迅速检测微量的硅烷醇基是困难的。

发明内容

本发明的目的在于提供可以迅速、简便地检测 0.05-0.1ppm 程度的微量硅烷醇基的方法以及用于该检测的红外线吸收光谱检测用密室。

本发明者们为了解决上述课题，进行深刻研究的结果，利用耐减压和加压操作的红外线吸收光谱检测用密室，通过反复进行对密室内部的减压和利用干燥的惰性气体的加压，可以在极短的时间内除去密室内部的水分。

即，本发明的第一技术方案是硅烷醇基浓度的检测方法，其特征是，在利用红外线吸收光谱方法检测硅化合物中的硅烷醇基的浓度时，在向密室中填充硅化合物之前，将保持密室内部压力在 20Pa 以下的工序和保持在 0.2-1MPa 的工序至少重复进行两次，然后将硅化合物导入密室中，检测红外线吸收光谱，以检测该硅化合物中的硅烷醇基的浓度。第二技术方案是由不锈钢或者耐蚀镍基合金形成的壳体以及可透过红外线的光阑片所构成，光程长是 5-40mm，上述光阑片的厚度是 2-8mm，该密室耐 20Pa 以下的减压以及 0.2-1MPa 的加压。另外 Pa 和 MPa 都是压力单位，是指帕和兆帕，它们的关系是 $1\text{MPa}=10^6\text{Pa}$ 。

下面对本发明进行进一步详细说明。

附图说明

图 1 所示为在本发明中所使用的红外线吸收光谱检测用密室（以下简称密室）的一例的纵向截面的视图。

图 2 所示为其正视图。

图 3 所示为对构成密室的零件进行分解，各零件的纵向截面的视图。

图 4 所示为用于向密室中提供试样的密室和周边配管的结合状态的概念图。

图 1 至图 3 中的符号说明:

- 1 密室壳体
- 2 与真空系统连接的连接管
- 3 与试样系统连接的连接管
- 4、5 红外线透过光阑片
- 6、7 光阑片压板
- 8、9 O 型环
- 10 试样空间
- 11、12 密封垫片

图 4 中的符号说明:

- 13 密室
- 14 试样容器
- 15 试样回收容器
- 16 真空度测量器
- 17 氮气
- 18 箭头前端为真空泵

具体实施方式

图 1-图 3 所示的密室的壳体 1 具有圆筒或者长方体的形状, 沿其轴向通过红外线。壳体 1 在圆筒或者长方体中央部分的上下两侧具有一对开口部, 在该开口部与配管 2 以及配管 3 连接。如图 4 所示, 使密室的上部的配管 2 与外部的真空系统连接, 使密室下部的配管 3 与外部的试样系统相连接。

在壳体 1 的圆筒或者长方体的两端, 固定着利用红外线透过性良好的材料制作的光阑片 4、5。如图 1 以及图 2 所示, 在光阑片 4、5 和壳体 1 之间配置 O 型环 8、9, 并且, 在光阑片 4、5 和光阑片压板 6、7 之间配置密封垫片 11、12, 在这种状态下, 通过用螺栓拧紧光阑片压板 6、7, 而将光阑片 4、5 固定在壳体 1 上。从图 2 可以看出, 光阑片压板 6、7 的中央部形成可以透过红外线的空孔。从耐压性能良好的观点出发, 壳体 1 的理想形状是圆筒形状。

在由壳体 1 和可透过红外线的光阑片 4、5 所形成的空间 10 中充满试样液，从一侧光阑片射入的红外线通过试样液后，穿过另一侧的光阑片到达红外线检测部。夹在光阑片 4、5 之间的距离，即红外线在试样液中射入到射出的长度被称为光程长。光程长的最佳长度是根据要检测的硅化合物中的硅烷醇基的浓度而变化的。光程长如果长，可以检测低浓度的硅烷醇基，但相反地做为密室结构体的强度就会下降。

如上所述本发明的目的在于检测 0.05-0.1ppm 程度的硅烷醇基。并且，在本发明中，通过使用耐压性良好的密室，可以迅速检测硅烷醇基。从硅烷醇基的浓度和密室的耐压性的平衡方面考虑，光程长为 5-40mm 较理想。并且，光阑片 4、5 如果过薄，则耐压性变差，作为光阑片 4、5 的厚度最好是 2-8mm。进一步地，最好的孔径为 5-20mm。

构成壳体 1 的理想材料是对于硅化合物以及氯化氢等耐蚀性良好的耐蚀镍基合金或者不锈钢。作为用于可透过红外线的光阑片 4、5 的基体材料，可以是能使检测硅烷醇基的 $4000-3000\text{cm}^{-1}$ 的红外线通过的材料，例如可以使用溴化钙、氯化钾、氯化钠、氟化钙、锗、硅、硒化锌、蓝宝石以及石英等。其中在强度较好、难以产生破损这点上，锗、硅、硒化锌、蓝宝石以及石英比较好，更好的是硒化锌、蓝宝石以及石英。并且，作为 O 型环 8、9 以及密封垫片 11、12 的材料，氟化橡胶、耐高温·耐药品性合成橡胶或者聚四氟乙烯等比较好。

在本发明中，为了短时间内高效率除去密室内附着的微量水分，首先将密室内的压力降到 20Pa 以下，然后在利用干燥的惰性气体，具体地说是含水量在 0.1ppm 以下的氮气等，将密室内的气压增加到 0.2-1MPa，至少进行两次以上这种减压·加压的操作，然后将试样填充到密室内。

本发明的密室如图 4 所示，通过配管 2、配管 3 与真空系统和试样系统相连接。

在向密室中提供试样之前，利用真空泵将密室内的压力减到 20Pa 以下，然后加压导入干燥的惰性气体。加压时的压力至少是 0.2MPa，但是如果加压过高，密室就会破损，所以上限是 1MPa。通过将这种

减压和利用惰性气体的加压操作至少重复两次，最好重复五次以上，而将密室内水分几乎完全除去。

作为能承受上述操作的耐压型密室，并且是可以测定 0.05-0.1ppm 微量硅烷醇基的密室，选用光程长为 5-40mm，将孔径定为 5-20mm，并且将光阑片的厚度定为 2-8mm 的范围，利用不锈钢或者耐蚀镍基合金等金属形成壳体的密室。在利用蓝宝石或者石英作为光阑片材料的密室中，可以承受 3MPa 的加压。在利用惰性气体进行密室内部的干燥操作时，如果采用较高的压力，即使减压和加压的反复次数少，也可以使密室内部干燥。

如果利用图 4 所示的试样填充系统，向密室内提供试样就可以不使试样与外部空气接触而通过配管进行。利用试样容器与密室内部的压力差，通过配管可以将液体试样从试样容器送到密室中。向密室中填充完试样后，检测红外线吸收光谱。红外线吸收光谱检测后，加压导入惰性气体，而将试样从密室排出到回收容器中。进一步地，通过进行上述的减压和利用惰性气体的加压操作，可以除去附着残留在配管和密室内部的试样，获得接下来可以检测试样的状态。

这样，根据本发明，即使不进行利用长时间的惰性气体的通气和大量试样的使用来洗净密室内部的操作，也可以高精度地检测微量的硅烷醇基。并且，在本发明中，向密室内提供试样是在封闭的系统中进行的，所以不需要使用球形箱。

本发明的密室可以单独使用，但为了避免光阑片产生破损时的危险，也可以在利用具有一对透过红外线用孔的防护罩覆盖整个密室的状况下进行使用。

在本发明中作为检测对象的试样是液体的有机或者无机的硅化合物以及六氟化二硅等在常压下呈气体状的硅化合物，所使用的硅化合物可以是单一化合物也可以是混合物。进一步地，因为溶解于有机溶剂等中的固体硅化合物作为试样溶液可以进行检测红外线吸收光谱，所以包含在本发明检测方法的检测对象中。在本发明中，最好的检测试样是四氯化硅或者六氟化二硅等的卤化硅以及烷氧基硅烷等。

下面列举实施例具体说明本发明。

实施例 1

作为检测用密室具有图 1 所示的结构, 采用下述规格的密室。

壳体材料: 耐蚀镍基合金; 壳体尺寸: $40\text{mm}\phi\times 40\text{mm}$ (外径尺寸);

红外线透过用孔材料: 硒化锌 (有效受光直径 $15\text{mm}\phi$);

光程长: 2cm;

配管: SUS304 制 1/4 英寸管;

分析装置以及检测条件: ニコレ一制 Magna750 型傅里叶变换红外线分析装置;

分光分析装置 (检测器: DTGS; 分光器: 溴化钾; 分解能: 4cm^{-1} ;

检测波数区域: $4000\text{--}3000\text{cm}^{-1}$; 累计次数: 32 次)

在红外线分光分析装置上安装本发明的密室, 按照图 4 所示的位置关系, 该密室与真空系统以及试样系统相连接。首先利用真空泵进行大约 1 分钟的排气而将密室内的压力降至 20Pa 以下后, 再导入干燥氮气加压到 0.5MPa, 将这种操作重复进行 5 次。

在密室内部充满氮气的状态下检测背景光谱, 再一次将密室抽成真空, 将六氯化二硅 (东亚合成株式会社制) 从试样容器通过配管导入密室内, 进行第一次光谱检测。

将检测完的六氯化二硅试样从密室中排出到回收容器中, 为了除去密室以及配管中残存的试样, 利用真空泵进行 10 分钟的排气后再导入氮气加压至 0.5MPa。然后再重复 5 次 1 分钟的真空和加压, 这样, 残存的试样就被除去, 真空度降到 20Pa 以下, 利用与第一次同样的操作, 在密室中充满六氯化二硅, 检测光谱。

对于所获得的红外线吸收光谱, 可以观察到利用硅烷醇基的 OH 基的伸缩振动特性吸收峰值在第一次与第二次都是 3650cm^{-1} , 其吸光度分别是 0.0012 和 0.0013。通过与已知浓度的三甲胺硅烷醇标准试样相比较, 各次的硅烷醇基浓度值为 $3.9\mu\text{mol/L}$ 、 $4.2\mu\text{mol/L}$ (以 OH 基重量比进行换算是 0.04PPm)

本发明的硅化合物中的硅烷醇基浓度的检测方法可以用于氮化

硅膜的电子材料所使用的硅化合物的质量管理。并且，本发明的耐压性红外线吸收光谱检测用密室不仅限于硅化合物，也可以用于各种化合物的红外线吸收光谱的检测，对于压缩液化气体最适用。

图1

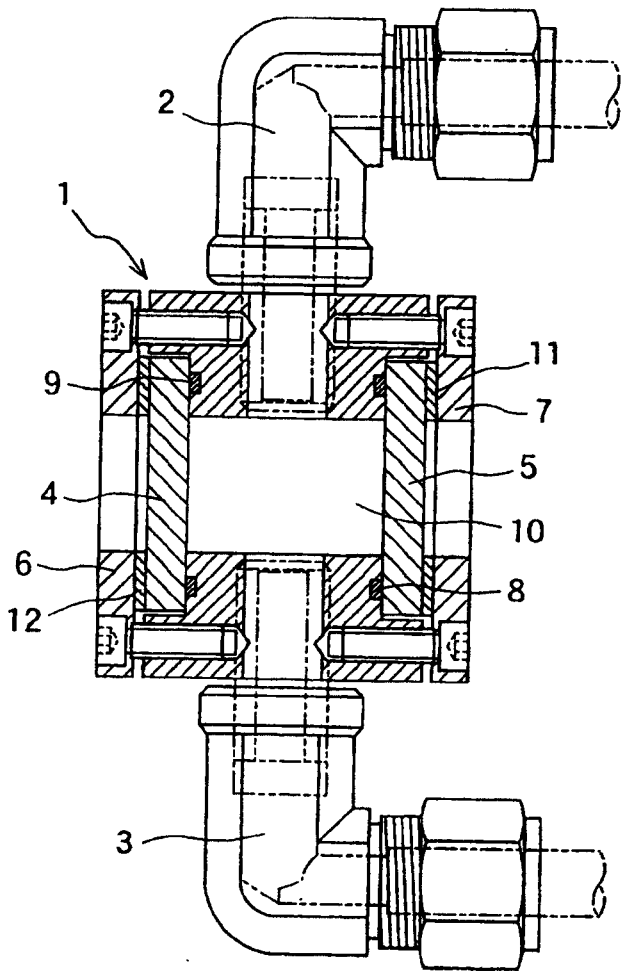


图 2

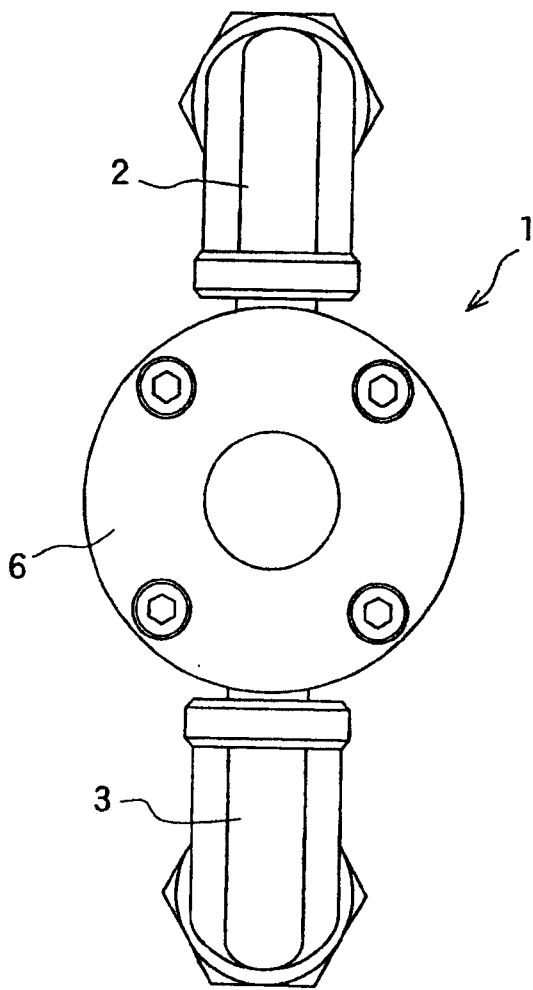


图3

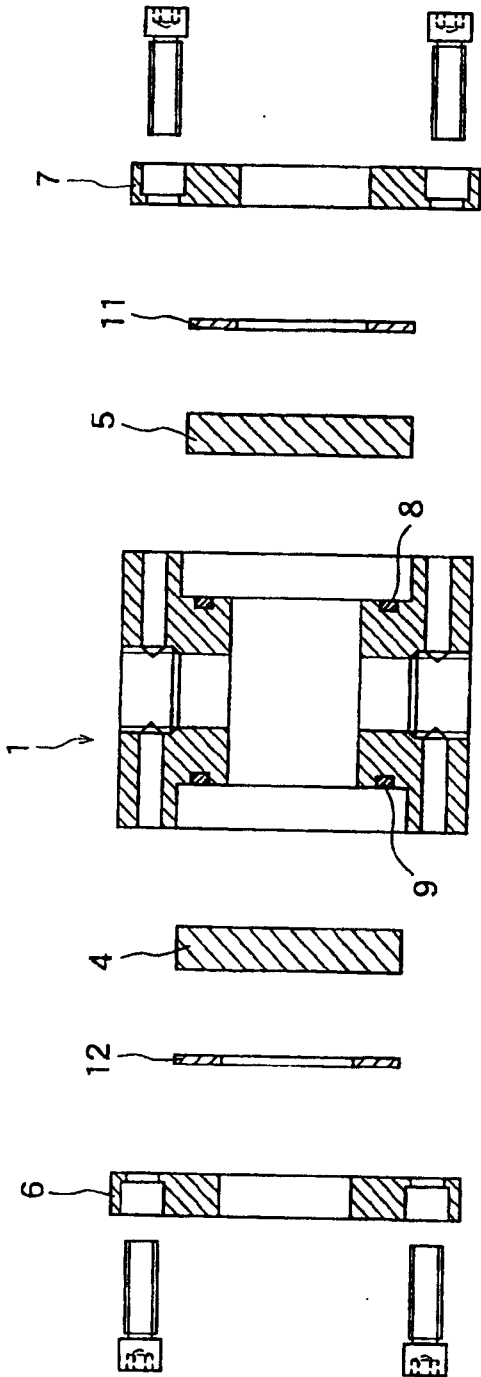


图 4

