

DIN 50451-3

ICS 29.045

Ersatz für
DIN 50451-3:2003-04

**Prüfung von Materialien für die Halbleitertechnologie –
Bestimmung von Elementspuren in Flüssigkeiten –
Teil 3: Bestimmung von 31 Elementen in hochreiner Salpetersäure
mittels ICP-MS**

Testing of materials for semiconductor technology –
Determination of traces of elements in liquids –
Part 3: Determination of 31 elements in high-purity nitric acid by ICP-MS

Essai des matériaux pour la technologie des semi-conducteurs –
Dosage des éléments en traces dans les liquides –
Partie 3: Détermination de 31 éléments dans l'acide nitrique de haute pureté par ICP-MS

Gesamtumfang 19 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Einheiten	4
5 Kurzbeschreibung des Verfahrens	5
5.1 Allgemeines	5
5.2 Direkte Messung bzw. Messung nach Verdünnung	5
5.3 Probenvorbereitung durch Abdampfen.....	5
6 Reagenzien	5
7 Geräte und Reinigung	5
7.1 Geräte.....	5
7.2 Reinigungsverfahren für Gefäße und Pipettenspitzen	6
8 Probenahme und Probenvorbereitung	6
8.1 Probenahme	6
8.2 Vorbereitung der direkten Messung	6
8.3 Probenvorbereitung durch Abdampfen.....	6
9 Herstellen der Nullwertlösungen und Blindwertprobe	6
10 Durchführung	7
10.1 Messung	7
10.2 Kalibrierung.....	7
11 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	7
12 Präzision und Richtigkeit des Verfahrens und der Prüfergebnisse	7
13 Prüfbericht.....	10
Anhang A (informativ) Ergebnisse der Ringversuche.....	11
Literaturhinweise	19

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-21 AA „Prüfung von Prozessmaterialien für die Halbleitertechnologie“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN [und/oder DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

DIN 50451, *Prüfung von Materialien für die Halbleitertechnologie — Bestimmung von Elementspuren in Flüssigkeiten*, besteht aus folgenden Teilen:

- *Teil 1: Silber (Ag), Gold (Au), Calcium (Ca), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K) und Natrium (Na) in Salpetersäure mittels AAS*
- *Teil 2: Calcium (Ca), Cobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Nickel (Ni) und Zink (Zn) in Flusssäure mittels Plasma-angeregter Emissionsspektrometrie*
- *Teil 3: Bestimmung von 31 Elementen in hochreiner Salpetersäure mittels ICP-MS*
- *Teil 4: Bestimmung von 34 Elementen in hochreinem Wasser durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*
- *Teil 5: Leitlinie zur Auswahl von Werkstoffen und Prüfung ihrer Eignung für Geräte zur Probenahme und Probenvorbereitung für die Elementspuren-Bestimmung im Bereich von Mikrogramm je Kilogramm und Nanogramm je Kilogramm*
- *Teil 6: Bestimmung von 36 Elementen in hochreiner Ammoniumfluorid-Lösung (NH₄F) und Ätzmischungen aus hochreiner Ammoniumfluorid-Lösung mit Flusssäure*

Teil 6 erscheint ebenfalls im November 2014 als Norm.

Änderungen

Gegenüber DIN 50451-3:2003-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel entsprechend Teil 4 und Teil 6 dieser Normenreihe angepasst und aktualisiert;
- b) Messung nach Verdünnung als gleichwertig zugelassen eingeführt;
- c) Begriffe ergänzt;
- d) Bestimmung weiterer Elemente aufgenommen;
- e) Anhang A „Ergebnisse der Ringversuche“ hinzugefügt;
- f) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 50451-3: 1994-10, 2003-04

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der für die Halbleitertechnologie wichtigen Elemente Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, Pb, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Zn und Zr in Salpetersäure im Spurenbereich fest, wobei als Bestimmungsmethode die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (ICP-MS) eingesetzt wird.

Die beschriebenen Verfahren gelten für Metallspuren-Massenanteile von 100 ng/kg bis 10 000 ng/kg. Das Abdampfverfahren nach 5.3 ist auch auf andere verdampfbare Flüssigkeiten anwendbar, sofern die Wiederfindungsraten der Analyte zwischen 70 % und 130 % liegen.

ANMERKUNG Diese Norm kann auch für weitere Elemente angewendet werden, sofern die für diese Elemente ermittelten statistischen Verfahrenskenndaten den Anforderungen aus Abschnitt 12 entsprechen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 32645, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung*

DIN 50451-5, *Prüfung von Materialien für die Halbleitertechnologie — Bestimmung von Elementspuren in Flüssigkeiten — Teil 5: Leitlinie zur Auswahl von Werkstoffen und Prüfung ihrer Eignung für Geräte zur Probenahme und Probenvorbereitung für die Elementspuren-Bestimmung im Bereich von Mikrogramm je Kilogramm und Nanogramm je Kilogramm*

DIN EN ISO 8655-2, *Volumenmessgeräte mit Hubkolben — Teil 2: Kolbenhubpipetten*

DIN EN ISO 14644-1:1999-07, *Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche — Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

**3.1
Reinstwasser**
Wasser, das z. B. durch Vollentsalzung mit anschließender Filtration oder durch Bidestillation aufgereinigt wird

**3.2
Nullwertlösung**
Lösung, die zur Erstellung des Nullwertes dient

**3.3
Blindwertprobe**
Probe, die zur Einstellung des Blindwertes dient

**3.4
Bezugslösung**
Lösung, die zum Kalibrieren verwendet wird

4 Einheiten

Die Massenanteile der Elementspuren sind in Nanogramm je Kilogramm (ng/kg) anzugeben.

5 Kurzbeschreibung des Verfahrens

5.1 Allgemeines

Das Verfahren wird unter staubgeschützten Bedingungen durchgeführt.

Die Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit kann entweder direkt bzw. nach Verdünnung mit dem ICP-MS gemessen werden oder nach einer Probenvorbereitung durch Eindampfen und Aufnahme des Rückstandes bestimmt werden.

5.2 Direkte Messung bzw. Messung nach Verdünnung

Die Teilproben aus der Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit werden im Verhältnis 1:10 mit Reinstwasser (siehe 6.3) verdünnt und unter Verwendung eines internen Standards mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle vermessen. Aus dem Verhältnis der Teilprobenmassen und der Massen der zugehörigen Messlösungen nach der Verdünnung ergeben sich die Verdünnungsfaktoren.

5.3 Probenvorbereitung durch Abdampfen

Die Teilproben aus der Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit werden eingedampft, die Rückstände mit Salpetersäure und Reinstwasser aufgenommen und unter Verwendung eines internen Standards mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle vermessen. Aus dem Verhältnis der Teilprobenmassen und der Massen der zugehörigen Messlösungen nach der Anreicherung ergeben sich die Anreicherungsfaktoren.

6 Reagenzien

Mit Ausnahme der Bezugslösungen sind nur Reagenzien zu verwenden, deren Massenanteile an den zu bestimmenden Elementen in den Messlösungen 10 ng/kg nicht überschreiten. Falls die Reinheit der handelsüblichen Chemikalien nicht ausreicht, sind Aufreinigungsverfahren, wie z. B. die Oberflächendestillation (en: subboiling distillation), heranzuziehen.

6.1 Salpetersäure, HNO_3 , mit einem Massenanteil $w(\text{HNO}_3)$ von 65 % bis 70 %.

6.2 Interner Standard, z. B. Lanthannitrat-, Rhodiumnitrat-Lösung oder Yttriumnitrat.

6.3 Reinstwasser, in dem die zu bestimmenden Massenanteile 10 ng/kg nicht überschreiten.

6.4 Nullwertlösung, im Rahmen dieser Norm ist angesäuertes Reinstwasser gemeint, das mit Salpetersäure (6.2) so angesäuert wurde, dass sich ein Volumenanteil von 1 % Salpetersäure ergibt.

6.5 Bezugslösung, im Rahmen dieser Norm ist damit eine Nullwertlösung gemeint, die zusätzlich die Analyte mit bekannter Konzentration mit ausreichender Genauigkeit enthält.

7 Geräte und Reinigung

7.1 Geräte

7.1.1 Massenspektrometer, mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (ICP-MS), mit einer für den Anwendungsbereich dieser Norm ausreichenden Reinheit von Zerstäubersystem, Plasmafackel, Blenden und ggf. automatischer Probendosierung.

7.1.2 Gefäße zur Probenvorbereitung und -messung, nach DIN 50451-5, z. B. Becher oder Schale, gereinigt, mit einem der Probenmenge angepassten Volumen, bestehend aus einem geeigneten kontaminationsfreien Werkstoff, vorzugsweise aus Perfluoralkoxyalkan (PFA), wie z. B. in DIN EN ISO 17294-2 angegeben.

ANMERKUNG 1 Reinigung siehe 7.2.

ANMERKUNG 2 Das Kurzzeichen PFA entspricht DIN EN ISO 1043-1.

7.1.3 Präzisionswaage

7.1.4 Kolbenhubpipetten, Nennvolumen zwischen 10 µl und 1 000 µl nach DIN EN ISO 8655-2.

ANMERKUNG Reinigung der Pipettenspitzen siehe 7.2 a).

7.1.5 Einrichtung zum staub- und kontaminationsgeschützten Abdampfen von Flüssigkeiten, nach DIN EN ISO 14644-1:1999-07, mindestens ISO-Klasse 5, vorzugsweise Reinraumklasse „Reine Werkbank“.

7.2 Reinigungsverfahren für Gefäße und Pipettenspitzen

Die Reinigung ist vorzunehmen entweder durch:

- a) Stehenlassen in einer Lösung aus gleichen Teilen von Salpetersäure (6.1) und Reinstwasser (6.3) während mindestens 24 h und anschließendes Spülen mit Reinstwasser (6.3), wobei die Reinigungszeit für Pipettenspitzen auf 1 h verkürzt werden darf; oder
- b) Ausdämpfen mit Salpetersäure (6.1) über eine Dauer von mindestens 1 h und anschließendes Spülen mit Reinstwasser (6.3). Für Pipettenspitzen darf dieses Verfahren nicht verwendet werden.

Andere geeignete Reinigungsverfahren sind auch zulässig.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

8.1 Probenahme

Von jeder Probe sind mindestens drei Teilproben ($n \geq 3$) für Parallelbestimmungen zu entnehmen.

8.2 Vorbereitung der direkten Messung

In einem vorgereinigten Probengefäß wird eine Masse m_P von 1 g bis 5 g der Probe eingewogen, interne Standardlösung zugegeben und Reinstwasser (6.3) bis zur zehnfachen Probenmasse zugegeben.

8.3 Probenvorbereitung durch Abdampfen

In einem Eindampfgefäß (7.1.2) ist eine Teilprobe nach Zugabe des internen Standards (6.2) unter Staubschutz und Vermeidung von unkontrollierten Proben- und Analytverlusten einzudampfen. Anschließend ist bei einer Gefäßtemperatur von etwa 80 °C der Rückstand je nach eingesetzter Masse der Teilprobe und innerem Durchmesser des Eindampfgefäßes mit 100 µl bis 500 µl Salpetersäure (6.1) zu versetzen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Boden des Eindampfgefäßes zur Erreichung einer vollständigen Lösung des Rückstandes an allen Stellen mit der Säuremischung in Kontakt gekommen ist. Anschließend sind 1 ml bis 5 ml Nullwertlösung (6.4) zuzusetzen, und es ist durch Umschwenken zu mischen. Diese Mischung ist mit Nullwertlösung auf etwa 10 g aufzufüllen und durchzumischen. Die Masse m_{ML} der jetzt vorliegenden Messlösung muss auf $\pm 1 \%$ bestimmt werden. Dies ist entweder durch exaktes Abmessen der Zusätze an Reagenzien oder durch Wägung sicherzustellen.

9 Herstellen der Nullwertlösungen und Blindwertprobe

Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze für die Direktmessung sind k Nullwertlösungen ($k \geq 3$) nach 8.2 notwendig, wobei jedoch keine Probenzugabe erfolgen darf.

Blindwertproben für die Probenvorbereitung mit Abdampfen werden analog 8.3 hergestellt, jedoch mit Nullwertlösung anstelle der Analysenprobe.