



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107202831 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201710413128.4

(22)申请日 2017.06.05

(71)申请人 深圳市华星光电技术有限公司

地址 518132 广东省深圳市光明新区塘明
大道9-2号

(72)发明人 夏振宇 钟兴进 张小新 张维维
林虹云

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 方莉

(51)Int.Cl.

G01N 27/42(2006.01)

G01N 31/16(2006.01)

G01N 1/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法

(57)摘要

本发明涉及铜酸刻蚀液中铜离子浓度测定技术领域的一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法。该方法包括以下步骤：S1，向铜酸刻蚀液中加入pH缓冲溶液，得到弱碱性溶液；S2，将滴定标准液通过自动电位滴定仪滴入所述弱碱性溶液中，至所述弱碱性溶液的电位发生突变，记录消耗的滴定标准液体积V1；S3，计算铜酸刻蚀液中铜离子的浓度C。本发明所述铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法，不仅可快速准确地检测铜酸刻蚀液中铜离子的浓度，提高检测的准确性，另外可大大节约检测成本，可在TFT行业中大力推广。

1. 一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法,其包括以下步骤:

S1,向铜酸刻蚀液中加入pH缓冲溶液,得到弱碱性溶液;

S2,将滴定标准液通过自动电位滴定仪滴入所述弱碱性溶液中,至所述弱碱性溶液的电位发生突变,记录消耗的滴定标准液体积 V_1 ;

S3,计算铜酸刻蚀液中铜离子的浓度 C 。

2. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的铜酸刻蚀液中铜离子浓度 C 的计算公式为:

$$C = \frac{C_1 \times V_1 \times M_1 \times 10^{-3}}{m_1}$$

其中, C —铜酸刻蚀液中铜离子的浓度,单位为mg/kg;

C_1 —滴定标准液的浓度,单位为mol/L;

V_1 —消耗的滴定标准液的体积,单位为mL;

M_1 —铜离子的摩尔质量,单位为g/mol;

m_1 —铜酸刻蚀液的质量,单位为g。

3. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的弱碱性溶液的pH值为9-10。

4. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的pH缓冲溶液为氨水-氯化铵缓冲溶液。

5. 根据权利要求4所述的测定方法,其特征在于,所述的氨水-氯化铵缓冲溶液的pH值为 10 ± 0.5 。

6. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的滴定标准液为EDTA- Na_2 溶液。

7. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的弱碱性溶液发生电位突变时,电位的变化值 $\geq 5\text{mv/s}$ 。

8. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述消耗的滴定标准液体积 V_1 为2-20mL。

9. 根据权利要求1所述的测定方法,其特征在于,所述的铜酸刻蚀液中的铜离子浓度为1000-8000mg/kg。

一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法

技术领域

[0001] 本发明属于铜酸刻蚀液中铜离子浓度测定技术领域,具体涉及一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法。

背景技术

[0002] 薄膜晶体管(TFT)技术是采用新材料和新工艺的大规模半导体集成电路技术,它是在玻璃或塑料基板等非单晶片上,通过溅射、化学沉积等多步工艺构造极微细的各种膜,并通过蚀刻、剥离等对膜进行加工,制造集成电路。

[0003] 对于目前主流的TFT世代线(即G8.5)来说,AL制程一般均能满足产品的需求。但是随着薄膜晶体管液晶显示器逐渐往超大尺寸、高驱动频率、高分辨率等方面发展,如何有效地降低面板导线电阻与寄生电容日趋重要。薄膜晶体管液晶显示器在制作时,高质量的导线制程技术已经成为主宰薄膜晶体管组件与面板特性的关键。而铜导线制程具有以下优点:1.降低驱动讯号延迟的影响。2.节省溅镀靶材的材料成本并提升产能。3.相较于铝导线,铜导线制程可有效缩小线宽,提高液晶显示器穿透度与背光源的使用效率。4.降低闸极驱动集成电路的使用量,降低成本。

[0004] 在铜制程中,蚀刻是其中最为关键的一步。而其所使用的蚀刻液成分较为复杂,主要包括双氧水(约18%)、金属螯合剂、各种添加剂与氟化合物。双氧水的主要作用是蚀刻铜膜,其浓度直接影响铜导线的线宽、膜厚。而蚀刻过程中溶解的铜离子会催化双氧水的分解反应,影响双氧水浓度,进而影响蚀刻效果,最终影响产品良率;而且双氧水的分解反应为放热反应,若制程未控制得宜,很容易发生工程安全意外。同时在蚀刻后的废水中也含有大量的铜离子和双氧水,铜离子的催化分解会导致废液浓度升高,也会导致废水站内甚至运输的工程安全意外。因此,为了从根本上抑制双氧水的分解,对铜离子浓度的监测就显的尤为重要。

[0005] 目前测定水样中铜离子的方法有火焰原子吸收分光光度法、等离子发射光谱法和滴定法(指示剂显色)。前两种测定方法的基体干扰比较复杂、检测速度较慢、仪器昂贵且需要的测试条件(无尘)比较苛刻。而且铜酸刻蚀液中铜离子浓度较高,用前两种方法会对仪器产生不可逆转的伤害,而如果进行大倍量的稀释又会导致结果测量不准确。另外,前两种方法都需要利用昂贵的标准液配制标准曲线,大大增加了测试成本。而采用指示剂显色滴定法进行检测时,人为主观判断影响大,造成较大的结果误差。

发明内容

[0006] 本发明所要求解决的技术问题是针对现有技术的不足提供一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法,该方法可快速准确地检测铜酸刻蚀液中铜离子的浓度,对于蚀刻工艺的质量和工程安全事故的预防有着至关重要的指导意义;同时,可大大节约检测的成本,提高检测的准确性。

[0007] 为此,本发明提供了一种铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法,其包括以下步骤:

[0008] S1,向铜酸刻蚀液中加入pH缓冲溶液,得到弱碱性溶液;

[0009] S2,将滴定标准液通过自动电位滴定仪滴入所述弱碱性溶液中,至所述弱碱性溶液的电位发生突变,记录消耗的滴定标准液体积 V_1 ;

[0010] S3,计算铜酸刻蚀液中铜离子的浓度C。

[0011] 根据本发明,所述的铜酸刻蚀液中铜离子浓度C的计算公式为:

$$[0012] \quad C = \frac{C_1 \times V_1 \times M_1 \times 10^3}{m_1}$$

[0013] 其中,C—铜酸刻蚀液中铜离子的浓度,单位为mg/kg;

[0014] C_1 —滴定标准液的浓度,单位为mol/L;

[0015] V_1 —消耗的滴定标准液的体积,单位为mL;

[0016] M_1 —铜离子的摩尔质量,单位为g/mol;

[0017] m_1 —铜酸刻蚀液的质量,单位为g。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,所述的弱碱性溶液的pH值为9-10。

[0019] 在本发明的另一些实施方式中,所述的pH缓冲溶液为氨水-氯化铵缓冲溶液;具体地,所述氨水-氯化铵缓冲溶液的pH值为 10 ± 0.5 。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,所述的滴定标准液为EDTA- Na_2 溶液;本发明对滴定标准液的浓度没有特别限制,一般地,所述EDTA- Na_2 溶液的浓度为 0.1 ± 0.005 mol/L。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,所述的弱碱性溶液发生电位突变时,电位的变化 ≥ 5 mv/s。

[0022] 根据本发明,所述消耗的滴定标准液体积 V_1 为2-20mL。

[0023] 根据本发明,所述的铜酸刻蚀液中的铜离子浓度为1000-8000mg/kg。

[0024] 本发明的有益效果为:本发明所述铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法,可快速准确地检测铜酸刻蚀液中铜离子的浓度,对于蚀刻工艺的质量和工程安全事故的预防有着至关重要的指导意义;同时,检测过程中无需采用价格昂贵的仪器及铜离子的标准溶液,可大大节约检测成本。另外,该方法可提高检测的准确性,可在TFT行业中大力推广。

具体实施方式

[0025] 为使本发明容易理解,下面将详细说明本发明。

[0026] 如前所述,目前用于测定水样中铜离子的方法,无论是火焰原子吸收分光光度法及等离子发射光谱法,还是滴定法(指示剂显色),均不能快速准确的检测出铜酸刻蚀液中的铜离子浓度。

[0027] 本申请采用自动电位滴定仪,将滴定标准溶液(EDTA- Na_2 溶液)自动滴入到调成弱碱性的铜酸刻蚀液中,由于EDTA- Na_2 和铜离子(Cu^{2+})的络合反应(如式I所示),滴定终点时所述弱碱性铜酸刻蚀液中的电位会发生突变,进而判定滴定终点。该方法的检测成本小、检测结果快速准确(2-3分钟一个样),可用于实验室及在线监控铜酸刻蚀液中铜离子的浓度。

[0028] $\text{EDTA-Na}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{EDTA-Cu} + 2\text{Na}^+$ (I)。

[0029] 因此,本发明所涉及的铜酸刻蚀液中铜离子浓度的测定方法,可用于检测铜离子浓度为1000-8000mg/kg的铜酸刻蚀液中铜离子浓度,其具体包括以下步骤:

[0030] (1) 配制氨水-氯化铵缓冲溶液:称取54g氯化铵固体溶于350mL氨水中,用纯水定

容至1L,获得氨水-氯化铵缓冲溶液,其pH约为10。

[0031] (2)用电子级分析天平准确称取质量为 m_1 g的铜酸刻蚀液于测量杯中,然后向测量杯中加入一定量的上述氨水-氯化铵缓冲溶液,轻摇使其均匀,获得混合液;用移液枪移取1uL混合液于pH试纸上测量pH,若其未达到9-10,则继续加氨水-氯化铵缓冲液,直至其pH为9-10后,加水稀释至70-80mL,获得弱碱性溶液。

[0032] (3)将测量杯放到自动电位滴定仪的自动转盘,在软件中设置滴定终点时的电位范围(-200-200mv)、所需滴定标准液的体积范围(2-20mL)及滴定终点时电导率变化等判定标准参数;然后将EDTA- Na_2 溶液通过自动电位滴定仪滴入所述弱碱性溶液中,至所述弱碱性溶液的电位发生突变,记录消耗的EDTA- Na_2 溶液的体积 V_1 。

[0033] (4)计算铜酸刻蚀液中铜离子的浓度C:铜酸刻蚀液中铜离子浓度C的计算公式为:

$$[0034] \quad C = \frac{C_1 \times V_1 \times M_1 \times 10^3}{m_1}$$

[0035] 其中,C—铜酸刻蚀液中铜离子的浓度,单位为mg/kg;

[0036] C_1 —滴定标准液的浓度,单位为mol/L;

[0037] V_1 —消耗的滴定标准液的体积,单位为mL;

[0038] M_1 —铜离子的摩尔质量,单位为g/mol;

[0039] m_1 —铜酸刻蚀液的质量,单位为g。

[0040] 本申请的发明人通过研究发现,当滴定标准液的体积消耗小于2mL时,电极容易发生误判,导致实验终止,故设置所需滴定标准液的体积范围时,将滴定终点规定在2mL以后。20mL为滴定标准液消耗上限(目的是节约成本),若20mL时仍未出现终点,则减少铜酸刻蚀液称样量,重新实验。因此在软件中设置的所需滴定标准液的体积范围为2-20mL;同时消耗的EDTA- Na_2 溶液的体积 V_1 也在2-20mL的范围内。

[0041] 本发明中,对于称取的铜酸刻蚀液的质量没有特别限定。一般地,若铜酸刻蚀液中铜离子的浓度在2000-3000mg/kg范围内时,称取的铜酸刻蚀液的质量大概为7-10g。若铜酸刻蚀液中铜离子的浓度在6000-8000mg/kg范围内时,称取的铜酸刻蚀液的质量大概为2-3g。一般用20000除以铜酸刻蚀液中铜离子的大概浓度剂为称样量。

[0042] 本发明中用语“mg/kg”与“ppm”的含义等同。

[0043] 实施例

[0044] 为使本发明更加容易理解,下面将实施例来进一步详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。本发明中所使用的原料或组分若无特殊说明均可以通过商业途径或常规方法制得。

[0045] 下述实施例中采用的自动电位滴定仪为888自动电位滴定仪,构自瑞士万通。

[0046] 采用的pH缓冲液为氨水-氯化铵缓冲溶液,配制方法为:称取54g氯化铵固体溶于350mL氨水中,用纯水定容至1L,获得氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=10)。

[0047] 采用的滴定标准液为浓度为0.1mol/L的EDTA- Na_2 溶液。

[0048] 采用的铜离子标准溶液的浓度为:5000ppm。

[0049] 实施例1

[0050] (1)用电子级分析天平准确称取质量为7.40494g的铜酸刻蚀液于测量杯中,用氨水-氯化铵缓冲溶液调节其pH至9-10,然后加水稀释至70-80mL,获得弱碱性溶液。

[0051] (2) 将测量杯放到自动电位滴定仪的自动转盘,在软件中设置滴定终点时的电位范围、所需滴定标准液的体积范围及滴定终点时电导率变化等判定标准参数;然后将浓度为0.1mol/L的EDTA-Na₂溶液滴入所述弱碱性溶液中,至所述弱碱性溶液的电位发生突变,记录消耗的EDTA-Na₂溶液的体积为3.2424mL。

[0052] (3) 根据消耗的EDTA-Na₂溶液的体积,计算出铜酸刻蚀液中铜离子的浓度为2785.29mg/kg。

[0053] 实施例2:准确度实验。

[0054] 选用铜离子浓度为5000ppm的标准溶液替代实施例1中的铜酸刻蚀液,按照实施例1中的检测方法测定标准溶液中的铜离子浓度,平行测定3次,实验结果见表1。

[0055] 表1:本发明所述检测方法的准确度实验结果。

[0056]

| 标准样品 | 标准值 (mg/kg) | 测定值 (mg/kg) | 平均值 (mg/kg) | 相对偏差 |
|------|-------------|----------------|-------------|-------|
| 标准溶液 | 5000 | 4926/4988/4895 | 4936 | 1.28% |

[0057] 从上述结果可知,本发明所述检测方法的相对偏差较小,准确度能满足实验室及在线监控铜酸刻蚀液中铜离子浓度的分析要求(相对偏差在5%以内即可),且分子速度快,具有较高的推广应用价值。

[0058] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。