ICS 77.040

CCS H 17

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—XXXX

|  |
| --- |
|  |

高纯镓化学分析方法 第3部分：痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of high purity gallium—Part 3：Determination of trace impurity elements contents—Glow discharge mass spectrometry

|  |
| --- |
| （讨论稿） |
| （在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上） |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中华人民共和国工业和信息化部   发布

前  言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）、全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会（SAC/TC203/SC2）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

高纯镓化学分析方法 第3部分：痕量杂质元素含量的测定

辉光放电质谱法

1. 范围

本文件规定了高纯镓中痕量杂质元素含量的测定方法，测定元素见表1。

本文件适用于高纯镓中痕量杂质元素含量的测定。各元素测定范围：0.001μg/g~50μg/g。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 14264 半导体材料术语

1. 术语和定义

GB/T 14264界定的术语和定义适用于本文件。

1. 方法原理

高纯镓样品作为放电阴极进行辉光放电，其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入质谱仪进行测定。在每一待测元素选择的同位素质量处以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数；有标准样品时，需通过与被测试样相同的分析条件、离子源结构以及测试条件下对标准样品进行独立测定获得相对灵敏度因子，应用该相对灵敏度因子计算出各元素的质量分数。

1. 试验条件

5.1 试验在20℃~25℃室温下进行，相对湿度应不大于65%。

5.2 洁净度：满足ISO14664-1 Class 8。

5.3 5×10-6T交变电场振幅。

1. 试剂

 除非另有说明，在分析中仅使用确认为MOS级的试剂,去离子水电阻率应不小于18MΩ·cm。

6.1 硝酸(*ρ*=1.42g/mL)。

6.2 硝酸（1+1）。

6.3 无水乙醇(*ρ*=0.789g/mL)。

6.4 氮气（体积分数≥99.99%）。

6.5 高纯氩气（体积分数≥99.999%）。

6.6 高纯镓标准样品：利用有证或具有溯源性的高纯镓标准样品生成待测元素的相对灵敏度因子*RSFx*。

6.7 背景空白样品：高纯镓样品（比被测杂质元素含量更低）作为背景空白样品，检测仪器的背景空白。

6.8 仪器检测器校正样品：高纯钽材料。

6.9 仪器质量数校正样品：黄铜合金或纯钽（ωTa≥99.99%）。

1. 仪器设备

7.1 辉光放电质谱仪：质量分辨率大于3000，测定元素及同位素见表1。测定时基体同位素69Ga信号强度应不小于1×109cps，峰形符合分辨率要求。

表1 同位素

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 |
| Li | 7 | Mn | 55 | Nb | 93 | Ce | 140 | W | 184 |
| Be | 9 | Fe | 56 | Mo | 95 | Pr | 141 | Re | 187 |
| B | 11 | Co | 59 | Ru | 101 | Nd | 142 | Os | 189 |
| F | 19 | Ni | 60 | Rh | 103 | Sm | 152 | Ir | 191 |
| Na | 23 | Cu | 63 | Pd | 105 | Eu | 153 | Pt | 195 |
| Mg | 24 | Zn | 66 | Ag | 109 | Gd | 158 | Au | 197 |
| Al | 27 | Ga | 69 | Cd | 111 | Tb | 159 | Hg | 202 |
| P | 31 | Ge | 70 | In | 115 | Dy | 164 | Tl | 205 |
| S | 32 | As | 75 | Sn | 119 | Ho | 165 | Pb | 208 |
| K | 39 | Br | 79 | Sb | 121 | Er | 166 | Bi | 209 |
| Ca | 44 | Se | 82 | I | 127 | Tm | 169 | Th | 232 |
| Sc | 45 | Rb | 85 | Te | 128 | Yb | 174 | U | 238 |
| Ti | 48 | Sr | 88 | Cs | 133 | Lu | 175 |  |  |
| V | 51 | Y | 89 | Ba | 138 | Hf | 178 |  |  |
| Cr | 52 | Zr | 90 | La | 139 | Ta | 181 |  |  |

7.2 制样加工设备：

1. 样品

8.1 样品表面应光洁、平整，尺寸应能放入辉光放电离子源内并且能够稳定地进行辉光放电。通常制备成厚度为1 mm~2 mm、直径为12 mm~30 mm的片状，或是直径为2 mm~3 mm，长为20 mm~25 mm的棒状。

8.2 样品加工成所需的尺寸后，先用乙醇清洗样品表面的油污，再用超纯水清洗；用20%硝酸超声清洗5min，除去切割表面留下的金属杂质；用去离子水超声清洗10 min，置于底部垫滤纸的试剂盒内，转移至高纯氮气处吹干，待用。

1. 试验步骤

9.1 检测器校正

每次换放电池后，用仪器检测器校正样品（6.8）校正仪器检测器工作效率，使ICE处于0.7~0.9之间。

9.2 质量数校正

测试过程中如有质量峰漂移，需用仪器质量数校正样品（6.9）对仪器进行质量数校正。

9.3 空白试验

当具备空白样品时，应在与待测样品相同的测试条件下测量背景空白样品（6.7）。

9.4 测定

9.4.1 试样装入：将处理好的样品迅速装载到辉光放电离子源中，开启辉光放电，尽量缩短样品清洁表面在实验室环境的暴露时间。

9.4.2 试样预溅射：在正式采集数据前进行5 min~20 min的预溅射，去除样品表面污染；然后将辉光放电离子源溅射条件调节到分析所需要的条件。

9.5 相对灵敏度因子的测定

9.5.1 半定量分析

半定量分析时，根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”可用作被测元素的相对灵敏度因子。

9.5.2 定量分析

当具备高纯镓标准样品时，使用高纯镓标准样品（待测元素的含量比检出限大100倍且小于100 μg/g）进行实验，连续3次的测定数据满足表2要求时，取3次测定数据的平均值，按公式（1）计算被测元素相对灵敏度因子(RSF)：

$RSF\left({X}/{Ga}\right)=\frac{ω（X）×A（X\_{i}）×I(Ga\_{j})}{ω（Ga）×A(Ga)×I(X\_{i})}$………………………… (1)

式中：

RSF（X/Ga）——在特定辉光放电条件下测定Ga中元素X的相对灵敏度因子；

ω（X）——元素X的质量分数，单位为微克每千克（μg/g）；

A（X*i*）——元素X的*i*同位素丰度；

I（Ga*j*）——元素Ga的j同位素谱峰强度；

ω（Ga）——基体元素Ga的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每千克（μg/g）；

A（Ga*j*）——基体元素Ga的*j*同位素丰度；

I（X*i*）——元素X的*i*同位素谱峰强度。

表2 相对灵敏度因子测定、预溅射、等离子体稳定性试验所需的相对标准偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 分析含量范围μg/g | RSD％ |
| 0.001~0.01 | 100 |
| 0.01~0.05 | 50 |
| 0.05~0.5  | 30 |
| 0.5~5 | 20 |
| 5~50 | 10 |

9.6 样品测量

9.6.1 将仪器调节处在最佳状态，在预分析溅射条件下开始辉光放电。

9.6.2 在确定相对灵敏度因子相同的分析条件下，测定样品中痕量杂质元素的含量。连续3次测量数据的相对标准偏差应满足表2，则对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值。

1. 试验数据处理

被测元素的含量以质量分数*ω*(X/Ga)计，按公式(2)计算：

$ω\_{\left({X}/{Ga}\right)}=RSF\_{({X}/{Ga})}×\frac{I\_{X}×A\_{Ga}}{A\_{X}×I\_{Ga}}×ω\_{Ga}$.............................(2)

式中：

ω(X/Ga)——待测元素的质量分数，单位为微克每克（µg/g）；

RSF(X/Ga)——待测元素的相对灵敏度因子；

I X——待测元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

AGa——Ga元素的同位素丰度；

A X——待测元素的同位素丰度；

IGa——Ga元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

ωGa——Ga元素的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（µg/g）；

分析结果由计算机直接给出。元素含量一般以µg/g表示，结果如小于0.01µg/g，取小数点后一位有效数字；如大于0.01µg/g并小于10µg/g，取两位有效数字。

1. 精密度

实验室内与实验室间在重复性条件和再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，其相对标准偏差应不大于表3所列允许相对标准偏差。

表3 允许相对偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素含量范围µg/g | 实验室内允许相对偏差% | 实验室间允许相对偏差% |
| ≥0.005～0.1 |  |  |
| ≥0.1～1 |  |  |
| ≥1～10 |  |  |
| ≥10～50 |  |  |

1. 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

 a)试样名称及编号；

 b)本文件编号；

 c)分析结果及其表示；

 d)与基本分析步骤的差异（若有）；

 e)测定中观察到的异常现象（若有）；

 f)试验日期。