

行业标准《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》编制说明（预审稿）

一、工作简况

1.1. 标准立项目的和意义

为贯彻落实《中共中央 国务院关于开展质量提升行动的指导意见》（中发[2017]24号）和中央经济工作会议要求，实施新产业标准领航工程，九部委联合印发《新材料标准领航行动计划（2018-2020）》通知，通知指出建立和完善半导体材料共性技术标准体系，指引半导体器件向更高效率、更高功率密度和更高可靠性发展是目前标准制定工作中的重要内容。在《战略性新兴产业分类（2018）》中 3.2.9.1 高纯金属制造-3239*其他稀有金属冶炼中明确提及高纯镓。

高纯镓是三基色激光显示材料铟镓磷、铟镓氮的原材料，也是制造第二代半导体砷化镓、第三代宽禁带半导体氮化镓、磷化镓、锑化镓的关键基础材料，主要用于 LED、红外器件、电子工业和通讯领域，比如二极管、太空太阳能电池等。高纯镓中痕量杂质含量是决定高纯镓材料及其器件性能的重要因素，因此，建立一种精确表征高纯镓中痕量杂质元素含量的检测手段对高纯镓质量控制有重要意义。

1.2. 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函【2020】181 号）的要求，由国标（北京）检验认证有限公司负责行业标准《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》的制定工作，计划编号为 2020-0719T-YS。项目起止时间为 2020 年 11 月～2022 年 11 月，由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）、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/TC 203/SC2）共同提出并归口。

1.3. 主要工作过程

1.3.1. 起草阶段

本项目在下达计划后，于 2020 年 11 月在江苏省如皋市由半导体设备及材料标准化技术委员会材料分会组织进行了任务落实会。会后国标（北京）检验认证有限公司组织了专门的标准编制小组，进行了设备、用户要求、相关标准应用等方面的调研和收集；与同行、设备商进行了充分的沟通。结合多年来国内外用户对高纯镓纯度测试的要求和多年的测试实践，按照行业标准的格式要求起草了本标准，并于 2021 年 3 月形成了标

准讨论稿。

2021 年 3 月 24 日~26 日，由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组织，在山东省德州市召开了《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》标准的第一次工作会议（讨论会），共有有色金属技术经济研究院有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、中国电子科技集团公司第四十六所、朝阳金美镓业有限公司、东莞市中镓半导体科技有限公司、中国电子科技集团公司第十三研究所等 20 余个单位 25 位专家参加了本次会议。与会专家对标准讨论稿进行了逐条讨论，并对规范性引用文件、测试环境、仪器设备等提出了修改意见。会后编制组根据讨论会意见对标准稿件进行了修改，并制定了试验方案开展试验验证。

1.3.2. 征求意见阶段

2021 年 8 月，经编制组内部讨论，拟定了行业内 8 个意见征求单位，具体包括：有色金属技术经济研究院有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、中国电子科技集团公司第四十六所、合肥中晶新材料有限公司、朝阳金美镓业有限公司、东莞市中镓半导体科技有限公司、中国电子科技集团公司第十三研究所、有研光电新材料有限责任公司，回函的单位数 2 个，回函并有建议或意见的单位数 1 个。编制组根据各单位的回函意见对标准进行修改完善，并对各项性能指标进行了检测数据对比，2021 年 09 月 17 日前修改完善并形成了标准预审稿。

1.3.3. 审查阶段

1.3.4. 报批阶段

1.4. 项目主要完成单位及完成人做的工作

牵头单位国标（北京）检验认证有限公司隶属于有研科技集团有限公司，是国家新材料测试评价平台-主中心承建单位，为中国新材料测试评价联盟秘书处挂靠单位。公司自成立以来，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004

年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

本文件的牵头起草负责人充分调研了国内外设备测试能力，考虑到高纯镓在常温下呈液态，设备需具备离子源液氮制冷的能力。同时与国内生产厂家进行充分沟通，了解产品实际纯度水平以及对测试方法下限的要求，经过积累大量试验数据，论证方法的可行性。合肥中晶新材料有限公司、南京镓美有限公司积极提供样品及比对数据，为本标准工作的开展给予了大量支持。

二、 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

2.1 编制原则

2.1.1 适用性原则：

根据国内各高纯镓厂家实际生产的具体情况和用户需求，以及目前使用的设备情况，制定本标准的适用范围、测试原理、干扰因素以及校准、试验步骤等内容，满足国内外厂家及客户的需求。

2.1.2 规范性原则：

标准在格式上严格按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求进行编写。

2.2 确定标准主要内容的依据

2.2.1 测试方法的介绍和比较

本标准选用的辉光放电质谱法（GDMS），属固体进样，避免传统检测溶样过程时间长、溶剂多带进的沾污等问题；灵敏度高、下限低，检测下限可达 ppt 级，可满足 7N 纯度测试需求；动态线性范围可达 12 个数量级，一次扫描可同时提供主量和痕量成分含量；测试速度快，效率高，广泛应用于无机固体高纯材料的检测。

20 世纪 80 年代，VG Isotopes 公司首次推出 VG9000 型辉光放电质谱仪，大大推广了化学、冶金、材料等重要领域中 GDMS 的应用。随着技术的进步，美国热电公司、

英国质谱公司、英国 Nu 公司又相继推出了 Element GD、GD-90、Nu-Astrum 等新型的 GDMS。仪器主要由三部分构成：离子源、质量分析器、检测器，辉光放电是气体在低压下放电的现象，样品在离子源内发生阴极溅射和彭宁电离，如图 1 所示，随后样品离子在电场作用下传送至质量分析器，根据质荷比不同进行分离，检测器根据信号强度的大小进行定量计算，得到各成分的含量。

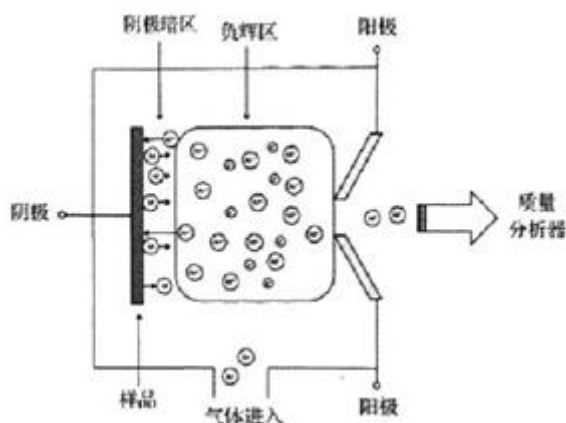


图 1 离子源溅射电离简图

高纯镓现行标准是采用硝酸溶样，有机溶剂萃取主体，杂质进行分离富集，采用电感耦合等离子体质谱实现的，该方法步骤繁琐，对试剂和试验环境要求较高。而 GDMS 通过溅射可对样品表面进行逐层剥离，去除表面残留的杂质沾污；Nu-Astrum 离子源采用液氮制冷，温度可达-181℃，保证高纯镓处于固体状态进行测试。

2.2.2 方法原理的确定

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，见式 1。

$$\omega_{(X/Ga)} = RSF_{(X/Ga)} \times \frac{I_X \times A_{Ga}}{A_X \times I_{Ga}} \times \omega_{Ga} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$\omega_{(X/Ga)}$ ——待测元素的质量分数，单位为微克每克 ($\mu\text{g/g}$)；

$\text{RSF}_{(X/Ga)}$ ——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；

I_{Ga} ——Ga 元素的同位素谱峰强度，以每秒计数 (cps) 表示；

A_X ——待测元素的同位素丰度；

A_{Ga} ——Ga 元素的同位素丰度；

ω_{Ga} ——Ga 元素的质量分数定义为 1.00×10^6 ，单位为微克每克 ($\mu\text{g/g}$)；

2.2.3 测试范围

本标准测试范围主要从仪器检测检出能力、目前高纯镓产品纯度水平以及厂家对方法下限的要求三方面考虑确定的。

a) 目前仪器的最低检出极限可达到 $0.001 \mu\text{g/g}$ ，但由于仪器对不同元素的灵敏度有一定差异，在具体元素处理上会根据实际情况进行调整。如阴离子 F、Cl、Br、I，气体元素 S 等灵敏度较低，仪器样品架、放电池配件多由高纯钽材料制成，仪器信号调节过程采用高纯钽块，因此在仪器内部会形成较高的 Ta 元素的背景值，而 TaO 有一定的产率，因此在质量数 197 位置产生较高背景，会对 ^{197}Au 的测定产生影响，因此以上元素的检出限都会有所提高。

b) 国内高纯镓产品纯度主要出于在 4N~7N 范围内，4N~5N 产品对方法检出限要求不高，但 6N 产品总杂质不超过 $1 \mu\text{g/g}$ ，7N 产品中杂质不超过 $0.1 \mu\text{g/g}$ ，这种情况下，除去背景高元素，其余元素下限均给到 $0.001 \mu\text{g/g}$ 。

c) 标准起草前，国内大部分厂家产品均已采用 GDMS 出具报告，贸易双方对报告中杂质成分含量下限均有一定的共识。

综合以上因素，最终确定本标准测试范围是 $0.001 \mu\text{g/g}$ ~ $50 \mu\text{g/g}$ 。

2.2.4 试验条件

试验在 20°C ~ 25°C 室温下进行，相对湿度：不大于 65%。

2.2.5 校准

a) 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。

b) 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。

2.3 试验过程及数据处理

2.3.1 试验测试及数据

通过对高纯镓样品的实测,确定了本方法的精密度。详见附件的试验报告。

2.3.2 试验误差分析及讨论

三、 标准水平分析

本方法没有相应的国际和国内标准，本标准的制定填补了高纯镓成分检测领域的空白。标准中主要内容，特别是测试范围、校准和测试过程等都是编制组在多年的实践中积累的经验。在精密度方面，单个实验室和实验室间的巡回测试得到的数据重复性、再现性超出了工艺过程的精密度要求，满足生产实际需求。本标准达到国际 xx 水平。

四、 与我国有关的现行法律、法规和相关强制性标准的关系

本标准与国家现行法律、法规和相关强制性标准不存在相违背和抵触的地方。

五、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

六、 标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性行业标准发布实施。

七、 代替或废止现行有关标准的建议

本标准为新颁布标准。

八、 其他需要说明的事项

无。

九、 预期效果

本标准的制定将有利于高纯镓测试的简化和规范，有利于行业的统一和对产品

质量的把控，也有利于与国际先进水平产品接轨，该标准的制定与实施也将促进集成电路国有化的研究与发展。

标准编制组

2021 年 08