ICS 77.120.99

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

|  |
| --- |
| （审定稿） |
| （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

YS/T 38《高纯镓化学分析方法》分为三部分：

第1部分：硅量的测定　钼蓝分光光度法；

第2部分：镁、钛、铬、锰、镍、钴、铜、锌、镉、锡、铅、铋量的测定　电感耦合等离子体质谱法；

第3部分：痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法；

本部分为YS/T 38第3部分。

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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： 国标（北京）检验认证有限公司，合肥中晶新材料有限公司、广东先导稀材股份有限公司，南京镓美有限公司、北京清质分析技术有限公司、贵研检测科技（云南）有限公司。

本文件主要起草人：刘红，刘鹏宇，胡芳菲，杨复光，赵景鑫，孙道儒，程平，朱赞芳，汪洋，李铭、马媛。

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

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1. 范围

本文件规定了高纯镓中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杂质元素含量的测定。各元素测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g |
| Li | 0.001~50 | V | 0.001~50 | Y | 0.001~50 | Ba | 0.001~50 | Hf | 0.001~50 |
| Be | 0.001~50 | Cr | 0.001~50 | Zr | 0.001~50 | La | 0.001~50 | Ta | 0.001~50 |
| B | 0.001~50 | Mn | 0.001~50 | Nb | 0.001~50 | Ce | 0.001~50 | W | 0.001~50 |
| F | 0.05~50 | Fe | 0.001~50 | Mo | 0.001~50 | Pr | 0.001~50 | Re | 0.001~50 |
| Na | 0.005~50 | Co | 0.001~50 | Ru | 0.001~50 | Nd | 0.001~50 | Os | 0.001~50 |
| Mg | 0.005~50 | Ni | 0.001~50 | Rh | 0.001~50 | Sm | 0.001~50 | Ir | 0.001~50 |
| Al | 0.005~50 | Cu | 0.001~50 | Pd | 0.001~50 | Eu | 0.001~50 | Pt | 0.001~50 |
| Si | 0.005~50 | Zn | 0.001~50 | Ag | 0.001~50 | Gd | 0.001~50 | Au | 0.001~50 |
| P | 0.005~50 | Ga | 基体 | Cd | 0.001~50 | Tb | 0.001~50 | Hg | 0.001~50 |
| S | 0.05~50 | Ge | 0.005~50 | In | 0.001~50 | Dy | 0.001~50 | Tl | 0.001~50 |
| K | 0.05~50 | As | 0.005~50 | Sn | 0.001~50 | Ho | 0.001~50 | Pb | 0.001~50 |
| Cl | 0.05~50 | Br | 0.05~50 | Sb | 0.001~50 | Er | 0.001~50 | Bi | 0.001~50 |
| Ca | 0.005~50 | Se | 0.05~50 | I | 0.05~50 | Tm | 0.001~50 | Th | 0.001~50 |
| Sc | 0.001~50 | Rb | 0.001~50 | Te | 0.001~50 | Yb | 0.001~50 | U | 0.001~50 |
| Ti | 0.001~50 | Sr | 0.005~50 | Cs | 0.001~50 | Lu | 0.001~50 | / | / |

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14264 半导体材料术语

1. 术语和定义

GB/T 14264 《半导体材料术语》界定的术语和定义适用于本文件。

* 1. 标准样品standard sample

有证或具有溯源性的标准样品，用于测定获得待测元素的相对灵敏度因子。

* 1. 仪器检测器校正样品detector calibration sample

能使辉光放电质谱仪产生同时位于不同检测器线性动态范围内的稳定信号。

* 1. 仪器质量数校正样品mass calibration sample

对辉光放电质谱仪进行精确质量数校正，确定质量峰位置。

* 1. ICE Ion Counting Efficiency

离子计数效率。

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18℃~24℃室温下进行；

5.2相对湿度：不大于65%。

1. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为MOS级及以上的试剂和去离子水电阻率≥18 MΩ·cm。

6.1 硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

6.2 无水乙醇(*ρ*=0.789 g/mL)。

6.3氮气（体积分数≥99.99%）。

6.4 高纯氩气（体积分数≥99.999%）。

6.5 高纯镓标准样品：待测杂质元素的含量在方法测定范围内，并尽量与待测样品杂质含量接近。

6.6 背景空白样品：比待测样品杂质含量至少低一个数量级的高纯镓样品作为背景空白样品，检测仪器的背景空白。

6.7 仪器检测器及质量数校正样品：高纯钽（*w*Ta≥99.99%）。

1. 仪器设备

7.1 辉光放电质谱仪：质量分辨率不低于3000。测定时要求基体同位素69Ga电流值不小于1.6×10-10 A，峰形符合分辨率要求，配备液氮控温装置。

7.2 制样加工设备：聚丙烯材质模具，直径为12 ~30 mm、厚度为5~20 mm的片状模具。

1. 样品

8.1样品制备:

于沸水浴中将带有清洁包装的样品加热溶解为液态，将计算好重量的液态高纯镓灌入清洁聚丙烯模具中，待凝固后，取出，保持样品表面光洁和平整，待测。

8.2样品清洗

先用乙醇清洗样品表面上的油污，再用去离子水清洗；用20%硝酸超声清洗5min后，用去离子水超声清洗5min，置于底部垫滤纸的试剂盒内，转移至高纯氮气处吹干，备用。

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（6.7）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（6.7）对仪器进行质量数校正。

9.3空白试验：

当具备空白样品时，应在与试样相同的条件下测量背景空白样品（6.6）。

9.4 测定：

9.4.1 半定量分析

9.4.1.1 试样装入：

将8中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。

9.4.1.2 同位素

各待测元素同位素见表2。

表2 各元素同位素

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 |
| Li | 7 | V | 51 | Y | 89 | Ba | 136 | Hf | 177，178 |
| Be | 9 | Cr | 52 | Zr | 90 | La | 139 | Ta | 181 |
| B | 11 | Mn | 55 | Nb | 93 | Ce | 140 | W | 184 |
| F | 19 | Fe | 56 | Mo | 98 | Pr | 141 | Re | 187 |
| Na | 23 | Co | 59 | Ru | 101 | Nd | 142 | Os | 192 |
| Mg | 24 | Ni | 60 | Rh | 103 | Sm | 152 | Ir | 193 |
| Al | 27 | Cu | 63 | Pd | 106 | Eu | 153 | Pt | 195 |
| Si | 28 | Zn | 64 | Ag | 107 | Gd | 158 | Au | 197 |
| P | 31 | Ga | 69 | Cd | 114 | Tb | 159 | Hg | 202 |
| S | 32 | Ge | 73 | In | 115 | Dy | 164 | Tl | 205 |
| K | 39 | As | 75 | Sn | 119 | Ho | 165 | Pb | 208 |
| Cl | 35 | Br | 79 | Sb | 121 | Er | 166 | Bi | 209 |
| Ca | 44 | Se | 82 | I | 127 | Tm | 169 | Th | 232 |
| Sc | 45 | Rb | 85 | Te | 130 | Yb | 174 | U | 238 |
| Ti | 48 | Sr | 88 | Cs | 133 | Lu | 175 | / | / |

9.4.1.3 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表A.1中的分析条件。

9.4.1.4样品测量

在预分析溅射条件下开始辉光放电，仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”用作被测元素的相对灵敏度因子，测定样品中痕量元素的含量。连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值。

9.4.2 定量分析

9.4.2.1相对灵敏度因子的测定

使用高纯镓标准样品（6.5）按9.4操作，在样品的同一个位置连续3次的测定数据满足表3要求时，取3次测定数据的平均值，按式（1）计算被测元素相对灵敏度因子(RSF)：

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

式中：

*RSF*（X/Ga） 在选定的辉光放电条件下测定Ga中元素X的相对灵敏度因子；

*w*（X） 元素X的质量分数，单位为微克每克（μg/g）；

*A*（Xi） 元素X的*i*同位素丰度；

*I*（Gaj） 元素Ga的j同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）；

*w*（Ga） 基体元素Ga的质量分数定义为1.00×106，单位为微克每克（μg/g）；

*A*（Gaj） 基体元素Ga的*j*同位素丰度；

*I*（Xi） 元素X的*i*同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）；

表3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 | 相对标准偏差% |
| 0.001~0.01 | 100 |
| 0.01~0.05 | 50 |
| 0.05~0.5 | 30 |
| 0.5~5 | 20 |
| 5~50 | 10 |

9.4.2.2样品测量

按9.4操作步骤测量待测样品，连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值，利用9.4.2.1中所得相对灵敏度因子，计算样品中痕量元素的含量。

1. 试验数据处理

被测元素的含量以质量分数*w*(X/Ga)计，按式(2)计算：

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

式中：

*w*(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；

*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；

*w*（Ga） 基体元素Ga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，依据GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》，结果如小于0.01 µg/g，取小数点后一位有效数字；如大于0.01 µg/g并小于10 µg/g，取两位有效数字，大于等于10 µg/g取整数部分有效位数。

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4所列允许相对偏差。

表4 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% |
| ≥0.001～0.01 | 200 | 400 |
| ≥0.01～0.1 | 150 | 300 |
| ≥0.1～1 | 100 | 200 |
| ≥1～10 | 80 | 150 |
| ≥10～50 | 50 | 100 |

1. 质量保证和控制

每周用控制样（如有国家级或行业级标样是，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。

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)使用的标准（包括发布或出版年号）；

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。

附录A（资料性）

表A.1 辉光放电质谱仪工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| Parameter | Parameter Values |
| Glow I | 2.50mA |
| Glow V | 1250 V |
| Glow Gas(Ar） | 0.641 SCCM |
| Extractor | 4795 V |
| Source V1 | 41.50 V |
| Source H1 | -29.50 V |
| Trans Hor Lens | 1818 V |
| Trans Vert Lens | 1076 V |