ICS 77.040

H 17



中华人民共和国国家标准

GB/T24582—XXXX

|  |
| --- |
| 代替 GB/T 24582-2009 |

多晶硅表面金属杂质含量的测定

酸浸取-电感耦合等离子质谱法

Test method for measuring surface metal impurity content of polycrystalline silicon- by acid extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry method

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
| 送审稿 |
| （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



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。

本文件代替GB/T 24582-2009《酸浸取-电感耦合等离子质谱仪测定多晶硅表面金属杂质》，与GB/T 24582-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a)更改了标准名称为《多晶硅表面金属杂质含量的测定 酸浸取-电感耦合等离子质谱法》；

b)删除了范围中1.4内容（见2009年版的1.范围，1.4）；

c)删除了术语中酸空白内容（见2009年版3.1.1）；

d）删除了试剂部分过氧化氢（见2009年版6.4）；

e）更改了浸取混合酸，将浸取混合酸更改为（1：1：10）HNO3:HF:H2O（见2009年版6.6）；

f）更改了样品尺寸，将原有样品尺寸“3cm×3cm×3cm ” 更改为“3cm×3cm×1cm ”（见2009年版8.2）；

g）更改了多晶硅块表面金属杂质浸取方式（见2009年版9.2）；

h）更改了分析结果计算中计算公式，将“M=（I-B）• DF”更改为“M=（I-B）• V/m”；

i）组织多晶硅企业开展复验，重新确定精密度条款。

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。

本文件由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC203)与全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分会(SAC/TC203/SC2)共同提出并归口。

本文件起草单位：亚洲硅业（青海）股份有限公司、青海省亚硅硅材料工程技术有限公司。

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

*——*2009年首次发布为GB/T 24582-2009；

*——* 本次为第一次修订。

多晶硅表面金属杂质含量的测定 酸浸取-电感耦合等离子质谱法

**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律规定的条件。**

**警示——使用氢氟酸时要求带护目镜。建议戴手套。**

1. 范围

本文件规定了用酸从多晶硅块表面浸取金属杂质，并用电感耦合等离子质谱仪定量检测多晶硅表面上的金属杂质含量的测定方法。

本文件适用于多晶硅表面金属杂质的测定，检测使用的样品重量为20g～360g，检测限为0.01ng/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 25915.1-2010 洁净室及相关受控环境 第 1 部分：空气洁净度等级

GB/T 37837 四级杆电感耦合等离子体质谱方法通则

ASTM D5127电子和半导体工业中用超纯水指南 （Standard Guide for UItra-Pure Water Used in the Electronics and Semiconductor Industries）

ISO14644-1 洁净室及相关控制环境国际标准

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 原理

试料用硝酸、氢氟酸、去离子水的混合液浸取一定的时间，浸取液通过进样系统被送进高温等离子体源中，并在高温矩管中蒸发、离解、原子化和电离，绝大多数金属离子成为单价离子，这些离子通过锥接口进入质量分析器后，根据质荷比的不同依次分开。在电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS）上测定待分析金属元素的含量。

1. 干扰因素

在该试验方法中取样时应确认取样夹子以及装样用样品袋等的洁净程度是否符合要求，从一批样品中选出一包装袋产品，放在洁净室内以备取样。如需异地取样，应将样品密封在双层袋中，并保证传递过程中无破损，取样过程中应避免样品沾污。

在该试验方法中检测前应确认检测设备的稳定性以及检测室环境的洁净度（洁净室最低标准为ISO14644-1中定义的6级）是否符合检测要求，并且在检测操作过程中，操作人员应注意操作过程造成的影响，如有任何不符合要求则测试结果无效。

测试用器皿应符合本检测室洁净标准要求并防止沾污，样品测试前应确认所用器皿的洁净程度是否符合要求，如有任何不符合要求则测试结果无效。

在该试验方法中要求样品应具有代表性，由于表面污染物不能均匀分布在表面，因此选择的样品尺寸和量必须能代表一批样品，如果样品尺寸太小，样品可能不能代表该批样品，导致平行样品偏差过大，并且在选取检测样品时应尽量选择带表皮的多晶硅块，带表皮的多晶硅块才能反映出多晶硅生长过程中表面杂质附着的真实情况。

如果样品中杂质含量高，对应检测曲线应进行调整，必要时也可对样品进行稀释后检测，以免造成仪器被污染，影响仪器的检测限和精密度。

本试验检测过程中应保证试剂纯度，若试剂中杂质含量过高，则检测结果无效。

不同设备的仪器干扰

5.6.1同量异位素干扰

检测过程中应避免同量异位素干扰，尽量选择无干扰的同位素或进行校正，以免对检测结果造成影响。

5.6.2多原子离子干扰

检测前应先优化仪器操作参数，选择合适的样品处理方式，以免引起多原子干扰。

5.6.3 双电荷离子干扰

减少双电荷离子干扰的方法为优化仪器操作参数

5.6.4基体效应

抑制或减小基体效应的方法主要有优化分析条件、稀释试样溶液、基体匹配法、标准加入法、内标法和化学分离基体等。

双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉污染和仪器漂移等因素会影响测量结果。

1. 试剂或材料

去离子水：所有的水应为ASTM D5127中描述的E-1.2型或其他品质相当的去离子水。

硝酸（ρ=1.42g/mL），每种金属杂质含量均低于10ug/L。

氢氟酸（ρ=1.19g/mL），每种金属杂质含量均低于10ug/L。

浸取液：硝酸、氢氟酸、水的体积比为1：1：10。

样品瓶和夹子：样品瓶（体积为100mL）、盖和夹子为聚四氟乙烯（PTFE）材料或全氟烷氧基树脂（PFA）等类似不被氢氟酸腐蚀并能清洗的聚合物材料制成。

1. 仪器设备

ICP-MS:带动态反应池的电感耦合等离子质谱仪，质量分辨率低于0.8amu。

分析天平：分度值为0.001 g。

耐酸腐蚀的电热板。

1. 样品

样品尺寸

样品尺寸应满足实验室检测条件，尺寸在8mm以下单个样品重量约20g-30g，8mm以上单个样品重量约30g-60g。

样品取样规则

为保证分析一致性及实验室间分析数值对比和仲裁的目的，要求尺寸至少约为3cm×3cm×1cm（不大于3cm×3cm×3cm）每个平行样至少取六块样品，三块带表皮，三块不带表皮，单个平行样品重量约120g。

1. 试验步骤

9.1 设备准备工作

9.1.1 开机预热

打开通风系统，调节检测所需气体流量以及冷却水循环系统压力，进行仪器开机预热准备，使其满足仪器正常工作的要求。

9.1.2 分析条件

在测试前电感耦合等离子体质谱仪需要选择相应的检测模式，并进行调谐，以达到最佳测试条件。

9.2 多晶硅块表面金属杂质浸取

9.2.1浸取空白

不加样品，经过浸取和分析过程的一个酸样品，用于监控分析过程，包括酸的纯度、浸取瓶的洁净度、交叉污染和环境洁净度。

9.2.2按照标准洁净室操作规程打开样品袋，将样品块转到PTFE/PFA瓶中并称重，精确至0.01g，向每个样品瓶中加入适量的浸取液没过样品块。

9.2.3将密封瓶放在通风橱中，置于70℃加热板上浸泡30min，该溶液用于金属污染物的检测。随同试样做两个浸取空白。

9.2.4使用ICP-MS依次检测浸取空白、样品的离子计数值cps，从工作曲线上查出相应的待测元素的浓度。

9.3 工作曲线的绘制

9.3.1根据被测定元素的含量范围，配制不同浓度的标准系列溶液，制备的标准溶液浓度范围应接近于估计的待分析元素的浓度，在配制标准溶液时配制过程应与样品检测过程保持一致，若样品检测酸浸取液采用质量计算，则标准溶液也该以此为准；若样品检测酸浸取液采用体积计算，标准溶液配制也要采用体积法。

9.3.2在与样品溶液测定相同的条件下，测量标准溶液系列的离子计数值cps，以待测元素浓度为横坐标，离子计数值cps为纵坐标，绘制工作曲线或计算回归方程，

1. 试验数据处理

多晶硅表面金属含量以质量浓度M计，按公式（1）计算:

………………………………（1）

式中：

M——多晶硅表面金属元素质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

I——待测分析元素质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

B——空白的质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

V——酸浸取液质量，单位为克（g）；

m——多晶硅样品质量，单位为克（g）。

注：当酸浸取液以体积进行计算时，多晶硅表面金属含量以体积浓度M计，按公式（2）计算：

………………………………（2）

式中：

M——多晶硅表面金属元素质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

I——待测分析元素质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/ml）；

B——空白的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/ml）；

V——酸浸取液体积，单位为毫升（ml）；

m——多晶硅样品质量，单位为克（g）。

1. 精密度

9家实验室分别对太阳能级多晶硅和电子级多晶硅进行了测定，实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差见表1和表2。

 表1 （%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Na | Mg | Al | K | Ca | Cr | Fe | Ni | Cu | Zn |
| 实验室内RSD | 1.7~16 | 1.6~6.7 | 2.4~14 | 3.2~19 | 1.1~18 | 3.5~6.7 | 2.9~13 | 12.2~17 | 3.4~16 | 2.6~16 |
| 实验室间RSD | 6.4 | 4.3 | 4.4 | 7.7 | 6.0 | 5.1 | 7.3 | 14.5 | 7.1 | 9.3 |

表2 （%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Na | Mg | Al | K | Ca | Cr | Fe | Ni | Cu | Zn |
| 实验室内RSD | 1.8~23 | 3.0~18 | 4.4~7.6 | 4.8~29 | 1.6~20 | 6.0~22 | 5.0~16 | 9.9~27 | 4.1~24 | 2.5~28 |
| 实验室间RSD | 13.4 | 9.8 | 5.3 | 12.2 | 8.8 | 12.6 | 10.3 | 11.4 | 11.2 | 13.0 |

1. 试验报告

试验报告应包含以下内容：

1. 多晶硅批样标识；
2. 使用的标准；
3. 仪器生产商、仪器型号；
4. 分析结果及其表示；
5. 操作者、测试日期、测试单位。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_