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

|  |
| --- |
|  |

硅材料中氢含量的测定

惰性气体熔融热导法

Determination of hydrogen content in silicon materials, inert gas fusion thermal conductivity method

|  |
| --- |
|  |
| (预审稿) |

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。

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材料分会（SAC/TC 203/SC2）提出并归口。本文件起草单位：江苏中能硅业科技发展有限公司

本文件主要起草人：

硅材料中氢含量的测定 惰性气体熔融热导法

1. **范围**

本文件规定了惰性气体熔融热导法测定硅材料中氢含量的方法。

本文件适用于硅材料中氢含量的测定，测定范围以质量分数表示为0.00001%～2.5%。

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 223.82 钢铁 氢含量的测定 惰性气体熔融-热导或红外法

GB/T 6379.2 测试方法与结果的准确度（正确度和精密度） 第2部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11446.1 电子级水

1. **测试原理**

试样进入经脱气的高纯石墨坩埚，在惰性气氛下加热熔融，试样中氢以分子的形式随载气流进入热导池中检测，根据桥电流的改变，计算出样品中氢含量。

1. **干扰因素**
   1. 样品表面清洁度影响检测结果，如果在取样和制样过程中样品受到污染，则样品在分析前需用合适的溶剂，例如优级纯或光谱纯的无水丙酮、无水乙醇清洗表面，再用高纯水清洗并干燥。
   2. 载气的热导率会影响检测器的灵敏度,建议使用与氢气热导率差别较大的氮气或氩气，以提高测试结果的准确度。
   3. 试样中氢的释放除了设定合适的功率或加热温度外，加入锡片助熔，不仅可以保证氢充分释放，还可以获得良好的测试重复性。
   4. 石墨坩埚和助熔剂材料的杂质元素可能会吸收一部分释放出的氢，石墨坩埚和助熔剂材料的氢含量也会影响分析数据的准确度，建议使用高纯石墨坩埚和高纯度助熔剂材料。
2. **试剂和材料**
   1. 高纯水：符合GB/T 11446.1 中EW-Ⅲ级。
   2. 载气：氮气（纯度 不小于99.999%）、氩气（纯度不小于99.999%）。
   3. 动力气：氮气、氩气或压缩空气，必须无油无水。
   4. 碱石棉：用于在仪器中吸收惰性气流中残留的二氧化碳。
   5. 无水高氯酸镁：颗粒试剂，用于在仪器中进行吸湿。
   6. 高纯镍囊（低氢）：用于包裹颗粒样品进样，尺寸为10mm×6mm圆柱体,氢释放量低于0.2ug。
   7. 石墨坩埚：使用由内坩埚（一次性）和外坩埚组合而成的石墨套坩埚,氢释放量低于0.2ug。
   8. 标准物质/标准样品：可以溯源的有证钢中氢标准物质标准样品等。
   9. 锡片：片状，作为助溶剂使用，单片重量为0.5g,氢释放量低于0.15ug。
   10. 清洗剂：优级纯或光谱纯，适用于清洗或清洁受污染的试样，例如，无水丙酮，无水乙醇等。
3. **仪器设备**
   1. 热导检测氢分析仪：由电极炉或感应炉、分析气流杂质去除系统、粉尘净化系统和热导池氢测量系统组成。
   2. 电子天平：感量优于0.1mg。
4. **测试环境**
   1. 温度：20±5℃
   2. 湿度：≤60%RH
5. **试样准备**
   1. 试样应能通过进样口落入石墨坩埚，如果尺寸过大可用钨锤或其他工具敲击成合适尺寸。
   2. 如果在取样和制样过程中样品受到污染，则样品在分析前需用合适的清洗剂（5.10）清洗表面，干燥处理后立即检测。
6. **试验步骤**
   1. **仪器准备**

按照仪器操作说明开机，确认仪器上流量计和压力表显示满足要求。检查仪器的分析气流杂质去除试剂、粉尘净化过滤器是否有效，若失效及时更换。

* 1. **空白试验**

试样测试前要进行空白实验，按照8.4.2和8.4.3操作将高纯镍囊通过进样口落入高纯石墨坩埚中进行测定，重复以上步骤至少3次，取得平均值记为高纯镍囊空白测定的氢含量值。

* 1. **工作曲线的绘制**

在试样测试前，根据试样中氢含量的预估值，选取一个氢含量与待测样品相当的标准物质/标准样品（5.7），按照8.4.1、8.4.2和8.4.3进行3次测试，计算3次标准物质/标准样品（5.7）测定结果的算术平均值，根据准物质/标准样品（5.7）测定结果的算术平均值和标准值进行仪器校正。

注：一些仪器具备计算机扩展功能，可以进行多点校准。

* 1. **测定**
     1. 称取试样0.1～1.0g，精确至0.1mg，
     2. 将称取的试样放入高纯镍囊（5.5）中，压扁镍囊赶走空气，折叠数次加以封口。镍囊直径不能太大，能顺利通过进料口。
     3. 将一副石墨套坩埚放在电极炉的下电极处或者感应炉的基座上，放入一片锡片（5.8），点击开始测量后，仪器从石墨套坩埚脱气到仪器读出试样中氢含量，完成测试操作。

注：如果仪器具备自动计算氢质量分数的功能，且数据结果输出设置为氢的质量分数，由控制仪器操作的计算机根据仪器的校准曲线或校正系数*f*自动计算出氢的质量分数。

* + 1. 至少取三份试样进行独立测定，取其平均值，结果波动应符合表1

1. **试验数据处理**

按式（1）计算氢元素质量分数%，按GB/T 8710修约，保留小数点后两位有效数字：

………………………………………(1)

式中：

W-试样中氢的质量分数（%）；

m1-试样中总氢的含量，单位为克（μg）；

m0-空白中总氢的含量，单位为克（μg）；

m-试样的质量，单位为克（g）；

1. **精密度**
   1. **重复性限**

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按照表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表1 重复性限

|  |  |
| --- | --- |
| 氢的质量分数/% | 重复性限 r/% |
| 0.00129 | 0.000198 |
| 0.00233 | 0.000220 |
| 0.00333 | 0.000366 |
| 0.00442 | 0.000389 |

* 1. **再现性限**

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按照表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 再现性限

|  |  |
| --- | --- |
| 氢的质量分数/% | 再现性限 R/% |
| 0.00129 | 0.000227 |
| 0.00233 | 0.000327 |
| 0.00333 | 0.000386 |
| 0.00442 | 0.000520 |

1. **试验报告**

试验报告应包含以下内容：

1. 样品名称；
2. 使用标准；
3. 测试环境；
4. 仪器型号；
5. 测试结果：以质量分数（%）计；
6. 操作者、测试日期、测试单位；
7. 其他；

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