ICS 13.040.30

CCS H 80

团体标准

T/CNIA XXXX—XXXX

环境空气洁净室AMC中掺杂剂B和P的测定电感耦合等离子体质谱法

|  |
| --- |
| SSemiconductor cleanrooms - Air molecular contaminant (AMC) dopant B and P determination - Inductively coupled plasma mass spectrometry（讨论稿） |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国有色金属工业协会

发布

中国有色金属学会

前  言

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)与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)共同提出并归口。

本标准起草单位：中环领先半导体科技股份有限公司，天津中环半导体股份有限公司、山东有研半导体材料有限公司、洛阳中硅高科技有限公司、新疆协鑫新能源材料科技有限公司、江苏中能硅业科技发展有限公司、新特能源股份有限公司、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司...

本标准主要起草人：李春阳、吴倩、由佰玲、孙燕、张园园、赵娟龙、张锦梅、王春明、邱艳梅、冯天、薛心禄...

环境空气 洁净室AMC中掺杂剂B和P的测定 电感耦合等离子体质谱法

1. 范围

本标准规定了测定洁净室空气AMC中掺杂剂B和P的电感耦合等离子体质谱仪测定方法。

本标准适用于洁净室内空气AMC中掺杂剂B和P的测定。

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 50591-2010 洁净室施工及验收规范

GB/T 37837 四级杆电感耦合等离子体质谱方法通则

SMEI F63 半导体加工用超纯水指南

GB/T 14264 半导体材料术语

GB/T 25915.1-2021 洁净室及相关受控环境 第1部分：按粒子浓度划分空气洁净度

GB/T 25915.6-2010 洁净室及相关受控环境 第6部分：词汇

GB/T 25915.8-2021 洁净室及相关受控环境 第8部分：按化学物浓度划分空气洁净度（ACC）等级

1. 术语和定义

GB/T 37837、GB/T 14264、 GB/T 25915.1、 GB/T 25915.6、GB/T 25915.8界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

洁净室

指将一定空间范围内空气中的微粒子、有害气体、细菌等污染物排除，并将室内温度、洁净度、室内压力、气流速度与气流分布、噪音振动及照明、静电控制在某一需求范围内，而所给予特别设计的房间。亦即是不论外在条件如何变化，其室内均能维持原先所设定要求的洁净度、温湿度及压力等性能的特性。

3.2

AMC（空气分子污染物, Airborne Molecular Contamination）

即环境中有能力沉降于表面上形成单分子层(Monolayer)薄膜的气态化学污染物质。

1. 原理

使用空气采样泵用纯水作吸收液吸收洁净室空气中的B和P元素，将含有待测元素的吸收液通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS）进样系统由载气带入高频等离子体源中，并在高温和惰性气氛中蒸发、解离、原子化和电离。这些离子高速通过双锥接口进入离子透镜后，在电场作用下聚焦成离子束并进入四极杆离子分离系统。离子被提取出并按照其质荷比分离后经离子检测器进行检测。按照质荷比进行定性分析、特定质荷比的检测信号进行定量分析，得出扫描溶液中待测元素的质量浓度。

1. 干扰和消除

a)检测人员的洁净检测能力会影响样品的测试结果，检测人员应经过严格的痕量分析培训并具备一定洁净室工作经验，对于测试过程中各环节可能存在的沾污具有控制技术和能力。

b)电感耦合等离子体质谱仪的调谐，如气压设定、稳定性、零点漂移、灵敏度等均会影响测试结果。

c)所用到的器皿和工具的洁净度会影响测试结果，实验室应具备保证器皿足够清洁的清洗流程和验收程序以减少带来的污染。

d)测试环境和人员操作手法直接影响测试结果，采样过程应尽可能避免触碰采样管路及器皿接口边缘，以防止带入外部沾污。

1. 试剂和材料

a)超纯水：电阻率大于18.0MΩ•cm（25℃），各待测元素含量均小于1ng/L，其他应符合 SMEI F63规定。

b)硝酸：质量分数65.0%～68.0%，各待测元素含量均小于10ng/L。

c)单标或者混合元素标准溶液：采用可以量值溯源的有证标准物质，元素质量浓度为10mg/L～1000mg/L。

d)调谐液：锂、钇、饰、铊、钴元素质量浓度均为10µg/L。

e)氢气、氦气、氧气：纯度（体积分数）应不小于99.999%。

f)防护用具符合相应洁净间要求的防酸衣、防酸手套、护目镜。

1. 仪器和设备

a)电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS）。

b)空气采样泵：流量0.050 L/min～5.00L/min。

c)移液器：10μL～100μL、100μL～1000μL。

d)分析天平：感量为 0.1 mg。

e)冲击式吸收瓶、容量瓶、样品管：用于储存、收集溶液，由聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）或全氟烷氧基树脂（PFA）等可清洗且对测试结果无影响的材料制成。

f)一般实验室常用仪器和设备。

1. 测试环境

ICP-MS应设备安装在Class 100（GB/T 25915.1-2021 5级）以上的洁净室内，环境中的相对湿度过大，容易造成仪器表面结水，产生触电危险。在确保仪器稳定的前提下，根据各实验室的实际情况，规定试验条件为：温度范围15℃～25℃，相对湿度不大于75%。

1. 样品

9.1 样品采集

9.1.1 AMC吸收溶液制备

如图1所示：在大气采样系统（空气采样泵）后串联两支内装50mL吸收液（纯水）的冲击式吸收瓶，连接管应尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。将采样系统放在规定采样点等速采样。采样点设置可根据测量目的设置，也可参考洁净室颗粒采样规则设定采样点，采样流速（0.2～3.0）L/min，采集时间（0.5～24）h，同时记录采样点温度、湿度、采样时间、采样流速等。采样完毕，将两支冲击式吸收瓶内溶液混合后用封口膜或转移至样品瓶密封好待测。



1. 采样具体参数可根据区域的AMC含量、测量目的、捕集效率等确定，如有必要提升捕集效率，可配置1%硝酸（使用6.b配置）代替纯水作为吸收液。
2. 采样装置示意图

9.1.2 空白溶液制备

每次采集样品应至少带一套全程序空白样品。制作方法为：将装好吸收液的吸收瓶带至采样现场，不进行空气采集，和采集样同步静置。结束后将两份溶液混合后密封，带回实验室待测。

9.2 样品运输和保存

采集的吸收溶液及空白溶液应做密封处理，避免倾倒和剧烈摇晃，并尽快完成试样测试（溶液最大放置时间可根据实验室具体情况设置卡控要求）。

1. 分析步骤

10.1 仪器准备

a)按仪器操作说明初步设定仪器工作条件，用调谐液调整仪器，在测试元素的离子计数的同时，对仪器工作条件进行优化、调谐，以达到最佳灵敏度的测试条件。

b)测试超纯水中各待测元素的含量，确认设备的可靠性与稳定性

10.2 校准曲线的绘制

a)用洁净的容量瓶与分析天平，配制不同质量浓度的系列标准溶液。所配制的系列标准溶液质量浓度值应尽量接近扫描溶液中待测元素的质量浓度值。例如，扫描溶液中待测元素质量浓度预计在0.50µg/L，可分别取0µL、0.05µL、0.10µL、0.20µL、0.50µL、1.00µL的混合元素标准溶液（各待测元素质量浓度为10mg/L)，用超纯水定容至100mL，此系列标准溶液中各元素的质量浓度分别为0µg/L、0.05µg/L、0.10µg/L、0.20µg/L、0.50µg/L、1.00µg/L。

b)在电感耦合等离子体质谱仪上对系列标准溶液中各待测元素质量浓度进行测试，以系列标准溶液中各元素信号值为纵坐标，各元素的质量浓度为横坐标做校准曲线。校准曲线的线性相关系数应优于0.999。

10.3 样品测定

在电感耦合等离子体质谱仪上，按表1中推荐的质量数及模式，分别对空白溶液和AMC吸收溶液进行测试，如果样品浓度高于标准曲线最高点浓度，可将样品稀释后测定，同时记录稀释倍数。仪器根据校准曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液浓度和AMC吸收溶液中各待测元素的质量浓度。

1. 推荐的质量数及模式

|  |  |
| --- | --- |
| 元素名称 | 质量数及模式 |
| 硼 | 11 B [ No Gas ] |
| 磷 | 31 -> 47 P [ O2 ] |

10.4 测定次数

至少独立地测定2次，取2次测试结果的算术平均值。

1. 结果计算与表示

按照公式计算环境空气AMC中掺杂剂B和P的浓度（n g/m3）：



式中：

C---环境空气AMC中水溶性离子的浓度（μ g/m3）；

c样---由标准曲线测试冲击瓶的试样混合后的离子浓度，μ g/L；

c空白---实验室空白试样中离子质量浓度，μ g/L；

V---吸收液体积，（50.0×2）m L；

D---试样稀释倍数；

Vnd---标准大气压下空气采样总体积，m3。

1. 试验数据处理

当样品含量小于1μg/m3时，结果保留至小数点后三位；当样品含量大于或等于1μg/m3时，结果保留三位有效数字。

1. 精密度

13.1 重复性

使用 0.50 µg/L加标溶液重复测试11次，B和P的相对标准偏差RSD分别为：8.62%、7.25%，均＜10%，回收率分别为95.1%、97.4%，均在80%-120%之间。

13.2 再现性

待补充

1. 实验报告

试验报告一般包括以下内容：

a) 试验样品：采样点位和名称；

b) 试验环境：温度、湿度等；

c) 试验设备：仪器名称；

d) 试样信息：采样体积、采样时间、采样流速、大气压及温度等；

e) 试验结果：标准曲线、样品浓度、稀释倍数等；

g) 试验人员及日期；

h） 本标准编号；

i） 其他。