**《半导体洁净室 水溶性空气分子污染物（AMC）的测定 离子色谱法》**

**编制说明（讨论稿）**

**一、工作简况**

**1.1立项目的和意义**

目前，随着相关部门对产品纯度的要求日益提升，人民对工作和生活环境健康的关注度日益增强，无论是电子芯片制造、药品生产及食品生产，还是公众日常的家庭生活，空气分子污染均是不可忽视的污染类型，空气分子污染物（AMC）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，有机污染会引起生产工具中不利的影响，同时增加集成半导体器件、磁盘驱动、液晶显示器等高科技公司的生产成本，AMC是许多高新技术生产流程中关注的重点问题，其控制技术已经成为半导体等产品良率提升的必要手段。

国际半导体设备及材料协会在SEMIF21-1102中规定了洁净室中AMC水平分类的标准，该分类标准用于确定半导体洁净室的规格、洁净室内污染物的控制水平和测量设备的性能要求。该标准将AMC污染物分为4类：一是酸性污染物，包括盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸等；第二种是碱性污染物，主要是氨气；第三种是可凝性污染物，指常压下沸点大于室温且会在表面凝结的化学物质但不包括水；第四种是掺杂性污染物，可改变半导体电性能的化学元素，如硼、磷、砷和金属离子等。

**1.2任务来源**

针对AMC中水溶性阴离子及阳离子，国内外暂无确切相关标准，暂未规范标准化操作。但监控并控制AMC必不可少，现参照《室内环境检测仪器及应用技术》、《GB50591-2010 洁净室施工及验收规范》及《JACA No.35-2003》利用离子色谱仪对AMC中水溶性阴离子及阳离子进行分析测定。公司内部可提供技术、人员、环境、仪器设备等支撑此标准制定，对洁净室AMC中阴阳离子进行监控，不断标准化至修订相关标准。

本次项目标准化对象为洁净室AMC中水溶性阴离子和阳离子。本标准利用纯水作为吸收液，恒定采样时间及流速进行洁净车间内空气采样，利用离子色谱仪分析吸收液中阴阳离子。目前国内外暂无针对该项目检测项目的采样及测定的详尽标准，虽然标准内采样等步骤与《JACA No.35-2003》、《GB50591-2010洁净室施工及验收规范》标准有交叉，但是具体细节不尽相同。

**二、主要工作过程**

**2.1 起草阶段**

本标准的制定工作由中环领先半导体科技股份有限公司承担。《环境空气 洁净室AMC中水溶性阴离子和阳离子的测定 离子色谱法》项目通过了计划公示后，起草单位即组织成立了标准起草工作组，讨论并形成了制定工作计划及任务分工。2024年2月，起草工作组完成国家标准《环境空气 洁净室AMC中水溶性阴离子和阳离子的测定 离子色谱法》的讨论稿，并提交给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秘书处。

2024年3月6日，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在南京主持召开了《环境空气 洁净室AMC中水溶性阴离子和阳离子的测定 离子色谱法》的第一次工作会（讨论会），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、新特能源股份有限公司、江苏中能硅业科技发展有限公司、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司等10家单位的近30 人参与了本次讨论会，会上将对该草案进行讨论，并会根据修改意见形成本标准的修改稿。

**2.2 预审、审定、报批计划**

根据《中色协科字[2023]95号2023-040-T/CNIA》计划号任务，计划于2024年6月完成标准预审，2024年8月完成标准审定。预计2025年12月前完成报批。

**2.3标准承研单位概况及起草人所做的工作**

牵头单位中环领先半导体科技股份有限公司，前身是1958年组建的天津市半导体材料厂及1969年组建的天津市第三半导体器件厂，深耕半导体产业60余年，是中国规模较大的半导体材料研发生产单位，主要研发路线为CZ&FZ晶体双工艺，产品涵盖4-12英寸硅抛光片，外延片，以及SOI产品和SiC外延片。企业愿景：致力于成为中国大陆规模最大、全球产品综合门类最齐全的半导体硅片供应商，国内领先，全球追赶。

主要起草人为公司实验中心技术骨干，实验中心拥有多台业内先进的分析设备，运行完善的IEC/ISO 17025管理体系，并取得了国家认可证书，从事半导体材料的物理性能、化学性能、环境检测等测试工作。在不断强化技术实力和科研工作的基础上，实验中心也十分重视标准化研究以及国家、行业标准的制修订工作，积极承担标准化项目。实验中心拥有1台高精度离子色谱仪，有丰富的操作、试验经验，可以为《环境空气 洁净室AMC中水溶性阴离子和阳离子的测定 离子色谱法》标准的制定提供充分的验证报告。实验中心拥有一批高素质的专业人才，积极参与标准化建设工作，有丰富的制（修）订标准的经验。

本文件的主要起草单位为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、新特能源股份有限公司、江苏中能硅业科技发展有限公司、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司等。有色金属技术经济研究院有限责任公司对标准各环节的稿件进行了审查修改，确保标准符合GB/T 1.1 的要求。

李春阳、吴倩、由佰玲、孙燕、张园园、王春明、邱艳梅、冯天、薛心禄组织协调标准起草，开展试验复验工作；李素青秘书长参与标准文本质量的审查、修改和意见反馈等。

**三、标准编制原则及确定主要内容的确定依据**

**3.1编制原则**

3.1.1 本标准编制主要依据 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》的统一规定和要求进行编写。

3.1.2 本标准的编制符合我国的法律法规，确保标准的合法和合规性。

3.1.3 本标准的编写参考了相关国家标准，听取了各方的意见，力求标准的科学性、合理性。

**3.2确定标准主要内容的依据**

3.2.1 范围的确定

用纯水作吸收液吸收洁净室空气中的阴离子与阳离子，将形成含有待测阴离子与阳离子的试样注入离子色谱仪进行分离测定。用电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

3.2.2 规范性引用文件的规定

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

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

HJ 84-2016 水质 无机阴离子（F-、Cl-、NO2-、Br-、NO3-、PO43-、SO32-、SO42-）的测定 离子色谱法

HJ 800-2016 环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li+、Na+、NH4+、K+、Mg2+、Ca2+）的测定 离子色谱法

3.2.3干扰因素的说明

3.2.3.1 保留时间接近的两种离子，当浓度相差较大而影响低浓度离子测定时，可调节流速、改变淋洗液配比等方式消除干扰。

3.2.3.2 样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用RP柱或C18柱处理消除或减少其影响。

3.2.3.3 当选用碳酸钠和碳酸氢钠淋洗液，水负峰干扰F-的测定时，可在样品与标准溶液中分别加入适量相同浓度和等体积的淋洗液，以减小水负峰对F-的干扰。

3.2.3.4应严格控制环境条件，仪器应放置在可调温的超净环境中。

3.2.4试剂和材料

3.2.4.1 实验用水：电阻率≧18.2MΩ·cm（25℃），新制备的去离子水。

3.2.4.2 硝酸：55%，金属离子含量不大于10ppt。

3.2.4.3 标准溶液

使用有证多元素溶液标准物质或按照HJ 84-2016、HJ 800-2016规定制备，互有化学干扰、产生沉淀及互有色谱干扰的元素应分组配制（可参考表1）。

表1：各种元素分组配置参考表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 组别 | 元素和浓度 | 介质 |
| 阴离子标准溶液 | F-、Cl-、Br-、NO3-、PO43-、SO42-各离子浓度为10.0mg/L | 水 |
| 阳离子标准溶液 | Li+、Na+、K+、Mg2+、Ca2+各离子浓度为10.0mg/L | 水 |
| 铵根标准溶液 | NH4+离子浓度为1000mg/L | 水 |

3.2.4.4 阴离子淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

3.2.4.5碳酸盐淋洗液（Ⅰ）：c（Na2CO3）=3.2mmol/L，c（NaHCO3）=1.0mmol/L。

准确称取0.6784g碳酸钠和0.1680g碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全量转入2000mL容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

碳酸盐淋洗液（Ⅱ）：使用市售有证物质。

3.2.4.6阳离子淋洗液

阳离子淋洗液（Ⅰ）：c（HNO3）=0.4‰。

移取0.4mL硝酸（35%）于1000mL容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

阳离子淋洗液（Ⅱ）：c（HNO3）=1.7mmol/L，c（吡啶二羧酸）=1.7mmol/L

使用市售有证物质稀释配制。

3.2.5 试验条件的说明

IC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%。

3.2.6 仪器设备的说明

3.2.6.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

a)阴离子色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的阴离子。

b)阴离子抑制器。

c)阳离子色谱柱：阳离子分离柱和阳离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的阳离子。

d)电导检测器。

3.2.6.2 空气采样泵：流量0.050L/min～5.00L/min。

3.2.6.3一次性注射器：1mL～10mL。

3.2.6.4移液器：10μL～100 μL、100μL～1000 μL。

3.2.6.5分析天平：感量为 0.1 mg。

3.2.6.6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）或其他可清洗且对测试结果无影响的材料制成。

3.2.6.7一般实验室常用仪器和设备。

3.2.7样品

3.7.1 样品采集

3.7.1.1 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50 mL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。

图1：采样装置示意图



注：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。

3.7.1.2 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。

3.2.7.3 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）。

3.2.8 测试

3.2.8.1 仪器的准备

根据仪器说明书优化测量条件或参数。参考条件：阴离子分离柱。碳酸盐淋洗液，流速0.7mL/min，抑制性电导检测器，连续自循环再生抑制器，CO2抑制器。阳离子分离柱。硝酸淋洗液，流速0.9mL/min，非抑制性电导检测器。进样量：2000μL。

3.2.8.2 标准曲线的绘制

利用自动配液装置或进行手动配制系列标准溶液，配制成5个不同浓度的混合标准系列，标准系列质量浓度见表1。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围，按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪进行测定，记录峰面积（或峰高），以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

表1 离子标准系列质量浓度

|  |  |
| --- | --- |
| 离子称 | 标准系列浓度（μg/L） |
| F- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| Cl- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| Br- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| NO3- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| PO43- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| SO42- | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 2.5 | 5.0 |
| Li+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |
| Na+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |
| NH4+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |
| K+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |
| Mg2+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |
| Ca2+ | 2.5 | 5.0 | 10 | 25 | 50 |

3.2.8.3 试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤，将AMC吸收溶液和空白溶液分别转入两支测试量杯内，使用自动进样或者手动进样的方式注入离子色谱仪定量环，进行样品的测定。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。

3.2.9 结果计算与表示

按照公式计算环境空气AMC中阴阳离子的浓度（ng/m3）：



式中：C---环境空气AMC中水溶性离子的浓度（μg/m3）；

c样---由标准曲线测试冲击瓶的试样混合后的离子浓度，μg/L；

 c空白---实验室空白试样中离子质量浓度，μg/L；

 V---吸收液体积，（50.0×2）mL；

D---试样稀释倍数；

Vnd---标准大气压下空气采样总体积，m3。

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

3.2.10精密度和再现性的计算

1. 使用 1.0µg/L阴离子加标溶液重复测试10次，各元素的相对标准偏差RSD均＜10%，回收率均在90%-110%之间，详见下表。

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | F-浓度（μg/L） | Cl-浓度（μg/L） | Br-浓度（μg/L） | NO3-浓度（μg/L） | PO43-浓度（μg/L） | SO42-浓度（μg/L） |
| 1 | 1.00  | 0.96  | 1.00  | 0.92  | 1.09  | 1.05  |
| 2 | 0.97  | 0.96  | 0.97  | 0.94  | 1.09  | 1.04  |
| 3 | 1.01  | 0.98  | 1.00  | 0.96  | 1.04  | 1.06  |
| 4 | 1.03  | 1.03  | 1.03  | 0.94  | 1.07  | 1.07  |
| 5 | 1.08  | 0.93  | 1.08  | 0.96  | 0.96  | 0.99  |
| 6 | 1.03  | 0.99  | 1.01  | 1.01  | 1.02  | 1.03  |
| 7 | 1.02  | 0.97  | 1.01  | 0.96  | 0.83  | 1.01  |
| 8 | 1.00  | 0.96  | 0.98  | 0.98  | 0.99  | 1.00  |
| 9 | 1.06  | 1.03  | 1.04  | 0.99  | 0.91  | 1.09  |
| 10 | 1.07  | 0.93  | 1.09  | 1.01  | 1.01  | 1.01  |
| 平均值 | 1.03  | 0.97  | 1.02  | 0.97  | 1.00  | 1.04  |
| 相对标准偏差RSD | 3.3% | 3.7% | 3.9% | 3.1% | 8.3% | 3.2% |
| 回收率 | 103% | 97% | 102% | 97% | 100% | 104% |

1. 使用 10µg/L阳离子加标溶液重复测试10次，各元素的相对标准偏差RSD均＜10%，回收率均在90%-110%之间，详见下表。

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Li+浓度（μg/L） | Na+浓度（μg/L） | NH4+浓度（μg/L） | K+浓度（μg/L） | Mg2+浓度（μg/L） | Ca2+浓度（μg/L） |
| 1 | 10.33  | 9.31  | 10.10  | 10.77  | 10.35  | 10.26  |
| 2 | 9.15  | 9.03  | 10.51  | 9.04  | 9.05  | 9.67  |
| 3 | 10.31  | 9.78  | 10.12  | 10.76  | 10.64  | 10.44  |
| 4 | 9.71  | 9.20  | 9.74  | 10.80  | 10.69  | 10.67  |
| 5 | 9.78  | 9.45  | 10.77  | 10.89  | 9.53  | 10.47  |
| 6 | 10.46  | 9.96  | 9.90  | 10.89  | 10.88  | 10.85  |
| 7 | 10.48  | 9.47  | 9.89  | 10.89  | 10.57  | 10.61  |
| 8 | 9.32  | 9.20  | 10.30  | 9.16  | 9.24  | 10.13  |
| 9 | 9.87  | 9.36  | 9.53  | 10.69  | 10.01  | 10.50  |
| 10 | 9.95  | 9.63  | 10.55  | 10.15  | 10.46  | 10.29  |
| 平均值 | 9.94  | 9.44  | 10.14  | 10.40  | 10.14  | 10.39  |
| 相对标准偏差RSD | 4.7% | 3.0% | 3.9% | 6.9% | 6.4% | 3.2% |
| 回收率 | 99% | 94% | 101% | 104% | 101% | 104% |

**四、标准水平分析**

本标准为首次制定针对半导体洁净室所关注的极低含量的AMC（Air molecular contaminant）的测试方法，其包含了采样方法和测试方法两部分，其操作简单，器具易获得等特点，能够对洁净室的AMC含量进行表征，以改善其制程管控能力，具有国内领先水平。

**五、与现行法律、法规及强制性国家标准协调配套情况**

本标准不违反国家现行的有关法律、法规，与现行的国家标准、国家军用标准、行业标准没有冲突。

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议**

建议将本标准作为团体标准发布实施。

**八、代替或废止现行有关标准的建议**

本标准未初次发行。

**九、其他应予说明的事项**

本标准是采用的业内普遍存在的比较成熟大气采集技术和仪器分析技术，未涉及专利问题。通过该方法可以协助行业对AMC含量评价方法的统一，若对结果有疑义，以供需双方商议的测试方法为准。

标准编制组

2024 年2 月