

《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》编制说明（预审稿）

一、工作简况

1.1 立项目的和意义

随着信息技术的飞速发展，我国半导体相关的工业洁净厂房市场规模大幅增长，而随着大规模集成电路芯片线宽不断变窄，超低浓度分子级别的气态化学污染物已经成为了影响产业发展和良品率的主要因素。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，有机污染会引起生产工具中不利的影晌，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。

确定半导体洁净室内 AMC 状况的方法是现场测试，但是由于半导体洁净室内 AMC 的体积分数极低，可以达到 10^{-9} 甚至 10^{-12} 级别，因此常规的民用建筑室内空气质量（IAQ）检测方法，如电化学仪器、分光光度法等已经无法准确测得半导体洁净室内 AMC 的实际浓度。由于环境控制属于厂家保密的技术范围，而且普通学者也很难有机会进入微电子洁净室内进行测试，因此，目前还鲜有文献对半导体洁净室内的 AMC 状况进行从建造到试运行全过程的现场测试研究。

1.2 任务来源

针对 AMC 中掺杂性污染物 B 和 P，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》利用电感耦合等离子体质谱法对 AMC 中掺杂剂 B 和 P 进行分析测定。该方法灵敏度

高，速度快，可在几分钟内完成几十个元素的定量测定且谱线简单，干扰相对于光谱技术要少。样品的制备和引入相对于其他质谱技术简单，既可用于元素分析，还可进行同位素组成的快速测定。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 中掺杂剂 B 和 P 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 中掺杂剂 B 和 P。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，利用电感耦合等离子体质谱仪一次采样即可定量分析吸收液中阴阳离子也可以分析吸收液中的 B 和 P。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

本标准的制定工作中环领先半导体科技股份有限公司承担。《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》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《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》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《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》的第一次工作会（讨论会），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、江苏鑫华半导体科技股份有限公司、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、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司、新特能源股份有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、杭州中欣晶圆半导体股份有限公司、上海晶盟硅材料有限公司、江苏环鑫半导体有限公司、四川永祥新能源有限公司等 15 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

2024年6月5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武汉主持召开了《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》的第二次工作会（预审会），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、江苏鑫华半导体科技股份有限公司、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、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司、新特能源股份有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、杭州中欣晶圆半导体股份有限公司、上海晶盟硅材料有限公司、江苏环鑫半导体有限公司、四川永祥新能源有限公司等 15 家单位的近 30 人参与了本次讨论会，会上将对该预审稿进行讨论，并会根据修改意见形成本标准的预审稿。

2.3 审定、报批计划

根据《中色协科字[2023]95 号 2023-039-T/CNIA》计划号任务，计划于 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 5 台高精度电感耦合等离子体质谱仪，有丰富的操作、试验经验，可以为《半导体洁净室 空气分子污染物（AMC）掺杂剂 B 和 P 测定 电感耦合等离子体质谱法》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、江苏鑫华半导体科技股份有限公司、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、上海新昇半导体科技有限公司、青海芯测科技有限公司、新特能源股份有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、杭州中欣晶圆半导体股份有限公司、上海晶盟硅材料有限公司、江苏环鑫半导体有限公司、四川永祥新能源有限公司等。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、孔令群、赵娟龙、张锦梅、王春明、冯天、薛心禄、邱艳梅、刘国霞、张锦梅、徐新华、顾广安、杨玉聪、徐顺波等组织协调标准起草，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

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。

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/T 11446.1 电子级水

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

3.2.3 干扰因素的说明

3.2.3.1 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。

3.2.3.2 采样过程中应尽可能避免触碰器皿接口边缘，以防止带入外部沾污。

3.2.3.3 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，为确保设备的可靠性实验室应定期对设备进行核查。

3.2.3.4 所用到的器皿和管路、工具和防护用具的洁净度会影响测试结果，为减少其对实验结果的影响实验室应具备清洗流程和验收程序以保证器皿和管路、工具和防护用具的洁净度。

3.2.3.5 吸收液对测试结果存在影响，本方法使用的吸收液为超纯水。

3.2.3.6 器皿的元素析出会对结果造成影响，实验室可根据分析元素选择合适的采样容器。

3.2.3.7 采样区域的环境会影响测试结果，应在 GB/T 25915.1-2021 6 级及以上区域采样，防止环境颗粒溶解吸收液中堵塞仪器进样管。

3.2.4 试剂和材料

3.2.4.1 超纯水：电阻率大于 $18.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)，各待测元素含量均小于 1ng/L ，其他应符合 GB/T 11446.1 规定。

3.2.4.2 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。

3.2.4.3 氦气、氧气：纯度（体积分数）应不小于 99.999%。

3.2.4.4 防护用具符合相应洁净间要求的防酸衣、防酸手套、护目镜等。

3.2.5 试验条件的说明

本设备安装在 Class 100（GB/T 25915.1-2021 5 级）以上的 Clean Room 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%，既能保证仪器稳定，又能兼顾中国南北的温度、湿度差异。

3.2.6 仪器设备的说明

3.2.6.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

3.2.6.2 空气采样泵：流量0.050L/min~5.00L/min。

3.2.6.3 移液器：10μL~100μL、100μL~1000μL。

3.2.6.4 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的用于储存、收集溶液的器皿

3.2.6.4.1 冲击式吸收瓶：30mL~100mL

3.2.6.4.2 储液瓶：100mL容量

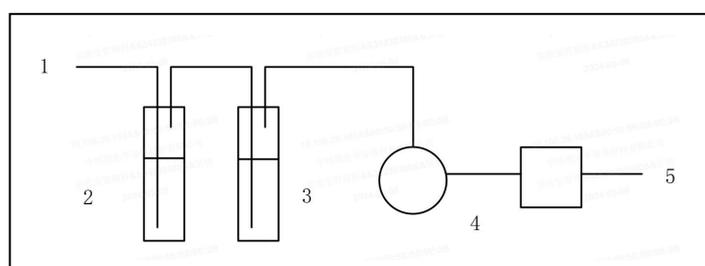
3.2.7 样品

3.2.7.1 样品制备

3.2.7.1.1 AMC吸收溶液制备

如图1所示：在大气采样系统（空气采样泵）前串联两支内装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；选择采样流速（0.2~3.0）L/min，采集时间（0.5~24）h，控制空气采样体积在100L~500L之间；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倒入100ml储液瓶混合后密封待测。



注：1——空气采集口；2、3——吸收液；4——大气采集系统；5——废气。

图1 采样装置示意图

3.2.7.1.2 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，静置过程中需保证样品瓶处于密闭状态。结束后将两份溶液混合后密封，带回实验室待测。

3.2.7.2 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，必要时冷藏（6℃-12℃）运输保存，并于7天内完成测试。

3.2.8 测试

3.2.8.1 仪器准备

3.2.8.1.1 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。

3.2.8.1.2 实验室应对实验过程中所用到的超纯水进行监控，确保其不对实验结果造成影响。

3.2.8.2 校准曲线的绘制

3.2.8.2.1 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。

3.2.8.2.2 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。

3.2.8.3 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(磷建议使用氧模式),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。

表 1 推荐的质量数及模式

元素名称	质量数
硼	¹¹ B
磷	³¹ P

3.2.8.4 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。

3.2.9 结果计算与表示

3.2.9.1 按照公式计算环境空气(AMC)中掺杂剂 B 和 P 的浓度(μg/m³):

$$C = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times D}{v \times 60 \times h}$$

式中:

C---空气分子污染物(AMC)掺杂剂 B 和 P 的浓度,单位为微克每立方米(μg/m³);

c₁---由标准曲线测试 AMC 吸收溶液的离子浓度,单位为微克每升(μg/L);

c₀---实验室空白试样中离子质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V---吸收液体积,单位为毫升(ml);

D---试样稀释倍数;

v---采样流速,单位为升每分钟(L/min);

h---采样时间,单位为小时(h)。

3.2.9.2 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。

3.2.10 精密度计算

3.2.10.1 实验室内仪器精密度

实验室配置 0 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L 系列标准溶液绘制标准曲线,使用 0.50 μg/L 中间浓度标液重复测试 11 次,

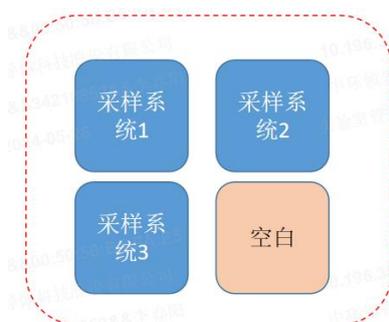
其相对标准偏差小于 10%，回收率均在 80%-120%之间，详见下表：

序号	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	B 含量 $\mu\text{g/L}$	P 含量 $\mu\text{g/L}$
1	0.5	0.458	0.478
2	0.5	0.481	0.532
3	0.5	0.512	0.526
4	0.5	0.450	0.469
5	0.5	0.415	0.467
6	0.5	0.446	0.487
7	0.5	0.479	0.499
8	0.5	0.429	0.424
9	0.5	0.539	0.509
10	0.5	0.535	0.523
11	0.5	0.486	0.440

平均值	0.475	0.487
相对标准偏差	8.62%	7.25%
回收率	95.1%	97.4%

3.2.10.1 实验室间精密度

因无法获得含有特定浓度 AMC 的样品气体做巡回试验，故将实验室多次采样的重复性作为精密度的评价方法，设计比对试验如下：



采样位置示意图

A.使用 3 套采集系统 + 一套吸收管做空白，放在临近位置同时开始采样，最终得到 1 个空白样，3 个平行测试样；

B. 空白值测试 2 次取平均值即为 c_0 ，记录到《数据汇总表》；

C.每个测试样测试 3 次，3 个样共 9 个数据 c_1 ，计算出 $C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 后，记录到《数据汇总表》

最终返回了 10 家实验室数据，计算 3 个样的相对标准偏差 RSD，B 和 P 测试值在 $0\sim 0.332\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，RSD 范围：6.3%-33.8%。详见以下 2 个表格：

表 1：各实验室 AMC 浓度测试值

类型		掺杂剂	
元素		11 B	31 P
公司 1	RSD	0.002	0.015
公司 2	RSD	0.008	0.039
公司 4	RSD	0.007	0.000
公司 5	RSD	0.159	0.236
公司 8	RSD	0.008	0.013
公司 10	RSD	0.332	0.166
公司 11	RSD	0.051	0.010
公司 12	RSD	0.004	0.006
公司 14	RSD	0.008	0.042
公司 15	RSD	0.111	0.028
重复性--有效数据	范围	$0\sim 0.332\mu\text{g}/\text{m}^3$	

表 2：各实验室重复性 RSD

类型		掺杂剂	
元素		11 B	31 P
公司 1	RSD	6.30%	6.70%
公司 2	RSD	14.40%	7.80%
公司 4	RSD	30.70%	0.00%
公司 5	RSD	22.80%	33.80%

公司 8	RSD	12.20%	61.40%
公司 10	RSD	26.10%	8.70%
公司 11	RSD	19.80%	16.10%
公司 12	RSD	11.80%	10.80%
公司 14	RSD	15.70%	9.90%
公司 15	RSD	7.00%	5.30%
重复性--有效数据	MIN	6.30%	6.70%
	MAX	30.70%	33.80%
	范围	6.3%-33.8%	

注：

各家实验室的设备型号及采样器皿不同，其空白值控制水平不同，因空气中 AMC 含量较低，故以上数据符合下列情况时视为无效数据（标黄部分）：

- a.测试值<空白值；
- b.测试值低于各实验室设定的 MDL；
- c.三个样中明显存在样品污染或容器污染导致异常值；
- d.单个样测试 3 次的重复性较差的数据。

详细测试结果详见各实验室提供原始测试记录：（附页）

四、标准水平分析

本标准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

本标准为首次发行。

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 6 月