|  |
| --- |
| ICS 77.040  CCS H17 |

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX-XXXX

|  |
| --- |
|  |

硅外延用三氯氢硅中杂质含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

|  |
| --- |
| Determination of impurity content in Trichlorosilane for silicon epitaxy ——Inductively coupled plasma mass sepectrometry |
| (讨论稿) |

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 29056-2012《硅外延用三氯氢硅化学分析方法 硼、铝、磷、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、钼、砷和锑量的测定 电感耦合等离子体质谱法》，与GB/T 29056-2012相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了标准的适用范围（见第1章，2012年版的第1章）；
2. 更改了原理（见第4章，2012年版的第2章）；
3. 更改了试剂（见第7章，2012年版的第3章）；
4. 更改了试验步骤（见第10章，2012年版的第5章）；
5. 更改了精密度（见第12章，2012年版的第7章）。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）、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（SAC/TC203/SC2）提出并归口。

本文件起草单位：洛阳中硅高科技有限公司等

本文件主要起草人：

GB/T29056-xxxxxx

硅外延用三氯氢硅中杂质含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

警告示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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规规定的条件。

1 范围

本文件规定了硅外延用三氯氢硅中锂、硼、钠、镁、铝、钾、钙、磷、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、钼、砷、铅等元素的电感耦合等离子体质谱仪测定方法。

本文件适用于硅外延用三氯氢硅中杂质元素含量的测定。各元素测定范围见表1。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 测定范围（质量浓度ng/g） |
| Li | 0.01 ～20 |
| B | 0.01 ～20 |
| Na | 0.01 ～20 |
| Mg | 0.01 ～20 |
| Al | 0.01 ～20 |
| K | 0.01 ～20 |
| Ca | 0.01 ～20 |
| P | 0.01 ～20 |
| Ti | 0.01 ～20 |
| V | 0.005 ～20 |
| Cr | 0.01 ～20 |
| Mn | 0.01 ～20 |
| Fe | 0.01 ～20 |
| Co | 0.005 ～20 |
| Ni | 0.01 ～20 |
| Cu | 0.01 ～20 |
| Zn | 0.01 ～20 |
| Ga | 0.01 ～20 |
| As | 0.01 ～20 |
| Mo | 0.005 ～20 |
| Pb | 0.01 ～20 |

2 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 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 11446.1 电子级水

GB/T 25915.1 洁净室及相关受控环境　第1部分：空气洁净度等级

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

三氯氢硅与甘露醇水溶液反应，生成二氧化硅、氢气和甘露醇的络合物，再通过氢氟酸与二氧化硅反应生成四氟化硅气体，在加热条件下去除大量基体，杂质残留于器皿中，用硝酸溶液溶解，制备成待测样品。 样品在载气的作用下进入高频等离子体炬焰中，在高温下被充分电离，产生的离子经过离子采集装置后 进入质量分离器，质量分离器根据离子的质荷比进行分离，根据待测元素信号响应值测定含量。

5 干扰因素

5.1 检测人员、环境、使用器皿及工具的沾污将直接影响测量结果的准确度，应避免操作过程的各种沾污。

5.2 三氯氢硅易水解产生二氧化硅吸附杂质引起沾污，因此采样用取样瓶应清洁干燥，采样时减少与空气接触，采样结束应立即加盖密封。

5.3 化学试剂的纯度影响测量结果的准确度，测试前应确认超纯水、氢氟酸、硝酸的纯度符合7试剂和材料要求。

5.4 容器和进样系统的洁净度及操作过程等因素直接影响测量结果的准确度，发现沾污应及时清洗更换，严控操作步骤。

5.5 双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉污染和仪器信号漂移等因素会影响测量结果，应通过优化仪器参数、内标校正、干扰方程校正、碰撞反应池技术、标准加入法等进行消除和校正。

6 试验条件

6.1 环境温度：18 ℃～28 ℃。

6.2 相对湿度：不大于65 %。

6.3 洁净室等级：满足GB/T 25915.1中定义的ISO 6级的要求。

6.4 超净工作台：满足GB/T 25915.1中定义的 ISO 5级的要求。

7 试剂和材料

7.1 超纯水：符合GB/T 11446.1中EW-Ⅰ级技术指标。

7.2 氢氟酸：质量分数40%～50%，每种杂质含量均低于 0.01 ng/mL。

7.3 硝酸：质量分数65%～70%，每种杂质含量均低于 0.01 ng/mL。

7.4 硝酸溶液(1+99)：每种杂质含量均低于 0.01 ng/mL。

7.5 甘露醇：纯度大于99.9999%。

7.6 甘露醇溶液（2+98）：称取1 g甘露醇（7.5）用超纯水（7.1）定容至100 g。

7.7 混合标准贮存溶液：含锂、硼、钠、镁、铝、钾、钙、磷、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、钼、砷、铅元素，各元素含量均为10 μg/mL。

7.8 混合标准溶液：将混合标准贮存溶液（7.6）按逐级稀释方法制备，与标准贮存溶液保持一致的酸度（用时稀释），各元素含量均为0.1 μg/mL。

7.9 高纯氮：体积分数≥99.999%。

8 仪器设备

8.1 电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率优于0.8 amu，带碰撞反应池。

8.2 分析天平：分度值为0.1mg。

8.3 控温电热板：表面为非金属材质且耐氢氟酸腐蚀，控温范围 20℃～260 ℃，控温精度±5 ℃。

8.4 坩埚：由聚四氟乙烯（PTFE）或全氟烷氧基树脂（PFA）等耐氢氟酸腐蚀并可清洗且对分析结果无影响的材料制成，100 mL。

8.5 移液枪：吸头采用全氟烷氧基树脂（PFA）材质，量程 10 μL～100 μL、100 μL～1000 μL、

1000 μL～5000μL。

8.6 标液瓶：由全氟烷氧基树脂（PFA）等耐氢氟酸腐蚀并可清洗且对分析结果无影响的材料制成，50mL。

9 样品

采样中的安全事项应符合GB/T 3723的规定，采样原则及一般规定应符合GB/T 6678和GB/T 6680的规定。

10 试验步骤

**10.1 试料**

称取15g～30 g样品，精确至0.0001 g。

**10.2 平行试验**

平行做两份试验。

**10.3 空白试验**

随同试料做空白试验。

**10.4 仪器准备**

10.4.1 按照电感耦合等离子体质谱仪操作说明设定适当的工作条件，并进行调谐，以达到最佳灵敏度的测试条件。

10.4.2 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。

10.4.3 各元素测定同位素见表2。

表2 各元素测定同位素

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素质量数 | 元素 | 同位素质量数 |
| 锂 | 7 | 锰 | 55 |
| 硼 | 11 | 铁 | 56 |
| 钠 | 23 | 钴 | 59 |
| 镁 | 24 | 镍 | 60 |
| 铝 | 27 | 铜 | 63 |
| 钾 | 39 | 锌 | 66 |
| 钙 | 44 | 镓 | 69 |
| 磷 | 47 | 钼 | 95 |
| 钛 | 48 | 砷 | 75 |
| 钒 | 51 | 铅 | 208 |
| 铬 | 52 |  |  |

10.5 工作曲线的绘制

10.5.1 用移液枪（8.5）分别移取0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40mL、1.00 mL、2.00 mL混合标准溶液（7.8）于6个洁净的标液瓶（8.6）中，用硝酸溶液（7.4）定量至20.0 g，混匀，此标准系列中含锂、硼、钠、镁、铝、钾、钙、磷、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、钼、砷、铅浓度分别为0 ng/g、0.5 ng/g、1 ng/g、2 ng/g、5 ng/g、10 ng/g。

10.5.2 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，各元素质量浓度为横坐标绘制工作曲线。各元素工作曲线相关系数应优于0.999，否则需重新配制系列标准溶液。

注：测定过程中，工作曲线浓度范围可根据各仪器的状况及所测样品的等级不同酌情改变。

10.6 测定

10.6.1 样品处理在超净工作台中进行操作。

10.6.2 用移液枪移取0.1 mL甘露醇溶液（7.6），置于洁净的PTFE或PFA坩埚（6.2）中。

将试料（10.1）缓慢倒入坩埚中，置于75 ℃的电加热板（8.3）上，在微正压氮气（7.8）保护下，将试料挥发至干。缓慢加入1.0 mL～1.5 mL氢氟酸（7.2），盖上坩埚盖，温度设定为130 ℃～135 ℃加热回流60 min，打开坩埚盖，将坩埚中酸全部蒸干后，趁热加入适量硝酸溶液（7.4），缓慢晃动浸润整个坩埚壁，冷却后用硝酸溶液（7.4）定容至2 g～10g（精确至0.01 g），混匀。

10.6.3 在电感耦合等离子体质谱仪上，按表2推荐的质量数，分别对空白试验和样品溶液进行测试。仪器根据标准曲线，自动计算出空白试验和样品溶液中各待测元素的质量浓度。

11 试验数据处理

三氯氢硅中被测元素的含量按公式（1）计算：

……………………………（1）

式中：

Wi—待测元素的含量，单位为纳克每克（ng/g）；

Ci—从工作曲线查得的样品溶液中各杂质元素质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

C0 —从工作曲线查得的空白试验溶液中各杂质元素质量浓度，单位为纳克每克（ng/g）；

m0—试样定容后质量，单位为克（g）；

m —六氯乙硅烷样品质量，单位为克（g）。

12 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值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*）按表2数据采用线性内插法求得。

表2　重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素含量  ng/g | 0.01 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| 重复性限r  ng/g |  |  |  |  |  |

13 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

1. 样品名称、送样单位、样品编号；
2. 测试单位和测试人员、审核人员名称；
3. 测试结果及其表示；
4. 仪器品牌和型号；
5. 本标准编号；
6. 测试日期和报告日期；
7. 其他。

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