



中华人民共和国国家标准

GB/T 24582—2009

酸浸取-电感耦合等离子质谱仪测定 多晶硅表面金属杂质

Test method for measuring surface metal contamination of polycrystalline silicon
by acid extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry

2009-10-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



前 言

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)提出并归口。

本标准负责起草单位:新光硅业科技有限责任公司。

本标准主要起草人:王波、过惠芬、吴道荣、梁洪、敖细平。

酸浸取-电感耦合等离子质谱仪测定 多晶硅表面金属杂质

1 范围

1.1 本标准规定了用酸从多晶硅块表面浸取金属杂质,并用电感耦合等离子质谱仪定量检测多晶硅表面上的金属杂质痕量分析方法。

1.2 本标准适用于碱金属、碱土金属和第一系列过渡元素如钠、钾、钙、铁、镍、铜、锌以及其他元素如铝的检测。

1.3 本标准适用于各种棒、块、粒、片状多晶表面金属污染物的检测。由于块、片或粒形状不规则,面积很难准确测定,故根据样品重量计算结果,使用的样品重量为 50 g~300 g,检测限为 0.01 ng/mL。

1.4 酸的浓度、组成、温度和浸取时间决定着表面腐蚀深度和表面污染物的浸取效率。在这个实验方法中腐蚀掉的样品重量小于样品重量的 1%。

1.5 本标准适用于重量为 25 g~5 000 g 的样品的测定,为了达到仲裁的目的,该实验方法规定样品的重量为约 300 g。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ISO 14644-1 洁净室和相应的受控环境 第 1 部分:空气中的悬浮粒子的分类

SEMI C28 氢氟酸的详细说明和指导

SEMI C30 过氧化氢的详细说明和指导

SEMI C35 硝酸的详细说明和指导

ASTM D5127 电子和半导体工业中用超纯水指南

3 术语、定义和缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1.1

酸空白 acid blank

用来做空白的酸以及操作中含有微量金属杂质的浸取酸。

3.1.2

浸取空白 digested blank

不加样品,经过浸取和分析过程的一个酸样品,用于监控分析过程,包括酸的纯度、浸取瓶的洁净度、交叉污染和环境洁净度。

3.1.3

浸取控制标准 digested control standard

制备的已知浓度的被分析元素的样品,以对仪器和浸取过程校准检查。

3.1.4

浸取 digestion

在一定温度下将多晶硅块浸入酸混合物中,直到表面金属污染物溶解在溶液中。

3.1.5

标准样品 standard samples

制备的已知浓度的被分析物样品,其浓度分别为 0.5 ng/g、1.0 ng/g 和 2.0 ng/g,为 ICP/MS 提供校准标准和离子计数。

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本标准。

3.2.1

ICP/MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)

电感耦合等离子质谱仪。

3.2.2

PTFE (polytetrafluoroethylene)

聚四氟乙烯,一种耐氢氟酸材料,用于制作样品瓶、盖和夹子。

4 方法原理

试样用硝酸、氢氟酸、过氧化氢和水的混合物(1:1:1:50)浸取,在硝酸介质中,使用 ICP/MS 不同的分析模式测定各个金属杂质的离子计数 cps,从而检测其含量。

5 干扰因素

5.1 在该试验方法中通常存在双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉沾污和仪器漂移。

5.2 来自取样及操作过程中试剂纯度、设备的洁净度、室内的洁净度和操作技术造成的沾污的影响应严格考虑。该标准描述了一系列空白和控制标准,以监控和量化这些干扰。

5.3 本试验方法要求样品应具有代表性,由于表面污染物不能均匀分布在表面,因此选择的样品尺寸和量必须能代表一批样品,如果样品尺寸太小,样品可能不能代表该批样品,导致平行样品偏差过大。

6 试剂

6.1 去离子水:所有的水应为 ASTM D5127 中描述的 E-1 型或其他品质相当的去离子水。

6.2 硝酸(HNO_3):65%,相当于 SEMI C35 中的 2 级。

6.3 氢氟酸(HF):48%,相当于 SEMI C28 中的 2 级。

6.4 过氧化氢(H_2O_2):30%,相当于 SEMI C30 中的 2 级。

6.5 酸清洗混合物:(1:1:1:25) HNO_3 : HF : H_2O_2 : H_2O 。

6.6 浸取酸混合物:(1:1:1:50) HNO_3 : HF : H_2O_2 : H_2O 。

7 仪器和设备

7.1 ICP/MS:带动态反应池的电感耦合等离子质谱仪。

7.2 空气环境:用于样品采集、酸浸提和 ICP/MS 分析的区域必须封闭在洁净室内,洁净室最低标准为 ISO 14644-1 中定义的 6 级。

7.3 洁净室服装:分析者应穿着洁净室服装包括帽子、口罩、靴子和手套。

7.4 排酸通风橱:装备排酸通风橱以提供清洁空气环境。

7.5 样品瓶和夹子:样品瓶(体积为 500 mL)、盖和夹子为聚四氟乙烯(PTFE)材料或类似不被氢氟酸

腐蚀并能清洗的聚合物材料制成。

7.6 分析天平:天平能称重 300 g,感量为 0.01 g。

7.7 耐酸腐蚀的电热板:表面有聚四氟乙烯涂层。

8 试样制备

8.1 从一批样品中选出一袋不少于 5 kg 产品用于取样,将其放在洁净室内以备取样,并且假设分析出的表面金属含量代表该批样品。如果必须在异地取样,而不是在分析实验室,则必须将样品封在双层袋中并送到实验室。取样过程中的沾污必须严格考虑并且必须避免。

8.2 为保证分析一致性及实验室间分析数值对比,对于块状样品选择一个标准重量和体积,为达到仲裁的目的,要求取六块样品,每块尺寸约为 3 cm×3 cm×3 cm,重量为约 50 g,样品总重量约为 300 g,六块样品中至少三块应该有生长外表面,生长外表面即多晶硅棒的表皮。

8.3 控制标准样品:在清洁的多晶硅样品中加入 1.0 mL 10 μg/L 校准标准制备两个 1.0 μg/L 控制标准样品,随同待测样品浸取这些标准样品。

9 操作步骤

9.1 实验用器皿清洗

分析时要清洗瓶子和夹子。在使用新瓶子、空白值表明受到污染以及做标准分析时,都应该清洗并做空白分析。清洗瓶子、盖子和夹子可以按以下步骤操作:

9.1.1 用去离子水淋洗三次。

9.1.2 将 500 mL 酸清洗混合物装入瓶子(盖上盖子,不要拧紧),在 100 °C 电热板上加热 6 h;将酸清洗混合物弃去;再用酸清洗混合物重新装满瓶子,不盖盖子,在 100 °C 电热板上加热 6 h。

9.1.3 用去离子水淋洗瓶子和盖子 3 次。

9.1.4 将 250 mL 酸浸取混合物装入瓶子,不盖盖子,在 130 °C~150 °C 的电热板上加热至干,约需 10 h。

9.1.5 加入 2 mL HNO₃(1+19)和 8 mL 去离子水,用 ICP/MS 分析。

9.1.6 如果用 ICP/MS 分析表明样品瓶中存在沾污,重复 9.1.1~9.1.5 步骤。

9.1.7 将瓶子和盖子用去离子水淋洗 3 次。备用。

9.2 多晶硅块表面金属杂质浸取

9.2.1 在实验室中按照标准洁净室操作规程打开双层袋,将样品块转到 PTFE 瓶中并称重,重量精确到小数点后第二位,向每个瓶中加入 250 mL 浸取酸混合物没过样品块,并用 PTFE 盖子密封。

9.2.2 将密封瓶放在通风橱中的电热板上并在 70 °C 左右加热 60 min,取下瓶子并冷却,然后用 PTFE 夹子取出每块样品,用去离子水淋洗表面,淋洗液收集至瓶中。将浸取液倒入一个敞口瓶中,并在 110 °C~150 °C 的电热板上加热至干。

9.2.3 从电热板上取下瓶子,并冷却。加入 2 mL 5% HNO₃ 溶解浸取残渣,放置 20 min 溶解所有的盐类,加入 8 mL 去离子水,盖上盖子,摇匀。该溶液用于金属污染物的检测。随同试样做两个浸取空白。

9.2.4 使用 ICP/MS 依次检测浸取空白、样品的离子计数值 cps,从工作曲线上查出相应的待测元素的浓度。

9.3 工作曲线的绘制

9.3.1 用 1 000 μg/mL 元素的标准溶液稀释至 1 μg/mL 标准(取 0.1 mL 置于 100 mL 浸取酸混合物中),移取 0 mL、0.05 mL、0.1 mL 和 0.2 mL 1 μg/mL 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 1+19 的 HNO₃,用去离子水稀释至刻度,混匀,配制成 0 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL 和 2.0 ng/mL 标准溶液。制备的标准的范围应接近于估计的待分析元素的浓度。

GB/T 24582—2009

9.3.2 在与样品溶液测定相同的条件下,测量标准溶液系列的离子计数值 cps,以待测元素浓度为横坐标,离子计数值 cps 为纵坐标,绘制工作曲线。

10 分析结果计算

按式(1)计算结果:

$$M = (I - B) \cdot DF \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

M ——待测分析元素质量浓度,单位为纳克每克(ng/g);

I ——待测分析元素质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

B ——两个空白平均值的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

DF ——稀释因子,酸浸取最后体积除以多晶硅样品重量乘以 10,单位为毫升每克(mL/g)。

11 精密度

实验室内的 RSD 精密度值不大于表 1。

表 1

%

元素	K	Na	Ca	Ni	Cu	Zn	Al	Fe	Cr
RSD	11	14	13	48	13	9.6	11	4.7	15

12 报告

报告应包括以下内容:

- 多晶硅批样标识;
- 日期;
- 仪器生产商、仪器型号;
- 实验室名称和分析者;
- 分析元素数值,ng/g;
- 空白值,ng/mL;
- 多晶硅样品重量,g;
- 确认校准标准可控。



GB/T 24582—2009

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 · 1-39583

定价: 14.00 元