УДК 669.782:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КРЕМНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ, ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И КВАРЦ

Методы определения бора

Semiconductor silicon, raw materials for its production and quartz. Methods of boron determination

ГОСТ 26239.2—84

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13 июля 1984 г. № 2490 срок действия установлен

с 01.01.86
до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает химико-спектральный метод определения бора в полупроводниковом кремнии от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ %, в двуокиси кремния и кварце от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %, в четыреххлористом кремнии и трихлорсилане от $1 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ % и спектральный метод определения бора от 0,001 до 0,1 % в техническом кремнии.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 26239.0—84.

2. ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Метод основан на предварительном концентрировании бора путем удаления основного элемента — кремния в виде тетрафторида при анализе полупроводникового кремния, двуокиси кремния, кварца и в виде тетрахлорида-тетрафторида при анализе четыреххлористого кремния и трихлорсилана в присутствии маннита, образующего с бором труднолетучее комплексное соединение, и спектральном анализе концентрата бора на графитовом порошке с добавлением фторопласта.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф дифракционный типа ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм с двухлинзовой системой освещения (линза F-75 диаметром 25 мм) или спектрограф средней дисперсии типа ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения.

Генератор дуговой типа ДГ-2 с дополнительным реостатом, приспособленный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2.

Спектропроектор типа СПП-2.

Весы аналитические.

Весы торсионные.

Ступка и пестик из органического стекла.

Станок для заточки графитовых электродов.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ-7—4, диаметром 6 мм, заточенные на конус; или графитовые электроды, выточенные из графитовых стержней ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, заточенные на конус с углом при вершине 15° и с площадкой диаметром 1,5 мм на конце, обожженные в дуге постоянного тока при 15 А в течение 15 с.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ-7—4, диаметром 6 мм, с каналом глубиной 6 мм с диаметром 4 мм; или графитовые электроды тех же размеров, выточенные из графитовых стержней ОСЧ-7—3, обожженные в дуге постоянного тока при 15 А в течение 15 с.

Очистке обжигом подвергают каждую пару электродов непосредственно перед анализом (электрод, заточенный на конус — катод, электрод с каналом — анод). Массовая доля бора в графитовых электродах должна быть менее $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Графит порошковый ос. ч. 8—4 по ГОСТ 23463—79.

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения типа РНО-250—0,5.

Бокс из органического стекла типа 8БП1-ОС для подготовки проб к спектральному анализу.

Бокс из органического стекла с очищенным через ткань Петрянова воздухом для химической подготовки проб типа 2БП2-ОС.

Плитки электрические с температурой поверхности не более 105 °С.

Цилиндры из органического стекла на 10 и 25 $см^3$.

Приспособления из органического стекла для подготовки проб к спектральному анализу (подставки для графитовых электродов, шпатели, набивалки).

Шкаф сушильный на температуру до 150 °С.

Чашки фторопластовые вместимостью 20 и 100 $см^3$.

Стаканы фторопластовые с завинчивающимися крышками вместимостью 20—25 см³ и 75—80 см³.

Чашки с крышками из стеклоуглерода и фторопласта вместимостью 25—30 см³.

Пластинки фотографические типа 2, обеспечивающие нормальное почернение аналитической линии бора и близлежащего фона в спектре.

Насадка с прорезью высотой 5 мм, надеваемая на щель спектрографа ДФС-8.

Проявитель:	
метол	2,2 г
натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77	96 г
гидрохинон по ГОСТ 19627—74	8,8 г
натрий углекислый по ГОСТ 83—79	48 г
калий бромистый по ГОСТ 4160—74	5 г
вода	до 1000 см³
Фиксаж:	
тиосульфат натрия кристаллический по ГОСТ 244—76	300 г
аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72	20 г
вода	до 1000 см³

Кислота фтористоводородная ос. ч. 27—5.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78 или кислота азотная х.ч. по ГОСТ 4461—77, дважды перегнанная в кварцевом приборе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, перегнанная во фторопластовом приборе (перед перегонкой соляную кислоту разбавляют деионизованной водой в отношении 1:1), 6 М раствор.

Вода деионизованная с удельным электросопротивлением 10—20 МОм·см.

Д (—)Маннит по ГОСТ 8321—74, спектрально чистый по бору, 1 и 10 %-ные растворы.

Фторопласт-4 порошкообразный по ГОСТ 10007—80.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Бура по ГОСТ 8429—77, стандартный раствор, содержащий 1 мг/см³ бора: 0,882 г буры растворяют в небольшом количестве воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. *Приготовление образцов сравнения (ОС)*

2.2.1.1. Основной образец сравнения (ООС) с массовой долей бора 0,1 %: во фторопластовую чашку вместимостью 50 см³ поме-

щают 0,999 г графитового порошка, приливают 1 см³ стандартного раствора буры, содержащего 1 мг/см³ бора и 0,5 см³ 10 %-ного раствора маннита. Смесь тщательно перемешивают и высушивают под инфракрасной лампой при температуре не выше 80 °С. Высушенную смесь тщательно перемешивают фторопластовым пестиком в течение 40 мин.

2.2.1.2. Образцы сравнения ОС1—ОС7 готовят последовательным разбавлением основного образца сравнения ООС, а затем каждого последующего образца сравнения графитовым порошком. Массовая доля бора в образцах сравнения ОС1—ОС7 (в процентах, в расчете на содержание бора в смеси бора и углерода) и вводимые в смесь навески графитового порошка и разбавляемого образца, смешиваемые для получения данного образца, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля бора, %	Массы навесок, г	
		графитового порошка	разбавляемого образца
ОС1	$1 \cdot 10^{-2}$	1,800	0,200 (ООС)
ОС2	$3 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,600 (ОС1)
ОС3	$1 \cdot 10^{-3}$	1,333	0,667 (ОС2)
ОС4	$3 \cdot 10^{-4}$	1,400	0,600 (ОС3)
ОС5	$1 \cdot 10^{-4}$	1,333	0,667 (ОС4)
ОС6	$3 \cdot 10^{-5}$	1,400	0,600 (ОС5)
ОС7	$1 \cdot 10^{-5}$	1,333	0,667 (ОС6)

Приведенные навески графитового порошка и разбавляемого образца помещают в ступке из органического стекла и тщательно перемешивают в течение 50 мин.

Все операции по приготовлению образцов сравнения проводят в боксе из органического стекла, тщательно протирая стенки бокса кусочками бязи, смоченными этиловым спиртом.

При анализе используют (фотографируют спектры) ОС3—ОС7.

Образцы сравнения хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

2.2.2. *Подготовка проб кремния и кварца к анализу*

Пробы кремния или кварца промывают концентрированной соляной кислотой при нагревании, затем деионизованной водой и просушивают. Промытые куски заворачивают в чистую полиэтиленовую пленку и разбивают завернутым в полиэтиленовую пленку молотком на кусочки размером 1—3 мм.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Концентрирование бора*

2.3.1.1. *Получение концентрата бора при анализе полупроводникового кремния*

Навеску кремния массой 1 г помещают во фторопластовый стакан с завинчивающейся крышкой вместимостью 20– 25 см³, приливают 0,2 см³ 1 %-ного раствора маннита и 9 см³ фтористоводородной кислоты. Содержимое стакана хорошо перемешивают и добавляют на холоду осторожно по каплям 3,5 см³ азотной кислоты. Добавление каждой последующей капли азотной кислоты ведут после прекращения бурного выделения окислов азота, прикрывая каждый раз стакан крышкой. При этом основная масса кремния растворяется. После этого стакан закрывают завинчивающейся крышкой, помещают в другой фторопластовый стакан с завинчивающейся крышкой вместимостью 75—80 см³, закрывают завинчивающейся крышкой и ставят в сушильный шкаф на 1 ч при температуре от 80 до 90 °С (за это время навеска кремния полностью растворяется). Растворение кремния допускается проводить также в чашках с крышками из стеклоуглерода на электроплитке при температуре от 80 до 90 °С.

После полного растворения кремния раствор количественно переносят во фторопластовую чашку вместимостью 20 см³, добавляют 20 мг графитового порошка, тщательно перемешивают покачиванием чашки и выпаривают досуха на электроплитке при температуре от 80 до 90 °С. К сухому остатку добавляют 2—3 раза по 0,5 см³ смеси фтористоводородной и азотной кислот (1:1), выпаривают каждый раз досуха. Сухой остаток из чашки переносят в пакетик из кальки с помощью шпателя.

Полученный сухой остаток представляет собой концентрат бора, подвергаемый спектральному анализу.

Все работы, связанные с концентрированием бора, проводят в боксе из органического стекла с очищенным через ткань Петрянова воздухом, тщательно протирая стенки бокса кусочками бязи, смоченными этиловым спиртом.

Анализ каждой пробы кремния проводят из трех параллельных навесок.

Одновременно через все стадии анализа проводят три контрольных опыта на загрязнение реактивов и получают три сухих остатка — три концентрата бора контрольного опыта.

2.3.1.2. *Получение концентрата бора при анализе двуокиси кремния и кварца*

Навеску двуокиси кремния или кварца массой 2 г помещают во фторопластовый стакан с завинчивающейся крышкой вместимостью 20—25 см³ (при анализе двуокиси кремния навеску смачивают 0,5 см³ деионизованной воды), добавляют 0,2 см³ 1 %-ного раствора маннита, приливают 8 см³ фтористоводородной кислоты, закрывают стакан завинчивающейся крышкой и помещают в другой фторопластовый стакан с завинчивающейся крышкой вместимостью 75—80 см³. Закрывают стакан завинчивающейся крышкой и ставят в сушильный шкаф на 1—2 ч при температуре от 80 до 90 °С (за это

время навеска двуокиси кремния или кварца полностью растворяется). Растворение двуокиси кремния (кварца) допускается проводить также во фторопластовых чашках с крышками на электроплитке при температуре от 80 до 90 °С. После полного растворения раствор количественно переносят во фторопластовую чашку вместимостью 20 см³, добавляют 20 мг графитового порошка и выпаривают досуха на электроплитке при температуре от 80 до 90 °С. К сухому остатку добавляют два раза по 0,5 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривая каждый раз досуха.

Далее продолжают, как указано в п. 2.3.1.1.

2.3.1.3. *Получение концентрата бора при анализе четыреххлористого кремния и трихлорсилана*

В фторопластовую чашку вместимостью около 100 см³ помещают 0,2 см³ 1 %-ного раствора маннита, приливают 19,5 см³ (30 г) четыреххлористого кремния или 22,5 см³ (30 г) трихлорсилана, отобранных полиэтиленовым цилиндром, и перемешивают в течение 2 мин. Чашку с содержимым помещают в бокс с очищенным через ткань Петрянова воздухом и оставляют для отгонки кремния путем естественного испарения в виде тетрахлорида, трихлорсилана. Двуокись кремния, образовавшуюся в результате частичного гидролиза за счет влаги воздуха, растворяют, добавляя 5—7 см³ фтористоводородной кислоты и 20 мг графитового порошка, ставят на электроплитку для отгонки основы в виде тетрафторида-тетрахлорида кремния и выпаривают досуха при температуре от 80 до 90 °С. К сухому остатку добавляют 0,5—1 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Эту операцию проводят еще два раза, выпаривая каждый раз досуха. Далее продолжают, как указано в п. 2.3.1.1.

2.3.2. *Спектральный анализ концентратов*

2.3.2.1. К каждому концентрату, полученному из анализируемой пробы или при проведении контрольного опыта, и к 20 мг каждого из образцов сравнения ОС3—ОС7 добавляют по 1 мг порошкообразного фторопласта и слегка перемешивают шпателем на кусочке кальки, тщательно протирая шпатель и набивалку после каждой пробы кусочками бязи, смоченными этиловым спиртом. Каждую смесь помещают в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм. Таким образом получают три электрода с концентратами одной пробы, три электрода с концентратами трех контрольных опытов, три электрода с образцом сравнения ОС3 и т. д. Электрод с концентратом примесей (или образцом сравнения) служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом является графитовый электрод, заточенный на конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 10 А. Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе ДФС-8 или на спектрографе средней дисперсии ИСП-28.

При фотографировании спектров на спектрографе ДФС-8 применяют двухлинзовую систему освещения (применяют линзу F-75 диаметром 25 мм). На щель спектрографа надевают насадку с прорезью высотой 5 мм. Шкалу длин волн устанавливают на 280 нм. В кассету заряжают фотопластинку типа 2. Ширина щели спектрографа 15 мкм. Время экспозиции 10 с. Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3 мм.

При фотографировании спектров на спектрографе ИСП-28 применяют трехлинзовую систему освещения. Промежуточная диафрагма 5 мм. Ширина щели спектрографа 15 мкм. Время экспозиции 10 с. Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3 мм. В кассету заряжают фотопластинки типа 2.

2.3.2.2. В одинаковых условиях фотографируют по три раза спектр концентратов анализируемых проб, спектр концентратов, полученных из контрольных опытов, и спектр каждого из образцов сравнения.

Экспонированную фотопластинку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде в течение 15 мин и сушат.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. За окончательный результат анализа принимают среднее геометрическое результатов трех параллельных определений, выполненных каждое из отдельной навески полупроводникового кремния, двуокиси кремния, кварца, четыреххлористого кремния или трихлорсилана.

2.4.2. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии бора S_a (используют линию бора В 249,77 нм) и близлежащего фона $S_ф$ (минимальное почернение рядом с аналитической линией бора с любой стороны, но с одной и той же во всех спектрах, снятых на одной пластинке) и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_a - S_ф$. По трем значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое $\overline{\Delta S}$. От полученных средних значений $\overline{\Delta S}$ переходят к соответствующим значениям логарифмов относительной интенсивности $\lg \frac{I_a}{I_ф}$, приведенным в обязательном приложении ГОСТ 13637.1—77.

По значениям $\lg C$ и $\lg \frac{I_a}{I_ф}$ для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\lg C - \lg \frac{I_a}{I_ф}$: , по значению $\lg \frac{I_a}{I_ф}$ для концентратов контрольных опытов определяют среднее значение массовой доли бора $C_к$ в концентратах контрольных

опытов. Соответственно по значению $\lg \frac{I_a}{I_\Phi}$ для концентратов анализируемой пробы находят по градуировочному графику среднее значение массовой доли бора C в концентратах анализируемой пробы.

2.4.3. Массовую долю бора (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m_2}(C - C_к),$$

где m_1 — масса навески графитового порошка—коллектора, г;

m_2 масса навески полупроводникового кремния, двуокиси кремния, кварца, четыреххлористого кремния или трихлорсилана, г;

C — среднее значение массовой доли бора в концентратах анализируемой пробы, %;

$C_к$ — среднее значение массовой доли бора в концентратах контрольного опыта, %.

Величина $C_к \cdot \frac{m_1}{m_2}$ не должна превышать установленный для метода нижний предел определяемого значения массовой доли бора более чем в два раза. Если это условие не обеспечивается, необходимо тщательно поэтапно очистить помещение, рабочие места, применяемую аппаратуру, реактивы и материалы

2.4.4. При контроле сходимости результатов параллельных определений из трех значений ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученных по трем спектрограммам, снятым для трех концентратов анализируемой пробы, выбирают наибольшее $(\Delta S)_б$ и наименьшее $(\Delta S)_м$ значения, переходят от них к соответствующим значениям $\left(\lg \frac{I_a}{I_\Phi}\right)_б$ и $\left(\lg \frac{I_a}{I_\Phi}\right)_м$, приведенным в обязательном приложении ГОСТ 13637.1—77, и находят соответствующие значения массовой доли бора в пробе $X_б$ и $X_м$.

2.4.5. Отношение наибольшего из трех результатов параллельных определений $X_б$ к наименьшему $X_м$ с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$ не должно превышать значений допускаемых расхождений трех результатов параллельных определений, приведенных в табл. 2.

2.4.6. Контроль правильности анализа проводят методом добавок. Для этого в растворы трех параллельных навесок полупроводникового кремния (или в три параллельные навески двуокиси кремния, кварца, четыреххлористого кремния или трихлорсилана) с минимальным значением массовой доли бора вводят добавки бора в виде раствора буры (см. п. 2). Добавку вводят в таком количестве, при котором значение массовой доли бора в пробе с добавкой

было не меньше утроенной величины нижней границы значения массовой доли бора по методике, не меньше утроенного значения массовой доли бора в пробе и не больше верхней границы определяемого значения массовой доли бора по методике. Пробы с добавкой анализируют по разд. 4 и 5.

Таблица 2

Массовая доля бора, %	Допускаемое расхождение
$1 \cdot 10^{-8}$	3,6
$1 \cdot 10^{-7}$	3,4
$1 \cdot 10^{-6}$	3,2
$1 \cdot 10^{-5}$	3,0

Результат анализа считают правильным с доверительной вероятностью $P=0,95$, если допускаемые расхождения между результатами анализа пробы с добавкой и ее вычисленным значением $C_{пр} + C_{доб}$ (где $C_{пр}$ — результат анализа пробы, $C_{доб}$ — массовая доля добавки) не превосходят величин, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля бора, %	Допускаемое расхождение результатов двух анализов
$1 \cdot 10^{-8}$	1,8
$1 \cdot 10^{-7}$	1,8
$1 \cdot 10^{-6}$	1,8
$1 \cdot 10^{-5}$	1,7

3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Метод основан на возбуждении спектра в дуге переменного тока. Содержание бора определяют по градуировочному графику, построенному в координатах: разность почернений аналитической линии и фона (ΔS) — логарифм концентрации бора ($\lg C$).

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф кварцевый типа ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения.

Генератор дуговой типа ДГ-2.

Микрофотометр типа МФ-2.

Весы аналитические.

Станок для заточки электродов.

Электроды медные диаметром 6 мм, заточенные на конус с диаметром площадки 2 мм.

Электроды медные диаметром 6 мм, с каналом глубиной 6 мм и диаметром 4 мм.

Ступка агатовая или титановая.

Электроплитка с терморегулятором или песчаная баня.

Кремний с содержанием бора $\leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ %.

Бура по ГОСТ 8429—77.

Раствор буры, содержащий 5 мг в $см^3$ бора: 4,412 г буры растворяют в воде и разбавляют водой до 100 $см^3$.

Пластинки фотографические типа УФШ или 3, обеспечивающие нормальные почернения аналитической линии и близлежащего фона в спектре.

Проявитель:

метол	2,2 г
натрий сернокислый по ГОСТ 195—77	96 г
гидрохинон по ГОСТ 19627—74	8,8 г
натрий углекислый по ГОСТ 83—79	48 г
калий бромистый по ГОСТ 4160—74	5 г
вода	до 1000 $см^3$
Фиксаж:	
тиосульфата натрия кристаллического по ГОСТ 244—76	300 г
аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72	20 г
вода	до 1000 $см^3$

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. *Приготовление образцов сравнения (ОС)*

Основной образец сравнения (ООС) с массовой долей бора 1 %: 1,0 г тонкоизмельченного в ступке кремния смачивают 2 $см^3$ раствора буры. Смоченный порошок высушивают на песчаной бане и перемешивают в ступке в течение 2 ч.

Образцы сравнения ОС1—ОС7 готовят последовательным разбавлением основного образца сравнения ООС, а затем каждого последующего образца сравнения порошком кремния.

Массовая доля бора в образцах сравнения ОС1—ОС7 (в процентах, в расчете на содержание бора в кремнии) и вводимые в смесь навески кремния и разбавленного образца, смешиваемые для получения данного образца, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Обозначение образца	Массовая доля бора, %	Массы навесок, г	
		кремния	разбавляемого образца
ОС1	0,1	1,800	0,200 (ООС)
ОС2	0,05	1,000	1,000 (ОС1)
ОС3	0,02	1,200	0,800 (ОС2)
ОС4	0,01	1,000	1,000 (ОС3)
ОС5	0,005	1,000	1,000 (ОС4)
ОС6	0,002	1,200	0,800 (ОС5)
ОС7	0,001	1,000	1,000 (ОС6)

Указанные в табл. 4 навески кремния и разбавленного образца помещают в ступку и тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой.

Образцы сравнения хранят в закрытых банках или пакетах.

3.3. Проведение анализа

Поступившую на анализ навеску кремния тщательно растирают в ступке до состояния пудры.

Измельченную навеску и каждый образец сравнения помещают в канал нижнего электрода. Верхним электродом является медный электрод, заточенный на конус.

Между электродами зажигают дугу переменного тока силой 10 А. Спектры фотографируют на спектрографе типа ИСП-28 с трехлинзовой системой освещения щели. Диафрагма полностью открыта. Время экспозиции — 20 с. Во время экспозиции расстояние между электродами 3 мм. Щель спектрографа 0,0015 мм. В кассету заряжают фотопластинку УФШ или тип 3.

В одинаковых условиях фотографируют по три раза спектры анализируемых проб и спектры каждого образца сравнения.

Экспонированную фотопластинку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде в течение 15 мин и сушат.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернения аналитической линии бора 249,77 нм $S_{л+ф}$ и близлежащего фона $S_ф$ (минимальное почернение со стороны коротких длин волн) и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_{л+ф} - S_ф$.

По трем значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое $\overline{\Delta S}$.

По значениям ΔS и $\lg C$ для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\Delta S — \lg C$; по значению $\overline{\Delta S}$ для анализируемых проб находят среднее содержание C бора в пробе.

3.4.2. При контроле сходимости результатов параллельных определений из трех значений ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученных по трем спектрограммам, выбирают наибольшее $(\Delta S)_б$ и наименьшее $(\Delta S)_м$ значения и находят соответствующие содержания бора в пробе.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать величин, приведенных в табл. 5.

3.4.4. Контроль правильности проводят методом добавок. Для этого к трем параллельным навескам кремния с минимальным содержанием бора вводят добавку бора в виде раствора буры, из которого готовят основной образец сравнения (ООС). Добавку вводят в таком объеме, чтобы содержание бора в навеске с добавкой было не меньше утроенной величины нижней границы определяе-

мых содержаний, не меньше утроенного содержания бора в пробе и не больше верхней границы, определяемого содержания по методике. Навески с добавкой анализируют в соответствии с разд. 4,5.

Таблица 5

Массовая доля бора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
0,001	0,0016
0,01	0,014
0,1	0,13

Результаты анализа считают правильными с доверительной вероятностью $P=0,90$, если разница результатов анализа навески с добавкой и вычисленным содержанием навески с добавкой не превосходит значений допускаемых расхождений двух анализов, приведенных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля бора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
0,001	0,0014
0,01	0,012
0,1	0,12

Изменение № 1 ГОСТ 26239.2—84 Кремний полупроводниковый. Исходные продукты для его получения и кварц. Методы определения бора

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.06.90 № 1847

Дата введения 01.01.91

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает химико-атомно-эмиссионный метод определения бора в полупроводниковом кремнии в интервале массовых долей от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ %, в двуокиси кремния и кварце от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %, в четыреххлористом кремнии и трихлорсилане от $6 \cdot 10^{-9}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ % и атомно-эмиссионный метод определения бора от 0,001 до 0,1% в техническом кремнии».

Раздел 2. Наименование изложить в новой редакции:

«2. Химико-атомно-эмиссионный метод определения бора»

Пункт 2.1. Заменить слова: «Шкаф сушильный на температуру до 150 °С» на «Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева 250 °С»;

дополнить абзацами: «Натрий фтористый.

Автоклав аналитический М 167 с реакционной камерой М 206; С 3551 с реакционной камерой С 3552 в соответствии с приложением к ГОСТ 26239.1—84»;

заменить ссылки: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84, ГОСТ 18300—82 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 2.2.1.1. Исключить слова: «и 0,5 $см^3$ 10 %-ного раствора маннита».

Пункт 2.2.1.2 после слов «графитовым порошком» дополнить словами: «в присутствии этилового спирта»;

второй абзац изложить в новой редакции: «Приведенные навески графитового порошка и разбавляемого образца помещают в ступку из органического стекла, приливают 1 см³ 10 %-ного раствора маннита. Смесь тщательно перемешивают и высушивают под инфракрасной лампой при температуре не выше 80 °С. Высушенную смесь тщательно перемешивают фторопластовым пестиком в течение 40 мин.

Каждый образец сравнения (ОС) из серии ОС1—ОС7 помещают в ступку из органического стекла, добавляют 2 см³ 10 %-ного раствора маннита, тщательно перемешивают и высушивают под инфракрасной лампой при температуре не выше 80 °С».

Пункт 2.3.1.1. Третий абзац. Заменить слово: «спектральному» на «атомно-эмиссионному»;

дополнить абзацами: «Допускается получение концентрата бора в аналитическом автоклаве непосредственно в кратере графитового электрода.

Анализ каждой пробы кремния проводят из трех параллельных навесок. Для этого в кратеры 3 графитовых электродов с насадками помещают навески кремния массой 0,5 г (или в 1 электрод с навеской 1,5 г), смешанные с 20 мг графитового порошка и 1 мг порошкообразного фторопласта, смачивают 0,02 см³ 10 %-ного раствора маннита.

Одновременно через все стадии анализа проводят три контрольных опыта на загрязнение реактивов.

(Продолжение см. с. 105)

Электроды с пробами и контрольными опытами помещают во фторопластовый держатель электродов. Держатель электродов помещают в реакционный стакан камеры, в который налито 35 см³ фтористоводородной и 5 см³ азотной кислот.

Реакционную камеру помещают в корпус автоклава, герметизируют его, помещают в сушильный шкаф и выдерживают в течение четырех часов при температуре 200—220 °С.

После этого автоклав вынимают из сушильного шкафа, охлаждают при помощи вентилятора или контактного холодильника. Открыв автоклав, реакционную камеру протирают снаружи ватным тампоном, смоченным спиртом. Вынимают электроды и при необходимости подсушивают их под инфракрасной лампой.

Концентраты примесей в электродах подвергают атомно-эмиссионному анализу».

Пункт 2.3.1.3. Заменить слова и значения: «около 100 см³ на 100 см³; 19,5 см³ (30 г) на 33 см³ (50 г); 22,5 см³ (30 г) на 37 см³ (50 г).

Пункт 2.3.2. Заменить слово: «Спектральный» на «Атомно-эмиссионный».

Пункт 2.3.2.1 изложить в новой редакции: «2.3.2.1. К каждому концентрату, полученному из анализируемой пробы или при проведении контрольного опыта, и к 20 мг каждого из образцов сравнения ОС3—ОС7 добавляют по 1 мг порошкообразного фторопласта (или 1 мг фтористого натрия) и слегка перемешивают шпателем на кусочке кальки, тщательно протирая шпатель и набивалку после каждой пробы кусочками бязи, смоченными этиловым спиртом. Каждую смесь с фторопластом помещают в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 6 мм, а смесь с фтористым натрием в канал электрода диаметром 4 мм и глубиной 3 мм. Таким образом, получают три электрода с концентратами одной пробы, три электрода с концентратами трех контрольных опытов, три электрода с образцами сравнения ОС3 и т. д. Электрод с концентратом примесей (или образцом сравнения) служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом является графитовый электрод, заточенный на конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 10 А (или 15 А при использовании фтористого натрия). Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе ДФС-8 или на спектрографе средней дисперсии ИСП-28.

При фотографировании спектров на спектрографе ДФС применяют двухлинзовую систему освещения (применяют линзу F-75 диаметром 25 мм). На щель спектрографа надевают насадку с прорезью высотой 5 мм. Шкалу длин волн устанавливают на 280 нм. В кассету заряжают фотопластинку типа 2. Ширина щели спектрографа 15 мкм. Время экспозиции 10 с (около 30 с, до выгорания, при использовании фтористого натрия). Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3 мм.

При фотографировании спектров на спектрографе ИСП-28 применяют трехлинзовую систему освещения. Промежуточная диафрагма 5 мм. Ширина щели спектрографа 15 мкм. Время экспозиции 10 с (или около 30 с, до выгорания, при использовании фтористого натрия). Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3 мм. В кассету заряжают фотопластинки тип 2».

Пункт 2.4.6. Таблицы 2, 3. Заменить значение: $1 \cdot 10^{-8}$ на $6 \cdot 10^{-9}$;

дополнить примечанием (после табл. 3): «Примечание. Определение бора в полупроводниковом кремнии, двуокиси кремния и кварце можно проводить также по ГОСТ 26239.1—84 совместно с металлическими примесями. Совместное химико-атомно-эмиссионное определение металлических примесей и бора проводят по ГОСТ 26239.1—84. В качестве носителя используют комбинированный носитель — хлористый натрий плюс фторопласт (по 1 мг) или хлористый натрий плюс фтористый натрий (по 1 мг).

Для приготовления совместного основного образца сравнения (ООС) неметаллических примесей и бора, в приготовленные по ГОСТ 26239.1—84 ООС на металлические примеси вводят рассчитанное количество бора в виде раствора буры по п. 3.1.1.

(Продолжение см. с. 106)

Для приготовления образцов сравнения ОС1—ОС7 каждый раз в ступку из органического стекла, перед перемешиванием навесок графитового порошка и разбавляемого образца сравнения, приливают по 1 см³ 10 %-ного раствора маннита.

Обработку результатов анализа проводят по ГОСТ 26239.1—84 (разд. 5)».

Раздел 3. Наименование изложить в новой редакции:

«3. Атомно-эмиссионный метод определения бора»

Пункт 3.1. Состав проявителя. Заменить слово: «сернокислый» на «сернистокислый»;

заменить ссылку: ГОСТ 18300—74 на ГОСТ 18300—87.

Стандарт дополнить разделом — 4:

«4. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения бора

Метод основан на растворении кремния смесью фтористоводородной и азотной кислот в присутствии маннита, удалении основной массы кремния отгонкой в виде фторида, экстракции тетрафторборат иона с бутилродамином толуолом и последующем спектрофотометрическом определении бора.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр СФ-26 или аналогичный.

Кюветы для фотометрирования с длиной оптического пути 50 мм.

Весы лабораторные.

Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919—83.

Сушильный шкаф с терморегулятором температур до 250 °С.

Автоклав аналитический М 167 с реакционной камерой М 206, С 3551 с реакционной камерой С 3552 по приложению ГОСТ 26239.1—84.

Вентилятор комнатный типа ВЭ-6 или аналогичный.

Микробюретка 7—2—10 по ГОСТ 20292—74.

Колбы мерные вместимостью 25, 100 и 1000 см³.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³.

Тигли стеклоуглеродные вместимостью 50 см³.

Цилиндры фторопластовые вместимостью 20 см³.

Пипетки поршневые полиэтиленовые вместимостью 5 и 10 см³.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78.

Кислота фтористоводородная по ТУ 6—09—3401—88, ос.ч 27—5, плотностью 1,2 г/см³.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, плотностью 1,4 г/см³.

Кислота хлористоводородная плотностью 1,19 г/см³ ос.ч 21—4.

Маннит по ГОСТ 8321—74, спектрально чистый по бору, 1 %-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Формальдегид по ТУ 6—09—3011—73, 40 %-ный раствор (формалин).

Бутилродамин по ТУ 6—09—05—504—76, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Толуол по ТУ 6—09—4305—76.

Борная кислота по ГОСТ 9656—75.

Вода деионизованная с удельным электросопротивлением 10—20 мОм·см.

Стандартные растворы бора

Раствор А, содержащий 0,1 мг бора в 1 см³: навеску массой 0,5720 г борной кислоты растворяют в деионизованной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³.

Раствор Б, содержащий 0,01 мг бора в 1 см³: готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора А водой в 10 раз.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. *Растворение анализируемой пробы в открытой системе*

Навеску массой 0,25 г помещают в тигель из стеклоуглерода, приливают 0,1 см³ раствора маннита, 5 см³ фтористоводородной кислоты, перемешивают. Затем осторожно, для предотвращения бурной реакции, по каплям вводят 1 см³ азотной кислоты (1 : 1). Тигель с раствором помещают на плитку и упаривают

(Продолжение см. с. 107)

до влажных солей, а затем досуха на водяной бане, прибавляют 5 см³ фтористоводородной кислоты и снова упаривают досуха.

4.2.2. *Растворение анализируемой пробы в аналитическом автоклаве*

В реакционную емкость (2) по приложению ГОСТ 26239.1—84 вместимостью 70 см³ вливают 10 см³ фтористоводородной и 5 см³ азотной кислот. Сборник (*1*), в который помещают навеску образца массой 0,25 г и 0,1 см³ раствора маннита, коаксиально размещают в реакционной емкости (*2*). Двухкамерную реакционную емкость с содержимым закрывают крышкой (*4*) и герметизируют в металлическом корпусе автоклава (*1, 5*). Для этого, вращая по часовой стрелке на один оборот натяжную гайку (*7*), взводят запорное устройство (*6*), крышку корпуса (*5*) наворачивают на корпус (*1*) до упора. После этого натяжную гайку (*7*) поворачивают против часовой стрелки до свободного хода. Загерметизированный автоклав помещают в предварительно нагретый до 180 °С сушильный шкаф и выдерживают в течение 2 ч, вынимают из сушильного шкафа и охлаждают на донном холодильнике (*8*) до комнатной температуры. Автоклав разгерметизируют, вращая натяжную гайку (*7*) по часовой стрелке до момента, когда крышка корпуса автоклава (*5*) будет свободно вращаться по резьбе корпуса (*1*). Автоклав открывают и вынимают реакционную камеру (*2, 4*).

Для пробоподготовки нескольких навесок одновременно в едином герметично замкнутом объеме применяют автоклав С 3551 с камерой для концентрирования С 3552 (или аналогичные).

В реакционную камеру для концентрирования (1) вливают 35 см³ фтористоводородной и 5 см³ азотной кислот. В три фторопластовых сборника (*4*), закрепленных в держателе (*2*), помещают навески образца массой 0,25 г каждая, прибавляют к навескам по 0,1 см³ раствора маннита и по 0,5 см³ фтористоводородной кислоты. Камеру для концентрирования закрывают крышкой (*5*) с расположенным на ней держателем (*2*) и сборниками (*4*) и герметизируют в металлическом кожухе аналитического автоклава. Автоклав помещают в предварительно нагретый сушильный шкаф и выдерживают при температуре 180 °С в течение 2 ч, вынимают из сушильного шкафа и охлаждают до комнатной температуры. Автоклав открывают, вынимают камеру и протирают ее снаружи ватным тампоном, смоченным спиртом. Параллельно в этом автоклаве проводят контрольный опыт.

4.2.3. *Определение бора*

Образовавшиеся соли по п. 4.2.1 или п. 4.2.2 растворяют 2,5 см³ фтористоводородной кислоты (1 : 9), добавляют 1 см³ 40 %-ного раствора формальдегида и помещают на электрическую плитку для полного удаления окислов азота. Раствор количественно переносят во фторопластовый цилиндр, вливают 1,5 см³ серной кислоты (1:1), объем доводят до 10 см³ деионизованной водой, вливают 0,4 см³ раствора бутилродамина, 9 см³ толуола и 1 см³ ацетона. Экстрагируют бор, встряхивая раствор в цилиндре в течение 2 мин. Через 10 мин после расслаивания водной и органической фаз переносят 8 см³ органической фазы поршневой пипеткой в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят объем до метки ацетоном и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при 610 нм по отношению к контрольному опыту; используя кюветы для фотометрирования с длиной оптического пути 50 мм. Массовую долю бора определяют по градуировочному графику. Параллельно проводят контрольный опыт на содержание бора в реактивах через все стадии анализа.

4.2.4. *Построение градуировочного графика*

Во фторопластовые цилиндры вливают с помощью микробюретки 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 см³ стандартного раствора бора (Б), приливают 2,5 см³ фтористоводородной кислоты (1 : 9) 1,5 см³ серной кислоты (1 : 1) объемы доводят до 10 см³ деионизованной водой, вливают 0,4 см³ раствора бутилродамина, 9 см³ толуола и 1 см³ ацетона. Далее проводят анализ, как указано в п. 4.2.3.

(Продолжение см. с. 108)

Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации, который используют для определения содержания бора в анализируемой пробе.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю бора (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса бора, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса навески, г.

За результаты анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, проведенных из отдельных навесок.

4.3.2. Разность большего и меньшего из двух результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $P=0,95$ не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений параллельных определений, приведенных в табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля бора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
0,0010	0,0005
0,010	0,003
0,100	0,002

Допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей вычисляют методом линейной интерполяции.

4.3.3. Для проверки правильности анализа используют метод добавок. Две навески одной из проанализированных проб растворяют по п. 2.2.1 или п. 2.2.2. К полученным растворам добавляют одинаковые объемы рабочего раствора бора с таким расчетом, чтобы массовая доля бора в пробе с добавкой (X_2), рассчитанная по формуле

$$X_2 = X_1 + \frac{m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где X_1 — результат анализа пробы, %;

m — масса навески, г;

m_2 — масса бора в добавленных объемах рабочего раствора бора, мкг, должна быть не более верхней границы интервала определяемых массовых долей бора (см. табл. 1) и не менее утроенного значения нижней границы этого интервала.

Анализ считают правильным с доверительной вероятностью $P=0,95$, если результат анализа навески с добавкой, отличается от X_2 не более чем на

$$\Delta = 0,7 \sqrt{d_1^2 + d_2^2},$$

где d_1 — допускаемое расхождение двух результатов параллельных определений в той же пробе без добавки, %;

d_2 — допускаемое расхождение двух результатов параллельных определений бора в той же пробе с добавкой, %».

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 10 1990 г.)