ICS 31.260
CCS L 90

T

团 体 标 准

T/CEATEC XXX—2026

半导体光刻级氟化钙晶体用高纯原料技术要求及检测方法

Technical requirements and test methods of high-purity raw materials for calcium fluoride crystals used in semiconductor lithography

（征求意见稿）

2026-X-XX 发布 2026-X-XX 实施

中国欧洲经济技术合作协会 发 布

目　　次

前言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 产品分级 1
5 技术要求 2
5.1 外观要求 2
5.2 化学成分 2
5.3 物理性能 3
5.4 晶体生长验证性能 3
6 试验方法 3
6.1 外观检验 3
6.2 化学成分试验 3
6.3 物理性能试验 4
6.4 晶体生长验证性能试验 4
附　录　A　　（规范性） 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定金属元素 6

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国欧洲经济技术合作协会提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件为首次编制。

半导体光刻级氟化钙晶体用高纯原料技术要求及检测方法

1 范围

本文件规定了半导体光刻级氟化钙晶体用高纯原料的产品分级、技术要求、试验方法。

本文件适用于以化学合成或天然萤石提纯路线制备的，用于生长半导体光刻领域氟化钙晶体的高纯氟化钙粉体或颗粒状原料的生产与检验。

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 903 无色光学玻璃

GB/T 5195.1 萤石 氟化钙含量的测定 EDTA滴定法和蒸馏-电位滴定法

GB/T 5195.2 萤石 碳酸盐含量的测定

GB/T 5195.3 萤石 105℃质损量的测定 重量法

GB/T 5195.4 萤石化学分析方法 第4部分：总硫、硫化物含量的测定

GB/T 5195.9 萤石 灼烧减量的测定 重量法

GB/T 5195.12 萤石化学分析方法 第12部分：砷含量的测定

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 7962.5 无色光学玻璃测试方法 第5部分：应力双折射

GB/T 7962.8 无色光学玻璃测试方法 第8部分：气泡度

GB/T 44567 光学晶体 紫外级氟化钙晶体

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

灼烧减量 loss on ignition

在1000℃±25℃下灼烧至恒重时，原料损失的质量占原样品质量的百分数。

3.2

透射比 transmittance

在特定波长下，扣除表面反射损失后，晶体单位厚度（每10mm）的内透过率，以百分数表示。

4 产品分级

产品按照适配光刻波长与实际应用场景划分为三个等级，分级要求如下：

a）Ⅰ级（ArF光刻级）：适配193nm光刻波长，用于浸没式光刻机主成像物镜核心镜片氟化钙单晶制备；

b）Ⅱ级（KrF光刻级）：适配248nm光刻波长，用于干式光刻机准直镜、照明光路透镜氟化钙单晶制备；

c）Ⅲ级（i-线光刻级）：适配365nm光刻波长，用于匀光棒、中继反射镜及各类光路辅助元件氟化钙单晶制备。

5 技术要求

5.1 外观要求

原料应为白色粉末或无色透明结晶颗粒，无目视可见的机械夹杂物（如金属屑、玻璃碎渣、色斑等），色泽均匀一致。

5.2 化学成分

5.2.1 主成分（氟化钙含量）

各等级原料的氟化钙（CaF_2）质量分数应符合表1规定。

表1 氟化钙主成分要求

等级	氟化钙质量分数/%	对应光刻波长
Ⅰ级	≥99.995	193 nm(ArF)
Ⅱ级	≥99.99	248 nm(KrF)
Ⅲ级	≥99.99	365 nm(i-线)

5.2.2 杂质元素限量

各杂质元素的含量（质量分数）不得超过表2给出的限值。

表2 杂质元素限量要求（单位为质量分数（$\times10^{-6}$））

杂质元素	Ⅰ级（ArF级）	Ⅱ级（KrF级）	Ⅲ级（i-线级）
铝（Al）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
硅（Si）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
铁（Fe）	≤0.3	≤0.5	≤1.0
镁（Mg）	≤0.3	≤0.5	≤1.0
铜（Cu）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
锌（Zn）	≤0.2	≤0.5	≤1.0
镍（Ni）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
铬（Cr）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
锰（Mn）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
铅（Pb）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
砷（As）	≤0.1	≤0.2	≤0.5
汞（Hg）	≤0.05	≤0.1	≤0.2
钠（Na）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
钾（K）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
钛（Ti）	≤0.2	≤0.5	≤1.0
钡（Ba）	≤0.3	≤0.5	≤1.0
锶（Sr）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
硫（S）	≤1.0	≤2.0	≤5.0
磷（P）	≤0.5	≤1.0	≤2.0
氯（Cl）	≤1.0	≤2.0	≤5.0
总杂质	≤50	≤100	≤200
注1：未列入表内的其他元素（如稀土、钪、铍等）单项含量应不大于0.1×10^{-6}（Ⅰ级）、0.5×10^{-6}（Ⅱ级）、1.0×10^{-6}（Ⅲ级）。 **注2：**总杂质含量为表中所列所有元素实测值之和。			

5.2.3 碳酸盐含量

以碳酸钙（$CaCO_3$）计，各等级原料的碳酸盐质量分数不应超过表3的规定。

表3 碳酸盐含量限值

等级	碳酸盐（以 $CaCO_3$ 计）质量分数/%
Ⅰ级	≤0.05
Ⅱ级	≤0.10
Ⅲ级	≤0.20

5.2.4 水分含量

在105℃下干燥至恒重测得的水分质量分数，应符合表4。

表4 水分含量限值

等级	水分质量分数/%
Ⅰ级	≤0.05
Ⅱ级	≤0.10
Ⅲ级	≤0.20

5.2.5 灼烧减量

在1000 ℃灼烧后的减量（主要对应挥发性组分及残余碳等）应符合表5。

表5 灼烧减量限值

等级	灼烧减量质量分数/%
Ⅰ级	≤0.10
Ⅱ级	≤0.20
Ⅲ级	≤0.30

5.3 物理性能

5.3.1 粒度分布

原料粒度应满足晶体生长装料要求。推荐采用标准筛筛分，通过率应符合表6。供需双方也可另行约定，但应在合同或订货单中注明。

表6 推荐粒度分布

筛孔尺寸	通过率（质量分数）
150μm（100 目）	≥99.0 %
75μm（200 目）	≥90.0 %
45μm（325 目）	≥70.0 %

5.3.2 真密度

在20℃下，采用气体置换法测定的真密度应为3.18g/cm³ ±0.02g/cm³ 。

5.3.3 熔点

采用差示扫描量热法（DSC）测定的熔点应为1395℃～1420℃。

5.4 晶体生长验证性能

原料应通过晶体生长验证试验，所生长氟化钙晶体的光学性能应满足以下要求：

a）透射比：在对应光刻波长下，每10mm厚度晶体的内透射比：Ⅰ级≥99.8%，Ⅱ级和Ⅲ级≥99.5%；

b）应力双折射：在632.8nm波长下，单位厚度（每cm）的应力双折射≤5nm/cm；

c）气泡与夹杂物：按GB/T 903中A_{00}等级判定，即最大气泡直径≤0.03mm，每100cm³ 内气泡个数≤1，无可见夹杂物。

6 试验方法

6.1 外观检验

在自然散射光（照度不低于300lx）下，将约50g样品均匀铺展在白色搪瓷盘中，用目力观察颜色、是否有机械夹杂物和色泽不均。必要时使用放大倍数为10倍的放大镜辅助检查。

6.2 化学成分试验

6.2.1 氟化钙含量的测定

按GB/T 5195.1执行。采用蒸馏-电位滴定法作为仲裁法。测定时应使用基准级氟化钙（质量分数≥99.99%）作为标准物质进行校准。两次平行测定结果的绝对差值不应大于0.03%，取算术平均值作为最终结果。

6.2.2 杂质元素含量的测定

6.2.2.1 金属元素（Al、Fe、Mg、Cu、Zn、Ni、Cr、Mn、Pb、Na、K、Ti、Ba、Sr等）的测定

按附录A的规定执行。

6.2.2.2 砷（As）的测定

按GB/T 5195.12执行，采用原子荧光光谱法。测定时以硼氢化钾为还原剂，在盐酸介质中进行，检出限应≤0.01×10^{-6}。

6.2.2.3 硫（S）的测定

按GB/T 5195.4执行，采用燃烧-碘量法。称取0.5g样品，在1350℃管式炉中氧气流下燃烧，生成的二氧化硫用碘标准溶液吸收滴定，每批测定时用含硫标准样品（如GBW(E)070069）进行校正。

6.2.2.4 磷（P）的测定

采用钼蓝分光光度法。称取2.0g样品，用硝酸-高氯酸混合酸加热消解至近干，残渣用稀盐酸溶解，加入钼酸铵和抗坏血酸显色，在波长700nm处测定吸光度，工作曲线法计算磷含量，检出限应≤0.1×10^{-6}。

6.2.2.5 氯（Cl）的测定

采用离子色谱法。样品经水蒸气蒸馏或碱熔后吸收，以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液，阴离子交换柱分离，电导检测器检测。也可参照GB/T 23945中氯离子测定方法，但检出限应≤0.5×10^{-6}。

6.2.3 碳酸盐含量的测定

按GB/T 5195.2执行。采用酸碱滴定法，以甲基橙为指示剂，用盐酸标准溶液滴定释放的二氧化碳所对应的碱度，结果以$CaCO_3$质量分数表示。平行测定相对偏差不大于10%。

6.2.4 水分含量的测定

按GB/T 5195.3执行。在105℃±2℃的鼓风干燥箱中，将约10g样品置于已恒重的称量瓶中，干燥2h，取出放入干燥器中冷却至室温称量，反复至恒重，计算损失质量占原样质量的百分数。

6.2.5 灼烧减量的测定

按GB/T 5195.9执行，但灼烧温度采用1000℃±25℃，灼烧时间1h，重复灼烧（每次30min）至恒重。称样量宜为2g～3g，瓷坩埚应预先在1000℃下灼烧至恒重，计算灼烧前后质量差占原样质量的百分数。

6.3 物理性能试验

6.3.1 粒度分布的测定

采用标准筛筛分法：

a）按GB/T 6679的规定取样，称取约100g样品，置于已称量的标准筛组（筛孔自上而下为150μm、75μm、45μm及底盘）中，盖好筛盖，在振筛机上振动15min（或手工筛分至每分钟通过量小于0.1g）；

b）分别称量各筛上物及底盘质量，计算各粒度级别通过率，以质量分数表示。

6.3.2 真密度的测定

采用气体置换比重瓶法，以高纯氦气为介质：

a）测定温度恒定为20℃±0.5℃，仪器使用前用标准体积球进行校正；

b）每个样品测定三次，取平均值，结果修约至小数点后两位。

6.3.3 熔点的测定

采用差示扫描量热法（DSC）：

a）称取约10mg样品置于铝坩埚中，以空坩埚为参比，在氮气流量50mL/min下，以10℃/min速率从室温升至1500℃，记录吸热峰温度；

b）取外推起始温度作为熔点，重复测定两次，极差不大于5℃。

6.4 晶体生长验证性能试验

6.4.1 晶体生长试验

采用布里奇曼-斯托克巴格法（或等效的定向结晶法）生长直径不小于30mm、长度不小于50mm的氟化钙晶体：

a）生长炉内真空度应优于1×10^{-3}Pa，或充入高纯氩气（纯度≥99.999%）至0.1MPa；

b）生长速率应控制在0.5mm/h～2.0mm/h，温度梯度为30℃/cm～50℃/cm；

c）晶体生长后经退火（在1200℃保温24h，以5℃/h降至室温）消除热应力。

6.4.2 透射比试验

从验证晶体上加工厚度为10.0mm±0.1mm、两面平行的抛光片（平行度≤1′，表面粗糙度Ra≤0.5nm）。按GB/T 44567的规定，在对应波长（193nm、248nm或365nm）下，使用紫外-可见分光光度计（波长准确度±0.1nm）测量光谱透射比，扣除表面反射损失（按折射率计算）后得到内透射比。

6.4.3 应力双折射试验

从同一验证晶体上切取厚度约10mm的试件，在632.8nm波长下，按GB/T 7962.5的规定，使用应力双折射测量仪（光程差分辨率≤0.1nm）测量单位厚度的光程差，计算应力双折射值（nm/cm）。

6.4.4 气泡与夹杂物试验

按GB/T 7962.8执行。在平行光透射下，使用放大倍数为20倍的投影仪或显微镜，统计每100cm^3体积内气泡的最大直径和个数，确认有无夹杂物。

附 录 A

（规范性）

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定金属元素

A.1 原理

样品经微波消解制备成溶液后，以氩气为载体引入电感耦合等离子体（ICP）中，在高温等离子体作用下电离产生离子。离子经质谱仪（MS）按质荷比（m/z）进行分离后，由检测器测定各元素的离子信号强度。将待测元素的信号强度与标准溶液的比较，采用内标法校正基体效应，根据校准曲线计算样品中各金属元素的质量分数。

A.2 试剂与材料

要求如下：

a）硝酸（ρ=1.42 g/mL），优级纯或更高纯度；

b）盐酸（ρ=1.19 g/mL），优级纯；

c）超纯水，电阻率不低于18.2 MΩ·cm；

d）内标溶液应含铟（In）或铑（Rh），质量浓度为100μg/L；

e）多元素混合标准溶液，可溯源至国家标准物质。

A.3 仪器设备

包括以下设备：

a）电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）；

b）微波消解仪；

c）分析天平，感量0.1mg。

A.4 仪器工作条件

ICP-MS仪器的工作条件如下：

a）射频功率宜为1300W～1600W；

b）冷却气流量（氩气）为14L/min～17L/min；

c）辅助气流量为0.8L/min～1.2L/min；

d）载气流量为0.8L/min～1.0L/min；

e）采样锥和截取锥材质宜为镍或铂；

f）每个质量数积分时间宜为0.3s～1.0s。

A.5 样品前处理

处理步骤如下：

a）称取0.5g样品（精确至0.1mg）置于聚四氟乙烯消解罐中，加入5mL硝酸和2 mL盐酸，盖上内盖，置于微波消解仪中消解；

b）消解程序为5min升温至120℃，保持5min；再升温至190℃，保持20min；

c）消解完成后冷却，转移至50 mL容量瓶中，用超纯水定容至刻度，摇匀。随同制备空白试验溶液。

A.6 测定步骤

以在线内标方式校正基体效应：

a）将标准系列溶液和样品溶液依次引入ICP-MS；

b）根据校准曲线计算各元素的质量浓度，再换算为样品中的质量分数（$\times 10^{-6}$）；

c）平行测定不少于3次，取算术平均值作为测定结果。

A.7 方法检出限

各元素的方法检出限应符合以下要求：

a）Ⅰ级（ArF光刻级）：应不大于0.01×10^{-6}；
b）Ⅱ级（KrF光刻级）：应不大于0.05×10^{-6}；
c）Ⅲ级（i-线光刻级）：应不大于0.05×10^{-6}。