



中华人民共和国国家标准

GB/T 38976—2020

硅材料中氧含量的测试 惰性气体熔融红外法

Test method for the oxygen concentration in silicon materials—
Inert gas fusion infrared detection method

2020-07-21 发布

2021-06-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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)与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/TC 203/SC 2)共同提出并归口。

本标准起草单位:有研半导体材料有限公司、上海合晶硅材料有限公司、有色金属技术经济研究院、北京聚睿众邦科技有限公司、厦门银固美能源科技有限公司。

本标准主要起草人:王永涛、孙燕、徐新华、胡金枝、任丹雅、赵志婷、蔡丽艳、杨素心、陆敏、林兴乐。



硅材料中氧含量的测试

惰性气体熔融红外法

1 范围

本标准规定了采用惰性气体熔融及红外技术测试硅材料中氧含量的方法。

本标准适用于不同导电类型、不同电阻率范围的硅单晶、多晶硅中氧含量的测试,测试范围为 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (0.05 ppma) $\sim 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (50 ppma)。

注:硅材料中的氧含量以每立方厘米中的原子数计。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 1557 硅晶体中间隙氧含量的红外吸收测量方法

GB/T 14264 半导体材料术语

3 术语和定义

GB/T 14264 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

将预先称重的样品放置于高纯双层石墨坩埚中,样品在惰性气体的保护下,高温加热熔融,释放出氧、氮和氢。样品中氧均与石墨坩埚中的碳结合生成一氧化碳,氮和氢则分别以氮气、氢气的形式释放。根据测试仪器的不同,一氧化碳的含量可以由非色散红外探测器直接测得,也可在惰性气体的输送下,将一氧化碳经过加热的稀土氧化铜催化剂氧化生成二氧化碳,由红外测试设备测得二氧化碳的含量。测试仪器根据一氧化碳或二氧化碳的含量,进行空白扣除之后,结合样品重量,最终得到被测样品中的氧含量。

5 干扰因素

5.1 惰性气体(氮气或氩气)作为测试仪器中的载气,其中含有的杂质可能会吸附硅材料样品释放的氧,从而影响测试结果,因此建议使用纯度(体积分数)不小于 99.99% 的高纯气体以提高测试准确性。同时可使用氢氧化钠(优级纯)用于吸收惰性气体中残留的二氧化碳,无水高氯酸镁(MgClO_4)用于吸收惰性气体中的水分,铜屑用于吸收惰性气体中的氧,减少惰性气体对测试结果的影响。

5.2 使用单层石墨坩埚会造成温度的波动,继而影响测试结果,因此应使用双层石墨坩埚。

5.3 石墨坩埚中的氧也会随着测试的过程不断释放,因此应使用高纯石墨制作的坩埚,并在测试之前确认石墨坩埚的纯度,以减少对测试结果的影响。

5.4 校准曲线是影响氧含量测试可靠性的关键,而硅单晶校准曲线的建立是以 GB/T 1557 规定的方

法对硅单晶样品中间隙氧含量的测试结果为依据,因此应保证建立校准曲线所使用样品的测试值准确可靠。

5.5 本方法使用 GB/T 1557 的测试结果作校准曲线,间接反映了硅中的间隙氧含量。本方法测得的氧含量值与校准曲线选用的间隙氧含量校准因子直接相关。

5.6 本方法的检出限与仪器的空白值有关,测试仪器的不同以及测试过程中的差异会对检出限产生影响。

5.7 硅材料测试样品的物理形态可以为粉末状、颗粒状、片状、块状等。测试样品的形态不同可能对测试结果的重复性造成影响,因此建议针对不同物理形态的测试样品分别建立校准曲线。

5.8 当样品表面积不同或表面粗糙度较高时,有可能存在因表面氧化层的面积不同以及吸附的氧含量不同而致使测试结果不同。为了保证测试更准确,如可操作,建议对样品表面进行抛光,减少表面粗糙度不同带来的影响。

5.9 制样时去除氧化膜后的样品若保存方式不当或保存时间过长,可能导致样品表面自然氧化膜厚度的变化,并可能吸附其他物质,对测试结果带来影响,因此应将样品保存在丙酮或异丙醇中,并尽可能缩短保存时间。

5.10 5.7~5.9 中描述的干扰因素对低氧含量样品的测试结果影响尤为明显,建议在实际测试中有针对性的进行试验,并在操作规程中进行规定,以减少因此带来的影响。

5.11 测试过程中的原位脱气循环应在低于硅熔点的温度下进行,用于去除样品表面的氧化层。例如,对未经化学处理的电子级硅片,原位脱气循环的加热时间控制在 30 s~50 s,最佳的加热温度范围通常为 700 °C~1 400 °C。

5.12 硅材料中氧含量的测试结果会由于方法原理的不同而有差异。仅就测试方法而言,GB/T 1557 规定的红外光谱方法测试的是硅中的间隙氧含量,而本方法和二次离子质谱法(SIMS)测试得到的是硅中所有形态的氧。同时本方法和二次离子质谱法的测试结果也会因为方法本身以及取样、测试过程的不同而存在差异。但无论是 SIMS 方法还是本方法,在测试硅单晶时都应使用 GB/T 1557 方法建立校准曲线。

6 试剂

6.1 纯水:电阻率大于 18 MΩ·cm。

6.2 丙酮或异丙醇:优级纯。

6.3 化学抛光液:化学纯氢氟酸、硝酸的混合液,体积比为 1:(3~5)。

6.4 腐蚀液:将质量分数为 49%的优级纯氢氟酸用纯水稀释获得。

注:采用稀释后的氢氟酸,氧化层的腐蚀速率降低,为了提高腐蚀速率,可在腐蚀液中加入适量硝酸(优级纯)。

7 仪器设备

7.1 惰性气体熔融红外测试仪:包括惰性气氛下用于高温熔融的电极脉冲炉、数据检测的红外检测池、载气预净化系统、催化炉、气体计量辅助装置,以及用于样品的熔化、测试、数据采集、信息处理等过程控制和数据处理的计算机系统。

7.2 电子天平:感量优于 0.001 g。

7.3 石墨坩埚:包括内层和外层石墨坩埚,使用高纯石墨材料制备,应结构致密。

8 样品

8.1 使用切割(如台钻)或研磨设备等将样品(包括测试样品和参考样品)加工成合适的形状和尺寸。在样品加工过程中,用水冷却或选择低转速加工,以避免出现样品过热现象。

8.2 对可抛光的样品进行化学抛光或化学机械抛光,使之成为镜面。

8.3 用腐蚀液去除样品表面的氧化层,再用纯水漂洗后浸泡于丙酮或异丙醇中存放,测试前取出,干燥后称重。

8.4 处理好的样品在测试前用干净的镊子进行夹取,避免引入新的沾污。

9 校准曲线的绘制

使用至少 2~3 个可溯源氧含量的硅单晶参考样品和 1 个空白参考样品,分别按照 GB/T 1557 和 10.4.1~10.4.5 的规定进行测试,建立校准曲线。参考样品的氧含量范围应能覆盖待测样品的氧含量。

10 试验步骤

10.1 仪器准备

检查仪器的工作状态,对仪器充分预热后进行检漏分析,确保仪器无漏气现象。

10.2 空白试验

使用空的双层石墨坩埚按 10.4.2~10.4.5 进行空白试验,至少平行测定 3 次,取平均值,直至空白值标准偏差不大于 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (0.001 ppm)。输入空白值的平均值并建立空白扣除。

10.3 仪器校准

使用 1~2 个已知氧含量的样品,按 10.4.1~10.4.5 的规定进行测试,验证其测试值是否符合校准曲线,根据测试值的偏倚设定漂移校准值。

10.4 测定

10.4.1 称量 0.3 g~1.0 g(精确到 0.001 g)样品,投入到仪器的载料口中。

10.4.2 将一空的双层石墨坩埚置于仪器的下电极上,并升至测试位置。

10.4.3 根据仪器的操作流程,开始坩埚排气流程。

10.4.4 将样品传送到坩埚中,原位脱气循环去除样品表面氧化层后(具体可参照 5.11),开始样品加热熔融过程。

10.4.5 样品中的氧释放出来,并被转化成一氧化碳或二氧化碳,其含量用红外测试方法测得。

10.4.6 按照校准曲线进行修正后,仪器根据输入样品重量自动计算,直接输出氧含量。

11 精密度

11.1 本方法结合行业内普遍认可的 GB/T 1557 规定的红外测试方法进行校准曲线的绘制,因此与 GB/T 1557 的比对直接影响本方法的准确性。在同一实验室,选取 3 个直径 150 mm 的硅单晶片,在同一硅单晶片的直径方向,每隔 1 cm 选定一个测试点,使用红外光谱仪,按照 GB/T 1557 规定的方法测

试其间隙氧含量。取相差不大于 $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1 ppma) 的所有间隙氧含量的平均值作为该硅单晶片间隙氧含量的标称值,并选取相应直径范围作为本方法的测试取样区域。对比本方法与 GB/T 1557 的测试结果,两方法测试结果的差值不大于该硅单晶片氧含量标称值的 6%。

11.2 选取 18 个直径为 150 mm~200 mm、氧含量范围在 $5.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (11 ppma)~ $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (22 ppma) 的硅单晶片,在同一实验室,对每一个硅单晶片分别取样按本方法进行 4~10 次测试,测试结果的标准偏差小于 $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1.1 ppma)。

11.3 选取 8 个直径为 150 mm~200 mm、氧含量范围为 $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (10 ppma)~ $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (22 ppma) 的硅单晶片,在同一硅单晶片的中心相邻区域由不同实验室分别取样,按本方法进行测试,两实验室间测试结果的差值不大于 $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (1 ppma)。

12 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 设备名称、操作者姓名及测试日期;
- b) 样品名称、材质;
- c) 样品编号;
- d) 样品重量;
- e) 测试结果(包括空白值);
- f) 测试过程中的所有异常现象;
- g) 本标准编号;
- h) 其他。