



中华人民共和国国家标准

GB/T 39145—2020

硅片表面金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Test method for the content of surface metal elements on silicon wafers—
Inductively coupled plasma mass spectrometry

2020-10-11 发布

2021-09-01 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:南京国盛电子有限公司、有研半导体材料有限公司、浙江金瑞泓科技股份有限公司、上海合晶硅材料有限公司、有色金属技术经济研究院、无锡华瑛微电子技术有限公司、龙腾半导体有限公司、厦门科鑫电子有限公司。

本标准主要起草人:骆红、潘文宾、赵而敬、孙燕、张海英、徐新华、温子瑛、胡金枝、李素青、马林宝、李俊需。

硅片表面金属元素含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了电感耦合等离子体质谱法测定硅片表面金属元素含量的方法。

本标准适用于硅单晶抛光片和硅外延片表面痕量金属钠、镁、铝、钾、钙、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌元素含量的测定,测定范围为 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。本标准同时也适用于硅退火片、硅扩散片等无图形硅片表面痕量金属元素含量的测定。

注:硅片表面的金属元素含量以每平方厘米的原子数计。

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 6624 硅抛光片表面质量目测检验方法

GB/T 14264 半导体材料术语

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

GB/T 19921 硅抛光片表面颗粒测试方法

GB/T 25915.1—2010 洁净室及相关受控环境 第1部分:空气洁净度等级

GB/T 37837 四级杆电感耦合等离子体质谱方法通则

JJF 1159 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

SEMI F63 半导体加工用超纯水指南(Guide for ultrapure water used in semiconductor processing)

3 术语和定义



GB/T 14264、GB/T 17433、GB/T 37837 和 JJF 1159 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

扫描溶液 scanning solution

通过扫描方式收集的含有硅片表面痕量金属元素的溶液。

3.2

直接酸滴分解法 direct acid droplet decomposition; DADD

用含有氢氟酸的提取液分解硅片表面的氧化层,形成疏水性表面,使硅片表面的痕量金属被收集到提取液中形成扫描溶液。

3.3

气相分解法 vapor phase decomposition; VPD

用氢氟酸蒸汽分解硅片表面的氧化层,形成疏水性表面,再用含有氢氟酸的提取液提取硅片表面的

GB/T 39145—2020

痕量金属形成扫描溶液。

3.4

背景噪声 background noise

未引入被测元素(或引入空白试液),由非被测组分在被测元素谱线处产生的信号响应值。

4 方法原理

采用直接酸滴分解法或气相分解法,收集硅片表面的金属元素到扫描溶液中。扫描溶液试料通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进样系统由载气带入高频等离子体源中,并在高温和惰性气氛中蒸发、解离、原子化和电离。绝大多数金属离子成为单价离子,这些离子高速通过双锥接口进入离子透镜后,在电场作用下聚焦成离子束并进入四极杆离子分离系统。离子被提取出并按照其质荷比分离后经离子检测器进行检测。按照质荷比进行定性分析、特定质荷比的检测信号进行定量分析,得出扫描溶液中待测金属元素的质量浓度,进而计算出硅片表面的金属元素含量。

5 干扰因素

5.1 检测人员的洁净检测能力会影响样品的测试结果,检测人员应经过严格的痕量分析培训并具备一定洁净室工作经验,对于测试过程中各环节可能存在的沾污具有控制技术和能力。

5.2 由于硅片表面金属杂质分布不均匀,测试样品的选择会影响硅片表面金属杂质元素含量的评价结果,因此所取样品应具有代表性。

5.3 测试硅片前可按照 GB/T 6624 目检表面质量、按照 GB/T 19921 测试颗粒等,确认硅片表面没有沾污,以免影响测试结果。

5.4 超纯水、硝酸、氢氟酸、过氧化氢等化学试剂中的杂质含量,以及器皿、工具的洁净程度都会影响测试结果。

5.5 用于校准的系列混合标准溶液、提取液,应遵循现用现配原则,不宜长期储存。

5.6 每个样品测试之前,应确认进样管洁净,避免交叉污染。

5.7 电感耦合等离子体质谱仪存在记忆效应,不应测试表面金属杂质含量高的硅片,否则仪器会被污染,影响仪器的检出限和准确度。

5.8 待检测金属在提取液中的溶解性,以及硅片表面的颗粒污染物会影响提取效率;提取液在硅片表面的扫描时间、扫描次数也会影响提取效果。

5.9 盐酸对单质金属污染的提取效率较高,但是盐酸会产生谱线干扰,影响 V(51)、Cr(52、53)、Fe(54)、Cu(63、65)、Zn(64、66)等元素的检测。

5.10 电感耦合等离子体质谱仪的调谐,如气压设定、稳定性、零点漂移、灵敏度等均会影响测试结果。

5.11 元素间的干扰,如双原子离子、多原子离子、背景噪声的干扰会影响测试结果,可通过冷等离子体、碰撞池/反应池或双聚焦扇区场电感耦合等离子体质谱仪等有效抑制。

5.12 超纯水和提取液中的微量杂质、扫描溶液基体的效应,均对校准曲线有影响,建议制备第2套系列标准溶液,用以核对校准曲线是否准确。

5.13 测试环境直接影响检出限和测试结果,应长期保持测试环境的洁净度符合要求,制样区域和试剂放置区域宜加装硼磷过滤系统,消除环境污染。

5.14 设备和方法的检出限严重影响测试结果的可靠性,当单个实验室的重复性很好时,并不能表示该设备的测试数据是准确可靠的,因此电感耦合等离子体质谱仪应定期参照 JJF 1159 进行校准,并通过回收试验进行测试可靠性的确认,回收率应控制在 75%~125%。

5.15 扫描溶液的制备、扫描硅片的表面面积选取、硅片边缘去除量的选取等均会影响测试结果,引入

测试误差。自动化程度较高的设备会比人工操作更精确和稳定,测试误差相对会偏小。

6 试剂和材料

6.1 超纯水:电阻率大于 $18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,各待测金属元素含量均小于 1 ng/L ,其他应符合 SMEI F63 的规定。

6.2 硝酸:质量分数 $65.0\%\sim 68.0\%$,各待测金属元素含量均小于 10 ng/L 。

6.3 氢氟酸:质量分数 $30.0\%\sim 50.0\%$ 。用于配置提取液的氢氟酸中各待测金属元素含量均小于 10 ng/L ;用于 VPD 工艺的氢氟酸中各待测金属元素含量可小于 100 ng/L 。

6.4 过氧化氢:质量分数 $30.0\%\sim 35.0\%$,各待测金属元素含量均小于 10 ng/L 。

6.5 混合元素标准溶液:采用可以量值溯源的有证标准物质,钠、镁、铝、钾、钙、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌元素质量浓度均为 $10\text{ mg/L}\sim 100\text{ mg/L}$ 。如供需双方商定测试其他金属元素,混合元素标准溶液中应同样包含这部分元素。

6.6 提取液:氢氟酸、超纯水的混合液,或氢氟酸、过氧化氢、超纯水的混合液,或氢氟酸、过氧化氢、硝酸、超纯水的混合液等,其中氢氟酸的体积分数为 $1\%\sim 10\%$ 。

6.7 调谐液:锂、铯、铷、铊、铟元素质量浓度均为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

6.8 氢气、氦气、氩气:纯度(体积分数)应不小于 99.999% 。

6.9 防护用具:符合相应洁净间要求的防酸衣、防酸手套、护目镜。

7 仪器设备



7.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

7.2 非金属镊子或真空吸笔:用于吸附硅片。

7.3 分析天平:感量为 0.1 mg 。

7.4 微移液器。

7.5 容量瓶、样品管:用于储存、收集溶液,由聚四氟乙烯(PTFE)或全氟烷氧基树脂(PFA)等耐氢氟酸腐蚀、可清洗且对测试结果无影响的材料制成。

7.6 VPD 处理盒:耐氢氟酸腐蚀的密闭容器。

7.7 自动制样机。

8 测试环境

8.1 温度: $22\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

8.2 相对湿度: $45\%\pm 10\%$ 。

8.3 洁净度应符合下列规定:

a) 测试区域:达到或优于 GB/T 25915.1—2010 中 ISO 5 级的要求;

b) 制样区域和试剂放置区域:达到或优于 GB/T 25915.1—2010 中 ISO 4 级的要求。

9 扫描溶液的制备

9.1 直接酸滴分解法

9.1.1 手动法

9.1.1.1 将待测硅片平放,用微移液器取适量提取液均匀滴在硅片表面中心区域。

GB/T 39145—2020

- 9.1.1.2 提取液在硅片表面中心区域形成直径约 5 cm 的液面区域后,用真空吸笔吸住硅片,进行均匀晃动,使提取液全面均匀地扫描整个硅片表面。
- 9.1.1.3 硅片表面呈现疏水性时,硅片表面的氧化层已完全分解。
- 9.1.1.4 提取液扫描整个硅片表面至少一次,以保证足够的反应时间,获得扫描溶液。
- 9.1.1.5 用微移液器将扫描溶液收集到样品管中待测,或者直接收集扫描溶液进行测试。

9.1.2 自动法

采用自动制样机收集硅片表面的金属元素获得扫描溶液。

9.2 气相分解法

- 9.2.1 用非金属镊子或真空吸笔将待测硅片放置在 VPD 处理盒中,待测硅片暴露在氢氟酸蒸汽中直至硅片表面的氧化层完全分解,取出待测硅片。
- 9.2.2 手动法制备扫描溶液同 9.1.1。
- 9.2.3 自动法制备扫描溶液同 9.1.2。

10 试验步骤

10.1 仪器准备

- 10.1.1 按仪器操作说明初步设定仪器工作条件,用调谐液调整仪器,在测试元素的离子计数的同时,对仪器工作条件进行优化、调谐,以达到最佳灵敏度的测试条件。
- 10.1.2 测试超纯水中各待测金属元素的含量,确认设备的可靠性与稳定性。
- 10.1.3 各待测元素质量数的选择参见表 1。

表 1 待测元素的质量数

元素名称	质量数	元素名称	质量数	元素名称	质量数
钠	²³ Na	钙	⁴⁰ Ca	钴	⁵⁹ Co
镁	²⁴ Mg	铬	⁵² Cr	镍	⁶⁰ Ni
铝	²⁷ Al	锰	⁵⁵ Mn	铜	⁶³ Cu
钾	³⁹ K	铁	⁵⁶ Fe	锌	⁶⁶ Zn

10.2 测定次数

至少独立地测定三次,取三次测试结果的算术平均值。

10.3 空白试验



使用提取液进行空白试验。

10.4 校准曲线的绘制

- 10.4.1 用洁净的容量瓶与分析天平,配制不同质量浓度的系列标准溶液。所配制的系列标准溶液质量浓度值应尽量接近扫描溶液中待测元素的质量浓度值。例如,扫描溶液中待测金属元素质量浓度预计在 0.50 μg/L,可分别取 0 μL、50 μL、100 μL、200 μL、500 μL、1 000 μL 的混合元素标准溶液(各待测元素质量浓度为 10 mg/L),用超纯水定容至 100 mL,此系列标准溶液中各元素的质量浓度分别为

0 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L。

10.4.2 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,各元素的质量浓度为横坐标做校准曲线。校准曲线的线性相关系数应优于 0.999。

10.5 测定

在电感耦合等离子体质谱仪上,按表 1 推荐的质量数,分别对空白试液(提取液)和分析试液(扫描溶液)进行测试。仪器根据校准曲线,自动进行数据处理,计算并输出空白试液和以空白试液为参比的分析试液中各待测元素的质量浓度。

11 试验数据处理

11.1 硅片表面各待测金属元素的含量按式(1)计算:

$$N_i = \frac{\frac{w \cdot v}{M} \cdot N_A}{S} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

N_i ——待测金属元素的含量,单位为每平方厘米(cm^{-2});

w ——分析试液中待测金属元素的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL);

v ——分析试液的体积,单位为毫升(mL);

M ——待测金属元素的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

N_A ——阿伏伽德罗常数,单位为每摩尔(mol^{-1});

S ——硅片表面的测试面积,单位为平方厘米(cm^2)。

11.2 硅片表面各待测金属元素的检出限按式(2)计算:

$$DL_i = k \cdot \frac{SD}{s} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

DL_i ——检出限,单位为每平方厘米(cm^{-2});

k ——相关系数,通常情况下 k 为 3 或 3.29,也可为供需双方协商的其他值;

SD ——测试空白试液 10 次以上,待测金属元素的标准偏差;

s ——校准曲线的斜率。

12 精密度

采用 2 个厂家生产的直径 150 mm 的硅抛光片进行了两轮测试,共有五个实验室参与,每次每个实验室至少测试 2 片。每轮的测试样品均为同一厂家生产的、由同一硅单晶经相同加工流程、同时清洗、表面颗粒基本一致、相同包装规格的硅抛光片。

分析各金属元素检出限在同一数量级(不大于 $0.50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)的三个实验室的测试数据,得出 92% 的硅抛光片表面重金属元素(Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)含量低于检出限,可测试出的重金属元素含量为 $0.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 0.59 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$,标准偏差不大于 $0.30 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$;测试的轻金属元素(Na、Mg、Al、K、Ca)含量为 $0.04 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 1.22 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,标准偏差不大于 $0.90 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。综上,各待测金属元素含量测试结果的标准偏差不大于 $0.90 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

GB/T 39145—2020

13 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 试样信息：送样单位、送样日期、样品名称、规格、编号；
 - b) 仪器型号、品牌；
 - c) 测试环境；
 - d) 试样处理方法（VPD 或 DADD）及时间；
 - e) 试样收集方法（手动法或自动法）及扫描区域；
 - f) 测试结果：待测金属元素含量及其检出限；
 - g) 测试日期、测试者、审核者；
 - h) 本标准编号；
 - i) 其他。
-