

国家标准《硅单晶中氮含量的测定 二次离子质谱法》 编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1.立项目的和意义

在硅单晶生长过程中，通常故意引入氮，其目的有：（1）增加单晶生长过程中无缺陷区域的 V/G 允许值，其中， V 是指生长速率， G 为晶体在固液界面处的温度梯度，（2）增加在氢气和氩气中退火后有效区域的深度和体微缺陷的浓度，（3）减小退火后晶体形成的颗粒（COP）的尺寸，（4）增加在温度降低工艺下氧在衬底外延层的沉积量。二次离子质谱（SIMS）能够检测未退火的抛光硅片衬底中的氮的浓度；可以检测 CZ 硅中氮的体浓度，而红外光谱在有氧沾污的化学状态时被削弱。另一方面，SIMS 能够检测 $P^+(B)$ 和 $N^+(Sb)$ 型用于外延的硅衬底中氮的总的体浓度，而这种情况下，由于自由电子被吸附无法用红外光谱法检测；SIMS 能够检测未退火的，抛光的区熔（FZ）硅衬底中氮的浓度，区熔硅中引入氮通常是为了加强低氧衬底硅片的性能。

随着我国半导体工业的迅速发展，对硅衬底中氮的浓度进行规范、精确地测定越来越重要，本标准的制定可以克服传统的红外光谱法、电子核磁共振法，深能级透射光谱法，和带电粒子活性分析法对氮测试的局限性，并使上述测试实现标准化，进而促进我国半导体工艺控制、产品研发水平的提高，且对于增强我国半导体材料与器件产品的国际竞争力有重要的意义。

本方法适用于对硅衬底单晶体材料中氮浓度的测试，可用于工艺控制、研发和材料验收等目的。

“硅衬底中氮浓度的二次离子质谱测量方法”的 SEMI 标准，在国际半导体产业领域得到广泛应用，在国内许多生产和使用硅材料的企业都对硅中氮杂质含量测试提出了需求，但目前国内尚无相关测试方法的标准或可借鉴的测试方法，有关生产商和分析测试中心也直接采用该 SEMI 标准，所以非常有必要将此 SEMI 标准转化成国家标准。

2.任务来源

根据《国家标准委关于下达 2020 年第二批国家标准制修订计划的通知》（国标委发[2020]37 号）的要求，由中国电子科技集团公司第四十六研究所负责制定了《硅单晶中氮杂质含量的测定 二次离子质谱法》，计划编号为 20202892-T-469，要求完成时间 2022 年。

经过原国标委工业一部、工业二部认可，半导体材料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/SC2）共同提出并归口，具体见标委工二函[2014]22号。

3.标准承研单位概况

中国电子科技集团公司第四十六研究所是中国主要的半导体材料研发生产单位，经过几十年的发展，研究方向几乎涵盖全部半导体材料，包括硅、锗、砷化镓、氮化镓等，建立了多条主流半导体材料晶体生产线，其中包括硅单晶片、锗单晶片、砷化镓单晶片等。中国电子科技集团公司第四十六研究所质检中心始建于1988年，现有工作人员38人，本科以上学历人员占90%以上，获得计量认证证书、国家实验室资质授权证书、实验室认可证书。质检中心长期从事电子材料的物理性能、化学成分、结构与表面特性的测试工作。在不断强化技术实力和科研工作的基础上，质检中心也十分重视标准化研究以及国家、行业标准的制修订工作，积极承担标准化项目。质检中心拥有两台二次离子质谱仪，是国内唯一能够提供全面的二次离子质谱测试技术的单位，有丰富的操作、试验经验，可以为《硅衬底中氮浓度的二次离子质谱测量方法》标准的制定提供充分的验证报告。质检中心拥有一批高素质的专业人才，曾制（修）订二次离子质谱相关的标准10余项，有丰富的制（修）订标准的经验。

4.主要工作过程

本标准的制定工作由中国电子科技集团公司第四十六研究所承担。《硅单晶中氮含量的测定 二次离子质谱法》项目通过了计划公示后，起草单位即组织成立了标准起草工作组，讨论并形成了制定工作计划及任务分工。2020年9月，起草工作组完成国家标准《硅单晶中氮含量的测定 二次离子质谱法》的讨论稿，并提交给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秘书处。

2020年10月14日，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在昆山组织召开了《硅单晶中氮含量的测定 二次离子质谱法》的讨论会，有研半导体材料有限公司、天津中环领先半导体有限公司等15家单位的20余位专家参与了会议，提出了“增加材料和试剂章条，写明液氮或液氦的要求”等11条意见，全部采纳。

2020年11月-2021年6月，编制组结合讨论会意见、试验情况对标准稿件进行修改形成了征求意见稿及编制说明进行征求意见。

二、标准编制原则及确定主要内容的确定依据

1、编制原则

1) 本标准编制主要依据 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》的统一规定和要求进行编写。

2) 考虑用户的当前使用要求及以后技术发展的潜在使用要求。

3) 考虑国内生产企业的生产、测试现状及技术发展趋势。

2、确定标准主要内容的依据

本文件为修改采用 SEMI MF 2139-1103 Test method for measuring Nitrogen concentration in silicon substrates by secondary ion mass spectrometry , 主要技术内容的依据就是 SEMI MF 2139-1103。

2.1 范围

本文件规定了硅衬底单晶体材料中氮总浓度的二次离子质谱测试方法。根据文献资料以及目前主流仪器的试验经验得出，使用该方法测试的氮浓度大于等于 $1 \times 10^{14} \text{at. cm}^{-3}$ 。

2.2 规范性引用文件

将本标准中直接引用到的文件《GB/T 14264 半导体材料术语》、《GB/T 22461 表面化学分析 词汇》、《GB/T 32267 分析仪器性能测定术语》列入了第二章。

2.3 术语和定义

本标准中引用了 GB/T 14264《半导体材料术语》、GB/T 22461《表面化学分析 词汇》、《GB/T 32267 分析仪器性能测定术语》中关于一次离子、二次离子、相对灵敏度因子等术语的定义。

2.4 干扰因素

本标准中干扰因素包括环境、样品架、标准样品的标称浓度、测试样品的状态、真空度等因素，说明如下：

2.4.1 表面硅氧化物中的氮干扰氮体浓度的测试，可以通过预溅射予以消除。将样品放置到仪器中后，利用大束流、大面积的一次离子对样品表面进行扫描，以除去样品表面自然氧化层及表面沾污，从而保证了测试区域的洁净，所以制样环境也不需要洁净度有要求。

2.4.2 二次离子质谱仪存在记忆效应，所以二次离子质谱仪（SIMS）样品室内存在高浓度的氮会吸附到样品表面，干扰氮的测试。

2.4.3 当测试氮的时候采用质量数为42的 $^{14}\text{N}^{28}\text{Si}$ 离子时，碳会以 $^{12}\text{C}^{30}\text{Si}$ 形式引入干扰，可以通过测试 $^{12}\text{C}^{28}\text{Si}$ 予以消除。

2.4.4 样品架窗口面如果变形，导致窗口内的样品表面不平整，分析时其表面与离子收集光学系统的倾斜度会发生变化，则会降低测试的准确度和精密度。

2.4.5 二次离子质谱法的特点是测试低含量（优于 ppm 水平）的杂质浓度，所以要求样品分析面必须进行抛光以除去表面沾污，通常表面粗糙度越大，表面沾污越厉害，对测试的准确度和精密度的影响越大。

2.4.6 因为二次离子质谱的定量法是采用相对灵敏度因子法，通过标准样品的氮含量和相对灵敏度因子，计算待测样品中氮的含量，所以标准样品中氮的含量标称值直接影响待测样品的含量测试值，同时标准样品的不均匀性会直接影响待测样品测试结果的准确性。

2.4.7 硅衬底中800℃以上的热处理会导致氮的扩散，以至于氮的浓度在一定深度不是固定的，而这种测试方法的一个关键的假设就是到一定深度氮的浓度是固定不变的。所以氮的扩散会影响测试结果的准确性。

2.4.8 硅衬底的热处理如果是在含氮的环境中进行会从环境中引入大量的氮深入到硅晶体中，从而影响氮的测试结果。

2.4.9 仪器如果状态不够好（例如真空度不够），氮的背景会升高，可以通过烘烤仪器来改善真空度。

2.5 仪器设备

本方法主要采用二次离子质谱仪（SIMS）进行检测，通常电负性小的元素宜采用氧离子源作为一次离子源，电负性大的元素宜采用铯离子源作为一次离子源，本方法中氮元素是电负性大的元素，所以要求仪器必须配备铯一次离子源。而且仪器分析室的真空度优于 5×10^{-7} Pa，才能确保本方法的检测限。

本方法中装有样品的样品架需要烘烤，所以需要配备一个温度能满足 $100^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 的烘箱。

本方法中需要对参考样品浓度曲线的深度定标，所以需要有测试SIMS坑深度的仪器，常用的有触针式的表面轮廓仪。

2.6 样品

2.6.1 对于样品表面的要求：样品的测试表面必须平坦光滑，需经过腐蚀抛光或化学机械抛光。根据二次离子质谱法的特点是测试低含量（优于 ppm 水平）的杂质浓度，所以要求样品分析面必须进行抛光以除去表面沾污，表面粗糙度 $R_a=2\text{nm}$ 时表面沾污基本都能去除了，但表面粗糙度越小，SIMS 深度剖析的深度分辨率越高，所以规定表面粗糙度 $R_a \leq 2\text{nm}$ 。

2.6.2 样品尺寸的要求：样品不要求都是同样的大小，但根据该仪器配备的样品架的结构情况，要求样品尺寸是边长 5mm~10mm 的近似正方形，总厚度范围为 0.5mm~2.0mm。

2.6.3 标准样品：硼浓度低于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ 的单晶硅片，注入 ^{14}N 或者 ^{15}N 离子，分布不均匀性不大于 5%。

根据 SEMI MF 2139-1103, 经过查阅资料及多次的试验验证得出：硼浓度高于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ 时，硼的质量数 ($^{11}\text{B}^{29}\text{Si} + ^{10}\text{B}^{30}\text{Si}$) 会干扰碳 ($^{12}\text{C}^{28}\text{Si}$) 的质量数，从而进一步干扰氮的测试（具体计算见 2.7），硼浓度低于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ 时则对氮测试影响可以忽略不计。

2.6.4 一次装入的样品包括：一个参考样品，一个或多个待测样品。本方法中不需要独立的空白样品，因为拉平效应能够将氮的体浓度同仪器的背景浓度区分开来。

2.6.5 样品表面如果不够干燥，放到仪器样品仓里会影响真空度，而硅中氮的测试对真空度的要求很高，所以要求将装有样品的样品架放在 $100^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘烤 1 小时，然后再放入仪器。

2.7 试验步骤

根据 SEMI MF 2139-1103 要求，参考样品应该是硼浓度低于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ 的单晶硅片，注入 ^{14}N 或者 ^{15}N 离子，可选择注入的能量为 200keV，注入的剂量为 $1 \times 10^{14} \text{at. cm}^{-2}$ 。

因为参考样品是离子注入样品，根据灵敏度因子的计算公式，需要知道参考样品中 SIMS 测试坑的深度，所以分析全部结束后，需要使用表面轮廓仪测量该参考样品中的 SIMS 坑深。

硅中氮的测试中，碳元素对氮元素的干扰是一直存在的，如果测试的样品中硼的浓度低于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ ，只需要检测负二次离子 $^{12}\text{C}^{28}\text{Si}^-$ ， $^{14}\text{N}^{28}\text{Si}^-$ ，和主元素信号 ($^{28}\text{Si}^-$ ， $^{29}\text{Si}^-$ ， $^{30}\text{Si}^-$ ， $^{30}\text{Si}_2^-$)。从测得的质量数 42 的计数率 (counts/s) 中减去测得的质量数为 40 的计数率 (counts/s) 的 0.0341 倍，也就是减去碳元素对氮元素的干扰，得到校正的质量数为 42 相对应于真正的 N ($^{14}\text{N}^{28}\text{Si}^-$) 的计数率。具体计算过程如下：

定义质量数为 40 的碳 ($^{12}\text{C}^{28}\text{Si}$) 的计数率为 1，根据 ^{12}C 、 ^{13}C 、 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 各同位素在自然界中的丰度，计算得出质量数为 42 的碳 ($^{12}\text{C}^{30}\text{Si} + ^{13}\text{C}^{29}\text{Si}$) 的计数率 = $0.0335 + 0.0006 = 0.0341$ 。

如果硼的浓度大于等于 $1 \times 10^{17} \text{at. cm}^{-3}$ ，还要检测 $^{11}\text{B}^{28}\text{Si}^-$ 负离子，从碳的校正计数率里减去 0.0583 倍质量数为 39 的计数率以扣除硼的干扰。具体计算过程如下：

定义质量数为 39 的硼 ($^{11}\text{B}^{28}\text{Si} + ^{10}\text{B}^{29}\text{Si}$) 的计数率为 1, 那么质量数为 40 的硼 ($^{11}\text{B}^{29}\text{Si} + ^{10}\text{B}^{30}\text{Si}$) 的计数率=0.0583。

分析测试样品的时候, 可以选择两种溅射速率以优化检测能力, 通过改变扫描面积来实现, 一个保证溅射速率最大, 一个提供小的溅射速率, 但分析面积能维持不变。保持测试样品时用电子倍增器记录的负离子的计数率低于 $1 \times 10^5 \text{ counts/s}$, 因为电子倍增器的计数率超过 $1 \times 10^5 \text{ counts/s}$ 就接近饱和了, 使计数不再线性。

2.8 试验数据的处理

二次离子质谱定量方法一般采用相对灵敏度因子法。

当试样和标样的主要基体成分相同的前提下, 各种低含量元素的浓度即使在 ppb 到 1% 范围内变化也不影响相对灵敏度因子的恒定性, 所以采用相对灵敏度因子法定量。本方法中使用的标准样品是离子注入样品, 给出了离子注入硅参考样品中氮的相对灵敏度因子及硅样品中氮杂质元素含量的计算公式。

2.9 精密度的计算

因为 SIMS 测试是一个破坏性的测试, 所以不能对同一个样品的同一个较小区域反复测试, 只能对同一个样品 (不均匀性小于等于 5%) 的 10 个比较接近的区域分别进行氮含量的测试得出精密度, 因此本标准中未进行再现性的试验验证。

从验证结果中得出本方法的重复性 (相对标准偏差) 小于 10%, 具体见“三、主要试验和验证的分析、综述”。

该方法单一实验室 N 的测量精密度小于 10%(RSD)。

三、主要试验和验证的分析、综述

3.1 同一实验室两台不同型号的二次离子质谱仪对 Si 中 N 含量的测试

用标准中描述的方法对取自两片 Si 样品 (1#和 5#) 中的 N 杂质进行了测试, 试验条件相同: Cs^+ 一次离子束, 引出能量为 10keV, 使用大扫描面积、小速率溅射, 除去样品表面自然氧化层及表面沾污, 保证测试区域的洁净, 再使用小扫描面积大速率溅射, 再回到大扫描面积溅射。标准样品由离子注入法获得, 注入 ^{14}N 离子, 注入的能量为 200keV, 注入的剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ at. cm}^{-2}$, N 的峰值浓度 (原子数) 为 $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。按照标准中所述公式计算出每个样品中 N 含量值, 分别计算得出 N 含量的平均值、标准偏差、相对标准偏差 (RSD) 等, 详见表 1、表 2 和表 3。

表 1 编号为 1#Si 和 5#Si 样品中 N 含量测试结果汇总表

测试位置	IMS-4f 型 二次离子质谱仪 测试结果(cm ⁻³)		IMS-4fe7 型二次离子质谱仪 测试结果(cm ⁻³)	
	1#	5#	1#	5#
1	7.1×10 ¹⁴	2.9 ×10 ¹⁵	7.1×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵
2	6.8×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵	6.9×10 ¹⁴	3.2×10 ¹⁵
3	6.7×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵	6.7×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵
4	7.2×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵	7.3×10 ¹⁴	3.3×10 ¹⁵
5	7.0×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵	7.0×10 ¹⁴	3.2×10 ¹⁵
6	6.9×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁵	7.1×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵
7	6.6×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵	6.8×10 ¹⁴	3.2×10 ¹⁵
8	6.5×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵	6.8×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵
9	6.8×10 ¹⁴	2.9×10 ¹⁵	6.7×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵
10	6.7×10 ¹⁴	2.9×10 ¹⁵	7.2×10 ¹⁴	3.2×10 ¹⁵
平均值	6.8 ×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵	7.0×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵
标准偏差	2.2×10 ¹³	9.0×10 ¹³	2.1×10 ¹³	1.0×10 ¹⁴
相对标准偏差 RSD (%)	3.2	3.2	3.0	3.1
背景浓度	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴

3.2 同一实验室两台不同型号的二次离子质谱仪对 Si 中 N 含量的测试比对分析

用标准中描述的方法对取自两片 Si 样品（1#和 5#）中的 N 杂质进行了测试，测试仪器为：中国电子科技集团公司第四十六研究所的 IMS-4f 和 IMS-4fe7 型二次离子质谱仪，两台仪器分别由不同的试验人员操作。对比结果见表 2。

表 2 同一实验室不同型号的二次离子质谱仪测试的同一 Si 片中 N 浓度结果汇总

仪器型号 样品编号	1# ((cm ⁻³))	5# ((cm ⁻³))
IMS-4f 型	6.8×10 ¹⁴	3.0×10 ¹⁵
IMS-4fe7 型	7.0×10 ¹⁴	3.1×10 ¹⁵
平均值	6.9×10 ¹⁴	3.05×10 ¹⁵
标准偏差	1.4×10 ¹³	7.0×10 ¹³

相对标准偏差 RSD (%)	2	2.3
-------------------	---	-----

结果表明：采用不同仪器，用二次离子质谱法测试 Si 中 N 杂质含量的方法可行，且精密度（RSD）小于 10%，结果重复性好。

3.3 不同实验室间不同型号二次离子质谱仪对同一 Si 样品中 N 含量的比对

不同实验室不同型号的二次离子质谱仪，用标准中描述的方法对 1#和 5#硅样品中的 N 杂质进行了测试。实验分别在美国埃文思材料公司（EAG）和中国电子科技集团公司第四十六研究所完成。

通常情况下，两个实验室的测量结果与其不确定度的一致性用归一化偏差 En 进行评价。依据 GB/T 28043-2011《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》，利用 En 值评价实验室间比对的能力验证，见公式（1）。

$$En = \frac{|x - X|}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}} \dots\dots\dots (1)$$

其中：

x —实验室 1 的测试结果；

X —实验室 2 的测试结果；

U_x^2 —实验室 1 的扩展不确定度；

U_X^2 —实验室 2 的扩展不确定度。

根据两个实验室的测试结果及测试扩展不确定度值，计算 En 值，若 $En \leq 1$ ，则判定参加者的比对结果为满意。

表 3 不同实验室测试同一 Si 片样品（1#和 5#）中 N 含量的比较

样品编号 实验室	EAG 实验室	四十六所	平均值	En 值
1#	6.7×10^{14}	7.0×10^{14}	6.9×10^{14}	错误!未找到引用源。=0.51
5#	2.9×10^{15}	3.1×10^{15}	3.0×10^{16}	$En = \frac{ x - X }{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}} = 0.71$

结果分析：两个实验室的实验结果基本一致，见表 3，En 值均小于 1，表明比对结果满意。

四、标准水平分析

本标准修改采用 SEMI MF 2139-1103 国际标准，技术内容与 SEMI MF 2139-1103 标准相当，达到国际先进水平。

五、与现行法律、法规及强制性国家标准协调配套情况

本标准不违反国家现行的有关法律、法规，与现行的国家标准、国家军用标准、行业标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

在本标准编制过程中，没有出现重大分歧意见。

七、作为推荐性或强制性标准的建议

建议将本标准作为推荐性标准发布实施。

八、贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由归口单位、主编单位组织标准宣贯会，对标准文本进行解读，促进标准的有效实施。

九、废止现行有关标准的建议

由于国家标准体系中以前没有此类标准，所以本标准颁布后，无需废止任何现行有关标准。

十、其他应予说明的事项

本标准是测试硅单晶中的杂质元素，与杂质的化学和电学特性无关，未涉及专利问题，建议作为推荐性国家标准供大家使用，若对结果有疑义，以供需双方商议的测试方法为准。

标准编制组

2021 年 7 月