

中华人民共和国国家标准

GB/T 24581—XXXX
代替 GB/T 24581—2009

硅单晶中 III、V 族杂质含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法

Test method for III-V impurities content in single crystal silicon —
Low temperature FT-IR analysis method

(征求意见稿)

(在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 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。

本文件代替 GB/T 24581-2009《低温傅立叶变换红外光谱法测量硅单晶中III、V族杂质含量的标准方法》，与 GB/T 24581-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 将标准名称修订为《硅单晶中III、V族杂质含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法》；
- b) 删除第1章，章条号顺延（见2009版第1章）；
- c) 将第2章的章条号改为第1章，并将内容改为“本文件规定了用低温傅立叶变换红外光谱法测定硅单晶中III、V族杂质含量的方法。本文件适用于硅单晶中的III、V族杂质硼（B）、磷（P）、砷（As）、铝（Al）、锑（Sb）和镓（Ga）含量的测定，测定范围（以原子数计）为 $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 25.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ”（见第1章，2009版第2章）；
- d) 将第3章“局限性”改为第5章“干扰因素”，章条号顺延（见第5章，2009版第3章）；
- e) 在规范性引用文件中用国家标准代替国外标准（见第2章，2009版第4章）；
- f) 删除规范性引用文件“GB/T 1558 硅中代位碳原子含量红外吸收测量方法”、“GB/T 13389 掺硼掺磷硅单晶电阻率与掺杂剂浓度换算规程”、“GB/T 29057 用区熔拉晶法和光谱分析法评价多晶硅棒的规程”（见2009版第4章）；
- g) 删除5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7条（见2009版5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7）；
- h) 将6.1-6.6条合并为一段（见第4章，2009版6.1-6.6）；
- i) 将3.2条改为“5.2 如果没有足量连续的白光，补偿的施主和受主将不产生吸收，故白光强度须足够强以完全抵消所有施主和受主的补偿。使用者通过逐步增加仪器白光光强，来确定III、V族杂质吸收峰的面积或高度不再受光强增加影响的最佳白光强度”（见第5章，2009版3.2）；
- j) 将3.3条改为“5.3 水蒸汽吸收谱可干扰数个吸收谱的测量，应采用抽真空（真空度优于100Pa）或高纯氮吹扫来除去光路中（含样品室）的水汽，以保证样品室和光路部分不受水汽的影响”（见第5章，2009版3.3）；
- k) 增加5.7条“磷（P）含量较高时，其P（ 316cm^{-1} ）的吸收谱带会出现削峰的现象，此时不能用该吸收谱带来计算磷（P）元素的含量，可采用磷（P）的次强吸收谱带P（ 275cm^{-1} ）来计算磷（P）元素的含量”（见第6章）；
- l) 增加第6章“试剂和材料”，章条号顺延（见第6章）；
- m) 增加6.2条“高纯氮，体积分数 $\geq 99.999\%$ ”（见第6章）；
- n) 将第7章“设备和材料”改为第6章“仪器设备”（见第7章，2009版第7章）；
- o) 将7.4条改为“傅立叶变换红外光谱仪，具有优于 270cm^{-1} 至 1250cm^{-1} 范围的光学部件和检测器”（见7.4，2009版7.4.4）；
- p) 将7.4.1条改为“傅立叶变换红外光谱仪至少具有 1cm^{-1} 的分辨率”（见7.4.1，2009版7.4.1）；
- q) 将7.4.2条改为“具有足够灵敏度的检测器，在要求的光谱范围提供合适的信噪比”（见7.4.2，2009版7.4.2）；
- r) 将7.4.3条的内容移到第5章“干扰因素”中（见5.3，2009版7.4.3）；
- s) 将7.5条改为6.1条（见第6章，2009版7.5.5）；
- t) 增加7.5条“千分尺，精度不低于 0.01mm ”（见7.5）；

- u) 删除8.1条，章条号顺延（见2009版8.1）；
- v) 将第8章“注：重掺杂硅（小于 $10\Omega \cdot cm$ ），样品厚度采用 $1mm \sim 2mm$ ，以获得更大的红外光透射率”改为“8.3 掺杂硅（小于 $10\Omega \cdot cm$ ），样品厚度采用 $1mm \sim 2mm$ ，以获得更大的红外光透射率”（见8.3，2009版第8章）；
- w) 将第9章与第8章合并，作为8.1条，章条号顺延（见8.1，2009版第9章）；
- x) 将11.1条改为“10.1 用千分尺测量样品厚度，精确到 $\pm 0.02mm$ 。10.2 将待测样品装到样品架上，但至少应保留一个空的光孔，用来采集背景光谱”（见10.1、10.2，2009版11.1）；
- y) 将11.3条改为“10.4 设置仪器参数，使其分辨率 $1.0cm^{-1}$ 或更高”（见10.4，2009版11.3）；
- z) 删除11.4（见2009版11.4）；
- aa) 将11.5条改为“对空的光孔采集至少200次扫描图谱，作为背景光谱”（见10.5，2009版11.5）；
- bb) 将11.8条改为“对样品采集至少200次扫描图谱”（见10.8，2009版11.8）；
- cc) 将第12章与第13章合并，章条号顺延（见第11章，2009版第12章、第13章）；
- dd) 将第12章中的“本方法要求在计算每个元素含量之前测量其吸收谱带面积。吸收谱带通常很尖锐，尤其对第V族元素，因而峰高值在仪器和仪器之间难以重现，采用计算峰面积则可最大限度地减少这种影响”移到第5章“干扰因素”中（见5.8，2009版第12章）；
- ee) 将12.1条改为“11.1 在测量杂质元素吸收峰面积前首先确定各吸收谱带的基线，处于基线以上的部分用于测量峰面积。为到理想的基线并修正吸收谱带面积，建议采用以下方法”（见11.1，2009版12.1）；
- ff) 将12.1.2条改为“11.1 b) 运用交互式基线校正程序使谱图基线与 0.0 吸收谱线相交。参照表1中上下波数区域调整基线。对吸收区放大以提高对杂峰和特征吸收谱带的观测，并提供最优化的基线位置。对连接吸收峰两侧的直线进行适当的线性校正。11.1 c) 由于B和P的峰十分接近，因此只能用同一条基线。图2和图3分别列出了对B、P吸收谱带的吸收特征区作基线校正前后的谱图”（见11.1，2009版12.1.2）。

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。

本文件由全国半导体设备与材料标准化技术委员会（SAC/TC 203）和全国半导体设备与材料标准化技术委员会材料分会（SAC/TC 203/SC2）共同提出并归口。

本文件起草单位：乐山市产品质量监督检验所、……（最终根据工作情况确定）

本文件主要起草人：……（最终根据工作情况确定）

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2009年首次发布为GB/T 24581-2009；

——本次为第一次修订。

硅单晶中 III、V 族杂质含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法

1 范围

本文件规定了用低温傅立叶变换红外光谱法测定硅单晶中III、V族杂质含量的方法。

本文件适用于硅单晶中的III、V族杂质硼（B）、磷（P）、砷（As）、铝（Al）、锑（Sb）和镓（Ga）含量的测定，测定范围（以原子数计）为 $5.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 25.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

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 6618 硅片厚度和总厚度变化的测试方法

GB/T 8322 分子吸收光谱法 术语

GB/T 14264 半导体材料术语

3 术语和定义

GB/T 8322、GB/T 14264界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

将硅单晶样品冷却至15 K以下，此时自由载流子的影响可忽略不计，其红外光谱主要是由杂质元素引起的一系列吸收谱带。用一个连续白炽灯光源照射样品，使其光线能量大于补偿杂质的能带。将红外光束直接透射样品，采集透射光谱，该光谱扣除背景光谱后转化为吸收光谱。在杂质元素特征吸收谱带上建立基线并计算其吸收谱带面积。根据比耳定律及本文件给出的各杂质元素的校准因子计算出各杂质元素的含量。

5 干扰因素

5.1 样品应冷却至15K以下测量III、V族杂质元素。在将样品固定在冷头上时，须注意使样品和冷头之间保持良好的接触，以获得较高的热传导效率。氧在 1136cm^{-1} 和 1128cm^{-1} 的吸收谱带对温度十分灵敏，可用于判断样品温度。当样品温度高于15K时，在 1136cm^{-1} 的吸收强度是 1128cm^{-1} 吸收强度的3倍，而低于15K时，其比率将大于3。

5.2 如果没有足量连续的白光，补偿的施主和受主将不产生吸收，故白光强度须足够强以完全抵消所有施主和受主的补偿。使用者通过逐步增加仪器白光光强，来确定III、V族杂质吸收峰的面积或高度不再受光强增加影响的最佳白光强度。

5.3 水蒸汽吸收谱可干扰数个吸收谱的测量，应采用抽真空（真空中度优于100Pa）或高纯氮吹扫来除去光路中（含样品室）的水汽，以保证样品室和光路部分不受水汽的影响。

5.4 CZ 单晶硅中氧含量较高时，将产生热施主吸收谱线。这些谱线在 $400\text{cm}^{-1}\sim500\text{cm}^{-1}$ 之间，影响 Al (473cm^{-1})、Ga (548cm^{-1}) 和 As (382cm^{-1}) 的测量。氧的热施主可以通过退火的方法消除。

5.5 多级内部反射会产生次级干涉和基线偏离。通过改变样品厚度、表面处理方式或分辨率可以消除次级干涉和基线偏离。

5.6 较高的锑 (Sb) 含量会影响 B (320cm^{-1}) 的吸收谱带，Sb 的最强吸收谱带在 293cm^{-1} ，次强吸收谱带则位于 320cm^{-1} 。

5.7 磷 (P) 含量较高时，其 P (316cm^{-1}) 的吸收谱带会出现削峰的现象，此时不能用该吸收谱带来计算磷 (P) 元素的含量，可采用磷 (P) 的次强吸收谱带 P (275cm^{-1}) 来计算磷 (P) 元素的含量。

5.8 本方法采集的吸收谱带通常很尖锐，尤其是第 V 族元素，峰高值在仪器和仪器之间难以重现，采用计算峰面积可最大限度地减少这种影响。

6 试剂和材料

6.1 氟化钙 (CaF_2) 晶片，切成 5mm 厚的薄片。

6.2 高纯氮，体积分数 $\geqslant 99.999\%$ 。

7 仪器设备

7.1 低温恒温箱，保证样品温度低于 15K ，可采用液氦 (He) 浸液式、交换式、或封闭循环等方式冷却。

7.2 样品架，由高热传导系数的金属材料制成，开有小孔并可阻挡通过样品以外的任何红外光线。

7.3 白光光源，如图 1 所示。

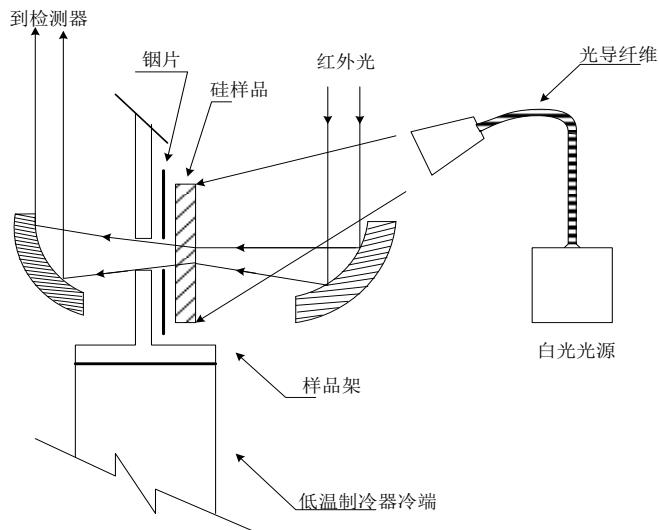


图 1 样品架和采用光纤的白光光学系统

7.4 傅立叶变换红外光谱仪，至少具有 1cm^{-1} 的分辨率，具有优于 270cm^{-1} 至 1250cm^{-1} 范围的光学部件和检测器，具有足够灵敏度的检测器，在要求的光谱范围提供合适的信噪比。

7.5 千分尺，精度不低于 0.01mm 。

8 样品

- 8.1 标准样品，准备1个或多个硅单晶样品，其杂质含量在本方法的检测范围内，作为标准样品。按本方法对其进行反复及周期性测量，对照前后结果，以保证仪器测量的准确性。
- 8.2 根据样品架尺寸切割、抛光样品。样品表面可采用机械或化学抛光，样品的厚度误差应不超过1%。
- 8.3 测量III、V族杂质含量，按以下厚度准备样品：
- 高纯度样品（大于 $2000\Omega \cdot \text{cm}$ ）应具有 $3\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 厚度，以达到较低的检测限。
 - $5\text{mm} \sim 20\text{mm}$ 厚度的样品可测量 0.01ppba 以下的杂质含量。
 - 掺杂硅（小于 $10\Omega \cdot \text{cm}$ ），样品厚度采用 $1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ ，以获得更大的红外光透射率。

9 仪器检查

9.1 傅立叶变换红外光谱仪稳定性的检查。

- 通过开启的低温样品架光通道，连续收集存储两张背景光谱。
- 将两张光谱相扣后得到透射光谱。
- 检查从 1200cm^{-1} 至 270cm^{-1} 的谱线，谱线透过率应在 $100 \pm 0.5\%$ T之间，否则，必须校正仪器的稳定性。

9.2 检测器线性度的检查

- 用10.1.1中得到的两张单光束（未相扣的）谱图之一来检查检测器已知零响应波数位置处的非零响应值（对具有CsI窗口的Ge:Zn检测器为小于 200cm^{-1} ）。在此区间所观察到的非零响应值不应超过在 1200cm^{-1} 至 270cm^{-1} 的谱线范围内最大响应值的1%。否则，必须进行校正。
- 备用方法，用 5mm 的CaF₂晶片放在红外光路中，扫描一张光谱，扣除在10.1.1中得到的两张背景光谱之一，得到透射光谱。CaF₂晶片在 800cm^{-1} 以下完全不透光，从 800cm^{-1} 到 270cm^{-1} 的光谱须满足 $0.0 \pm 0.5\%$ T，否则，必须进行校正。

10 试验步骤

- 用千分尺测量样品厚度，精确到 $\pm 0.02\text{mm}$ 。
- 将待测样品装到样品架上，但至少应保留一个空的光孔，用来采集背景光谱。
- 将样品固定到低温恒温箱中，冷却至15K以下。
- 设置仪器参数，使其分辨率为 1.0cm^{-1} 或更高。
- 对空的光孔采集至少200次扫描图谱，作为背景光谱。
- 将样品移到测量位置。
- 打开连续白炽灯源，使样品完全处于照射光束中，并相对于红外光束进行适当的调整（见图1）。
- 对样品采集至少200次扫描图谱。
- 进行零填充、切趾，然后将干涉图转换为光谱图并扣除背景光谱。
- 转换为吸收光谱并作为样品光谱。
- 存储该光谱及随后的其他光谱以作进一步的处理和计算吸收峰面积。
- 对每个样品的测量都重复10.5到10.11的步骤。

11 试验数据处理

11.1 在测量杂质元素吸收峰面积前首先确定各吸收谱带的基线，处于基线以上的部分用于测量峰面积。为到理想的基线并修正吸收谱带面积，建议采用以下方法：

- 从计算机贮存信息中读出样品的谱带，将波数进行放大，在吸收谱带需要的地方进行局部放大，直至该区域仅约为超过表 1 所列的基线范围。
- 运用交互式基线校正程序使谱图基线与 0.0 吸收谱线相交。参照表 1 中上下波数区域调整基线。对吸收区放大以提高对杂峰和特征吸收谱带的观测，并提供最优化的基线位置。对连接吸收峰两侧的直线进行适当的线性校正。
- 由于 B 和 P 的峰十分接近，因此只能用同一条基线。图 2 和图 3 分别列出了对 B、P 吸收谱带的吸收特征区作基线校正前后的谱图。

表 1 峰位置、基线和积分范围及校准因子

元素	峰 cm^{-1}	基线范围 cm^{-1}		积分范围 cm^{-1}		因子 $f (\text{mm}\cdot\text{cm})$
		上限	下限	上限	下限	
铝 (Al)	473.2	479	467	475.2	471.2	32.7
锑 (Sb)	293.6	296	289	295.1	292.1	10.6
砷 (As)	382.0	385	379	383.5	380.5	8.96
硼 (B)	319.6	323	313	321.5	318.0	9.02
镓 (Ga)	548.0	552	544	549.5	546.5	42.4
铟 (In)	1175.9	1181	1169	1177.4	1174.4	244.0
磷 (P)	316.0	323	313	317.5	314.5	4.93
磷 (P)	275.0	295	252	292.3	265.6	16.31
注：这里给出的因子并非都具有相同的确定度。硼、磷及砷误差不超过 $\pm 10\%$ 。其他的因子可作为近似值，仅用于估算。						

11.2 根据表 1 提供的积分范围，计算位于上下波数区域的吸收峰面积。计算机能精确处理这种工作，但由于积分仪限制，不能自由调整零点和如 11.1 中确定的基线，因而可能带来误差。

11.3 对被测样品中每个要计算的元素重复 11.1 和 11.2 的操作。

11.4 按以下公式计算被测样品中各 III、V 族杂质的浓度：

$$C_{ij} = 5.0 \times 10^{13} \times \frac{I_{ij}}{t_j} f_i \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

C_{ij} ——样品 j 中杂质元素 i 的浓度，单位（以原子数计）为每立方厘米 (cm^{-3})；

I_{ij} ——成分 i 的积分面积；

t_j ——样品 j 厚度，单位为毫米 (mm)；

f_i ——成分 i 的校准因子，单位为毫米厘米 ($\text{mm}\cdot\text{cm}$)。

注：样品中 III、V 族杂质的浓度单位由 cm^{-3} 换算为 ppba 时，除以 5.0×10^{13} ($\text{cm}^{-3}/\text{ppba}$)。

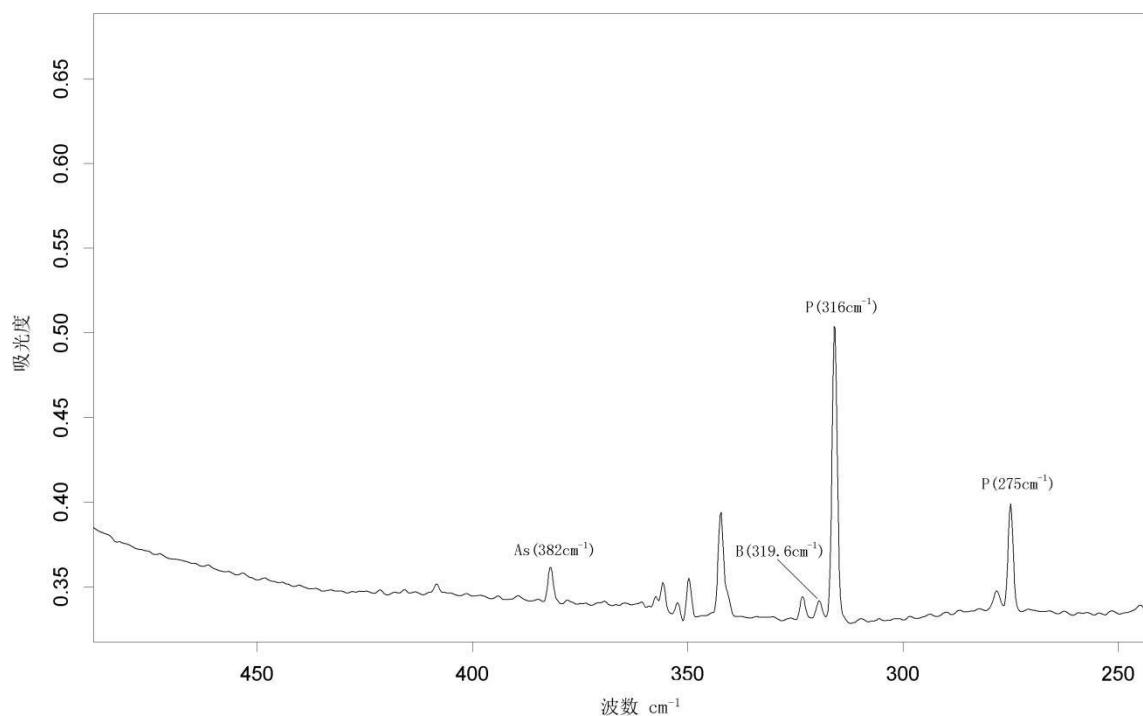


图 2 砷、硼和磷在<15K 时特征区的典型红外谱图

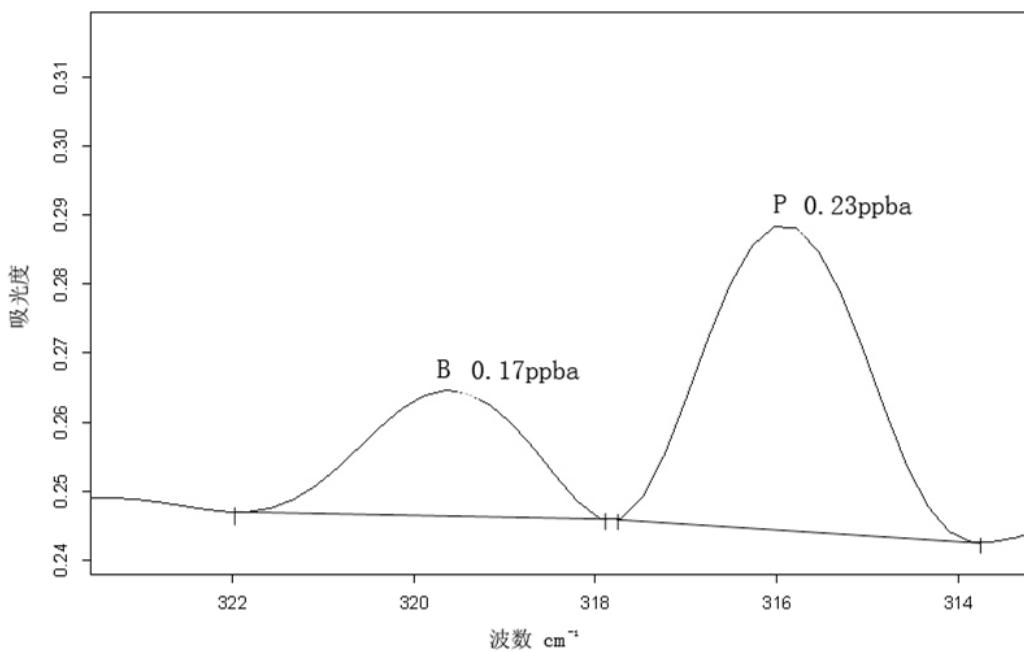


图 3 局部放大和基线校正后的硼和磷

12 精密度

12.1 本测试方法单一实验室测量精度为 %，其标称浓度值分别为 10^{-9}a 。

12.2 本测试方法多个实验室测量精度为 %，其标称浓度值分别为 10^{-9}a 。

13 试验报告

试验报告应至少包括以下内容:

- 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;
 - a) 低温恒温箱温度;
 - b) 样品厚度;
 - c) 切趾函数、填零因子和峰位置;
 - d) 测试结果: 各杂质/掺杂剂的浓度, 如果没有检测到吸收峰, 则报其检测限;
 - e) 测试日期、测试者、审核者;
 - f) 本文件编号。
-