ICS 77.040

CCS H 21



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 |
| (送审稿)**（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



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：

1. 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》；
2. 删除第1章，章条号顺延（见2009版第1章）；
3. 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）、镓（Ga) 和 铟（In）含量的测定，测定范围（以原子数计）为2.1×1010cm-3～4.1×1014cm-3”（见第1章，2009版第2章）；
4. 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）；
5. 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）；
6. 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”（见2009版第4章）；
7. 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）；
8. 将第6章的章条号改为第4章，并将6.1-6.6条合并为一段（见第4章，2009版6.1-6.6）；
9. 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）；
10. 增加5.6条“测量（以原子数计）5.0×1011cm-3以下的杂质含量时，建议采用5mm～20mm厚度的样品及恒定低温检测器（低于15K，波动小于1K）进行检测，以消除干扰，提高测量的准确性”（见第5章）；
11. 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5章）；
12. 增加5.8条“对于掺杂单晶，其掺杂元素较高的吸收峰会干扰其它元素的测量，因此本方法不能作为测定掺杂单晶中III、V族杂质元素的仲裁方法”（见第5章）；
13. 增加5.11条“本方法虽然是多晶硅的重要质量评价方法，但由于多晶的晶界严重影响样品的红外吸收，因此，本方法应严格依据GB/T 29057将多晶转变成单晶后才可应用”（见第5章）；
14. 增加第6章“试剂和材料”（见第6章）；
15. 将第7章“设备和材料”改为第7章“仪器设备”（见第7章，2009版第7章）；
16. 将7.4、7.4.1、7.4.2条合并为“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”（见7.4，2009版7.4、7.4.1、7.4.2）；
17. 删除7.4.3条（见2009版7.4.3）；
18. 将7.5条的内容移到第6章（见第6章，2009版7.5）；
19. 增加7.5条“千分尺，精度不低于0.01mm”（见7.5）；
20. 将第9章改为8.1条（见8.1，2009版8.1、第9章）；
21. 将第8.3条改为“8.3 测量III、V族杂质含量，按以下厚度准备样品：a)电阻率大于2000Ω•cm的高纯度样品应具有3mm～5mm厚度，以达到较低的检测限。b)5mm～20mm厚度的样品可测量（以原子数计）5.0×1011cm-3以下的杂质含量。c)电阻率小于10Ω•cm的非重掺样品厚度宜采用1mm～2mm，以获得更大的红外光透射率。”（见8.3，2009版8.3、8.3.1、8.3.2）；
22. 将第10章的章条号改为第9章，章条号顺延（见第9章，2009版第10章）
23. 将11.1条改为“10.1 用千分尺测量样品厚度，精确到±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）；
24. 删除11.4（见2009版11.4）；
25. 将11.5条改为“10.5 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）；
26. 将11.8条改为“10.8 对样品采集至少200次扫描图谱”（见10.8，2009版11.8）；
27. 将第11章“测量步骤”改为第10章“试验步骤”，章条号顺延（见第10章，2009版第11章）；
28. 将第12章与第13章合并为第11章“试验数据处理”，章条号顺延（见第11章，2009版第12章、第13章）；
29. 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5.9，2009版第12章）；
30. 将12.1.1条号改为11.1 a)（见11.1 a)，2009版12.1）；
31. 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l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 b)、11.1 c)，2009版12.1.2）。
32. 将第14章“报告”改为第13章“试验报告”，章条号顺延（见第13章，2009版第14章）；
33. 删除第16章、第17章（见2009版第16章、第17章）。

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、青海芯测科技有限公司、亚洲硅业（青海）有限公司、新特能源股份有限公司、宜昌南玻硅材料有限公司、洛阳中硅高科技有限公司、……（最终根据工作情况确定）

本文件主要起草人：梁洪、赵晓斌、万涛、……（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）、镓（Ga) 和 铟（In）含量的测定，测定范围（以原子数计）为2.1×1010cm-3～4.1×1014cm-3。

1. 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

GB/T 29057 用区熔拉晶法和光谱分析法评价多晶硅棒的规程

1. 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。

1. 方法原理

将硅单晶样品冷却至15 K以下，此时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。根据通用吸收定律及本文件给出的III、V族杂质元素校准因子计算出III、V族杂质元素的含量。

1. 干扰因素
	1. 样品应冷却至15K以下测量III、V族杂质元素，以消除自由载流子的影响。将样品固定在冷头上时，样品和冷头之间应保持良好的接触，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。
	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。可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。
	3. 水蒸汽吸收谱可干扰数个吸收谱的测量。所以，至少每天都要采集背景光谱。必须除去光路中（含样品室）的水汽。更换样品时，应保证样品室和光路中的其他部分不受水汽的影响。
	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400cm-1～500cm-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. 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。
	6. 测量（以原子数计）5.0×1011cm-3以下的杂质含量时，建议采用5mm～20mm厚度的样品及恒定低温检测器（低于15K，波动小于1K）进行检测，以消除干扰，提高测量的准确性。
	7. 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。
	8. 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。
	9. 对于掺杂单晶，其掺杂元素较高的吸收峰会干扰其它元素的测量，因此本方法不能作为测定掺杂单晶中III、V族杂质元素的仲裁方法。
	10. 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。
	11. 采用计算机计算吸收峰面积时，由于积分仪的限制，不能自由调整零点和基线，因而可能带来误差。
	12. 本方法虽然是多晶硅的重要质量评价方法，但由于多晶的晶界严重影响样品的红外吸收，因此，本方法应严格依据GB/T 29057将多晶转变成单晶后才可应用。
2. 试剂和材料

氟化钙（CaF2）晶片，切成5mm厚的薄片。

1. 仪器设备
	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。
	2. 样品架，由高热传导系数的金属材料制成，开有小孔并可阻档通过样品以外的任何红外光线。
	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

* 1. 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。
	2. 千分尺，精度不低于0.01mm。
1. 样品
	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。
	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%。
	3. 测量III、V族杂质含量，按以下厚度准备样品：
2. 电阻率大于2000Ω•cm的高纯度样品应具有3mm～5mm厚度，以达到较低的检测限。
3. 5mm～20mm厚度的样品可测量（以原子数计）5.0×1011cm-3以下的杂质含量。
4. 电阻率小于10Ω•cm的非重掺样品厚度宜采用1mm～2mm，以获得更大的红外光透射率。
5. 仪器检查
	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±0.5）%T之间，否则，必须校正仪器的稳定性。

* 1. 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±0.5%T, 否则，必须进行校正。

1. 试验步骤
	1. 用千分尺测量样品厚度，精确到±0.02mm。
	2. 将待测样品装至样品架上，但至少应保留一个空的光孔，用来采集背景光谱。
	3. 将样品固定至低温恒温箱中，冷却至15K以下。
	4. 设置仪器参数，使其分辩率为1.0cm-1或更高。
	5. 对空的光孔采集至少200次扫描图谱，作为背景光谱。
	6. 将样品移至测量位置。
	7. 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）。
	8. 对样品采集至少200次扫描图谱。
	9. 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。
	10. 转换为吸收光谱并作为样品光谱。
	11. 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。
	12. 对每个样品的测量都重复10.5到10.11的步骤。
2. 试验数据处理
	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。为得到理想的基线并修正吸收谱带面积，建议采用以下方法：
		1. 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l所列的基线范围。
		2. 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l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。
		3. 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 | 校准因子f（mm-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 | 15.31 |
| 注：这里给出的因子并非都具有相同的确定度。除硼、磷及砷外的的其他因子可作为近似值，仅用于估算。 |

* 1. 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。
	2. 对被测样品中每个要计算的元素重复11.1和11.2的操作。
	3. 按以下公式计算被测样品中各III、V族杂质的浓度：

…………………………………………（1）

式中：

*Cij* ——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）；

*Iij* ——成分*i*的积分面积；

*tj* ——样品*j*厚度，单位为毫米（mm）；

*fi* ——成分*i*的校准因子，单位为毫米厘米（mm-cm）。

注：样品中III、V族杂质的浓度单位由（以原子数计）为每立方厘米（cm-3）换算为ppba时,除以5.0×1013 (cm-3/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

1. 精密度

经10家实验室对5个厚度约2mm, 磷、硼、砷含量（以原子数计）在7.4×1011cm-3～4.1×1014cm-3范围的样片进行测试，单一实验室的测试精度为7.27%，不同实验室间的测试精度为10.40%。

经5家实验室对3个厚度约10mm, 磷、硼、砷含量（以原子数计）在2.1×1010cm-3～6.1×1011cm-3范围的样片进行测试，单一实验室的测试精度为28.92%，不同实验室间的测试精度为43.36%。

1. 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

1. 试样信息：送样单位、送样日期、样品名称、规格、编号；
2. 仪器型号、品牌；
3. 低温恒温箱温度；
4. 样品厚度；
5. 切趾函数、填零因子和峰位置；
6. 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；
7. 测试日期、测试者、审核者；
8. 本文件编号。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_