



中华人民共和国国家标准

GB/TXXXXX—XXXX

氮化铝材料中痕量元素（镁、镓）含量及分布的测定 二次离子质谱法

Test method for the content and distribution of trace elements (magnesium, gallium) in aluminum nitride materials—Secondary ion mass spectrometry 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。

本文件由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC203)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/TC203/SC2)共同提出并归口。

本文件起草单位：北京科技大学、中国科学院半导体研究所……

本文件主要起草人：齐俊杰、魏学成、卫喆、胡超胜、李志超、许磊……

氮化铝材料中痕量元素（镁、镓）含量及分布的测定 二次离子质谱法

1 范围

本文件规定了氮化铝单晶中痕量镁元素和镓元素浓度及分布的二次离子质谱测定方法。

本文件适用于氮化铝单晶中痕量镁元素和镓元素浓度及分布的测定，其中镁、镓的浓度均大于 1×10^{15} atoms/cm³。其它杂质的检测也可参照本标准。

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 25186-2010 表面化学分析 二次离子质谱 - 由离子注入参考物质确定相对灵敏度因子
- GB/T 22461-2008 表面化学分析 词汇
- GB/T 14264-2009 半导体材料术语
- GB/T 32267-2015 分析仪器性能测定术语

3 术语和定义

GB/T 25186-2010、GB/T 22461-2008、GB/T 14264-2009、GB/T 32267-2015 界定的术语和定义适用于本文件。

主要术语如下：

二次离子质谱仪（SIMS - secondary ion mass spectroscopy）

射程在入射方向上投影的长度（Rp - Projected range）；

溅射速率（SR - sputter rate）；

相对灵敏度因子（RSF - relative sensitivity factor）：当样品中某一杂质元素的浓度低于基质原子浓度 1%时，杂质元素相对基体元素的二次离子强度与该元素在基体中的浓度存在线性比例关系，比例系数为灵敏度因子。

4 方法原理

在高真空条件下，通过一次离子源发生器产生的一次离子（铯源或者氧源均可），经过加速、纯化、聚焦后，轰击样品表面，溅射出多种粒子，将其中的二次离子引出，通过质量分析器，对镁、镓和铝二次离子进行选择性地分离，进而获得需要分析的杂质离子和基质元素离子。无论使用何种一次离子源，均可选择采集分析²⁴Mg、⁶⁹Ga 和 ²⁷Al；如果采用铯源，还可以选择采集分析¹³³Cs²⁴Mg、¹³³Cs⁶⁹Ga 和 ¹³³Cs²⁷Al。采用相同的条件分别测量参考样品以及待测样品，记录参考样品中的镁、镓分别与铝离子的二次离子相对强度随溅射时间的变化曲线，根据已知的最大注入浓度位置（Rp）与溅射时间对应关系，得到该测试条件下的溅射速率（SR）；根据杂质元素相对基质元素二次离子积分强度与注入剂量线性比例关系，由已知的杂质注入剂量分别计算得到镁和镓在氮化铝中的相对灵敏度因子（RSF）；利用 RSF 以及 SR 将待

测样品的时间-相对离子强度曲线转化为杂质浓度-深度曲线，从而实现氮化铝单晶中镓和镁痕量杂质的定量分析。

5 干扰因素

5.1 实验样品易受污染，因此在整个操作过程中应尽量避免样品与外界过多的接触，在放入腔体前用干燥氮气吹净。

5.2 二次离子质谱仪存在记忆效应，若测试过 Mg 和 Ga 含量高的样品，仪器样品腔内可能会残留镓和镁，会吸附到样品表面，影响镓和镁的测试结果。

5.3 本方法的检出限受仪器本身的性能影响很大，所以仪器型号不同或者仪器的状态（例如一次束束流密度、聚焦状态、电子倍增器效率、视场光阑以及对比光阑大小等）不同都会影响本方法的检出限。

5.4 样品架窗口面应平整，并尽量保证窗口范围样品分析面平整，以保证每个样品移动到分析位置时，其表面与离子收集光学系统的倾斜度不变，否则会降低测试的准确度。

5.5 测试的准确度随着样品的表面粗糙度增大而显著降低，对于不平整样品，应通过对样品表面化学机械抛光或者化学腐蚀抛光从而降低表面粗糙度。

5.6 二次离子质谱的定量法是采用相对灵敏度因子法，通过参考样品的杂质镓、镁与基质氮化铝的二次离子相对强度比值，计算待测样品中镓和镁的含量，所以参考样品中镓和镁的含量标称值直接影响待测样品的浓度测试值，同时参考样品的注入不均匀性、参考样品与待测样品基质成分的差异会直接影响待测样品测试结果的准确性。

6 试验条件

温度范围 19-23°C，温度波动<1°C/小时；相对湿度 30%~75%，波动<10%/小时。

7 仪器设备

二次离子质谱仪（SIMS）：应配备有钨或者铯一次离子源，具有分析筛选二次离子的能力，配备能检测正二次离子的电子倍增器和法拉第杯，仪器分析腔的真空度优于 1×10^{-9} mbar。

由于 ^{69}Ga 与 $^{27}\text{Al}^{15}\text{N}$ 的质量非常接近，存在质量干扰，区分两者所需质量分辨为 1833；如果氮化铝晶体中碳含量过高，则应检测 ^{24}Mg 而不是 $^{133}\text{Cs}^{24}\text{Mg}$ （因为区分开 $^{133}\text{Cs}^{24}\text{Mg}$ 和 $^{133}\text{Cs}^{12}\text{C}_2$ 所需的质量分辨高达 10489），且调整仪器质量分辨优于 1603。综上所述，仪器质量分辨率应优于 2000。

样品架具有平整的窗口，能够保证样品的分析面处于同一平面。

8 样品

8.1 通用要求

样品的分析面应平坦光滑（粗糙度 $R_a \leq 2$ nm）。典型尺寸的样品要求边长为 6 mm~10 mm 的近似正方形（至少一边不小于 6mm，两边长均不大于 10mm），总厚度范围为 0.5 mm~2.0 mm。

由于氮化铝样品导电性差，测试时就容易产生电荷积累导致样品电压发生畸变。为了增加其导电性，应该对样品正反面进行蒸金/箔等导电性好的薄层加以处理，正面的导电层 10 nm~20nm。

8.2 参考样品

厚度大于 $1\ \mu\text{m}$ 的氮化铝单晶，注入 ^{69}Ga 或 ^{24}Mg 离子，分布不均匀性不大于 5%，镁、镓元素最大浓度低于基体元素浓度的 1%，参考样品与待测样品应具有相同的基体成分。

8.3 待测样品

满足 8.1 要求。

8.4 将样品（待测样品与参考样品）放入样品架

将样品（待测样品与参考样品）放入样品架，操作过程中应避免样品污染，并检查确认样品是否平坦地放在窗口背面，并尽可能地多覆盖窗口。一次装入的样品包括：一个参考样品，一个或多个待测样品。

9 试验步骤

9.1 测试准备

9.1.1 将装有样品的样品架依次提前送入 SIMS 仪器的储存室（最多可以存放 6 个样品架），等储存室恢复到厂商推荐正常值。

9.1.2 将待测样品传送到分析腔，等待恢复分析腔的真空度至厂商推荐的正常值。

9.2 优化二次离子质谱仪的设置

9.2.1 开启仪器并依照厂商的说明书或当地成文的步骤，设定所需的仪器参数。

9.2.2 依照厂商的说明书或当地成文的步骤，确保一次离子束流和质谱仪的稳定性。

9.2.3 质谱仪的传输效率是可以调整改变的，在分析参考物质、空白样品和待测样品时，应使用相同的传输效率。

9.3 检测

9.3.1 按厂商的说明书或当地成文的步骤调整仪器至最佳状态，打开电子枪，并根据样品测试条件进行适当调试，以避免荷电造成的二次离子产额不同。

9.3.2 选择合适的一次离子束流和一次束扫描面积，分析面积因仪器的不同而不同，范围从 $50\ \mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ 到 $500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$ ，一次束扫描面积应大于二次离子分析面积的 3 倍以上。

9.3.3 移动样品架到合适的位置，对中测试样品在靠近窗口中央的地方进行溅射，对中一次离子束，找到正确的质量对应磁场强度，选择合适的入射狭缝、出射狭缝以及能量狭缝宽度来提升仪器质量分辨能力，进行质量校准；

9.3.4 运行 SIMS 仪器，开始剖析，开始时样品表面会有部分污染使得镁、镓元素离子信号突增，然后减小。

9.3.5 对参考样品进行剖析得到二次离子相对强度，为避免样品表面受到污染对实验结果造成的影响，应舍弃深度剖析的前几个纳米得到的信号突增的图像结果。

9.3.6 测试分析条件下的溅射速率：使用台阶仪或者类似设备来测量 SIMS 分析溅射坑的深度，结合仪器记录的测试时长进而得到溅射速率，将深度谱的时间横坐标转换为深度，并记录下来峰值注入浓度对应的深度 R_p 。

9.3.7 根据杂质浓度相对强度积分值与已知注入剂量之间的线性比例关系，分析参考样品深度谱得到杂质元素相对基质元素的相对灵敏度因子。

9.3.8 检出限 (DL)：由于离子注入的参考样品中杂质有一定的注入深度，杂质未注入或扩散到的深度部分对应的恒定的浓度即为该元素的检出限，通过对 20 个周期结果求平均得到，记录下此时的 DL。

9.3.9 用与测试参考样品同样的条件测试待测样品，得到杂质二次离子相对强度-溅射时间的曲线，为避免样品表面受到污染对实验结果造成的影响，应舍弃深度剖析的前几个纳米得到的信号突增的图像结果。

9.3.10 采用相对灵敏度因子法进行二次离子质谱定量分析。通过相对灵敏度因子计算公式与测试数据，计算出待测氮化铝中镁、镓元素的浓度。

10 试验数据处理

10.1 一个已知杂质注入剂量（面密度）的参考样品的 SIMS 深度谱上某元素在基体中的 RSF 按照公式 (1) 计算：

$$RSF = (\Phi C I_r t) / (d \sum I_i - d I_b C) \dots\dots\dots (1)$$

式中：

RSF——将离子强度比转换为浓度的相对灵敏度因子， atom/cm^3 ；

Φ ——离子注入剂量， atoms/cm^2 ；

C——整个定量分析过程中检测离子信号的采样时间；

t——每一个测试周期检测离子信号的采样时间 (s)；

d——测试分析结束后，溅射坑的深度，单位为厘米 (cm)；

I_r ——基体体元素的二次离子强度，单位为计数率每秒 (counts/s)；

I_b ——仪器的本底信号强度值，单位为计数率每秒 (counts/s)；

$\sum I_i$ ——整个测试过程中所有每个测试周期测得的待测元素离子流强度的总和。

10.2 每个测试样品中杂质浓度按公式 (2) 计算：

$$C_i = RSF \cdot (I_i / I_r) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_i ——待测元素的原子浓度，单位为原子数每立方厘米 (atoms/cm^3)；

RSF——相对灵敏度因子，单位为原子数每立方厘米 (atoms/cm^3)；

I_i ——待测元素的二次离子强度，单位为计数率每秒 (counts/s)；

I_r ——主要元素的二次离子强度，单位为计数率每秒 (counts/s)。

11 精密度

该方法单一实验室 Mg、Ga 的浓度测量的相对标准偏差 (RSD) 小于 10%。

(该精密度是由同一实验人员在同一实验中对从同一材料上取不同的 10 个区域依次测试得到。)

12 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a) 测试环境 (温度、湿度)、测试所用标准编号

- b) 所用 SIMS 仪器型号、实验人员、测试日期；
 - c) 一次束的类型、轰击能量；
 - d) 测试样品编号、参考样品的编号、仪器检出限；
 - e) 结果及其相应图表；
 - f) 编制、审核、批准人签字。
-