

# 国家标准《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》编制说明（征求意见稿）

## 一、工作简况

### 1、立项目的和意义

半导体产业是信息技术革命的基础，在国家科技战略中具有举足轻重的作用。自上世纪 50 年代半导体技术出现以来，就以突飞猛进的速度不断的前进和发展，经历了以 Ge、Si 为代表的第 1 代半导体，到以 GaAs、InP 为代表的第 2 代半导体，再到以 GaN、SiC 和氮化铝为代表的第 3 代半导体。自 20 世纪 80 年代以来，美、日、欧等发达国家为了保持军事和航天强国地位，将发展宽带隙半导体技术放在极其重要的战略位置。第 3 代半导体材料已成为半导体设备中使用的主要材料之一，不仅满足下一代军事、航天和其他系统装备的应用要求，同时在太阳能电池、发电传输等民用领域也展现出其巨大的应用潜力。

氮化铝材料由于其独特的物理和化学性能，在固体深紫外照明和探测器件、表面和体声波器件、太阳能电池、场效应晶体管等方面都具有巨大的应用前景，引起了人们开展氮化铝晶体研究的热潮。已经形成氮化铝晶片产品规范 GB/T 39975-2021《氮化铝陶瓷散热基片》与 JB/T 8736-1998《电力半导体模块用氮化铝陶瓷基片》，然而对氮化铝单晶的检测尚无相关测试方法的标准或可借鉴的测试方法，尤其是氮化铝中杂质元素控制对氮化铝半导体材料的研制生产至关重要。镁是氮化铝主要的 *p* 型杂质，要获得优质的 *p* 型氮化铝，镁的掺杂量需要控制好；镓作为氮化铝制备过程中的非故意掺杂元素，为了获得高纯氮化铝晶体，必须严格控制镓的含量。二次离子质谱法具有较高的检测灵敏度，是检测镁、镓掺杂的重要检测手段。为了促进我国相关技术的提升，填补我国在半导体氮化铝材料检测领域的空白，并促使我国在二次离子质谱定量分析领域更加的规范化与标准化，特制定本标准。

### 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，由北京科技大学以及中国科学院半导体研究所负责制定《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》，计划编号为 20202918-T-469，要求完成时间 2022 年。

该标准由国家标准化管理委员会管理，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）共同归口执行。

### 3、项目承担单位概况

本项目承担单位是北京科技大学和中国科学院半导体研究所。申请人前期在先进半导体材料的可控制备、结构和性能表征以及相关的理论研究方面进行了一系列的研究工作。近几年，申请人主要围绕先进半导体材料的晶体生长、结构与性能表征及光电子器件的构建等方面展开研究。

申请人所在研究室及课题依托单位北京科技大学及中国科学院半导体研究所拥有有机化学气相沉积设备，以及高分辨率透射电镜、扫描探针显微镜、纳米压痕、原子力显微镜、电子束刻蚀、光刻系统和离子束减薄多种微观结构表征、微纳加工以及纳米器件性能测试设备，并拥有飞行时间质谱仪和最新的磁扇形二次离子质谱仪 CAMECA 7f auto 两台二次离子质谱仪器，常年为各科研单位、公司企业提供二次离子质谱检测分析服务，具有丰富的二次离子质谱操作、试验经验，可以为《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》标准的制定提供所需的材料制备、表征以及充分的验证。申请人依托单位与河北同光晶体有限公司、华磊光电有限公司等单位战略合作，对提高我国半导体技术水平和产业发展起到了重要的推动作用，产学研结合，将科研成果直接转化为生产力。

### 4、主要工作过程

2018 年 6 月，本项目通过计划公示后，由北京科技大学主导，中国科学院半导体研究所主要参与，即组建了标准起草工作组，讨论并形成了关于制定本标准的工作计划及其任务分工。

2018 年 12 月，本标准起草工作组经过大量二次离子质谱实验验证，同时大量阅读了与本标准相关的标准、专著等文献资料，起草完成了标准《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》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。

2019 年 11 月 20 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东莞主持召开了《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》的第一次工作会（讨论会），云南中科鑫圆晶体材料有限公司、北京三平泰克科技有限责任公司、北京大学东莞光电研究院、中国电子科技集团公司第四十六研究所等 23 家单位的 32 人参与了本次讨论会，提出了范围中适用于“氮化铝材料”修改为“氮化铝单晶材料”、规范性引用文件“引用标准加上年代号”“加上测试环境、标准编号”等共 6 条修改意见，均予以采纳。

## 二、 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

### 1、 编制原则

1) 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》的统一规定和要求进行编写；

2) 查阅相关标准和国内外的相关技术要求，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、测试现状以及技术发展趋势。

### 2、 确定标准主要内容的论据

#### 2.1 范围的确定

本标准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。根据文献资料以及多年的试验经验得出，使用该方法测试的镓和镁含量不小于  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。根据 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》，元素浓度超过 1% 就与计数率不再成线性比例关系，也就不能采用本标准中的方法定量了，所以规定测定杂质元素浓度不高于基质体元素浓度的 1%。

本标准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、镓的浓度均不小于  $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 。

#### 2.2 规范性引用文件

本标准中直接引用到的标准文件《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》列入了第 2 章 规范性引用文件中。

#### 2.3 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。

#### 2.4 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，均可则选择采集分析  $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{69}\text{Ga}$  和  $^{27}\text{Al}$ ；如果采用铯源，还可以选择采集分析  $^{133}\text{Cs}^{24}\text{Mg}$ 、 $^{133}\text{Cs}^{69}\text{Ga}$  和  $^{133}\text{Cs}^{27}\text{Al}$ 。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。

## 2.5 干扰因素

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

2.5.1 实验样品易受污染，因此在进样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。

2.5.2 二次离子质谱仪存在记忆效应，若测试过镁和镓含量高的样品，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。

2.5.3 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。

2.5.4 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。

2.5.5 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。

2.5.6 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。

## 2.6 仪器设备

二次离子质谱仪（SIMS）：应配备有氧或者铯一次离子源，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。

由于  $^{69}\text{Ga}$  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；如果氮化铝单晶中碳含量过高，则应检测  $^{24}\text{Mg}$  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。

## 2.7 样品

### 2.7.1 通用要求

样品的分析面应平坦光滑（粗糙度  $Ra \leq 2 \text{ nm}$ ）。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/箔等处理。

### 2.7.2 参考样品

厚度  $> 1 \mu\text{m}$  的氮化铝单晶，注入  $^{69}\text{Ga}$  或  $^{24}\text{Mg}$  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。

### 2.7.3 待测样品

满足 2.7.1 要求。

### 2.7.4 将样品放入样品架

同时将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。

## 2.8 试验步骤

### 2.8.1 测试准备

将样品架提前送入 SIMS 仪器的储存室，等储存室恢复到厂商推荐正常值后，再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。

开启仪器并依照厂商的说明书，设定所需的仪器参数，确保一次离子束流和质谱仪的稳定性。

按厂商的说明书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。选择合适的一次离子束流和一次束扫描面积，一次束扫描面积应大于二次离子分析面积的 3 倍以上。

### 2.8.2 开始测试

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，进行质量校准，然后对参考样品进行检测得到二

次离子相对强度，并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，进一步分析得到杂质元素相对基质元素的相对灵敏度因子。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 周期结果求平均得到。

采用和参考样品一样的测试条件检测待测样品，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。

### 2.8.3 实验数据处理

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，公式详见第 9 章。

## 2.9 精密度的计算

由于二次离子质谱检测为破坏性试验，分析区域会产生溅射坑，因此对同一样品（不均匀性 $\leq 5\%$ ）的 10 个比较接近的区域分别进行镁、镓的元素检测，进而得出精密度。

从两组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”。

该方法单一实验室镓、镁的测量相对标准偏差(RSD)均小于 10%。

## 三、主要试验和验证的分析、综述

采用标准中描述的方法对两个分别注入不同剂量的镁和镓的待测样品进行实验，仪器为：Cameca IMS-7F AUTO型二次离子质谱仪；实验条件相同：一次离子束采用 $O_2^+$ ，轰击能量为10keV。参考样品由离子注入法获得，注入 $^{69}Ga$ 和 $^{24}Mg$ ，注入能量分别为300keV和200keV，注入剂量均为 $1 \times 10^{16} \text{atom/cm}^2$ ，最大注入浓度分别为 $9.4 \times 10^{20} \text{atom/cm}^3$ 和 $5.5 \times 10^{20} \text{atom/cm}^3$ 。用相同的条件对参考样品和待测样品进行测试，根据参考样品测试结果，利用标准中的公式计算镁、镓元素的RSF以及SR，对参考样品中未被注入杂质部分的浓度恒定部分取平均值，为仪器的检出限DL；利用已经得到的RSF以及SR进一步将待测样品的杂质相对强度-溅射时间曲线转换为杂质浓度—深度曲线，抛开表面层不参与计算，对剩下测试周期浓度取平均，得到每个样品中镁、镓浓度，结果见表1、表2。

表 1 两个 AlN 样品中 Mg 浓度测量结果

测试区域	Ga 浓度测试结果 (atoms/cm <sup>3</sup> )	
	1#	2#

1	$5.1 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
2	$5.0 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
3	$4.8 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
4	$4.9 \times 10^{17}$	$2.2 \times 10^{17}$
5	$5.2 \times 10^{17}$	$1.9 \times 10^{17}$
6	$5.3 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
7	$5.0 \times 10^{17}$	$1.9 \times 10^{17}$
8	$5.2 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
9	$4.9 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
10	$5.0 \times 10^{17}$	$2.2 \times 10^{17}$
平均值	$5.0 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
相对标准偏差(%)	3.1	5.2

表 2 两个 AlN 样品中 Ga 浓度测量结果

测试区域	Ga 浓度测试结果 (atoms/cm <sup>3</sup> )	
	1#	2#
1	$1.0 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
2	$1.1 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
3	$9.9 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{17}$
4	$1.2 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
5	$1.1 \times 10^{17}$	$2.2 \times 10^{17}$
6	$1.2 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
7	$1.1 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
8	$1.0 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{17}$
9	$9.8 \times 10^{16}$	$2.0 \times 10^{17}$
10	$9.9 \times 10^{16}$	$1.9 \times 10^{17}$
平均值	$1.1 \times 10^{17}$	$2.0 \times 10^{17}$
相对标准偏差(%)	8.1	4.7

本次标准编制过程中，从多个实验数据汇总可以看到，二次离子质谱法测定氮化铝中

镁、镓元素的方法可行，并且相对标准偏差（RSD）小于 10%。

#### **四、标准水平分析**

通过文献检索、网上查询可知，暂时国内和国际上并没有相对应的国家标准和国际标准。本标准的制定填补了国内半导体氮化铝测试领域的标准空白，达到了国内先进水平。

#### **五、与我国有关的现行法律、法规和相关强制性标准的关系。**

本标准不违反我国相关法律、法规，无相关强制性标准，与现行的国家标准没有冲突。

#### **六、重大分歧意见的处理经过和依据**

标准起草编制期间，并无重大分歧意见。

#### **七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议**

本标准为氮化铝半导体材料中痕量元素（镁、镓）含量的测试，建议本标准作为推荐性国家标准发布实施。

#### **八、贯彻标准的要求和措施建议**

本标准是首次制定，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、代替或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、其他需要说明的事项**

本标准根据目前国内半导体氮化铝中痕量元素镁、镓的常用测试技术制定，如果以后该项测试技术和测试设备有较大更新，可在下一版中进行补充修订。