



中华人民共和国国家标准

GB/T 35306—××××

代替 GB/T 35306-2017

硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法

Determination of carbon and oxygen contents in single crystal silicon—Low temperature fourier transform infrared spectrometry method

2021年10月9日

(工作组讨论稿)

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 35306-2017《硅单晶中碳、氧含量的测定低温傅立叶变换红外光谱法》，与GB/T 35306-2017相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 修改了适用范围，将“适用于室温电阻率大于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 N 型硅单晶和室温电阻率大于 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量的测定”改为“用于室温电阻率大于 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅单晶和室温电阻率大于 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量的测定”（见第 1 章，2017 年版的第 1 章）；
- b) 修改了测定范围，将“适测定碳、氧含量的有效范围从 $5 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0.01 ppma) 到硅中代位碳和间隙氧的最大固溶度”改为“测定碳、氧含量的有效范围从 $5 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0.01 ppma) 到 $1 \times 10^{17} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (2 ppma)”（见第 1 章，2017 年版的第 1 章）；
- c) 修改了规范性引用文件（见第 2 章，2017 年版的第 2 章）；
- d) 修改了方法原理，“将硅单晶样品冷却到低于 15K 温度下，用红外光束直接透射样品，采集吸收光谱，采用参比法，根据硅中代位碳原子在波数 607.5 cm^{-1} 处的红外吸收峰的吸收系数确定碳含量、硅中间隙氧原子在波数 1136.3 cm^{-1} 处的红外吸收峰的吸收系数确定氧含量”改为“将硅单晶样品冷却到低于 15K 温度下，用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，转化为吸收光谱，采用差谱法，根据硅中代位碳原子在波数 607.5 cm^{-1} 处的红外吸收峰，测量吸收谱带峰面积，参照本方法给出的校准因子，根据比耳定律，计算出碳的含量，根据硅中间隙氧原子在波数 1136.3 cm^{-1} 处的特征吸收峰，在其吸收谱带上建立基线，测量吸收谱带峰面积，参照本方法给出的校准因子，根据比耳定律，计算出氧的含量”（见第 4 章，2017 年版的第 4 章）；
- e) 修改了表 1 内容，在表中增加了基线和积分范围及校准因子（见第 10 章表 1，2017 年版的表 1）；
- f) 删除了间隙氧的峰值吸收系数和基线吸收系数计算公式、间隙氧的吸收系数计算公式（见第 11 章，2017 年版的第 11 章）；
- g) 修改了代位碳和间隙氧的计算公式（见第 11 章，2017 年版的第 11 章）；
- h) 根据修订后的试验方案，开展巡回试验，重新确定精密密度；
- i) 删除了附录 A。

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：青海芯测科技有限公司、……

本文件主要起草人：……

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——2017年首次发布为GB/T 35306-2017；

——本次为第一次修订。

硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法

1 范围

本文件规定了低温傅立叶变换红外光谱法测定硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量的方法。

本文件适用于室温电阻率大于 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的n型硅单晶和室温电阻率大于 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的p型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量的测定。

本文件测定碳、氧含量的有效范围从 $5 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0.01 ppma)到 $1 \times 10^{17} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (2 ppma)。

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测试方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8322 分子光谱法 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

3 术语和定义

GB/T 14264和ASTM E131界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

背景光谱 background spectrum

在红外光谱仪中，无样品存在的情况下使用单光束测量获得的谱线，通常包括氮气、空气等信息。

3.2

参比光谱 reference spectrum

参比样品的光谱。对于双光束仪器，参比光谱是直接将参比样品放置于样品光路，让参比光路空着获得的，对于傅立叶变换红外光谱仪及其他单光束仪器，参比光谱是将参比样品的光谱扣除背景光谱后得到的结果。

3.3

样品光谱 sample spectrum

测试样品的光谱。对于双光束仪器，样品光谱是直接将样品放置于样品光路，让参比光路空着获得的，对于傅立叶变换红外光谱仪及其他单光束仪器，样品光谱是将样品的光谱扣除背景光谱后得到的结果。

3.4

基线 baseline

从测量图谱中碳、氧吸收峰的两侧最小吸光度处作出的一条切线。用来计算吸收系数 α 和吸收峰面积。

4 方法原理

将硅单晶样品冷却到低于15K温度下，用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，转化为吸收光谱，采用差谱法，根据硅中代位碳原子在波数607.5 cm^{-1} 处的红外吸收峰，测量吸收谱带峰面积，参照本方法给出的校准因子，根据比耳定律，计算出碳的含量，根据硅中间隙氧原子在波数1136.3 cm^{-1} 处的特征吸收峰，在其吸收谱带上建立基线，测量吸收谱带峰面积，参照本方法给出的校准因子，根据比耳定律，计算出氧的含量。

5 干扰因素

5.1 在碳、氧的吸收谱带位置均存在硅晶格吸收振动谱带，该吸收振动谱带会影响碳、氧的测定；应采用碳、氧含量小于 $5 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0.01 ppma) 的区熔硅单晶片作为参比样品，且参比样品与测试样品的厚度应尽可能一致，以消除硅晶格吸收振动谱带的影响。

5.2 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。

5.3 测试样品和参比样品应尽可能地保持相同的温度，以避免与温度有关的晶格吸收对测试结果的影响。

5.4 为了获得较好的红外吸收光谱，要求样品双面抛光，具有良好的光学表面，样品表面抛光方法应一致。

5.5 代位碳、间隙氧的红外光谱吸收峰位置和标定因子随着温度而变化，温度不同，对应的吸收峰位置和标定因子也不同，参见附录 A。

5.6 在低温条件下，可以一定程度上抑制自由载流子的吸收，但是对于重掺杂的硅单晶，自由载流子浓度很高，由于严重的载流子吸收的影响，也很难测量硅的红外吸收光谱。

6 试剂和材料

6.1 无水乙醇：优级纯。

6.2 氮气：体积分数 $\geq 99.9\%$ ，露点 $< -40^\circ\text{C}$ 。

6.3 氦气：体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器设备

7.1 低温傅立叶变换红外光谱仪：具有用于波数 $250 \text{ cm}^{-1} \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 的光学部件和检测器，15K 温度下光谱仪分辨率应达到 1 cm^{-1} 或更佳。

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 千分尺或其他适用于测量样品厚度的设备，精度为 0.001 mm 。

8 样品

- 8.1 将硅单晶切割成硅单晶样片，双面研磨，采用机械或化学方法双面抛光至镜面。
- 8.2 加工后的样品两个面测试区域厚度变化应不大于 0.05 mm，表面应无氧化层。
- 8.3 制备好的样品厚度在 2.0 mm~4.0 mm 之间，直径适合样品架大小。
- 8.4 对于多晶硅样品，应参照 GB/T 29057 或其他方法预先制备成硅单晶。

9 参比样品

选取碳、氧原子含量小于 $5 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0.01 ppm) 的区熔硅单晶片作为参比样品。参比样品的制备和要求与测试样品相同，应满足“8 试样”中的要求。

10 试验步骤

- 10.1 用无水乙醇将样品表面擦拭干净。
- 10.2 按 GB/T 6618 的规定测量样品厚度，精确至 0.001 mm，并记录样片厚度 d 。
- 10.3 将样品装入到样品架上，再将样品架固定在样品室内。
- 10.4 设置仪器参数，通过仪器配置的低温恒温装置将样品冷却至低于 15K 温度下。
- 10.5 运行分析程序，对空光孔进行扫描，采集背景光谱；对参比样品进行扫描，采集参比光谱；对待测样品进行扫描，采集待测样品光谱。采用参比法计算代位碳、间隙氧的含量。
- 10.6 代位碳、间隙氧的吸收峰位置见表 1，红外谱图见图 1 和图 2。

表1 峰位置，基线点和积分范围及校准因子

元素	峰/ cm^{-1}	基线点/ cm^{-1}				积分范围/ cm^{-1}		因子/ cm^{-2}
		1	2	3	4	上限	下限	
碳	607.5	622	619	595	592.5	609.1	605.1	0.37×10^{17}
氧	1136.3	1146.2	1143.7	1124.1	1113.4	1138.2	1135	3.27×10^{17}

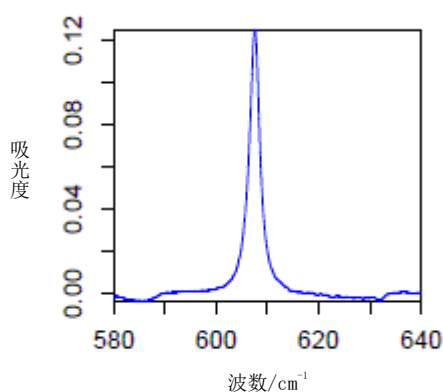


图1 代位碳的低温红外谱图

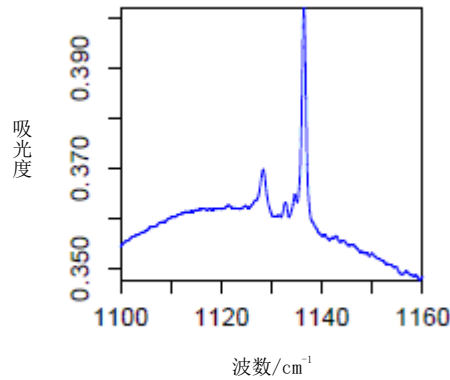


图2 间隙氧的低温红外谱图

11 试验数据处理

11.1 代位碳

代位碳的含量按公式（1）计算：

$$N[C] = \frac{I_c}{d} \times F_c \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$N[C]$ —— 碳含量，单位为原子数每立方厘米（atoms · cm⁻³）；

I_c —— 碳吸收峰的积分面积；

d —— 样品厚度，单位为毫米（mm）；

F_c —— 校准因子，单位为每平方厘米（cm⁻²）；低于15K时， F_c 为 $0.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。

按GB/T 8170修约，保留小数点后两位小数。

11.2 间隙氧

间隙氧的含量按公式（2）计算：

$$N[O] = \frac{I_o}{d} \times F_o \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$N[O]$ —— 氧含量，单位为原子数每立方厘米（atoms · cm⁻³）；

I_o —— 氧吸收峰的积分面积；

d —— 样品厚度，单位为毫米（mm）；

F_o —— 校准因子，单位为每平方厘米（cm⁻²）；低于15K时， F_o 为 $3.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。

按GB/T 8170修约，保留小数点后两位小数。

12 精密度

根据后期的巡回试验结果，再行更新确定。

12.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过5%。重复性限（ r ）按表2数据采用线性内插法求得。

表 2 重复性限

碳含量, $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	重复性限 r , $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	氧含量, $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	重复性限 r , $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$

12.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过5%，再现性限（ R ）按表3数据采用线性内插法求得。

表 3 再现性限

碳含量, $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	再现性限 R , $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	氧含量, $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$	再现性限 R , $\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$

13 质量保证与控制

应用已知碳、氧含量的硅单晶控制样品对过程进行校核，当过程失效时应找出原因，纠正错误后，重新进行校核。

14 试验报告

试验报告至少应包含以下内容：

- a) 试验设备、操作者、测试日期；
- b) 测试样品的编号；
- c) 测试样品的厚度；
- d) 吸收峰的波数；
- e) 本标准编号；
- f) 测试结果；
- g) 其他。