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（送审稿）

# 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为代表的第一代半导体，到以GaAs、InP为代表的第二代半导体，再到以GaN、SiC和AlN为代表的第三代半导体。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。第三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。已经形成的氮化铝基片产品规范有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》，然而对氮化铝单晶中痕量杂质的检测尚无相关标准或可借鉴的测试规范。氮化铝中杂质元素的控制对氮化铝半导体材料的研制生产至关重要。镁是氮化铝中主要的*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，要求完成时间为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。起草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，起草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。

依托单位北京科技大学及中国科学院半导体研究所拥有多台化学气相沉积设备，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。起草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。

2021年9月，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国家标准化管理委员会的“国家标准化业务管理平台”上挂网，向社会公开征求意见，未收到反馈意见。同时，标委会通过工作群、邮件向委员单位征求意见，并将征求意见资料在www.cnsmq.com网站上挂网征求意见。征求意见的单位包括主要的生产、经销、使用、科研、检验等，征求意见单位广泛且具有代表性。牵头单位根据征求意见情况，整理完成了意见汇总表，并对标准文本和编制说明进行修改和完善。

2021年9月，编制组将修改后的标准文本及编制说明提交至标委会，在安徽省芜湖市，由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组织的第二次标准工作会议（预审会）上进行讨论，共有芜湖启迪半导体有限公司、中国电子科技集团公司第四十六研究所、中科院半导体所等17个单位25位专家参加了会议。与会专家对本标准的标准技术内容和文本质量等方面进行了充分的讨论，根据预审会的意见，编制组对征求意见稿进行了修改及相关内容的补充和完善。

# 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

## 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。

## 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1×1016 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1×1016 atoms/cm3，且元素浓度（原子个数百分比）不大于1%。

### 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 14264 《半导体材料术语》、GB/T 22461《表面化学分析 词汇》、GB/T 25186《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》、和GB/T 32267《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 14264、GB/T 22461、GB/T 25186、GB/T 32267界定的术语和定义适用于本文件。

### 2.4 方法原理

在高真空（真空度优于10-7 Pa）条件下，氧离子源产生的一次离子，经过加速、纯化、聚焦后，轰击氮化铝样品表面，溅射出多种粒子，将其中的二次离子引出，通过质谱仪将不同质荷比的离子分开，记录样品中待测元素24Mg、69Ga和基质元素27Al的离子计数率之比。采用相同条件分别测量标准样品和待测样品，记录标准样品中的镁、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）与其溅射时间对应关系，或者溅射坑深度与总溅射时间关系，得到该测试条件下的溅射速率（SR），利用溅射速率（SR）将深度谱的时间横坐标转换为深度；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、标准样品的标称浓度、测试样品的状态、真空度等因素，说明如下：

2.5.1 样品表面吸附的镁和镓可能影响其含量的测试结果，整个操作过程中应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较高的样品，仪器样品腔内可能会残留镁和镓，影响镁和镓含量的测试结果。

2.5.3 仪器型号不同或者同一仪器的状态（例如一次离子束的束流密度、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 样品架窗口范围内的样品分析面应平整，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 标准样品中镁和镓的含量偏差会导致测试结果偏差。

2.5.7标准样品中镁和镓的含量不均匀性会影响测试结果的准确性。

### 2.6 仪器设备

二次离子质谱仪（SIMS）：应配备有氧离子源，具有分析筛选二次离子的能力，配备能检测正负二次离子的电子倍增器和法拉第杯。

由于69Ga与27Al215N的质量非常接近，存在质量干扰，区分开两者所需质量分辨为1833；如果氮化铝晶体中碳含量过高，24Mg和12C2存在质量干扰，区分开两者所需的质量分辨为1603。综上所述，仪器质量分辨率应优于1833。

样品架应使样品的分析面处于同一平面并垂直引出电场。

### 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≤2 nm）。典型样品的尺寸要求边长为6 mm～10 mm的近似正方形（至少一边不小于6 mm，两边长均不大于10 mm），总厚度范围为0.5 mm～2.0 mm。具体根据样品架尺寸要求确定样品尺寸。

由于氮化铝样品导电性差，测试时容易产生电荷积累导致样品电压发生畸变。通常建议对样品正反面蒸镀金/铂等以增加其导电性，正面的导电层厚度建议10 nm～20 nm。

#### 2.7.2 标准样品

通过离子注入在厚度大于1μm的氮化铝单晶中分别注入69Ga或24Mg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%。

#### 2.7.3 待测样品

满足2.7.1要求。

### 2.8 试验步骤

#### 2.8.1 样品装载

将样品（待测样品与标准样品）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，并多覆盖窗口。一次装入的样品包括：一个标准样品，一个或多个待测样品。

将装有样品的样品架提前送入SIMS仪器的储存室，等储存室真空恢复到10-5 Pa。

将样品架传送到分析腔，等待恢复分析腔的真空度至10-7 Pa。

#### 2.8.2 仪器调试

开启仪器并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。

质谱仪的传输效率是可以调整改变的，在分析标准样品和待测样品时，应使用相同的传输效率。

#### 2.8.3 样品检测

移动样品架，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，选择合适的狭缝宽度来提升仪器质量分辨能力，进行质量校准。

选择合适的一次离子束束流和扫描面积，通过调整光阑来调整二次离子分析面积，要求扫描面积应大于分析面积的3倍以上。

打开电子枪，并根据二次离子计数率进行调试至最佳补偿条件。

运行SIMS仪器，进行样品剖析，采集杂质元素24Mg、69Ga和基质主元素27Al的二次离子，得到杂质二次离子相对强度-溅射时间曲线。对于离子注入样品，测到仪器检出限后20个周期以上为止；对于均匀掺杂样品，测试到指定深度。

用与测试标准样品同样的条件测试待测样品。

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。

### 2.9 试验数据处理

为避免样品表面污染对实验结果造成的影响，建议去掉测试数据中前几个nm的异常信号。

一般采用相对灵敏度因子法进行二次离子质谱定量分析。当待测样品和标准样品的主要基质成分相同的前提下，各种低含量元素的浓度在ppb到1%范围内变化不会影响相对灵敏度因子的恒定性。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、镓元素的注入剂量或者浓度。

### 2.10 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≤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

## 3.1同一实验室同一型号的二次离子质谱仪对氮化铝中镁和镓注入剂量的测试

采用标准中描述的方法对分别注入不同剂量的镓和镁的待测样品进行实验，仪器为动态二次离子质谱仪（D-SIMS）：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O2+，轰击能量为10 keV，一次束扫描面积为100 μm×100 μm，分析区域直径为33 μm，分别采集69Ga、24Mg以及27Al。用相同的条件对标准样品和待测样品进行测试，根据标准样品测试结果，按照标准中的公式计算待测样品中镁、镓元素的注入剂量，结果见表1。

表1 氮化铝（AlN）样品镁和镓注入剂量测量结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测试区域 | 注入剂量测试结果（atoms/cm2） | |
| AlN:Mg | AlN:Ga |
| 1 | 2.3×1015 | 5.0×1015 |
| 2 | 2.4×1015 | 5.2×1015 |
| 3 | 2.2×1015 | 5.1×1015 |
| 4 | 2.3×1015 | 5.3×1015 |
| 5 | 2.0×1015 | 5.7×1015 |
| 6 | 2.1×1015 | 5.3×1015 |
| 7 | 2.2×1015 | 5.1×1015 |
| 8 | 2.4×1015 | 5.6×1015 |
| 9 | 2.0×1015 | 4.9×1015 |
| 10 | 2.3×1015 | 5.2×1015 |
| 平均值 | 2.2×1015 | 5.2×1015 |
| 相对标准偏差(%) | 6.6 | 4.8 |

## 3.2 不同实验室不同型号二次离子质谱仪对同一样品注入剂量的比对

不同实验室不同型号的二次离子质谱仪，用标准中描述的方法对分别注入镁和镓的氮化铝样品中镁和镓的注入剂量进行测试。实验分别在美国埃文斯材料公司（EAG）、闳康科技股份有限公司和中国科学院半导体研究所完成。

表2 不同实验室不同型号二次离子质谱仪对同一AlN样品中Mg注入剂量的比较

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | 不同实验室测试的注入剂量（atoms/cm2） | | | | 标准偏差 |
| 实验室 | | EAG | 闳康 | 半导体所 | 平均值 |
| 仪器型号 | | IONTOFV | Cameca 6f | Cameca 7f Auto |
| 样品编号 | AlN:Mg | 2.4×1015 | 2.2×1015 | 2.2×1015 | 2.3×1015 | 5.5% |
| AlN:Ga | 5.0×1015 |  | 5.2×1015 | 5.1×1015 | 3.3% |

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。