



中华人民共和国国家标准

GB/T 24578—201X

代替 GB/T 24578—2009

半导体晶片表面金属沾污的测定 全反射 X 射线荧光光谱法

Test method for measuring surface metal contamination on semiconductor wafers by
total reflection X-Ray fluorescence spectroscopy

(讨论稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本标准代替GB/T 24578—2015《硅片表面金属沾污的全反射X光荧光光谱测试方法》。

本标准与GB/T 24578—2015相比，主要有以下变动：

本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会（SAC/TC 203/SC2）共同提出并归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 24578-2009；

——GB/T 24578-2015。

半导体晶片表面金属沾污的测定 全反射 X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件描述了半导体晶片表面深度为5 nm以内的残留金属元素的全反射X光荧光光谱测试方法。

本文件适用于硅片、SOI、砷化镓、碳化硅、蓝宝石等抛光晶片表面金属沾污的测定。尤其适用于硅片清洗后自然氧化层，或经化学方法生长的氧化层中沾污元素面密度的测定。

本方法可检测元素周期表中原子序数 16 (S) ~ 92 (U) 的元素，尤其适用于：钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、钼、钨、银、锡、钽、钨、铂、金、汞和铅，且面密度在 $10^9 \text{ atoms/cm}^2 \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 范围内元素的定量测量。

注：本方法是对其他测试方法的补充，与不同表面金属测试方法的比较及校准样品的标定（见附录B）。

本方法检测限取决于原子序数、激励能、激励 X 射线的光通量、设备的本底积分时间以及空白值。

注：对恒定的设备参数，无干扰检测限是元素原子序数的函数，其变化超过两个数量级。重复性和检测限的关系（见附录 A）。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 14264 半导体材料术语

GB/T 25915.1-2021 洁净室及相关受控环境 第1部分：按粒子浓度划分空气洁净度

3 术语和定义

GB/T 14264界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

掠射角 *glancing angle*

样品表面平面与包含入射到样品表面的X射线的虚拟平面之间的夹角。

3.2

角扫描 *angle scan*

作为掠射角函数，对发射的荧光信号的测量。

3.3

临界角 *critical angle*

能产生全反射的最大角度。当掠射角低于这一角度时，被测表面发生对入射X射线的全反射。

3.4

全反射 *total reflection*

X射线辐照到一种具有较大光密度的介质时，在两种介质边界处发生完全反射。

注：晶片对于X射线的折射率小于1。以小的掠射角入射到晶片表面的X射线会在硅片表面发生全反射，此时反射的角度等于掠射角。

4 符号、缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件：

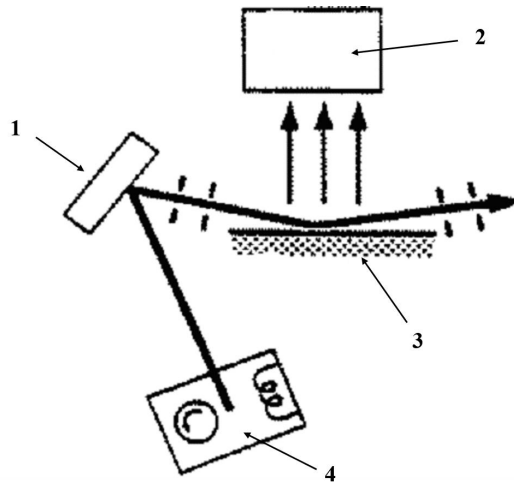
TXRF：全反射X光荧光光谱（Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy）；

RSF：相对灵敏度因子（Relative Sensitivity Factors）。

5 方法原理

5.1 本方法的原理如图1所示，由X射线源产生射线，经单色仪转化为X单色光，以小的掠射角入射到晶片的抛光面，发生全反射。X射线的损耗波穿过晶片表面将其原子能级激发至荧光能级，发射对应原子序数的特征X射线荧光谱，这一能量色散谱被锂漂移硅探测器或其他固态探测器接收。损耗波在这个过程中呈指数衰减，衰减强度与表面粗糙度、总电子密度有关。本方法对晶片表面的探测深度取决于衰减强度，其指数衰减长度约为5 nm。

5.2 校准样品在测试区域内至少有一个已知元素的面密度。用标定校准样品的方法获得一个含量高于 10^{11} atoms/cm²特定元素的面密度，荧光峰值下的积分计数率与标定的特定元素面密度呈线性关系。TXRF仪对样品进行分析，得出对应已知元素面密度的荧光积分计数率，然后在相同条件下测试一个或多个样品，使用与每个已知标定元素相关的相对灵敏度因子（RSF），可确定被测样品中元素的荧光积分计数率。如果X射线能量源改变，RSF应使用不同的设置。



标引序号说明：

1——单色仪；

2——探测器；

3——样品台（可自如操作的X, Y, Z）；

4——X射线源。

图1 TXRF方法原理示意图

6 干扰因素

6.1 TXRF设备因素：

X射线荧光光谱学中已知的干扰因素适用于本方法，它们包括但不限于：荧光线的重叠、逃逸峰与和峰的重叠、能量增益的校准漂移、X射线源的稳定性、仪器的本底峰等。软件程序和计算的共同干扰可通过比较数据系统进行估算（见附录A中A.1）。

6.2 TXRF 方法因素：

- 6.2.1 掠射角的校准不应重复，否则对测试结果有影响。
- 6.2.2 掠射角计算的不准确，对测试结果有影响。
- 6.2.3 机械振动会降低探测器的能量分辨率，对测试结果有影响，还可能影响检测限。
- 6.2.4 荧光线的 RSF 偏差，对测试结果有影响。
- 6.2.5 如果 X 射线束在被测晶片上发生衍射，该衍射光束进入探测器，激发在探测器窗口或探测器内的金属产生仪器的峰值，对测试结果有影响。
- 6.2.6 与元素面密度对应的荧光探测信号呈非线性，对测试结果有影响。
- 6.2.7 荧光曲线的平滑程度会影响测试数值的精确性。

6.3 样品表面因素：

- 6.3.1 校准样品表面已知元素与测试样品表面元素的角扫描不同，例如，在测试样品上测试到颗粒的金属沾污，而在使用的校准样品上被校准的金属位于自然氧化层中，这时会引入一个量值的偏差。
- 6.3.2 样品表面不平整、洁净、粗糙度 R_a 大于 3 nm，将导致探测能力的下降、量值的偏移和测试变异性的增加。
- 6.3.3 校准样品中元素面密度的量值偏差会导致 TXRF 法测试面密度的偏差。
- 6.3.4 在样品测试过程中引入表面沾污，且沾污的元素属于探测元素，对测试结果有影响。
- 6.3.5 表面沾污不均匀的样品不同位置测试结果不同，对测试结果有影响。。

6.4 测试环境因素包括以下内容：

- 6.4.1 测试时出现明显震动会影响探测器的能量分辨率和探测深度，对测试结果有影响。
- 6.4.2 测试所处的环境、测试样品的载具、操作人员的手套洁净度不良等情况可能会导致样品污染，对测试结果有影响。
- 6.4.3 仪器使用的氮气纯度应达到或优于 GB/T 8979-2008 中高纯氮的标准，否则会导致污染物进入分析腔内污染样品，对测试结果有影响。

7 测试条件

测试应在下列环境中进行：

- a) 温度：20 °C ± 5 °C；
- b) 相对湿度：不大于70%；
- c) 空气洁净度：不低于GB/T 25915.1-2021中5级；
- d) 仪器应置于无明显振动的环境。

8 仪器设备

- 8.1 全反射 X 光荧光光谱仪（TXRF 仪）应满足如下要求：

单色 X 射线源、测试样品操作装置、能量-色散光度计的 X 射线探测器和用于本底扣除、峰积分、RSF 计算和分析的软件（RSF 由仪器制造商开发并存储在仪器计算机程序中），以及一个无氩的分析环境（如 1.33Pa 的真空或氦气）组成。目前，每台 TXRF 仪测试都提供了掠射角校准方法。

TXRF 仪制造商也提供了扣除逃逸峰的衰减程序，可去除逃逸峰信号。

8.2 校准样品的数据系统：与附录 A 中 A.2 的程序一致，或利用统计基础工具进行仪器重复性研究得到，以确认在仪器的重复性限内仪器是否具有可操作性。

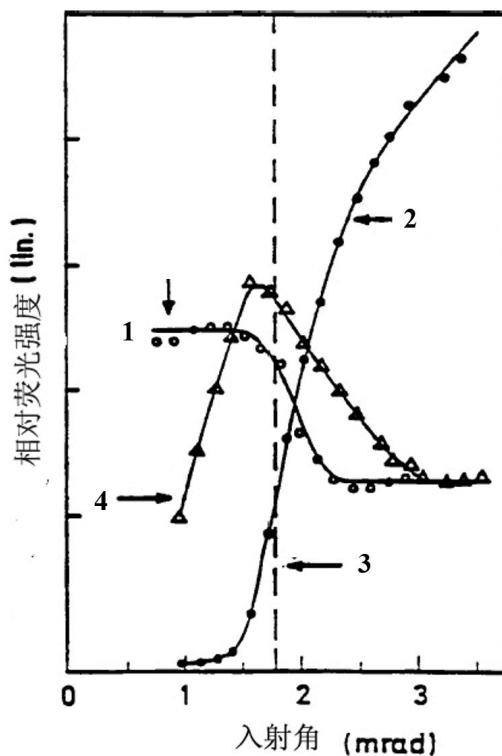
9 测试样品

样品表面应平整、洁净，分析面应是经过化学机械抛光的镜面状态，或在镜面状态上带有氧化层。

10 校准元素的标定

10.1 校准元素的标定及其制定方法应由供需双方决定。

10.2 确定标定元素的角扫描与图中哪种曲线相似。



电镀或溅射镍亚原子层 (Δ)；蒸发镍盐溶液 (\circ)；硅衬底 (\bullet)

标引序号说明：

1——(a) 残留物；

2——衬底；

3—— ϕ 临界角；

4——(b) 薄膜中。

图 2 入射角度依赖于相对荧光强度的试验曲线

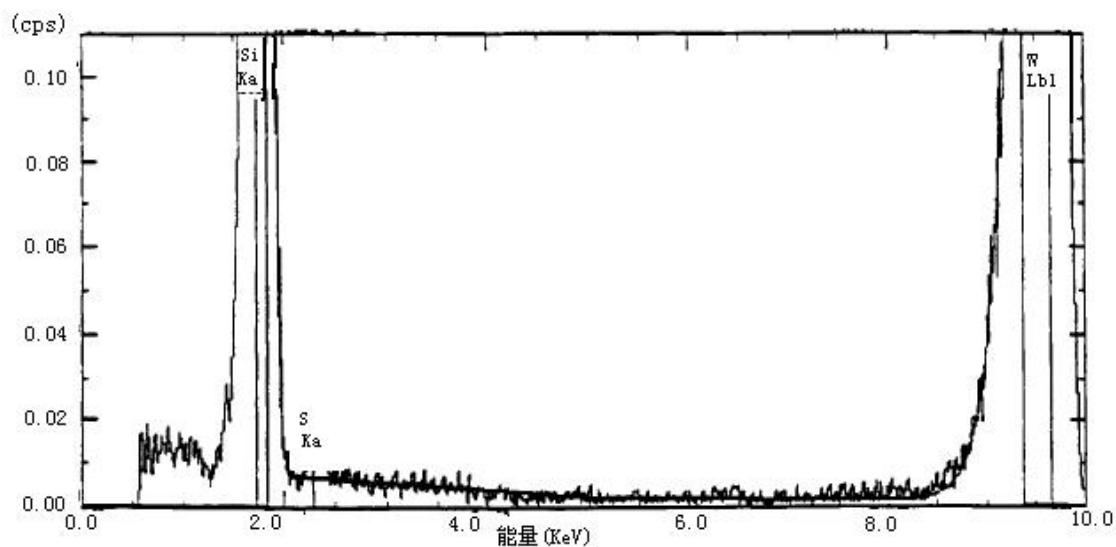
10.3 为了标定校准元素的面密度值,应使用供需双方认可的其他标定测试方法。几种适宜的标定校准元素面密度值的方法(见附录B的B.2)。

11 校准

11.1 将校准样品放入 TXRF 仪。

11.2 选择与测试样品相同的 X 射线源电压、电流和掠射角,测试标定元素的 TXRF 谱,校准样品和测试样品的测试时间、分析室的环境(真空、气体、氮或氩等)可不同。如果校准过程中角扫描与图 2 中的曲线(b)相似,使用临界角的 70%~80%作为掠射角,如果校准过程中角扫描与图 2 中曲线(a)相似,使用的掠射角低于临界角的 85%即可。

11.3 每一片无特定元素沾污的晶片组成一系列空白样品。对所有待测元素,在相同的条件下,用 TXRF 法做三次测试,验证没有设备的本底信号后形成它们的共同空白。图 3 为所有元素的空白(除硫外)示例。



硅片的空白(除硫以外)光谱,用 TREX610,在 30kV, 200mA, 0.11°, 1000s 旋转靶的条件下操作, LiF(200)单色仪, W L-beta线 (9.67KeV)

图 3 空白(除硫元素外)示例

11.4 TXRF 仪器对标定元素的荧光信号求积分并减去本底,获得净积分计数率,得到相应元素的面密度值。本底可由一个常规去卷积程序或一个适宜的线性程序扣除。

12 测试步骤

- 12.1 开启 TXRF 设备。
- 12.2 将样品盒放入设备中。
- 12.3 选择并记录测试样品的分析条件:
- 12.4 测试样品的 TXRF 光谱。
- 12.5 对检测到的元素峰值计算净积分计数率。

12.6 使用特定校准元素的校准样品数据和其他元素的 RSF，根据公式（1）计算测试样品上检测到的每种元素的面密度。

$$D_{u,m} = \left(\frac{1}{F_{s,m}} \right) \times (CPS_{u,m}) \times (CPS_s)^{-1} \times (A_s) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$D_{u,m}$ ——测试样品u表面元素“m”的面密度，单位为原子数每平方厘米（atoms/cm²）；

$F_{s,m}$ ——校准元素“s”相对于元素“m”的RSF；

$CPS_{u,m}$ ——在测试样品u表面探测到的元素“m”的积分计数率；

CPS_s ——校准样品表面校准元素“s”的积分计数率；

A_s ——校准元素“s”的面密度，单位为原子数每平方厘米（atoms/cm²）。

13 精密度

13.1 重复性

待补充

13.2 再现性

待补充

14 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 测试样品信息；
- b) 校准样品信息；
- c) 设备类型，包括型号和生产厂家；
- d) 软件版本（类型）；
- e) 阳极材料；
- f) 单色仪；
- g) 晶体晶向，即入射 X 射线束对应的测试样品的晶向；
- h) 测试结果；
- i) 操作人及分析时间；
- j) 本标准编号；
- k) 其他。

附 录 A
(规范性附录)
重复性和检测限

A.1 重复性和检测限的关系

A.1.1 在没有设备峰值的时候，光子光谱仪中检测限 C_L 由公式A.1给出：

$$C_L=3s_b/S \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

s_b ——空白测试的标准偏差；

S ——灵敏度，单位为信号每平方厘米。

对一个严格单边的高斯分布取99.6%的置信水平，公式A.1中的数字选择3。但是验证表明低浓度时，更多的时候可能不是高斯分布。

A.1.2 对短期测试，通常假定空白测试的标准偏差是由泊松光子统计学给出，并导出了在文献中通常报道的检测限的公式A.2。

$$C_L=3(\text{参考面密度} \times \text{本底计数})^{1/2}/(\text{净信号}) \dots\dots\dots (A.2)$$

这一检测限包括下述关键假定：空白测量的标准偏差仅由X射线泊松光子统计给出，没有其他的可变性贡献对该项有意义。这一假定仅对于检测限的短期估计是正确的。

A.1.3 对于检测限的长期估计，空白测量的标准偏差被认为有来自于其他的可变性，而不仅仅是泊松统计学的贡献，因此长期的检测限的估计比短期的检测限大，在空白测量中对可变性的其他贡献可包括但不限于：掠射角校准和X射线束发散。

A.2 比较数据系统

A.2.1 引言

A.2.1.1 在一个有资质的测量系统中进行操作，将比较值归为人造品的做法是可用的。像测试期间因设备上人为生成物而得到的与参照样品形成对照的东西，这种附加物略述了一种途径，可利用多个元素的测量数据来监控可能来自于设备软件和计算的干扰。

A.2.1.2 TXRF 用于计算表面元素沾污使用的数据组。

A.2.1.3 一个具有仲裁数据系统（RDS）的仲裁片（人造物品），其每一个数据点都是重复测量数据的均值。在设备上测量人造物，并对照测量抽样数据组的结果比较其RDS。在这数据组里差是计算得到的。

A.2.1.4 使用人造物与系统间测量一致的参数，一致的可接受水平由供需双方协商。

A.2.2 测试方法概述

A.2.2.1 选择一合适标准的仲裁片，该片已具有一仲裁数据系统。

A.2.2.2 在设备上测量参考片获得样品数据系统SDS。

A.2.2.3 两数相减获得两个不同的数据系统的数值差DDS，如公式A.3所示。

$$RDS-SDS=DDS \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

DDS——在测量数据和仲裁数据间的测量差值；

DDS包含了很多值，用于确定可接受的简单的度量标准是最大差值，即在DDS中最大的绝对值。它是在使用设备完成测试数据和仲裁数据之间最坏情况的不一致描述。

A. 2. 2. 4 如果测试的最大差值小于供需双方都可接受的值，该设备的测量可接受。

A. 2. 2. 5 也可使用更复杂的计算，例如，可比较DDS的元素值连同统计量（平均值 σ 等）的各个元素的柱状图。这些量可描述应用特定的极限或用于提供差值的来源和种类。

附 录 B (资料性附录)

TXRF 与不同表面金属测试方法的比较及校准样品的标定

B.1 方法补充

TXRF是对以下测试方法的补充:

- a) 化学分析电子能谱, 其测试元素的表面面密度检测限为 10^{13} atoms/cm²;
- b) 俄歇电子能谱, 其测试表面元素面密度测定限为 10^2 atoms/cm²;
- c) 氮束-卢瑟福背散射谱, 对某些元素的检测限为 10^{10} atoms/cm², 但不能给出原子序数排列邻近的重元素;
- d) 二次离子质谱, 可检测原子序数较小的元素, 其检测范围为 10^8 atoms/cm²~ 10^{12} atoms/cm², 但对原子序数在 22~30 的钛和锌之间的过渡元素不能提供足够的检测限, 且该方法是破坏性的;
- e) 气相分解 (VPD) 原子吸收光谱 (AAS), 其对表面金属检测范围为 10^8 atoms/cm²~ 10^{11} atoms/cm², 但是没有有效空间信息, 并且分析时间比 TXRF 长, 该方法也是破坏性的。

B.2 校准样品的标定

B.2.1 提供目前工艺水平的化学机械抛光硅片衬底, 其表面金属面密度为 10^{12} atoms/cm²~ 10^{14} atoms/cm²。从标定标准得到的K- α 荧光信号是没有干扰的, 即没有逃逸峰、和峰和其他沾污的荧光峰; 无外部沾污源; 首选元素不应该是容易增加沾污的元素 (如铁), 或随时间扩散到深处的元素 (如金和铜)。因此首选元素是镍或钒。定标是选用一组带有已知不同种类特定元素面密度的硅片制作的。

B.2.2 校准片的标定应有一适当的可分析的方法确定标定金属的面密度。可提供标准值的几种适宜的标准标定方法包括:

- a) 氮束-卢瑟福背散射光谱 (N-RBS) ——使用这一方法, 在 ± 5 原子质量单位范围内任何其他金属不能超过标定金属面密度的 1%。N-RBS 的测量是绝对测量, 并且应在 TXRF 区域内进行。其他的背散射方法也可用标定元素面密度, 它包括前向散射卢瑟福背散射 (F-RBS) 和重离子背散射光谱 (HIBS);
- b) 气相分解——采用气相分解—原子吸收光谱测定法 (VPD/AAS) 可对一个旋转涂敷制成的沾污进行标定。VPD/AAS 测试方法是破坏性的。由 TXRF 或 SIMS 图的方法显示的沾污均匀分布于整个硅片表面。VPD/AAS 标定的值依据原子吸收光谱的标准, 本方法的精度主要源于 VPD 元素回收率;
- c) 注入-离子注入将参比元素注入到一个预先存在的无定型硅的表面, 用固态外延生长方法使无定型硅变为单晶硅。如果参比元素在无定型硅中比单晶硅中溶解的多, 这一过程可将离子注入的参比元素扫到样品表面, 应用离子注入流确定的离子剂量可完成面密度的量化定标;
- d) 稀释的原子吸收标准溶液——在抛光硅衬底上沉积一些稀释的金属原子吸收标准溶液, 形成局部斑点, 其尺寸应小于 TXRF 的分析区域。这个方法假定在溶液干燥期间, 标定金属绝对没有丢失。为了分析全部沉积的干了的溶液, TXRF 应很容易找到沉积的斑点, 根据 AAS 确定定标数值。沉积的溶液应产生下述两种 TXRF 角扫描中的一种:
 - 1) 金属荧光计数率作为角度的函数, 该角度在低于临界角 80%时, 与掠射角无关, 见图 2 中曲线 a;

2) 金属荧光计数率作为角度的函数,表示位于表面 3nm 内金属沾污的特性,见图 2 中曲线 b。

B.3 ASTM标准中的精密度及偏差

B.3.1 精密度

B.3.1.1 精密度使用单色TXRF设备通过两次循环测试得到评估。

B.3.1.2 实验室内精度是对2个参考样品和6个未知的表面沾污铁、镍、铜、锌在 10^{11} atoms/cm²~ 10^{12} atoms/cm²的样品上巡回评估,13个实验室参与评估。在每个实验室里,每天测试1次样品,做4天测试。测试条件是钨靶的X射线旋转正电极。LiF200单色仪(选择9.67keV线)30kV,200mA,0.05°掠射角,1.33Pa真空环境,10mm直径的分析区域,1000s的积分时间。由每个实验室报告4个数据读数的平均值和4次读数的标准偏差,95%置信度下实验室内相对精度28%,是实验室内一个相对标准偏差10%的2.8倍。

B.3.1.3 实验室间精度的评估是使用1套参考样品和3个未知样品循环测试得到的。其中1个是空白,参考样品和未知的表面的镍沾污在 10^{11} atoms/cm²~ 10^{12} atoms/cm²。17个机构参与了评估。每个实验室测试样品若干天。测试条件是钨靶的X射线旋转正电极。LiF200单色仪(选择9.67keV或更高线)30kV,200mA或更高,0.1°的掠射角,10mm直径的分析区域,1000s的积分时间。95%置信度,在平均 15×10^{10} atom s/cm²下,实验室间精度 $\pm 8 \times 10^{10}$ atoms/cm²,在平均 45×10^{10} atoms/cm²下,实验室间精度 $\pm 20 \times 10^{10}$ atoms/cm²。

B.3.1.4 除了在B.3.1.2, B.3.1.3列出的巡回测试条件外也可使用其他分析方法,但没有对其他分析条件的精度进行评估。

B.3.2 偏差

本方法的偏差无法评估,因为本方法没有绝对标准。

B.4 安全

本方法使用X射线,对于暴露在X射线的个人应提供防护。特别重要的是保护手或手指不被X光直接照射,并保护眼睛免受二次散射的辐照。推荐使用底片式射线剂量器或放射量测定仪,以及标准核源校准过的GeigerMuller 计数器定期检查手和身体部位的辐射剂量。对于全身不定期暴露于外部X射线不超过3MeV量子辐照能量的个人,现行最大允许剂量为每季度1.25R (3.22×10^{-4} C/kg), (相当于0.6 mR/h (1.5×10^{-7} C/kg·h))。在同样条件下,手和前臂暴露的最大允许剂量为每季度18.75 R (4.85×10^{-3} C/kg) (相当于9.3 mR/h (2.4×10^{-6} C/kg·h))。除上述规定外,其他各个政府及管理部门也有相应的安全要求。

本标准不涉及安全问题,即使有也与标准的使用相联系。标准使用前,建立合适的安全和保障措施以及确定规章制度的应用范围是标准使用者的责任。