

# 国家标准《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》 (预审稿) 编制说明

## 一 工作简况

### 1. 立项目的和意义

集成电路和光伏产业是信息技术产业的核心，是国家重要的基础性、先导性和战略性产业，是推动国民经济和信息化发展最主要的高新技术。近 10 年来，我国的集成电路和光伏产业发展迅猛，核心工艺技术水平 and 世界先进水平的差距不断缩小。

半导体晶片是信息技术产业中半导体制造业的基础材料，在加工使用过程中的金属杂质控制与检测是关乎产品性能的重要手段与指标。在工艺生产过程中晶片表面极其少量的金属污染的存在都有可能对器件功能失效或可靠性变差，因此在制造生产过程中对晶片表面金属杂质污染的控制尤为重要，检测规范非常严格。

目前，在半导体行业晶片表面金属沾污的检测方法很多。化学分析电子能谱法、俄歇电子能谱法、二次离子质谱法、电感耦合等离子体质谱法、气相分解原子吸收光谱法等等。化学分析电子能谱法，其元素的表面面密度检测限为  $10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>；俄歇电子能谱法其元素的表面面密度检测限为  $10^2$  atoms/cm<sup>2</sup>，二次离子质谱法对原子序数在 22~30 的钛和锌之间的过渡元素不能提供足够的检测极限，辉光放电质谱通常只能做半定量分析，且对于半导体材料的金属沾污而言，检出限不够。上述这些方法绝大多数是破坏性的，并且存在检测限不够低，对于一些特定的元素不能检出的问题。相比之下，全反射 X 射线荧光光谱法（简称 TXRF）因为具有非破坏性检测、可以直接测试抛光片、外延片等镜面表面而无需特别制样等优点而被半导体行业广泛使用。

之前此方法基本局限在硅厂家使用，其他半导体材料只是偶尔测试，但近年来随着碳化硅、蓝宝石等第三代半导体材料的迅速兴起，其对表面金属的要求与小尺寸的硅材料如 150mm（6 英寸）以下的硅片要求相当，因此 TXRF 方法被越来越多地用于了硅以外的其他半导体材料的镜面晶片的表面金属测试，为了满足我国当前的半导体材料的现状，有利于规范和统一 TXRF 方法的测试，有助于提升国内半导体材料的产品质量，提高国内半导体材料在国内和国际市场的竞争力和影响力，促进我国半导体行业与国际标准接轨。

### 2. 任务来源

根据《国家标准委关于下达 2021 年第一批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合[2021] 号）的要求，由有研半导体硅材料股份公司负责牵头编制《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》，计划编号：20211956-T-469。

### 3. 项目承担单位概况

有研半导体硅材料股份公司（以下简称“有研半导体”）成立于 2001 年 6 月，系中央企业有研科技集团有限公司（以下简称“有研科技集团”）的下属公司，注册资本 130161 万元人民币。有研半导体是国家级高新技术企业和首批国家技术创新示范企业，拥有半导体材料国家工程研究中心、国家企业技术中心，共建了国家有色金属及电子材料分析测试中心。有研半导体拥有整套具有自主知识产权的半导体硅材料的核心技术和符合国际标准的先进厂房设备。公司前身为有研科技集团 401 室，自上世纪 50 年代开始硅材料研究，承担了国家 908、909、科技重大专项等重大工程和专项，拥有多项第一科研和产业化成果：拉制出国内第一根直拉硅单晶和第一根区熔硅单晶，生长出国内第一根 12 英寸硅单晶并为院士联合评为 1997 年十大科技新闻，第一家实现 8 英寸硅片批量产出，第一家建立 12 英寸硅片中试线。目前主要从事硅和其它电子材料的研究、开发与生产，提供相关技术开发、技术转让和技术咨询服务。主要产品包括数字集成电路用 6-12 英寸硅单晶及硅片、功率集成电路用 6-8 英寸硅片、3-8 英寸区熔硅单晶及硅片、集成电路设备用超大直径硅单晶及硅部件等，产品可应用于集成电路、功率器件、太阳能等多个领域，远销美国、日本、韩国、台湾等多个地区，在国内外市场具有较高的知名度和影响力。

山东有研半导体材料有限公司成立于 2018 年 8 月，由有研半导体硅材料股份公司和德州经济技术开发区景泰投资有限公司共同出资成立，注册资本 150000 万元，承接有研半导体硅材料股份公司的资产和业务，公司主营业务是半导体材料及其他新材料的研发、生产、销售、贸易；相关技术开发、转让和咨询服务；相关器件、零部件、仪器设备的研制、销售、贸易；进料加工和“三来一补”业务等。2020 年 10 月山东有研正式通线，主要 8 英寸-6 英寸抛光片已经量产。

### 4. 主要工作过程

本项目在立项后，成立了专门的标准编制小组，进行了设备、用户要求、相关标准应用等方面的调研和收集；结合多年来国内外用户对全反射 X 射线荧光光谱法的要求和实践，提出了本标准的讨论稿，并制定了涉及精密度的单个实验室和多个实验室的测试方案。

## 二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 1. 编制原则

1. 本文件编制主要依据 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的原则进行

起草。

2. 按照国家标准委关于清理整顿的要求，将 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》和 GB/T 34504-2017 《蓝宝石抛光衬底片表面残留金属元素测量方法》两个标准合并。我们在对两个标准进行了深入了解、消化吸收以及两个标准颁布以来的实践基础上，将两个标准合并同时进行修订。

3. 与原标准相比，本次修订的主要内容及依据：

### 3.1 范围

3.1.1 将 GB/T 24578-2015 中的 1.1 中的适用于硅片及其他半导体材料砷化镓、碳化硅、SOI 与 GB/T 34504-2017 合并，并加入了近些年来测试实践中测过的材料；

3.1.2 考虑到本标准的测试对象为已经经过清洗的洁净镜面晶片，如抛光片、外延片上的表面金属，而这些表面金属包括了清洗后自然氧化层内的金属，以及在表面氧化层外的金属，而绝大部分应该是前者。同时考虑到对于测试达到的表面深度是与入射角有关，而我们只查到硅单晶片及氧化层的测试深度约为 5nm 是由文献支持的，其他材料没有明确的数据支持，因此我们把测试的表面深度由 5nm 改为  $2\sim 5$ nm。

3.1.3 目前国内用于半导体材料表面金属测试的 TXRF 设备，最初主要是日本大阪 Techhos 的 TREX610T，后来又有了及日本理学的 TXRF 3760，3760 通过大功率旋转阳极等技术可以将测试范围从原来的原子序数 16 (S)  $\sim$  92 (U) 的元素扩展到 11 (Na)  $\sim$  92 (U)。实践中，对硅衬底而言，Na、Al 等元素虽然备受关注，但由于本方法的检出限不够低，而造成实际上对轻金属的检出限并不适合所有半导体材料，因此我们将扩展的范围放在了注里。

综上所述，本次修订将范围改为：

本文件描述了半导体抛光晶片表面深度约为 ( $2\sim 5$ ) nm 以内金属元素的全反射 X 光荧光光谱测试方法；本文件适用于硅、绝缘衬底上的硅 (SOI)、碳化硅、蓝宝石、砷化镓、磷化铟、铟化镓等单晶抛光片表面金属沾污的测定。尤其适用于晶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。

本文件可检测元素周期表中原子序数 16 (S)  $\sim$  92 (U) 的元素，尤其适用于钾、钙、钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌等金属元素，且面密度在 109 atoms/cm<sup>2</sup>  $\sim$  1015 atoms/cm<sup>2</sup> 范围内元素的定量测试。

注：测试范围在一定条件下可以扩展到原子序数 11 (Na)  $\sim$  92 (U) 的元素，取决于测试设备提供的 X 射线源。

3.2 在引用文件中，将原来的 GB 50073-2013 《洁净厂房设计规范》更改为 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》。

3.3 为了更好地帮助使用者本文件中涉及的专业术语，在参考通用的技术术语、ASTM 标准以及其他 TXRF 相关术语的基础上，结合本文件中的应用，增加了全反射的定义，修改了临界角和掠射角的定义。

#### 3.3.1 临界角

将“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。”中的最大角度改为入射角度。增加了注：如果入射角足够小，x射线不穿过样品被反射，则折射角和反射角交界处的入射角称为临界角。

#### 3.3.2 掠射角

参考其他标准时将定义修改为：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，且增加了注：本方法以小的掠射角入射到晶片表面时，X射线会在晶片表面发生全反射，此时反射的角度等于掠射角。

### 3.4 方法原理

将接收能量色散谱被一固态探测器统一为如硅(锂)探测器；将本方法对所有电阻率范围的晶片，其指数衰减长度约为5 nm。改为只对硅片衰减长度的认定。

### 3.5 干扰因素

3.5.1增加了5.1.2掠射角的选择应考虑被测样品表面的主要金属沾污类型，即金属沾污主要位于氧化层（包括自然氧化层）中还是位于样品表面的颗粒，严格的说，两种类型的金属沾污选择的掠射角应有差异。如主要沾污为表面颗粒型，则选择过低的掠射角会致使测试结果带来较大的误差。

Techhos的设备之前主要客户都是硅材料用户，设备主要用于硅的抛光片、外延片，由于硅片表面的颗粒及金属沾污的控制已经达到了很好的水平，特别是出厂的抛光片或外延片，残留的沾污主要是在自然氧化层内，所以典型的TREX610设备的掠射角均设置为0.05度，而理学设备的特点之一是可以和KLA的表面颗粒检测仪联用，在颗粒检测的基础上分析其颗粒的沾污元素及含量，因此针对的主要是颗粒型的沾污，这时，掠射角的设置要比测量薄膜中沾污的大。

3.5.2 由于实践中设备都有两个或两个以上的靶，且靶的形式也是不同的。因此本次修改增加了 5.1.9 不同的靶材适用于的不同的被测元素，靶的固定或旋转工作方式也对检出限有影响；5.1.10 测试元素周期表 16（S）以下元素，如 Na、Al 等，检出限较高，通常大于  $10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>，甚至更高。

3.5.3 增加的 5.2.4 为防止任何颗粒污染并聚集，冲洗主腔室使用的氮气应优于 GB/T 8979 中高纯氮的标准，否则可能导致对腔室的污染从而影响测试结果。来源于 GB/T34504-2017。

3.5.4 增加了 5.3.1 “本方法对于被测样品表面凸起的颗粒与在位于化层内的颗粒的掠射角会有微小的差别”。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，则会引入一个量值的偏差。

3.5.5 本次修改增加了 5.3.2 表面粗糙度的干扰影响的“注：使用原子力显微镜测量蓝宝石抛光片时，表面粗糙度  $R_a$  在  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  区域内应不大于 3 nm；其他材料的表面粗糙度对 TXRF 法测试的半定量影响尚未确定。”对蓝宝石抛光片的定量的数据来源于参照《蓝宝石抛光衬底片表面残留金属元素测量方法》GB/T34504-2017 版本，考虑到不同粗糙度测试方法得到的结果数值上差别很大，增加了使用原子力显微镜测量的条件；其他材料表面粗糙度的半定量的影响来源于文献。

3.6 试验条件中考虑到测试过程中温度和湿度不仅对测试设备有影响，还可能会引起测试样品表面金属沾污。本次修改增加了温度、相对湿度的具体要求，同时针对目前该方法主要用于碳化硅、蓝宝石及硅的小尺寸片，根据实际情况，对空气洁净度的要求有所降低，改为：不低于 GB/T 25915.1-2021 中 5 级。

3.7 将原标准中校准元素的标定和校准两章合并为 9. 校准。

3.7.1 增加 9.1 校准元素的标定；9.2 设备校准。其中设备校准中参照 GB/T34504-2017 版本增加了 9.2.3 掠射角的设定及校准。

3.7.2 增加的临界角的计算公式来源于 GB/T34504-2017 版本，本次的修改包括 1) 由于这是一个近似计算公式，因此改为：9.2.3.1 全反射临界角的近似计算方法如式（1）所示；2) 对公式中  $\rho$  的定义由测试样品的密度改为样品表面材料的密度；E 的定义由 X 射线的能量改为 X 射线的激发能。

3.7.3 将原标准中校准过程中角扫描与图 2 中曲线比较确定掠射角部分单独列为 9.2.3.2 根据测试也可根据对被测样品进行角扫描得到的曲线与图 2 中的曲线进行相似比较，根据被测样品中主要金属沾污类型设置临界角的 25%~80% 作为掠射角。并增加了注：以图 2 中硅为例，如果角扫描曲线与图 2 中曲线 a（残留物）相似，为颗粒型沾污，选择低于临界角的 85% 作为掠射角；如果角扫描与图 2 中曲线 b（薄膜中）相似，则选择低于临界角的 70%-80% 作为掠射角。当考虑到实际情况兼顾两种类型的沾污都存在时，选择图 2 中曲线 a 和曲线 b

的交叉点。

3.8 试验步骤，删除了“X 射线源的电压、X 射线源的电流、X 射线源能量、掠射角、积分时间、分析室的环境、样品上的测试位置，可由供需双方协商确定”等。

在实际测试的过程中，针对相同的测试样品，X 射线源的电压、电流、能量是恒定不变的，相同样品的掠射角在测试过程中也是不变的，因此在这一过程中根据待测样品选择合适的分析条件即可。

### 3.9 精密度

## 三 标准水平分析

本标准修订过程中参照国外标准的同时，也结合多年来的实践，在标准中融入了多年来测试、校准的经验，目的是给国内供需双方提供更好的依据，也为国内设备商对设备的研制提供了参考。修订后的标准应用更广泛，具有更普遍的实用性，本标准达到国际水平。

## 四 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本次修订与现行的法律、法规及国家标准、国家军用标准、行业标准没有冲突，不涉及知识产权纠纷。

## 五 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组根据起草前确定的编制原则进行了标准起草，标准起草小组前期进行了充分的准备和调研，并做了大量调查论证、信息分析和试验工作。标准在主要技术内容上，行业内取得了较为一致的意见，标准起草过程中未发生重大分歧意见。

## 六 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性的国家标准。

## 七 代替或废止现行有关标准的建议

本标准修改颁布后将取代现行的《硅片表面金属沾污的全反射 X 光荧光光谱测试方法》GB/T 24578-2015 及《蓝宝石抛光衬底片表面残留金属元素测量方法》GB/T 34504-2017。GB/T 24578-2015 和 GB/T 34504-2017 可废止。

## 八 贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准的实施与现有的其他标准没有冲突之处。本标准的制定和推广，能积极有效地规范国内半导体晶片表面金属沾污的测定，有利于行业的发展，从而更好地满足半导体产业发展的需要。标准发布后建议组织标准宣贯推广会，促进标准的实施。

## 九 其他需要说明的问题

本标准是硅抛光片的在线测试方法标准，也是生产、科研中应用广泛和非常实用的标准。

具有非破坏性、无接触、准确性的优点了修改后的标准适用范围扩大，统一了同一方法在不同材料中使用不同国家标准的问题，应用于碳化硅、蓝宝石等多种衬底材料的表面金属测试，具有很强的实用性和良好的经济、社会效益。

国家标准编制小组

2023. 8. 17