|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 77.040 |
| CCS  | H17 |

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX



碳化硅晶片表面杂质元素含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

Test method for the content of impurity element on the surface of silicon carbide wafer—Inductively coupled plasma mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

`

1. 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/SC 2）共同提出并归口。

本文件起草单位：广东天域半导体股份有限公司等

本文件主要起草人：丁雄杰等

碳化硅晶片表面杂质元素含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

* 1. 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体质谱法测定碳化硅晶片表面金属和非金属元素含量的方法。

本文件适用于碳化硅单晶抛光片和碳化硅外延片表面痕量金属钠、铝、钾、钙、钪、钛、钒、铬、

锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、钨、金、汞和非金属硼、硫等元素含量的测定，测定范围为108 cm-2～1012 cm-2。

注：碳化硅晶片表面的杂质元素含量以每平方厘米的原子数计。

* 1. 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 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等级

GB/T 39145—2020 硅片表面金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

JJF 1159 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

* 1. 术语和定义

GB/T 14264 、GB/T 39145—2020界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

表面杂质元素

晶片表面存在的痕量金属和非金属元素。

 扫描溶液 scanning solution

通过扫描方式收集的含有样品表面痕量杂质元素的溶液。

提取液

用于提取样品表面附着杂质元素的溶液。

1. 提取液的主要作用是通过化学作用将样品表面吸附、沉积或结合的杂质元素溶解或剥离下来，将其转化为液态离子态，以便通进质谱仪进行分析。

 直接酸滴提取法 direct acid droplet extraction

用含有硝酸或氢氟酸或过氧化氢的提取液扫描提取碳化硅晶片表面的痕量金属和非金属杂质，使其被充分收集到提取液中形成扫描溶液的方法。

* 1. 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

ICP-MS:电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer)

PTFE:聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene)

PFA:全氟烷氧基树脂(perfluoroalkoxy Resin)

* 1. 方法原理

采用直接酸滴提取法收集碳化硅晶片表面的杂质元素到扫描溶液中，扫描溶液通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进样系统，由载气氩气带入高频电感耦合等离子体源中，并在高温和惰性气氛中气化、解离、原子化和离子化。绝大多数金属元素成为单价正离子、非金属元素成为单价负离子，这些离子高速通过双锥或者三锥接口进入离子透镜后，在电场作用下聚焦和偏转成离子束并进入四极杆离子分离系统。离子被提取出，并按照其质荷比分离后，经离子检测器进行检测。按照质荷比进行定性分析、特定质荷比的检测信号进行定量分析，得出扫描溶液中待测金属和非金属元素的质量浓度，进而计算出碳化硅晶片表面的杂质元素含量。

* 1. 干扰因素

晶片表面颗粒物、沾污会影响测试结果的准确性。

试剂中的杂质含量、工具的洁净程度会影响测试结果的准确性。

电感耦合等离子体质谱仪存在记忆效应，如若测试过表面杂质元素含量高的晶片，则会影响仪器的检出限和准确度。

测试环境的洁净度会影响检出限和测试结果的准确性。

使用非现配的系列混合标准溶液、提取液，可能出现溶液浓度降低、容器污染的情况，影响测试结果的准确性。

双原子离子、多原子离子、基体效应、背景噪声、元素间的干扰、交叉污染和仪器漂移等因素都会影响测试结果的准确性。

设备和方法的检出限严重影响测试结果的可靠性，当单个实验室的重复性很好时，并不能表示该 设备的测试数据是准确可靠的，因此ICP-MS应定期参照JJF 1159的要求进行校准，并通过回收试验确认测试可靠性，回收率应控制在75%～125%。

* 1. 试验条件

温度：22℃±2℃。

相对湿度：0～55%。

洁净度：不低于GB/T 25915.1—2021中ISO 5级的要求。

* 1. 试剂

超纯水：电阻率大于18.2MQ·cm, 各待测金属元素含量均小于5ng/L。

硝酸：质量分数68.0%～70.0%,各待测金属元素含量均小于10ng/L。

氢氟酸：质量分数40.0%～49.0%,各待测金属元素含量均小于10ng/L。

过氧化氢：质量分数30.0%～35.0%,各待测金属元素含量均小于10ng/L。

混合元素标准溶液：采用可以量值溯源的有证标准物质，钠、铝、钾、钙、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、钨、金、汞、硼、硫等元素质量浓度均为10mg/L～100mg/L。如供需双方商定测试其他元素，混合元素标准溶液中应同样包含这部分元素。

提取液：硝酸、超纯水的混合液，或氢氟酸、超纯水的混合液，或氢氟酸、过氧化氢的混合液，或硝酸、过氧化氢、超纯水的混合液等，其中硝酸的体积分数为2%～10%。

调谐液：锂或铍、钇或铟、铈、铊或铀、钴元素质量浓度均为1μg/L；

氨气、氧气、氢气、氦气、氩气：纯度(体积分数)应不小于99.999%。

* 1. 仪器设备

ICP-MS。

测定非金属元素含量时，ICP-MS的雾化室和雾化器的材质应为PFA或超石英。

镊子或真空吸笔：用于夹取或吸附样品。

1. 镊子的材质应为PTFE或PFA。

分析天平：分度值为0.1mg。

微移液器。

容量瓶、样品瓶：用于储存、收集溶液。

1. 容量瓶、样品瓶的材质应为PTFE或PFA等耐酸碱腐蚀、可清洗彻底至无金属和非金属元素污染的材料。

自动制制样机。

* 1. 样品

样品表面应保持洁净、干燥、无肉眼可见沾污。

* 1. 试验步骤
		1. 仪器准备

打开气源，调节检测所需气体流量以及冷却水循环系统压力，进行仪器开机预热准备，使其满足仪器正常工作的要求。设置仪器参数，用调谐液进行调谐，使仪器达到最佳测试条件。

各待测元素质量数的选择参见表1。

1. 待测元素的质量数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素名称 | 质量数 | 元素名称 | 质量数 | 元素名称 | 质量数 |
| 钠 | 23 | 钒 | 51 | 镍 | 60 |
| 铝 | 27 | 铬 | 52 | 铜 | 63 |
| 钾 | 39 | 锰 | 55 | 锌 | 66 |
| 钙 | 40 | 铁 | 56 | 汞 | 202 |
| 钪 | 45 | 银 | 107 | 钨 | 184 |
| 钛 | 48 | 钴 | 59 | 金 | 197 |
| 硼 | 11 | 磷 | 31 | 硫 | 32 |

* + 1. 空白试验

使用提取液进行空白试验。

* + 1. 标准曲线的绘制

用洁净的容量瓶与分析天平，配制不同质量浓度的系列标准溶液。所配制的系列标准溶液质量浓度值应尽量接近扫描溶液中待测元素的质量浓度值。例如，扫描溶液中待测杂质元素质量浓度预计在0.50μg/L，可分别取0μL 、50μL 、100μL 、200μL 、500μL 、1000μL 的混合元素标准溶液(各待测元素质量浓度为10mg/L),用提取液(空白溶液)定容至100mL, 此系列标准溶液中各元素的质量浓度分别为0μg/L、0.05μg/L、0.10μg/L、0.20μg/L、0.50μg/L、1.00μg/L。

在ICP-MS上对系列标准溶液中各待测元素质量浓度进行测试，以系列标准溶液中各元素信号值为纵坐标，各元素的质量浓度为横坐标做标准曲线。标准曲线的线性相关系数应优于0.995。

* + 1. 直接酸滴分解法制备扫描溶液
			1. 手动法

用真空吸笔吸住碳化硅晶片的非检测面，用微移液器取适量提取液均匀滴在晶片表面中心区域。待提取液液面占到晶片表面积2/3区域后，进行均匀晃动，使提取液均匀地扫描过整个晶片表面。

1. 需分别测试两片碳化硅晶片的硅面和碳面。

提取液扫描整个晶片表面至少一次，以保证足够的反应时间，获得扫描溶液。

将扫描溶液收集到样品瓶中待测。

* + - 1. 自动法

采用自动制样机收集碳化硅晶片表面的杂质元素获得扫描溶液。

* + 1. 测定

在ICP-MS上，按表1推荐的质量数，分别对空白试液（提取液）和分析试液（扫描溶液）进行测试。仪器根据校准曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液和以空白试液为参比的分析试液中的各待测元素的质量浓度。

* 1. 试验数据处理

碳化硅晶片表面各待测杂质元素的含量按公式（1）计算：

 $N\_{i}=\frac{\frac{W∙V}{M}∙N\_{A}}{S}$………………………………………………（1）

式中：

Ni待测杂质元素的含量，单位为个每平方厘米 (atoms/cm2)；

W分析试液中待测杂质元素的质量浓度，单位为克每毫升 (g/mL)；

V分析试液的体积，单位为毫升 (mL)；

M待测杂质元素的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；

NA阿伏伽德罗常数，单位为每摩尔 (mol)；

S碳化硅晶片表面的测试面积，单位为平方厘米 (cm²)。

碳化硅晶片表面各待测杂质元素的检出限按公式（2）计算：

$DL\_{i}=k∙\frac{SD}{R}$……………………………………………..（2）

式中：

DLi检出限，单位为纳克每升 (ng/L)；

K 相关系数，通常情况下为3或3.29,也可为供需双方协商的其他值；

SD测试空白试液10次以上，待测杂质元素的标准偏差；

R 标准曲线的斜率。

* 1. 精密度

采用2片直径150mm的碳化硅外延片和2片直径150mm的碳化硅单晶抛光片，在五个实验室中进行测试，4片碳化硅外延片须同时清洗，表面颗粒基本一致。

得到各待测杂质元素含量测试结果的标准偏差不大于。。。

* 1. 测试报告

测试报告应至少包括下列内容：

1. 样品信息：送样单位、送样日期、样品名称、规格、编号；
2. 测试仪器型号、品牌；
3. 测试环境；
4. 试样收集方法(手动法或自动法)及扫描区域；
5. 测试结果：待测杂质元素含量及其检出限；
6. 测试时间、测试者、审核者；
7. 本文件编号；
8. 其他。

