

团 体 标 准

T/CASA010—20XX

氮化镓材料中痕量杂质浓度及分布的二次离子质谱检测方法

Determination of Trace Impurities Concentration and Distribution in GaN Materials

by Secondary Ion Mass Spectrometry

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

第三代半导体产业技术创新战略联盟发布

目 录

前 言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰因素	2
6 仪器及设备	2
6.1 二次离子质谱仪	2
6.2 液氮或者液氮冷却低温板	2
6.3 测试样品架	2
7 试样准备	2
7.1 标准样品	2
7.2 空白样品	2
7.3 测试样品	3
8 操作步骤	3
8.1 样品装载	3
8.2 仪器调试	3
8.3 分析条件	3
8.4 样品分析	3
9 结果计算	4
9.1 相对灵敏度因子的计算	4
9.2 痕量杂质浓度的计算	5
10 重复性和准确度	5
11 报告	5

前 言

半导体材料中的痕量杂质元素浓度及其分布高精度表征是影响产业链不同阶段产品(如衬底、外延、芯片、器件)性能的重要参数。二次离子质谱仪是检测材料痕量杂质元素浓度及分布的最常用且最精准的设备。目前我国以二次离子质谱方法高精度检测第三代半导体材料中的痕量杂质浓度及分布的标准属于空白领域,因此该标准的制定对第三代半导体材料的特征参数评价及产业应用具有较强的积极作用。

本标准由第三代半导体产业技术创新战略联盟标准化委员会(CASAS)制定发布,版权归CASA所有,未经CASA许可不得随意复制;其他机构采用本标准的技术内容制定标准需经CASA允许;任何单位或个人引用本标准的内容需指明本标准的标准号。

到本标准正式发布为止,CASAS未收到任何有关本标准涉及专利的报告。CASAS不负责确认本标准的某些内容是否还存在涉及专利的可能性。

本标准主要起草单位:北京科技大学,中国科学院半导体研究所,北京国联万众半导体有限公司,深圳第三代半导体研究院,中国科学院苏州纳米所,北京大学,广东芯聚能半导体有限公司,中国电子科技集团公司第十三研究所,中科钢研节能科技有限公司,济南力冠电子科技有限公司。

本标准主要起草人:齐俊杰,魏学成,郭黛翡,张凯,田飞飞,许福军,郑永生,郭艳敏,王锡铭,宋德鹏。

氮化镓材料中痕量杂质浓度及分布的二次离子质谱检测方法

1 范围

本标准适用于半导体氮化镓材料中痕量杂质（硅、铝、锌、铁）浓度及分布的分析，其中硅、铝、锌、铁的浓度均大于 $1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 。其它杂质的检测也可参照本标准。

本标准规定了用二次离子质谱仪测定半导体氮化镓材料中痕量杂质（硅、铝、锌、铁）浓度及分布的方法。

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 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

GB/T 29851 光伏电池用硅材料中 B、Al 受主杂质含量的二次离子质谱测量方法

GB/T 36705 氮化镓衬底片载流子浓度的测试拉曼光谱法

3 术语和定义

GB/T 14264、GB/T 22461 界定的以及下列术语和定义适用本文件

3.1

相对灵敏度因子 relative sensitivity factor

RSF

样品中某一杂质元素的二次离子强度与该元素在基体中的浓度存在一定的比例关系，比例系数为灵敏度因子。在定量分析过程中，选择与待测样品具有相同基体组分的标准样品。选择标准样品中基体的某个组分元素与杂质元素进行比对测试，此时的灵敏度因子即为相对灵敏度因子。

4 方法原理

在高真空条件下，通过一次离子源发生器产生一次离子，经过加速、纯化、聚焦后，轰击样品表面，溅射出多种粒子，将其中的二次离子引出，通过质量分析器，对二次离子进行选择性地分离，进而获得需要分析的痕量杂质离子，也就是目标元素，具体原理见图 1。记录并计算样品中的硅、铝、锌、铁分别与镓离子的二次离子强度比，结合镓离子浓度，计算相对灵敏度因子，通过将时间-离子强度曲线转化为深度-浓度曲线，从而实现上述痕量杂质的定量分析。



图1 二次离子质谱仪工作原理图

5 干扰因素

- 样品表面吸附的硅、铝、锌、铁会干扰样品中硅、铝、锌、铁的测量；
- 二次离子质谱仪分析室中的硅、铝、锌、铁会干扰样品中硅、铝、锌、铁的测量；
- 样品表面粗糙度会影响测量的准确度和精度；
- 标准样品中硅、铝、锌、铁标称浓度的偏差会导致测量结果的偏差；
- 因仪器不同或者同一仪器的状态不同，检测限可能不同。

6 仪器及设备

6.1 二次离子质谱仪

仪器需要装备氧一次离子源和铯一次离子源，能检测正二次离子的电子倍增器和法拉第杯检测器。

6.2 液氮或者液氮冷却低温板

如果分析室的真空度大于 1.3×10^{-5} Pa，应用液氮或者液氮冷却的低温板环绕分析室中的样品架。如果分析室的真空度小于 1.3×10^{-5} Pa，则不需要上述冷却。

6.3 测试样品架

要保证样品架上各种样品的分析表面处于同一水平面并垂直于引出电场。

7 试样准备

7.1 标准样品

需要一个共掺杂或分别掺杂硅、铝、锌、铁的氮化镓标准样品，样品尺寸约为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，且硅、铝、锌、铁的体浓度经过权威机构校准认可，浓度在 $(1 \sim 10) \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 范围内，分布均匀性在 5% 以内，保证标准样品表面平坦光滑。

7.2 空白样品

需要一个非故意掺杂硅、铝、锌、铁的氮化镓作为空白样品，样品尺寸约为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，。保证空白样品表面平坦光滑，如需要可对样品表面进行化学腐蚀抛光或者效果更好的化学机械抛光。

7.3 测试样品

保证测试样品表面平坦光滑,如需要可对样品表面进行化学腐蚀抛光或者效果更好的化学机械抛光,且样品尺寸约为 10mm×10mm。

8 操作步骤

8.1 样品装载

将样品装入二次离子质谱仪的样品架,并检查确认样品是否平坦地放在样品架上,一次装载的样品包括:空白样品,标准样品和测试样品。

8.2 仪器调试

8.2.1

按照仪器说明书开启仪器,二次离子质谱仪应状态良好(例如经过烘烤),以尽可能降低仪器背景浓度。

8.2.2

根据 6.2 中描述条件,如果需要使用冷却装置,则将液氮或者液氮冷却低温板装入冷阱。

8.3 分析条件

8.3.1

使用聚焦良好的一次离子束,调节衬度光栏和视场光栏,得到最大的 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率,在不扫描的情况下,法拉第杯上得到的 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率应大于 $2\times 10^5\text{counts/s}$ 。

8.3.2

调整仪器达到足够的质量分辨能力以消除质量干扰。

8.3.3

开始时,应根据束斑大小使用 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 的第一扫描条件,以除去表面自然氧化层中硅、铝、锌、铁的干扰。实际分析时,应使用第二扫描条件,扫描区域要比第一扫描条件减少几倍。

8.4 样品分析

8.4.1

移动样品架,使样品上的溅射坑形成在窗口的中心位置附近。校准溅射源与分析源,使分析域位于溅射域中心。

8.4.2

对一次离子束,开始深度剖析。首先用第一扫描条件溅射样品,直到硅、铝、锌、铁的信号强度稳定,以除去晶片表面自然氧化层中典型存在的残留的表面活污,然后减小扫描面积到第二扫描条件,继续溅射样品,直到硅、铝、锌、铁的信号稳定。对于尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的样品,通常采用 5 点取样法在样品上进行取点,且同一元素在不同点处的检测,应当在同一天内完成。

8.4.3

剖析结束后，测试并记录电子倍增器上的单电荷正离子 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{65}\text{Zn}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 的离子计数率及法拉第杯上的主元素 $^{69}\text{Ga}^+$ 的离子计数率，对最后 5 个周期的结果进行平均。

8.4.4

每次剖析结束后，由记录的二次离子强度，计算出 $^{28}\text{Si}^+$ 离子计数率和 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率之比 ($^{28}\text{Si}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)，记为 $\text{Su}(\text{Si})$ ； $^{27}\text{Al}^+$ 离子计数率和 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率之比 ($^{27}\text{Al}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)，记为 $\text{Su}(\text{Al})$ ； $^{65}\text{Zn}^+$ 离子计数率和 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率之比 ($^{65}\text{Zn}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)，记为 $\text{Su}(\text{Zn})$ ； $^{56}\text{Fe}^+$ 离子计数率和 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子计数率之比 ($^{56}\text{Fe}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)，记为 $\text{Su}(\text{Fe})$ 。

8.4.5

如果空白样品中测得的离子计数率之比 ($^{28}\text{Si}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{27}\text{Al}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{65}\text{Zn}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{56}\text{Fe}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$) 超过其他样品的 20%~50%，则应停止分析，寻找造成仪器背景浓度较高的原因。

8.4.6

对所有样品，包括空白样品、标准样品和测试样品，在表格中记录样品编号和对应的离子计数率比 ($^{28}\text{Si}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{27}\text{Al}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{65}\text{Zn}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)、($^{56}\text{Fe}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$)。

9 结果计算

9.1 相对灵敏度因子的计算

分别按式 (1) 和式 (2) 计算硅、铝、锌、铁的相对灵敏度因子：

$$\text{RSF}_{(\text{Si})} = \frac{[\text{Si}]}{(^{28}\text{Si}^+)/(^{69}\text{Ga}^+)} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{RSF}_{(\text{Al})} = \frac{[\text{Al}]}{(^{27}\text{Al}^+)/(^{69}\text{Ga}^+)} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{RSF}_{(\text{Zn})} = \frac{[\text{Zn}]}{(^{65}\text{Zn}^+)/(^{69}\text{Ga}^+)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{RSF}_{(\text{Fe})} = \frac{[\text{Fe}]}{(^{56}\text{Fe}^+)/(^{69}\text{Ga}^+)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

RSF 的单位为 $\text{atoms} / \text{cm}^3$ ；

[Si]—标准样品中的硅标定浓度，单位为 $\text{atoms} / \text{cm}^3$ ；

[Al]—标准样品中铝的标定浓度，单位为 $\text{atoms} / \text{cm}^3$ ；

[Zn]—标准样品中锌的标定浓度，单位为 $\text{atoms} / \text{cm}^3$ ；

[Fe]—标准样品中铁的标定浓度，单位为 $\text{atoms} / \text{cm}^3$ ；

($^{28}\text{Si}^+$) / ($^{69}\text{Ga}^+$) —标准样品中 Si 离子计数率和 Ga 离子计数率之比；

$(^{27}\text{Al}^+) / (^{69}\text{Ga}^+)$ —标准样品中 Al 离子计数率和 Ga 离子计数率之比;

$(^{65}\text{Zn}^+) / (^{69}\text{Ga}^+)$ —标准样品中 Zn 离子计数率和 Ga 离子计数率之比;

$(^{56}\text{Fe}^+) / (^{69}\text{Ga}^+)$ —标准样品中 Fe 离子计数率和 Ga 离子计数率之比。

9.2 痕量杂质浓度的计算

对每个测试样品,利用测得的离子计数率比 S_u 和从标准样品中得到的相对灵敏度因子 RSF ,分别按照式(5)、(6)、(7)、(8)计算测试样品中的硅的浓度 $[Si]_u$ 、铝的浓度 $[Al]_u$ 、锌的浓度 $[Zn]_u$ 和铁的浓度 $[Fe]_u$ 。

$$[Si]_u = S_u(Si) \times RSF_{(Si)} \dots\dots\dots (5)$$

$$[Al]_u = S_u(Al) \times RSF_{(Al)} \dots\dots\dots (6)$$

$$[Zn]_u = S_u(Zn) \times RSF_{(Zn)} \dots\dots\dots (7)$$

$$[Fe]_u = S_u(Fe) \times RSF_{(Fe)} \dots\dots\dots (8)$$

10 重复性和准确度

在同一实验室,由同一操作者使用同一台仪器,按照本文件对取自同一氮化镓的5个不同点进行了硅、铝、锌、铁含量的测试,在测试过程中,环境温度应保持在 $24 \pm 2^\circ\text{C}$ 测得的硅、铝、锌、铁浓度的平均值并计算各自的标准偏差以及相对标准偏差。

11 报告

报告至少应包含以下内容:

- a) 送样单位和送样日期;
- b) 样品名称、规格和编号;
- c) 样品状态描述;
- d) 检测点位置;
- e) 标准样品和空白样品信息;
- f) 仪器型号;
- g) 测量环境;
- h) 测量结果,包括补偿度和关系曲线;
- i) 操作者、测量日期、测量单位。