

团 体 标 准

T/CASAS 032—2023

碳化硅晶片表面金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

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

版本：V01.00

2023-06-19 发布

2023-06-19 实施

第三代半导体产业技术创新战略联盟 发布

目 次

前言.....	III
引言.....	IV
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法提要.....	2
5 方法原理.....	2
6 干扰因素.....	2
7 试剂与材料.....	2
8 测量仪器与测试环境.....	3
8.1 测量仪器.....	3
8.2 测试环境.....	3
9 直接酸滴分解法扫描溶液的制备.....	3
9.1 手动法.....	3
9.2 自动法.....	4
10 待测元素质量数选择.....	4
11 校准曲线.....	4
12 测定次数.....	4
13 试验数据处理.....	4
14 精密度.....	5
15 试验报告.....	5

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由北京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 CASAS 所有，未经 CASAS 许可不得随意复制；其他机构采用本文件的技术内容制定标准需经 CASAS 允许；任何单位或个人引用本文件的内容需指明本文件的标准号。

本文件起草单位：山东大学、广州南砂晶圆半导体技术有限公司、瀚天天成电子科技(厦门)有限公司、广东天域半导体股份有限公司、泰科天润半导体科技(北京)有限公司、杭州海乾半导体有限公司、安徽长飞先进半导体有限公司、中国科学院半导体研究所、中电化合物半导体有限公司、北京第三代半导体产业技术创新战略联盟。

本文件主要起草人：崔溱心、陈秀芳、谢雪健、杨祥龙、徐现刚、来玲玲、于国建、冯淦、丁雄杰、秋琪、林云昊、赵海明、钮应喜、金向军、徐瑞鹏。

引 言

在半导体生产过程中，硅晶片表面金属离子的污染可使二极管、晶体管性能变差，反向饱和电流迅速加大，甚至有可能使整个器件报废，器件完全失效。当碳化硅器件工艺线与硅器件工艺线共用时，为避免金属污染对硅器件性能造成不利影响，碳化硅产业链不同阶段产品（如衬底、外延、芯片、器件）表面的痕量杂质元素浓度表征至关重要。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是检测材料痕量杂质元素浓度及分布最常用且最精准的设备。目前我国以电感耦合等离子体质谱法高精度检测第三代半导体碳化硅材料的痕量杂质浓度的标准属于空白领域，本文件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。

碳化硅晶片表面金属元素含量的测定电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件描述了电感耦合等离子体质谱法测定碳化硅晶片表面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、汞等元素含量的测定，测定范围为 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

本文件适用于 100 mm(4 吋)~200 mm(8 吋)碳化硅原生晶片、碳化硅退火片等无图形碳化硅晶片表面痕量金属元素含量的测定。

注：碳化硅晶片表面的金属元素含量以每平方厘米的原子数计。

2 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 6624 硅抛光片表面质量目测检验方法

GB/T 14264 半导体材料术语

GB/T 19921 硅抛光片表面颗粒测试方法

GB/T 25915.1—2010 洁净室及相关受控环境 第1部分：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

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

扫描溶液 scanning solution

通过扫描方式收集的含有碳化硅晶片表面痕量金属元素的溶液。

3.2

直接酸滴提取法 direct acid droplet extraction

DADE

用含有硝酸、氢氟酸或者硝酸/氢氟酸和双氧水的提取液扫描提取碳化硅晶片表面的痕量金属杂质，使其被充分收集到提取液中形成扫描溶液的方法。

3.3

背景噪声 background noise

引入超纯的空白提取液，在待测元素质量数处产生的信号强度/信号响应值。

4 方法提要

采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定碳化硅晶片表面金属元素含量。

5 方法原理

采用直接酸滴提取法收集碳化硅晶片表面的金属元素到扫描溶液中，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Ar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，这些正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元素的质量浓度，进而计算出碳化硅晶片表面的金属元素含量。

6 干扰因素

6.1 测试碳化硅晶片前可参考 GB/T 6624 目检表面质量、按照 GB/T 19921 测试颗粒等，确认晶片表面没有沾污，以免影响测试结果。

6.2 超纯水、硝酸、氢氟酸、过氧化氢等化学试剂中的杂质含量，以及器皿、工具的洁净程度都会影响测试结果。

6.3 电感耦合等离子体质谱仪存在记忆效应，不应测试表面金属杂质含量高的碳化硅晶片，否则仪器会被污染，影响仪器的检出限和准确度。

6.4 测试环境直接影响检出限和测试结果，应长期保持测试环境的洁净度符合要求，制样区域、试剂放置区域等加装颗粒过滤系统，消除环境污染。

6.5 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，因此电感耦合等离子体质谱仪应定期参照 JJF 1159 进行校准，并通过回收试验进行测试可靠性的确认，回收率应控制在 75 %~125 %。

7 试剂与材料

试剂与材料要求如下：

- a) 超纯水：电阻率大于 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，各待测金属元素含量均小于 5ng/L ；
- b) 硝酸：质量分数 $65.0\%\sim 70.0\%$ ，各待测金属元素含量均小于 10ng/L ；
- c) 盐酸：质量分数 $35.0\%\sim 40.0\%$ ，各待测金属元素含量均小于 10ng/L ；
- d) 过氧化氢：质量分数 $30.0\%\sim 35.0\%$ ，各待测金属元素含量均小于 10ng/L ；
- e) 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、汞等元素质量浓度均为 $10\text{mg/L}\sim 100\text{mg/L}$ 。如供需双方商定测试其他金属元素，混合元素标准溶液中应同样包含这部分元素；

- f) 提取液：硝酸、超纯水的混合液，氢氟酸、双氧水的混合液，或硝酸、过氧化氢、超纯水的混合液，或盐酸、过氧化氢、硝酸、超纯水的混合液等，其中硝酸的体积分数为2%~10%；
- g) 调谐液：锂或铍、钇或铟、铈、铊或铀、钴元素质量浓度均为1 μg/L；
- h) 氨气、氧气、氢气、氦气、氩气：纯度（体积分数）应不小于99.999%；
- i) 防护用具：符合相应洁净间要求的防酸衣、防酸手套、护目镜。

8 测量仪器与测试环境

8.1 测量仪器

测量仪器要求如下：

- a) 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）；
- b) 聚四氟乙烯（PTFE）或全氟烷氧基树脂（PFA）镊子或真空吸笔：用于夹取或吸附碳化硅晶片；
- c) 分析天平：感量为0.1 mg；
- d) 微移液器；
- e) 容量瓶、样品瓶：用于储存、收集溶液，由聚四氟乙烯（PTFE）或全氟烷氧基树脂（PFA）等耐酸碱腐蚀、可清洗彻底至无金属污染且对测试结果无影响的材料制成。

8.2 测试环境

测试环境要求如下：

- a) 温度：22 °C ± 2 °C；
- b) 相对湿度：0~55%；
- c) 洁净度：

应符合下列规定：

- 1) 测试区域：达到或优于GB/T 25915.1—2010中ISO 5级的要求；
- 2) 制样区域和试剂放置区域：达到或优于GB/T 25915.1—2010中ISO 4级的要求。

9 直接酸滴分解法扫描溶液的制备

9.1 手动法

9.1.1 将待测碳化硅晶片平放，用微移液器取适量提取液均匀滴在碳化硅晶片表面（碳面和硅面分别检测）中心区域。

9.1.2 提取液在碳化硅晶片表面中心区域形成直径8 cm~12 cm的液面区域后，用真空吸笔吸住碳化硅晶片（吸住检测晶片的背面，即吸笔只接触到非检测面），进行均匀晃动，使提取液全面均匀地扫描整个碳化硅晶片表面，扫描时间不得低于15 s。

9.1.3 提取液扫描整个碳化硅晶片表面至少一次，以保证足够的反应时间，获得扫描溶液。

9.1.4 用微移液器将扫描溶液收集到样品瓶中待测，或者直接收集扫描溶液进行测试。

9.2 自动法

采用自动制样机收集碳化硅晶片表面的金属元素获得扫描溶液。

注：需使用提取液进行空白试验。

10 待测元素质量数选择

表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	58/60
铝	27	铬	52	铜	63
钾	39	锰	55	锌	64/66/68
钙	40	铁	56	汞	200/201/202
铈	45	银	107/109	钨	182/184/186
钛	48	钴	59	金	197

11 校准曲线

11.1 用洁净的 PFA 样品瓶与分析天平，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，扫描溶液中待测金属元素质量浓度预计在 0.50 μg/L，可分别取 0 μL、50 μL、100 μL、200 μL、500 μL、1000 μL 的混合元素标准溶液（各待测元素质量浓度为 10 mg/L），用超纯的提取液（未扫描晶片前的空白溶液）定容至 100 mL，此系列标准溶液中各元素的质量浓度分别为 0 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L。

11.2 在电感耦合等离子体质谱仪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校准曲线。校准曲线的线性相关系数应优于 0.995。

12 测定次数

至少独立地测定三次，取三次测试结果的算术平均值。

13 试验数据处理

13.1 碳化硅晶片表面各待测金属元素的含量按式计算：

$$N_i = \frac{w \cdot v \cdot N_A}{M \cdot S} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

N_i ——待测金属元素的含量，单位为每平方厘米（ cm^{-2} ）；

w ——分析试液中待测金属元素的质量浓度，单位为克每毫升（g/mL）；

v ——分析试液的体积，单位为毫升（mL）；

M —— 待测金属元素的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

N_A —— 阿伏伽德罗常数，单位为每摩尔（mol⁻¹）；

S —— 碳化硅晶片表面的测试面积，单位为平方厘米（cm²）。

13.2 碳化硅晶片表面各待测金属元素的检出限按式计算：

$$DL_i = k \cdot \frac{SD}{s} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

DL_i —— 检出限，单位为每平方厘米（cm⁻²）；

k —— 相关系数，通常情况下 k 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，待测金属元素的标准偏差；

s —— 校准曲线的斜率。

14 精密度

分析各金属元素检出限在同一数量级（不大于 $2.50 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ）的三个实验室的测试数据，得出92%的碳化硅晶片表面重金属元素含量低于检出限，可测试出的重金属元素含量为 $0.01 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 2.59 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，标准偏差不大于 $1.30 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ；测试的轻金属元素含量为 $0.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 3.50 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，标准偏差不大于 $4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。综上，各待测金属元素含量测试结果的标准偏差不大于 $4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

碳化硅表面的金属残留含量，每种元素残留一般要求不大于 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

15 试验报告

试验报告应至少包括下列内容：

- a) 试样信息：送样单位、送样日期、样品名称、规格、编号；
- b) 仪器型号、品牌；
- c) 测试环境；
- d) 试样处理方法及时间；
- e) 试样收集方法（手动法或自动法）及扫描区域；
- f) 测试结果：待测金属元素含量及其检出限；
- g) 测试日期、测试者、审核者；
- h) 本文件编号。