

国家标准《硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换 红外光谱法》（讨论稿）编制说明

一、工作简况

1、项目背景和立项意义

硅单晶是用高纯度的多晶硅在单晶炉内通过区熔或直拉的方式拉制而成，用于制造半导体器件、太阳能电池等。碳和氧是硅单晶中十分重要的杂质元素，无论对太阳能电池还是电子器件的硅单晶材料性能都有影响。

碳主要存在于直拉硅单晶中，在区熔硅单晶中偶尔也能观测到。同时，硅中碳主要处替代位置，特殊情况下，碳也可以间隙态存在。当碳原子处于晶格位置时，由于碳的原子半径小于硅原子的半径，会引入晶格应变，使器件的击穿电压大大降低，漏电流增加，对器件的质量有负作用。碳在硅中的扩散速度相对较慢，碳的分凝系数比较小（0.07），在硅单晶中呈条纹状分布的倾向比较严重。受生产成本控制影响，直拉硅单晶生产企业已开始推广连续投料拉晶工艺，采用连续拉晶技术，多晶硅中的碳会不断富集在硅单晶中，目前连续投料直拉硅单晶工艺对多晶硅料中碳含量的要求为小于 $2.5 \times 10^{15} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ （0.05ppma）以下；高纯区熔硅单晶和集成电路用的直拉硅单晶中，碳的浓度能够控制在 $5 \times 10^{15} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-3}$ （0.1ppma）以下。

氧处在硅中间隙位置，在高温时以间隙形式扩散，因此它是一种快扩散杂质。氧是在晶体生长过程中引入的，可以提高硅片的机械强度，但是在随后的器件制造工艺过程中，由于硅晶体经历了各种温度的热处理，过饱和的间隙氧会在硅晶体中偏聚和沉淀，形成氧施主、氧沉淀及其诱生的二次缺陷。这些缺陷一方面可以结合器件工艺，形成内吸杂结构，吸除硅片中的金属杂质，另外一方面，过量的氧沉淀又会导致硅片的翘曲，而且氧沉淀诱生的二次缺陷对硅材料和器件的电学性能也有破坏作用。

为确保硅晶体中的碳、氧杂质含量的测量准确性，原有标准 GB/T 35306-2017 的适用范围、试验数据处理等内容存在与实际情况不一致之处，有必要对原标准进行修订。

本标准修订将结合标准的实际使用情况对原标准的技术内容进行适当修改，同时增加多个实验室的测量精密度，使 GB/T 35306 更为完善，从而更好地满足半导体产业发展的需要。

2、任务来源

2020年3月，根据《国家标准化管理委员会关于下达2021年推荐性国家标准计划(修订)的通知》(国标委发[2021]19号)的要求，由青海芯测科技有限公司负责《硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法》，计划编号为20211955-T-469，要求任务完成时间为2022年。

3、项目承担单位概况

青海芯测科技有限公司是青海黄河上游水电开发有限责任公司的全资子公司，由青海黄河上游水电开发有限责任公司新能源分公司实验室独立划转后成立，主要为青海黄河上游水电开发有限责任公司新能源分公司年产2500吨电子级多晶硅项目的提供检测服务，研发技术支持，同时承接外部样品检测业务，开展集成中路用材料检测技术研究。实验室为CNAS和CMA认可实验室，具有多种先进的测试手段和检测能力，积累了丰富的生产和研究经验。设备力量雄厚，测试经验丰富。多年来我们承担了工信部关于《多晶硅行业准入测评》过程中几十家企业的硅材料产品样本的检测工作，工信部“十一五”电子信息产业发展基金《多晶硅生产副产物循环利用技术研发及产业化》项目的研发工作，国家科技重大专项《极大规模集成电路制造装备及成套工艺》(02专项)电子级多晶硅材料研发项目。

青海芯测科技有限公司现有工作人员26名，其中高级工程师4名，工程师9名，助理工程师10名；其中有多人长期从事半导体材料分析，具有丰富的半导体材料分析检测经验。公司有等离子质谱仪、等离子发射光谱仪、常温及低温傅立叶变换红外光谱仪等50台套大中型设备；所有测量设备定期维护和溯源检定，其能力符合开展半导体材料检验的资源配置的要求。青海芯测科技有限公司具备标准起草工作的实验条件和能力，将联合国内的多家公司及专业质检机构共同完成好该标准的修订工作。

4、主要工作过程

任务下达后，为顺利完成该项工作，2021年4月青海芯测科技有限公司成立了专门的标准编制小组，明确了工作指导思想，制定了工作原则、任务分工和试验计划。

标准编制组通过收集、整理国内外相关技术资料，为标准修订提供技术参考和支撑。同时，组织专业技术人员进行测试方法的试验。在调研和试验工作的基础上，编制组拟定了该标准所涉及的适用范围、主要修订内容，于2020年10月完成本标准讨论稿的编写工作。

二、标准编制原则和标准主要内容

1、编制依据

1) 本标准编制主要依据 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) 根据半导体及电子级硅材料生产的实际检测需求为主要依据对标准进行修订。标准规定的检测方法在同一实验室检测结果具有长期稳定性，不同实验室之间的检测结果具有一致性。标准能积极有效地规范硅单晶中碳、氧含量的分析方法，也能满足不同行业以及国内外进出口贸易市场对碳、氧含量的分析需求。

2、确定标准主要内容的依据

本次标准主要根据产品的实际水平，结合原标准在使用过程中存在的问题进行修订，进一步完善硅单晶中碳、氧杂质含量的测定的测试方法。

本标准与 GB/T 35306-2017 相比，主要有如下变动：

1) 根据实际情况，将第1章“范围”中第二条“室温电阻率 $0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅单晶和室温电阻率大于 $0.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量的测定”修改为“室温电阻率大于 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅单晶和室温电阻率大于 $3\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量”。由于低电阻率样品中的载流子吸收的影响严重，很难测量硅的红外吸收光谱，在实际应用中只能准确测定室温电阻率大于 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅单晶和室温电阻率大于 $3\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型硅单晶中代位碳、间隙氧杂质含量。

2) 根据实际情况，修改第1章“范围”中第三条测定碳、氧含量的有效范围。现行标准中测定的上限为硅中代位碳和间隙氧的最大固溶度，由于低温傅立叶变换红外光谱法较室温傅立叶变换红外光谱法灵敏度高，只适用于测定低含量样品的氧、碳含量，当样品中代位碳和间隙氧达到一定浓度后低温方法无法准确测定。

3) 依据国家标准编制原则，用相应的国家标准代替规范性引用文件中的国外标准，将规范性引用文件“SEMI MF1723 用区熔拉晶法和光谱分析法评价多晶硅棒的标准规程”修改为“GB/T 29057 用区熔拉晶法和光谱分析法评价多晶硅棒的规程”，“ASTM E131 分子光谱的相关术语”修改为“GB/T 8322 分子吸收光谱法 术语”，同时删除规范性引用文件“ASTM E168 关于红外定量分析的推荐方法”、“ASTM E177 在 ASTM 标准中定义精度和偏差的方法”、“ASTM E275 描述和测量紫外、可见及红外光谱仪特性

的推荐方法”；更改了规范性引用文件，用国标代替 ASTM 标准。

4) 根据仪器计算实际过程，修改第 4 章“方法提要”。

5) 根据仪器计算实际过程，修改碳、氧含量检测的积分方法和计算公式。现行标准中氧含量的计算公式参考了室温方法中的公式，采用的标定因子是 $0.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，检测低含量间隙氧时误差较大；现行方法未考虑基线噪声的影响，检测碳含量在 0.1ppma 以下的样品时存在较大误差；现行标准中的相关条款不能满足当前相关产品质量控制要求。以上内容均需修订以满足测试需求。

6) 结合标准的实际使用经验，进一步完善干扰因素、测试步骤等。

7) 根据修订的标准内容，制定试验方案，开展巡回试验，重新确定精密度。

三、与我国有关的现行法律、法规和相关强制性标准的关系

《硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法》与国家现行法律、法规和相关强制性标准不存在相违背和抵触的地方。

四、重大分歧意见的处理经过和依据。

无

五、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性国家标准发布实施。

六、代替或废止现行有关标准的建议

本标准发布实施后，建议废止 GB/T 35306-2017《硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅立叶变换红外光谱法》。

标准编制组

2021 年 10 月 8 日