

我国单晶硅产品中元素含量分析测试进展

胡芳菲, 刘丽媛, 刘红, 刘智鹏, 赵景鑫, 杨复光*

(国标(北京)检验认证有限公司, 北京 101407)

摘要:单晶硅是光伏及半导体行业研究的热点材料,主要用于制作半导体元器件。根据我国单晶硅产品中杂质元素的分类及含量要求,综述了各类杂质元素含量的测定方法,主要有二次离子质谱法(SIMS)、傅里叶红外光谱法(FT-IR)、辉光放电质谱法(GDMS)、X 荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、中子活化(NAA)等。分析了各方法的适用范围、应用现状及优缺点。由于固体标准物质和标准样品的缺乏,限制了 FT-IR 及 GDMS 等方法的应用和发展。随着材料研发技术的进步,痕量元素分析用固体标准物质和标准样品的成功研制将助力分析检测技术的完善,能更好地满足我国单晶硅及其他材料的分析检测需求。

关键词:单晶硅;产品;杂质元素;分析测试;进展

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)11-0010-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0278

Progress in Analysis and Testing of Element Content in Monocrystalline Silicon Products of China HU Fang-fei, LIU Li-yuan, LIU Hong, LIU Zhi-peng, ZHAO Jing-xin, YANG Fu-guang* (China Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Monocrystalline silicon is a hot material in the photovoltaic and semiconductor industries, which is mainly used for the production of semiconductor components. Based on the classification and content requirements of impurity elements in monocrystalline silicon products of China, the determination methods for various impurity element content were summarized. These methods mainly included secondary ion mass spectrometry (SIMS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), glow discharge mass spectrometry (GDMS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), neutron activation (NAA), et al. The application scope, current application status, advantages, and disadvantages were analyzed. The lack of solid reference materials limits the application and development of methods such as FT-IR and GDMS. With the advancement of material research and development technology, the successful preparation of solid reference materials for trace element analysis will help improve the analysis technology. This will meet the testing requirements of monocrystalline silicon and other materials better more.

Key words: monocrystalline silicon; product; impurity elements; analysis and testing; progress

我国“双碳”战略倡导绿色、环保、低碳的生活方式,提高能源效率、推广清洁能源成为实现“双碳”目标的有效措施。相比较煤、石油、天然气等传统能源而言,太阳能是一种重要的可再生清洁能源,近几十年来太阳能光伏产业发展迅速。晶硅太阳能电池是发展最好的光伏电池产业,单晶硅作为太阳能电池和电子集成电路的主要材料,占据了光伏市场的 80% 以上^[1]。单晶硅材料一直都是光伏及半导体行业的研究热点^[2],主要用于制作半导体元件。

国际半导体产业协会 SEMI 旗下 SEMI Silicon Manufacturers Group (SMG) 发布的半导体硅材料行业的年终分析报告显示,受半导体需求的持续疲软和库存调整,2023 年全球硅晶圆出货量下降

14.3%,同期硅晶圆销售额下降 10.9%。然而,SEMI SMG 预测随着人工智能(AI)、高性能计算(HPC)、5G、汽车和工业应用,将推动着半导体硅材料需求量的增加,预计从 2024 年开始的反弹势头预计将持续到 2026 年,届时半导体硅材料的出货量将创下新的记录。

收稿日期:2024-04-27;网络首发日期:2024-08-23

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFF0700104)。

作者简介:胡芳菲(1988-),女,安徽滁州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为痕量元素分析。

通讯作者:杨复光, E-mail: yangfuguang@cutc.net。

引用本文:胡芳菲,刘丽媛,刘红,等.我国单晶硅产品中元素含量分析测试进展[J].化学试剂,2024,46(11):10-16。

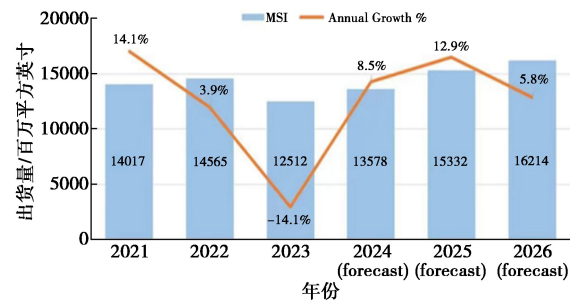


图 1 半导体硅材料出货量预测
Fig.1 Silicon shipment forecast

随着光伏装机规模的持续增加和太阳能电池效率的不断提高,光伏等相关行业对单晶硅片向着低成本、大尺寸、薄片化、高品质的发展提出了更高的要求^[3-5]。单晶硅的质量决定着太阳能电池效率的高低,直接制约下游终端领域的发展。杂质的引入会造成单晶生长产生位错、缺陷,严重时会导致变晶生长,进而影响单晶硅材料的性能^[6-10],所以控制杂质元素含量,也是控制材料的缺陷的重要途径。准确测定单晶硅中的痕量元素含量有助于推动光伏等相关产业的发展。

我国产品标准对单晶硅中杂质元素种类及含

量有各自的规定^[11-17],如表 1 所示。杂质元素主要有 4 类,第 1 类是气体元素,如碳和氧等;第 2 类是表面金属杂质,如钠、铝、钾、钙等;第 3 类是体金属(铁);第 4 类是硼、磷、砷、锑等单晶硅必需的杂质元素。根据单晶硅生产方法和导电类型的不同,对碳和氧含量要求不同^[11,12],如直拉单晶硅的间隙氧含量应 $\leq 1.18 \times 10^{18}$ atoms/cm³,代位碳含量应 $\leq 5 \times 10^{16}$ atoms/cm³;区熔单晶硅的间隙氧含量应 $\leq 1.96 \times 10^{16}$ atoms/cm³,代位碳含量应 $\leq 3 \times 10^{16}$ atoms/cm³^[11]。P 型硅单晶的间隙氧含量应 $\leq 1.1 \times 10^{18}$ atoms/cm³,代位碳含量应 $\leq 1.0 \times 10^{17}$ atoms/cm³;N 型硅单晶的间隙氧含量应 $\leq 1.0 \times 10^{18}$ atoms/cm³,代位碳含量应 $\leq 5.0 \times 10^{16}$ atoms/cm³^[18]。单晶硅表面金属杂质含量的限值范围为 $1.0 \times 10^{10} \sim 5.0 \times 10^{10}$ atoms/cm²^[13-15],也有更严格的限值为 $1.0 \times 10^9 \sim 5.0 \times 10^9$ atoms/cm²^[16]。单晶硅中体金属(铁)含量的要求一般为 5.0×10^9 atoms/cm³^[16]和 5.0×10^{10} atoms/cm³^[13,14,17]。单晶硅产品标准中对硼、磷、砷的含量没有作要求,但当这些元素作为非有意掺杂的杂质时,是有准确检测其含量需求的。

表 1 我国单晶硅产品标准对元素含量的要求

Tab.1 Requirements for element content in monocrystalline silicon product standards of China

标准号	标准名称	元素及含量要求
GB/T 12962—2015 ^[11]	硅单晶	直拉单晶: $w_{(O)} \leq 1.18 \times 10^{18}$ atoms/cm ³ ; $w_{(C)} \leq 5 \times 10^{16}$ atoms/cm ³ ; 区熔单晶: $w_{(O)} \leq 1.96 \times 10^{18}$ atoms/cm ³ ; $w_{(C)} \leq 3 \times 10^{16}$ atoms/cm ³
GB/T 25076—2018 ^[12]	太阳能电池用硅单晶	P 型硅单晶: $w_{(O)} \leq 1.1 \times 10^{18}$ atoms/cm ³ ; $w_{(C)} \leq 1.0 \times 10^{17}$ atoms/cm ³ ; N 型硅单晶: $w_{(O)} \leq 1.0 \times 10^{18}$ atoms/cm ³ ; $w_{(C)} \leq 5.0 \times 10^{16}$ atoms/cm ³
GB/T 12964—2018 ^[13]	硅单晶抛光片	$w_{(表金属(Na, Ca, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(体金属(铁))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ³
GB/T 29506—2013 ^[14]	300 mm 硅单晶抛光片	$w_{(表金属(Na, Ca, Al, Zn, K))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(表金属(Cu, Cr, Fe, Ni))} \leq 1 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(体金属(铁))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ³
GB/T 26069—2022 ^[15]	硅单晶退火片	$w_{(C)} \leq 2.5 \times 10^{16}$ atoms/cm ³ ; 22, 32, 45, 65, 90 nm; $w_{(表金属(Na, Ca, K, Cu, Cr, Fe, Ni, Al, Zn))} \leq 1.0 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; 130, 180 nm; $w_{(表金属(Al))} \leq 1.0 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(表金属(Na, Ca, K, Cu, Cr, Fe, Ni))} \leq 1.3 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(表金属(Zn))} \leq 1.0 \times 10^9$ atoms/cm ²
GB/T 41325—2022 ^[16]	集成电路用低密度晶体原生凹坑硅单晶抛光片	200 mm: $w_{(表金属(Na, Ca, Al, K))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(表金属(Zn, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn))} \leq 3 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(体金属(铁))} \leq 1 \times 10^{10}$ atoms/cm ³ ; 300 mm: $w_{(表金属(Na, Ca, Al, Zn, K, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn))} \leq 1 \times 10^{10}$ atoms/cm ² ; $w_{(体金属(铁))} \leq 5 \times 10^9$ atoms/cm ³
GB/T 29504—2013 ^[17]	300 mm 硅单晶	$w_{(O)} \leq 1.0 \times 10^{18}$ atoms/cm ³ ; $w_{(C)} \leq 2 \times 10^{16}$ atoms/cm ³ ; $w_{(体金属(铁))} \leq 5 \times 10^{10}$ atoms/cm ³

根据单晶硅相关产品标准对杂质元素的含量范围要求,传统的分析测试手段很难满足其测试需求。近年来随着先进仪器分析技术的快速发展,痕量杂质元素的检测方法也得到了丰富和完善,主要包括二次离子质谱法(SIMS)、傅里叶红外光谱法(FT-IR)、辉光放电质谱法(GDMS)、X 荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体质谱法

(ICP-MS)、中子活化(NAA)等。本文综述了目前单晶硅中痕量杂质元素含量的测试方法,对其优缺点进行了比较,并对分析方法进行了展望。

1 分析方法

1.1 碳和氧含量的测定

单晶硅中氧和碳含量的测定方法主要有

SIMS 法^[18]、红外吸收光谱法^[19-25]、惰性气体熔融红外法^[26,27]、激光诱导击穿光谱法 (LIBS)^[28] 及 GDMS 法^[29]。SIMS 法^[18]测试单晶硅中氧和碳含量的下限分别为 5×10^{16} 、 1×10^{16} atoms/cm³。红外吸收光谱法有 FT-IR 法^[19-21,24]、以布鲁斯特角入射 P 偏振辐射红外吸收光谱法^[22]、短基线红外吸收光谱法^[23]、多次透射反射红外光谱法^[25] 等。FT-IR 法又可分为室温和低温两种方式,室温下,硅中代位碳原子含量测定下限为 5×10^{15} atoms/cm³, 间隙氧原子含量测定下限为 1×10^{16} atoms/cm³;低温下,硅中代位碳和间隙氧的含量下限可低至 2.5×10^{14} atoms/cm³。以布鲁斯特角入射 P 偏振辐射红外吸收光谱法^[22]和短基线红外吸收光谱法^[23]测定硅中间隙氧含量的下限为 1×10^{16} atoms/cm³。路小彬等^[25]创新性地采用多次透射反射红外光谱法测定单晶硅中间隙氧和代位碳的含量,检出限比单次垂直透射红外吸收光谱法低一个数量级。

惰性气体熔融红外光谱法^[26]测定单晶硅中氧含量的测定下限为 2.5×10^{15} atoms/cm³,杨倩倩等^[27]在缺乏硅标准物质的情况下,利用钢标准物质建立工作曲线,采用惰性气体熔融红外光谱法测定硅中氧含量,测定结果的相对偏差为 4.67%,加标回收率 94%~104%。随着分析仪器的快速发展,行业内的学者们开始研究 LIBS 和 GDMS 法测定硅中氧、碳的分析方法。季振国等^[28]通过 FT-IR 法分析 4 个轻掺硅片,进而得到硅中氧的定标曲线,再采用 LIBS 法测定了几个重掺硅片中的氧含量。刘红等^[29]利用 FT-IR 法对 4 个单晶硅片中呈梯度的替位碳进行赋值,校正相对灵敏度因子,采用 GDMS 法测定单晶硅片中替位碳含量,并与二次离子质谱法进行比对,相对误差为 3.7%。

由于目前单晶硅标准物质/标准样品的缺乏,以上所有分析方法均需要自备控制样品。单晶硅中碳和氧含量的测试方法有各自的特点,行业内常用的是 SIMS 法和 FT-IR 法。由于光谱干扰等因素,FT-IR 法只能分析轻掺硅样片中的替位碳和间隙氧含量,而其他方法可分析任何掺杂类型的总碳和总氧含量。

1.2 表面金属含量的测定

表面金属含量是衡量单晶硅片表面质量的重要指标,单晶硅表面金属含量的测定方法有全反射 X 射线荧光光谱法 (TXRF)^[30,31]、ICP-MS

法^[32-35]、SIMS 法^[36-38]等。TXRF 法可以测试硅片表面元素周期表中原子序数从 16(S)到 92(U)的污染元素的原子表面密度,测试范围 $10^9 \sim 10^{15}$ atoms/cm²;采用气相分解样品制备方法得到的原子表面密度介于 $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12}$ atoms/cm²。

ICP-MS 法可测定硅片表面钠、镁、铝、钾、钙、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌等十余种金属元素含量,测定范围为 $10^8 \sim 10^{13}$ atoms/cm²。黄曜等^[34]采用 ICP-MS 法分析硅片表面的 Cr、Ni、Cu、Al、Fe、Na 等金属杂质含量,检出限达到 $10^9 \sim 10^{11}$ atoms/cm²。李晓丽等^[35]通过膜去溶的方式得到气溶胶,再由 ICP-MS 分析硅片表面金属元素含量,提高分析速度和稳定性。查良镇等^[36]首先对硅表面进行 SIMS 实验研究,得出结论,硅样品本身、化学环境以及一系列实验条件都会对正、负 SIMS 谱产生影响。SIMS 测定单晶硅表面 Na、Al、K 和 Fe 含量的分析方法标准^[38]中下限可达到 $10^9 \sim 10^{11}$ atoms/cm²。

TXRF 对于轻质量元素如 Na、Al、K 没有足够低的下限,TXRF 和 SIMS 技术因为其测量单点的面积有限,不能准确判定整个硅片表面的金属含量,并且设备价格高。ICP-MS 法可以测定整个硅片表面的金属含量,且可以做到与 SIMS 相当的检出限,但对实验室环境要求较高、分析速度较慢。

1.3 体金属(铁)含量的测定

单晶硅中体金属含量的测试方法通常有 ICP-MS 法^[39,40]、中子活化法 (NAA)^[41-43]、GDMS 法^[44]以及表面光电压法 (SPV)^[45-47]等。ICP-MS 分析方法标准^[39]测定 Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 的下限为 1~2 ng/g,刘志娟^[40]建立了 ICP-MS 测定晶体硅材料中 Al、Fe、Ca、Mg、Cu、Zn、Cr、Ni、Mn 等痕量金属杂质的分析方法,采用 Sc 和 Rh 作内标补偿基体效应和灵敏度漂移,检出限为 0.030~0.500 μg/L,相对标准偏差 0.9%~3.4%,加标回收率 90.0%~107.1%。中国原子能科学研究院硅材料活化分析组^[42]以铁丝作 Cu 和 Na 的代用标准,采用中子活化法测定了几种不同清洗工艺的硅中 Na、Cu、Au 的含量,探测极限分别为 1.2×10^{-10} 、 2.5×10^{-10} 、 5.6×10^{-12} g/g。钟红海等^[43]应用中子活化的相对法和单一比较器法测定了硅中 Au、Na、Cu、Sb、Co、As、Cr、Ag 共 8 种杂质元素,测定范围为 0.000 8~0.98 ng/g。

GDMS 方法标准^[44]分析硅材料中 Fe、Cr、Ni、

Cu 等 18 种元素的测定范围为 $5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 50 \text{ mg}/\text{kg}$ 。SPV 法是一种非破坏性测量硅抛光片铁杂质含量的测量方法。罗俊一等^[46]通过测试不同流程制造的 P 型抛光硅片中铁含量,找到了制造工艺过程中铁污染的主要来源。屠海令等^[47]采用 SPV 法对 P 型 $\phi 125 \text{ mm}$ 硅抛光片的 5 个点铁含量进行了测定,铁杂质浓度均在 $10^9 \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 量级。

NAA 法和 SPV 法是对样品无损的检测方法,但 NAA 法不适用于质量比硅轻的元素的含量测试,且对掺杂元素 P、As、Sb 浓度有限制,一般要求 P、As、Sb 含量上限分别为 1×10^{16} 、 1×10^{13} 、 $1 \times 10^{13} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 。ICP-MS 法、NAA 法以及 GDMS 法可以同时测定单晶硅中多种痕量杂质元素含量,而 SPV 法只能测定其中铁的含量。

1.4 硼、磷、砷、锑含量的测定

单晶硅中硼、磷、砷、锑含量测定的标准分析方法及文献报道的方法主要有 SIMS 法^[48-54]、光致发光法^[55-57]、XRF 法^[58-61]、分光光度法^[62,63]、NAA 法^[64-66]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[67,68]及 ICP-MS 法^[69,70]。SIMS 标准分析方法^[48-51]中 B、P、As、Sb 的测定下限分别为 1×10^{13} 、 1×10^{14} 、 1×10^{14} 、 $1 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 。何友琴等^[52]采用相对灵敏度因子法,对硅中磷含量进行了 SIMS 定量分析,通过提高质量分辨率的方法降低背景,磷的检出限为 $1 \times 10^{14} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 。陈密惠等^[53,54]通过样品前处理和精密的 SIMS 仪器调试,使重掺砷单晶硅中磷的检出限达到 $5 \times 10^{13} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 。

光致发光是用高于硅带隙能量的激光器激发单晶硅样品(冷却至 4.2 K),测量本征硅发射强度和非本征杂质发射强度的比值,做出强度比与杂质浓度之间的校正曲线,进而得到杂质浓度。早在 20 世纪 80 年代,王昌平等^[57]在 4 K 的条件下用光致发光的方法成功测定了硅中 B 和 P 的绝对含量,检出限达到 $1 \times 10^{11} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 。现在光致发光的方法可以用于检测单晶硅中包括 B、P 在内的含量为 $1 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 的各种电活性杂质元素。

于磊等^[58]利用化学法标定的硅片作为标样,绘制工作曲线,采用 XRF 法测定 3 个硅片样品中 Sb、As、P 元素含量,并用 ICP-AES 法作方法对照,XRF 法测定 Sb、As、P 的检出限分别为 0.003 4%、0.003 5%和 0.003 8%。谷松海等^[59]提出了溶解、烘干用熔剂熔融残渣的样品制备方法,解决了

硅不易直接熔融制样的难题,消除了基体效应的影响,测定 8 个硅样品中 P 含量 0.00X%,加标回收率为 101.5%和 130.8%。

分光光度法测定硅中磷含量通常采用磷钼蓝或铋磷钼蓝分光光度法。朱延宁等^[62]用正丁醇-三氯甲烷萃取富集, SnCl_2 还原显色后反萃取,采用磷钼蓝分光光度法测定硅中 0.007% 含量的磷,6 次平行测定的相对标准偏差(RSD)为 1.9%,加标回收率为 97%~101%。梁文君等^[63]以硝酸、氢氟酸溶解硅,高氯酸冒烟分离基体,采用铋磷钼蓝分光光度法测定磷含量,方法检出限 0.002%,加标回收率为 92.9%~103.9%。

中子活化法是将硅经中子辐照后,生成待测元素的放射性同位素,经过放化分离,从辐照后的样品中将待测元素的放射性同位素分离出来,测量其放射性,采用相对法与标准相比较,即可得到待测元素浓度。何世玉等^[64]采用氘子活化分析测定硅中 B 含量,用相对定量法得到几十 ng/g 的 B,相对标准偏差 $<20\%$ 。周云鹿等^[65]采用中子活化法测定硅中 P,方法检出限为 0.7 ng/g ,对 4 种单晶硅中 P 含量进行 6 次平行测定,标准偏差为 11%~18%。

ICP-AES 和 ICP-MS 法是以酸溶液将硅样品溶解,引入仪器进行 B、P 含量的测定。乔爱香等^[67]将硅以氢氟酸、硝酸和盐酸混合酸溶解,加入适量磷酸和甘露醇以抑制 B 的挥发,采用 ICP-AES 法测量了硅中的 B 和 P 的含量,方法检出限分别为 0.020、0.10 $\mu\text{g}/\text{g}$,11 次测定的 RSD 为 2.3%和 0.2%,加标回收率为 98.6%~104.4%。成勇^[69]采用硝酸和氢氟酸混合酸以微波消解的方式将硅溶解,ICP-MS 法测定 B 的含量,方法检出限 4 ng/L ,8 次测定的 RSD 为 2.9%,加标回收率为 98%~110%。

XRF 和分光光度法检出限较高,为 0.00X%;ICP-AES 和 ICP-MS 法检出限为 $(0.0\text{X} \sim \text{X}) \mu\text{g}/\text{g}$;中子活化方法和 SIMS 的检出限为 $(0.\text{X} \sim \text{X}) \text{ ng}/\text{g}$;光致发光的检出限可以达到 0.X pg/g 。XRF 法和 NAA 法是无损的检测方法,对于整块晶圆的检测具有一定的优势。

2 结论与展望

单晶硅中痕量元素的检测方法有各自的优缺点,实际应用较多的有 FT-IR 法以及 ICP-MS 法、GDMS 法和 SIMS 法等质谱检测方法,检出限能够

满足我国单晶硅相关产品标准对元素含量的要求。材料的发展对单晶硅中痕量元素含量的检测要求也越来越高,单晶硅中气体元素含量的测试越来越受到重视,目前主要用 SIMS 和 FT-IR 法测定单晶硅中气体元素含量。近些年来,液氮冷却的低流速 GDMS 也尝试用于单晶硅中气体元素的检测,GDMS 检测技术的成功开发,将大大降低单晶硅生产企业的检测成本。但是由于成分均匀的固体标准物质和标准样品的缺乏,限制了 GDMS 的应用和发展。未来,单晶硅中元素含量的检测发展方向主要集中在以下几个方面:第一,提高灵敏度、降低背景(特别是气体元素)以获得更低的检出限;第二,提高前处理及测试的自动化程度,减少人为因素的干扰,同时也提高检测效率;第三,随着材料研发技术的进步,痕量元素分析用固体标准物质和标准样品的成功研制,将提高分析测试的准确度和方法间的可比性,助力分析检测技术的完善,能更好地满足我国单晶硅及其他材料的分析检测需求。

参考文献:

- [1] TYAGI V V, RAHIM N A A, RAHIM N A, et al. Progress in solar PV technology: Research and achievement [J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **20**: 443-461.
- [2] 夏曼宇. 杂质对硅晶体生长及结构影响的分析动力学模拟研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- [3] 周翔, 李太, 黄振玲, 等. 大尺寸直拉法单晶硅生长过程中晶体缺陷的研究进展[J]. *材料导报*, 2024, **38**(24): 23 100 030.
- [4] 黄末. 12 英寸半导体级直拉单晶硅的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [5] 张立安. 超薄单晶硅片加工检测技术的研究进展[J]. *现代工业经济和信息化*, 2022, **12**(9): 27-29.
- [6] 赵剑. 直拉硅单晶中 IV 族元素杂质的效应[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [7] 陆晓东, 赵洋, 王泽来, 等. 施主型杂质对单晶硅中少子衰减过程的影响[J]. *半导体材料*, 2016, **41**(4): 302-307.
- [8] 赵洋, 王泽来, 张鹏, 等. 受主型杂质对 P 型单晶硅中少子衰减过程的影响[J]. *半导体材料*, 2016, **40**(12): 930-936.
- [9] 曾微丹. 杂质对直拉硅单晶力学性能的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [10] 刘彬. 杂质磷对单晶硅微结构疲劳特性的影响[D]. 长沙: 国防科技大学, 2012.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 硅单晶: GB/T 12962—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-12-10.
- [12] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 太阳能电池用硅单晶: GB/T 25076—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-09-17.
- [13] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅单晶抛光片: GB/T 12964—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-09-17.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 300 mm 硅单晶抛光片: GB/T 29506—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013-05-09.
- [15] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅单晶退火片: GB/T 26069—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022-03-09.
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 集成电路用低密度晶体原生凹坑硅单晶抛光片: GB/T 41325—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022-03-09.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 300 mm 硅单晶: GB/T 29504—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013-05-09.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 太阳能级硅片和硅料中氧、碳、硼和磷量的测定 二次离子质谱法: GB/T 32281—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-12-10.
- [19] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅中代位碳含量的红外吸收测试方法: GB/T 1558—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023-12-28.
- [20] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅晶体中间隙氧含量的红外吸收测量方法: GB/T 1557—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-09-17.
- [21] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅单晶中碳、氧含量的测定 低温傅里叶变换红外光谱法: GB/T 35306—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023-08-06.
- [22] 中华人民共和国工业和信息化部. 以布鲁斯特角入射 P 偏振辐射红外吸收光谱法测量硅中间隙氧含量: SJ/T 11552—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-10-10.
- [23] 中华人民共和国工业和信息化部. 短基线红外吸收光谱法测量硅中间隙氧含量: SJ/T 11491—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-04-30.
- [24] 李愿杰, 李智伟. 单晶硅中替位碳含量的常/低温红外光谱对比研究[J]. *东方电气评论*, 2023, **27**(108): 12-15.
- [25] 路小彬, 肖守军. 多次投射反射红外光谱法灵敏和准确地策略单晶硅中间隙氧和代位碳的含量[J]. *无机化学学报*, 2016, **32**(2): 351-359.

- [26] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅材料中氧含量的测试 惰性气体熔融红外法: GB/T 38976—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020-07-21.
- [27] 杨倩倩, 郭飞飞, 张长均, 等. 惰性气体熔融-红外光谱法测定硅中的氧[J]. 化学分析计量, 2013, 22(5): 97-99.
- [28] 季振国, 席俊华, 毛启楠. 激光诱导击穿光谱测量重掺硅中的氧含量[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 893-896.
- [29] 刘红, 李朋飞, 刘英, 等. 辉光放电质谱法定量测定重掺晶体硅中替位碳含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 58-62.
- [30] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 表面化学分析 全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)测定硅片表面元素污染: GB/T 40110—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021-05-21.
- [31] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-12-10.
- [32] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 光伏电池用硅材料表面金属杂质含量的电感耦合等离子体质谱测量方法: GB/T 29849—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013-11-12.
- [33] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硅片表面金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法: GB/T 39145—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020-10-11.
- [34] 黄曜, 黄郁芳. ICP-MS 法定量分析硅片表面金属杂质含量[A]//中国质谱学会无机质谱专业委员会, 中国质谱学会同位素质谱专业委员会, 中国质谱学会质谱仪器与教育学专业委员会. 2007 年全国质谱学会无机质谱、同位素质谱、质谱仪器和教育学专业委员会学术交流会议论文集[C]. 宜昌: 质谱学报, 2007: 2.
- [35] 李晓丽, 孙威. 硅片表面金属元素的测量方法: 201310188813.3[P]. 2016-06-16.
- [36] 查良镇, 阿诺德, 巴赫尔. 超高真空下清洁硅表面二次离子质谱的研究[J]. 真空科学与技术, 1989, 9(4): 218-224.
- [37] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 硅和外延片表面 Na、Al、K 和 Fe 的二次离子质谱检测方法: GB/T 24575—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-10-30.
- [38] 赵磊. 表面分析技术在半导体材料中的应用[J]. 电子技术与软件工程, 2019, (16): 114-115.
- [39] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 光伏电池用硅材料中金属杂质含量的电感耦合等离子体质谱测量方法: GB/T 31854—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-07-03.
- [40] 刘志娟. 太阳能电池用硅材料中痕量金属杂质含量的 ICP-MS 分析方法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
- [41] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 硅的仪器中子活化分析测试方法: GB/T 32277—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-12-10.
- [42] 硅材料活化分析组. 用中子活化分析法对制造器件用的半导体硅中 Na, Cu, Au 含量的分析[J]. 原子能科学技术, 1975, 9(2): 127-132.
- [43] 钟红海, 许汉卿, 凌育远, 等. 半导体硅的仪器中子活化分析[J]. 分析测试通报, 1982, (00): 51-56.
- [44] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 采用高质量分辨率辉光放电质谱法测量太阳能级硅中痕量元素的测试方法: GB/T 32651—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016-04-25.
- [45] 中华人民共和国工业和信息化部. 非本征半导体中少数载流子扩散长度的测试 表面光电电压法: YS/T 679—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018-10-22.
- [46] 罗俊一, 沈益军, 李刚, 等. 表面光电电压法研究抛光硅片制造中铁污染的来源[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 70-72.
- [47] 屠海令, 朱悟新, 王敬, 等. 表面光电电压测量 P 型硅抛光片少子扩散长度及铁杂质含量的研究[J]. 半导体学报, 1999, 20(3): 237-241.
- [48] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 表面化学分析 二次离子质谱 用均匀掺杂物质测定硅中硼的原子浓度: GB/T 20176—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006-03-27.
- [49] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 重掺 n 型硅衬底中硼沾污的二次离子质谱检测方法: GB/T 24580—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-10-30.
- [50] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 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 29851—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013-11-12.
- [51] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 光伏电池用硅材料中 P、As、Sb 施主杂质含量的二次离子质谱测量方法: GB/T 29582—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013-11-12.
- [52] 何友琴, 马农农, 王东雪. 硅中磷的 SIMS 分析[J]. 现代仪器, 2010, (3): 32-33.
- [53] 陈密惠, 何秀坤, 马农农, 等. 硅中磷杂质的 SIMS 定量检测[J]. 电子科技, 2010, 23(9): 68-70.

- [54] 陈密惠. 重掺砷硅中磷杂质的 SIMS 定量测试方法研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
- [55] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 硅单晶中 III—V 族杂质的光致发光测试方法: GB/T 24574—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-10-30.
- [56] 中华人民共和国工业和信息化部. 硅单晶中 III—V 族杂质的光致发光测试方法: SJ/T 11494—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-04-30.
- [57] 王昌平, 刘彬, 吴晓毅, 等. 低温 PL 光谱测定硅中的硼磷含量[J]. 复旦学报, 1985, **24**(3): 355-358.
- [58] 于磊, 胡芳菲, 宋永清. X 射线荧光光谱法测定硅片中锑、砷、磷[J]. 化学世界, 2019, **60**(11): 795-798.
- [59] 谷松海, 宋义, 李旭辉. X-射线荧光光谱法测定溶样后熔融制样金属硅中铁、铝、钙、钛、磷、铜[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, **21**(3): 400-403.
- [60] 宁方敏, 徐建元, 谭继廉, 等. 基于 SDD 与 DPP 的 X 荧光分析及其在光伏硅杂质元素分析中的应用[J]. 核电子学与探测技术, 2010, **30**(12): 1 637-1 640.
- [61] 吴强, 刘亚雯, 魏成连, 等. 用同步辐射 X 射线荧光微区分析技术测定单晶硅中的掺杂元素 As[J]. 核技术, 1994, **17**(8): 476-480.
- [62] 朱延宁, 景维贤, 卢利军, 等. 磷钼蓝光度法测定金属硅中痕量磷[J]. 检验检疫科学, 1999, **9**(3): 55-56.
- [63] 梁文君, 聂伟, 郑金云. 钼磷钼蓝分光光度法测定金属硅中磷[J]. 光谱实验室, 2002, **19**(1): 124-126.
- [64] 何世玉, 王荫松, 金柏康, 等. 氘子活化分析同时测定硅中硼、碳和氮[J]. 核化学与放射化学, 1984, **6**(4): 218-222.
- [65] 周云鹿, 单华民, 张文华, 等. 中子活化法测定高纯硅中磷[J]. 核化学与放射化学, 1981, **3**(4): 234-241.
- [66] 吴瑜光, 汪新福, 邓志威. 中子活化分析法测定注入 Si 中的 As 剂量和浓度分布[J]. 核技术, 1982, (4): 73-74.
- [67] 乔爱香, 江治, 李如燕, 等. ICP-AES 法测定金属硅中硼磷铝锰钙镁铁等 28 种微量和痕量元素[J]. 地质学刊, 2021, **45**(4): 450-454.
- [68] 孙东亚, 何丽雯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定太阳能级硅中硼[J]. 冶金分析, 2014, **34**(10): 42-46.
- [69] 成勇. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属硅中痕量硼[J]. 理化检验-化学分册, 2009, **45**(1): 82-84.
- [70] 胡芳菲, 刘鹏宇, 于磊, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯氧化钨中 20 种痕量元素含量[J]. 化学试剂, 2022, **44**(2): 306-309.