

18.63.3
24

半导体化学原理

李家值 编著

1108578

1980.8

科学出版社

1980

D033

内 容 简 介

本书系统地阐明了半导体技术中有关的化学原理。作者从化学的角度出发,对半导体器件及集成电路制造技术中所涉及的各种试剂的物理化学性质以及半导体材料的提纯精制方法作了较为详细的介绍。对半导体制造技术中的氧化、外延、制版、光刻、扩散等常用工艺及一些新技术的工艺化学过程、化学反应原理进行了比较深入的分析,同时,对超纯物质分析和结构鉴定方法(如质谱、放射化分析、红外光谱分析等)也作了简要的说明。

本书可供从事半导体器件和集成电路研制工作的科研人员、工程技术人员及大专院校有关专业师生阅读参考。

半 导 体 化 学 原 理

李 家 值 编 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 8 月 第 一 版	开 本 : 787 × 1092 1/32
1980 年 8 月 第 一 次 印 刷	印 张 : 15 3/4 插 页 : 1
印 数 : 0001—8,220	字 数 : 358,000

统一书号 : 15031 · 292

本社书号 : 1804 · 15—7

定 价 : 2.00 元

序 言

作为一门现代科学技术，半导体技术是技术性很强的学科，也是综合性很强的学科。半导体技术的发展不仅与近代物理学、数学、无线电电子学、电子计算机以及空间技术的迅速发展有着密切的联系，而且也与化学学科息息相关。半导体技术涉及到无机化学、有机化学、物理化学、高分子化学、结晶化学、络合物化学、放射化学以及分析化学等许多领域的理论和内容。

随着现代科学技术的迅速发展，对半导体器件及集成电路产品的性能、质量将提出愈来愈高的要求，而在半导体技术中，新材料的制备、新器件的出现、新工艺的探索等几乎都离不开化学知识。本书力图从化学的角度出发，以半导体材料、器件和集成电路的制造为主线把半导体技术与有关的化学理论有机地结合起来。全书共分十三章，大致可分为三个部分：第一章简要叙述了硅、锗、砷化镓、玻璃半导体、有机半导体材料的物理化学性质及其提纯精制的化学原理；第二章至第十二章为本书重点，在这一部分中详细叙述了半导体器件制造技术中的氧化、外延、制版、光刻、扩散等主要工艺过程及化学反应机理，介绍了目前半导体器件制造中的一些新技术、新方法。同时比较详细地介绍了有关掺杂材料、化学试剂、气体的化学性质、制备原理及其纯度标准；考虑到随着半导体工业向着集成化、小型化发展，对半导体材料及各种试剂纯度的要求日趋严格，普通的分析方法已不能适应需要，因而，在本书的最后一章简要地介绍了超纯物质分析及结构鉴定方法，

如质谱分析、放射化分析、红外吸收光谱分析等。目的是给读者提供一些分析方法的线索，为读者在科研和生产中选择质量合格的材料，研究有关工艺过程的化学反应机理，确定最佳的工艺条件时提供一点帮助。

本书是作者在 1976 年为南开大学半导体专业编写的半导体化学教材的基础上，根据目前半导体技术的发展状况作了较大的补充修改而成的。其中“照相化学”一章基本上仍按照作者参加编写的半导体器件制造丛书 8《制版技术》（国防工业出版社，1972 年）中有关化学部分的内容编写，但从原理上作了进一步的说明。

本书在编写过程中，南开大学物理系及物理系半导体专业，化学系及化学系无机专业的领导和同志们曾给予很大的帮助和鼓励；中国科学院半导体研究所、上海半导体研究所、中国科学院上海冶金研究所、天津半导体研究所、北京八七八厂、天津半导体器件厂等单位许多同志也都提出了宝贵意见，对本书的编写工作给予了大力支持和帮助；并承蒙南开大学化学系王积涛教授对本书进行审阅。作者在此一并表示谢意。

由于作者思想水平和业务水平所限，尽管许多同志给予帮助，但书中缺点错误仍会存在，恳切希望读者批评指正。

作 者

1979 年 2 月，南开大学

目 录

序言

第一章 半导体材料.....	1
第一节 半导体材料概述	1
一、绝缘体、半导体和导体	1
二、半导体材料的种类	3
第二节 硅的性质和高纯硅制备的化学原理	14
一、硅的物理、化学性质	14
二、高纯硅制备的化学原理	17
第三节 锗的性质及高纯锗制备的化学原理	39
一、锗的物理、化学性质	39
二、高纯锗制备的化学原理	40
第四节 砷化镓的性质和砷化镓合成的原理	42
一、砷化镓的物理、化学性质	42
二、砷化镓合成的原理	44
第二章 清洗工艺中的化学原理.....	58
第一节 硅片表面清洗的重要性	58
第二节 硅片表面可能沾污的杂质	60
第三节 清洗工艺中的化学原理	60
一、化学清洗法的去污原理	61
二、超声波在清洗中的作用原理	81
三、真空高温处理在清洗中的作用原理	83
第四节 化学清洗的实例	83
一、硅片的清洗	84
二、金属材料的清洗	87
三、器皿和管道的清洗	89

第五节 清洗工艺中的安全操作	95
第三章 硅的氧化	98
第一节 二氧化硅薄膜在器件中的作用	98
一、二氧化硅膜对杂质扩散的掩蔽作用	98
二、二氧化硅膜对于器件的表面保护和钝化作用	99
三、二氧化硅可作绝缘隔离层	100
第二节 制备二氧化硅膜的化学原理	101
一、热氧化法生长二氧化硅	101
二、热分解淀积二氧化硅	102
三、化学输运法淀积二氧化硅	106
四、含氯化氢氧化工艺的化学原理	106
五、射频辉光放电生长二氧化硅的原理	112
第三节 二氧化硅膜厚度和质量的检测	115
一、二氧化硅膜厚度的测量	115
二、用液晶显示技术检测氧化层针孔	116
三、二氧化硅膜连续性的检测	120
第四章 外延生长工艺中的化学原理	121
第一节 外延生长概述	121
第二节 外延工艺中气相抛光原理	123
一、氯化氢气相抛光	123
二、水汽抛光	124
三、溴气相抛光	125
第三节 外延生长硅单晶的化学原理	126
一、四氯化硅氢还原法	126
二、三氯氢硅氢还原法	130
三、硅烷热分解法	131
四、二氯硅烷法	132
第四节 外延生长二氧化硅、多晶硅工艺的化学原理	132
第五节 砷化镓外延工艺化学原理	134
一、砷化镓汽相外延原理	135
二、砷化镓液相外延原理	140

第五章 气体的纯化.....	145
第一节 常用气体的性质	145
一、氢气的性质	146
二、氧气的性质	147
三、氩气的性质	149
四、氮气的性质	149
五、二氧化碳的性质	150
第二节 氢气的纯化	151
一、氢气的工业制备	151
二、氢气的纯化	152
第三节 氧、氩、氮、二氧化碳气体的纯化.....	167
一、氧气的纯化	167
二、氩气的纯化	167
三、氮气的纯化	168
四、二氧化碳的纯化	168
第四节 氢气和氧气的安全使用	170
第六章 照相化学.....	173
第一节 超微粒干版的制备	173
一、超微粒干版的制备工艺	173
二、超微粒干版制备的几点说明	176
第二节 超微粒干版乳剂制备的化学原理	178
一、感光剂溴化银	179
二、增感剂频那金醇	179
三、稳定剂(或防灰雾剂)苯骈三唑	182
四、坚膜剂铬钾矾	184
五、氯化钠的作用	185
六、明胶的作用	186
第三节 照相潜影的形成	188
第四节 显影的化学原理	189
一、显影剂对苯二酚的作用	191
二、保护剂亚硫酸钠的作用	193

• v •

三、促进剂氢氧化钠的作用	195
四、防灰雾剂(或抑制剂)溴化钾的作用	197
五、影响显影作用的其它因素	198
第五节 定影的化学原理	200
一、络合剂硫代硫酸钠	201
二、中和剂醋酸	202
三、保护剂亚硫酸钠	203
四、坚膜剂明矾	204
第七章 光致抗蚀剂	205
第一节 半导体器件生产对光致抗蚀剂性能提出的要求 ...	205
第二节 负性光致抗蚀剂	207
一、聚乙烯醇肉桂酸酯抗蚀剂	207
二、聚酯胶	223
三、053 胶	224
四、混合酯型感光胶	225
五、OSR 胶	225
六、橡胶光致抗蚀剂	227
第三节 正性抗蚀剂	233
第四节 抗蚀剂的发展动向	237
一、电子束曝光用的抗蚀剂	237
二、曝光时同时进行腐蚀的抗蚀剂	238
三、耐高温的抗蚀剂	238
四、光变色抗蚀剂	238
第八章 化学腐蚀	240
第一节 化学腐蚀的原理	240
一、半导体材料硅、锗、砷化镓的腐蚀	241
二、二氧化硅的腐蚀	244
三、氮化硅的腐蚀	246
四、金属的腐蚀	246
第二节 影响化学腐蚀的因素	255
一、材料和腐蚀剂的性质	255

二、腐蚀液的浓度	256
三、腐蚀液的温度	258
第三节 化学腐蚀与化学-机械抛光	259
一、铜离子抛光	259
二、铬离子抛光	260
三、二氧化硅-氢氧化钠抛光	261
第九章 扩散中的杂质源	263
第一节 半导体的杂质类型	263
第二节 扩散杂质的选择	266
第三节 扩散杂质源的化学性质	268
一、硼扩散杂质源的性质	269
二、磷扩散杂质源的性质	272
三、砷扩散杂质源的性质	276
四、锑扩散杂质源	278
五、金扩散	279
六、铝扩散	280
第十章 新工艺及其化学原理	281
第一节 彩色版——透明和半透明掩模	281
一、彩色版的特点	281
二、五羰基铁化学淀积氧化铁掩模的工艺化学原理	283
三、用聚乙烯二茂铁涂敷法制氧化铁掩模的原理	292
四、半透明氧化铁掩模的性质	300
第二节 等离子体腐蚀工艺化学原理	305
一、等离子体——物质的第四态概述	305
二、为什么要采用等离子体腐蚀	308
三、等离子体腐蚀氮化硅和多晶硅的工艺	310
四、等离子体源氟油的物理、化学性质	311
五、等离子体腐蚀的化学反应原理	313
六、关于等离子体腐蚀工艺的几点说明	317
第三节 等离子体去胶的工艺化学原理	319
一、等离子体去胶的优点	319

二、等离子体去胶的工艺	319
三、等离子体去胶的化学原理	320
四、关于等离子体去胶的几点说明	321
第四节 新型的扩散源——二氧化硅乳胶扩散源	322
一、二氧化硅乳胶扩散源简介	322
二、由二氧化硅乳胶形成的二氧化硅的性质	324
三、二氧化硅乳胶源的优缺点	326
四、掺砷二氧化硅乳胶源在隐埋层扩散中的应用	327
第五节 氮化硅钝化	333
一、半导体表面钝化概述	333
二、制备氮化硅膜的工艺化学原理	337
三、氮化硅膜的物理、化学性质	343
四、氮化硅膜的光刻腐蚀	345
第六节 铝的阳极氧化	347
一、铝阳极氧化膜的特性	347
二、铝的阳极氧化工艺	349
三、铝阳极氧化的过程及其原理	352
四、影响阳极氧化的因素	355
五、铝阳极氧化的应用	358
第十一章 环氧树脂和有机硅高聚物	360
第一节 环氧树脂	360
一、环氧树脂的特性	360
二、环氧树脂的硬化剂及硬化机理	362
三、稀释剂	367
四、填充剂	368
第二节 有机硅高聚物	369
第十二章 高纯水的制备	372
第一节 离子交换树脂	372
一、离子交换树脂的分类	373
二、离子交换树脂的合成	375
第二节 离子交换原理	377

一、离子交换反应	377
二、离子交换作用的过程	378
三、离子交换树脂的再生	380
第三节 离子交换水的制备工艺	381
一、离子交换树脂的选择	381
二、离子交换装置	381
三、充填	382
四、逆洗	383
五、树脂的处理(或再生)	383
六、阴阳树脂的混合	384
七、水的交换	385
第四节 高纯电渗析法制备高纯水	386
一、高纯电渗析法制备高纯水的原理	386
二、高纯电渗析制取高纯水的工艺及效果	394
三、高纯电渗析制高纯水存在的问题	396
第五节 水的纯度的测定	398
一、水的纯度测定原理	398
二、影响水的电阻率的因素	399
第十三章 超纯物质的分析及结构鉴定原理.....	402
第一节 超纯物质分析及物质结构鉴定方法概述	402
第二节 质谱分析	405
一、质谱分析概述	405
二、质谱分析的仪器装置	409
三、质谱分析的原理	410
四、质谱分析的应用	414
第三节 放射化分析	417
一、放射化分析概述	417
二、放射化分析中的几个基本概念	421
三、半导体材料中杂质的活化分析	424
四、用放射性示踪技术研究半导体表面杂质的沾污 ...	433
第四节 红外吸收光谱	441

一、光谱的产生及分类	441
二、红外分光光度计	446
三、吸收定律与吸收曲线	450
四、红外吸收光谱与分子的特征振动频率	454
五、红外吸收光谱的应用	459
附录.....	466
1 一些常用酸碱的浓度	466
2 酸碱化学灼伤及急救法	466
3 常用物质的熔点、沸点、蒸发温度	467
4 半导体器件生产中常用有机溶剂的重要物理性质表 ...	468
5 常用有机溶剂毒性情况简介	470
6 化学试剂级别	470
7 半导体工业对材料纯度的要求及表示方法	471
8 化学蒸汽淀积	472
9 半导体器件生产中常用的金属材料	472
10 晶体管管壳常用材料线膨胀系数 α	473
11 锗、硅、砷化镓的一般性质	474
12 锗、硅、砷化镓的半导体性质	475
13 锗、硅单晶生长时各种杂质掺入量的极限.....	475
14 锗和硅中杂质的扩散系数	476
15 获得低温的常用方法	477
16 热电偶种类及使用的温度范围	477
17 常用的物理常数	477
18 国外光致抗蚀剂的种类及其性能	478
19 基本单位名称的十进词头	482
20 国际单位符号	482
21 长度换算表	483
22 压力换算表	483
23 希腊字母表	484
24 化学元素名称英汉对照表	485
参考文献	489

• x •

第一章 半导体材料

第一节 半导体材料概述

一、绝缘体、半导体和导体

我们知道,物质就其导电性质来说,可分为绝缘体、半导体和导体. 电阻率大于 10^9 欧姆·厘米者为绝缘体,小于 10^{-4} 欧姆·厘米者为导体,电阻率介于 10^{-4} — 10^9 欧姆·厘米之间的称为半导体. 半导体材料除了电阻率不同于导体和绝缘体外,它还具有在光和热的作用下,能使电子激发,从而使导电性显著增加的热敏性、光敏性以及杂质的敏感性等特点.

导体、半导体、绝缘体导电性质的差异可以用它们能带图的不同来加以说明(图 1-1). 绝缘体(如金刚石晶体)的上下两条能带中,下面一条能带已被价电子填满,称为满带或价

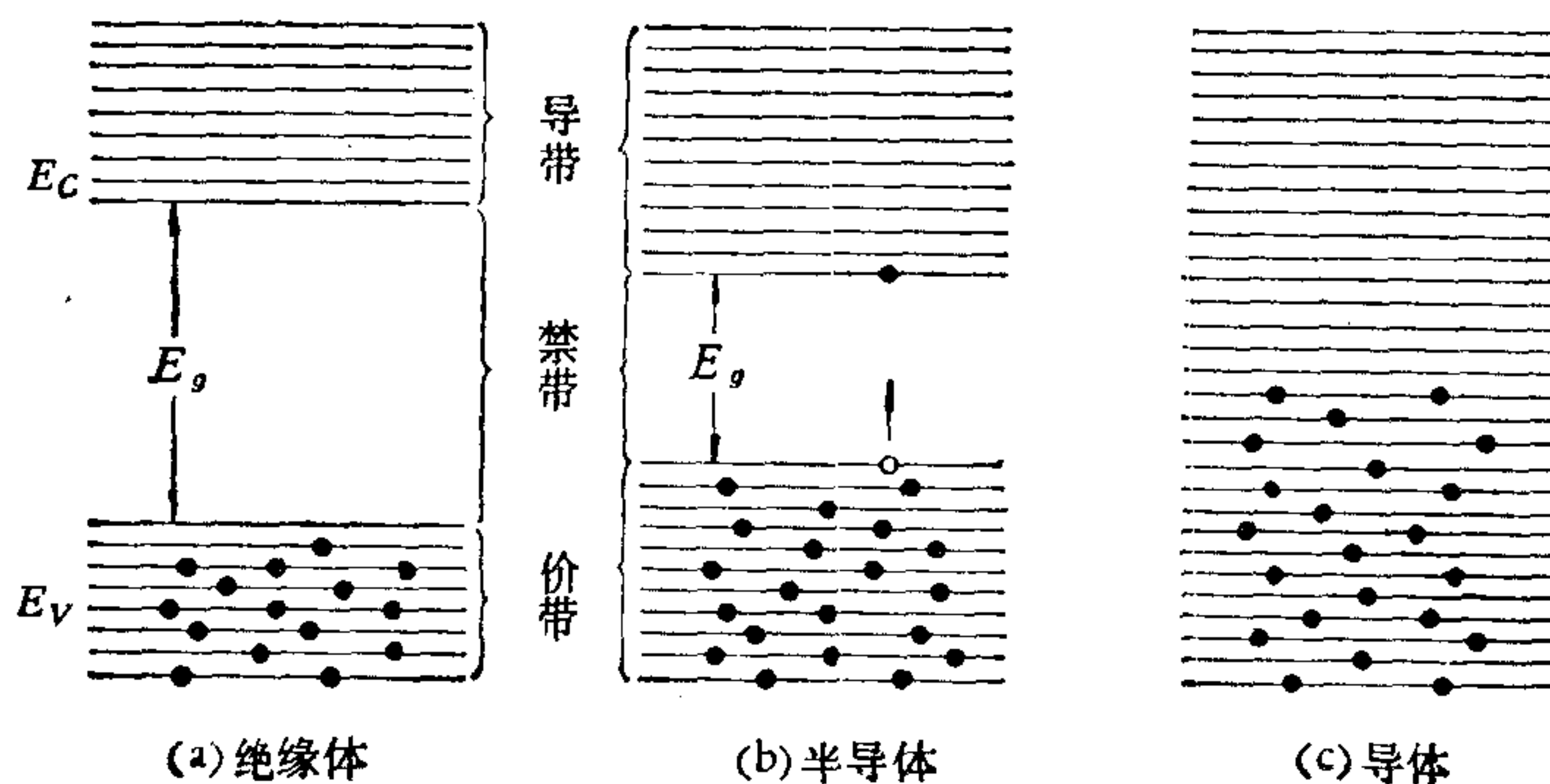


图 1-1 能带图

带,上面的一条能带没有电子充填,称为空带或导带。上下两条能带之间称为禁带。这两条能带相隔的间距 E_g 称为禁带宽度 $E_g = E_c - E_v$, E_c 代表导带底端的能量值, E_v 代表价带顶的能量值[图 1-1(a)]。由于价带中的价电子全都束缚在共价键内,它一般没有导电能力。但是处于价带顶 E_v 处的价电子,如果吸收外界能量超过 E_g ,这时电子就能跳到导带中去成为导电的电子,因此 E_g 就是价电子挣脱共价键变成导电电子所需要吸收的最低能量值。由于金刚石的 E_g 值比较大($E_g = 5.47$ 电子伏),电子很难从价带跳到导带中去,原来的导带又是空的,所以金刚石在通常的情况下缺少导电电子,是导电能力很差的绝缘体。

半导体材料硅、锗也属于金刚石结构,它们的能带也和金刚石类似,它们的主要差别在于半导体的禁带宽度 E_g 远比绝缘体的 E_g 值小[图 1-1(a), (b)]。由于半导体材料的 E_g 值小(如硅的 $E_g = 1.107$ 电子伏,锗的 $E_g = 0.67$ 电子伏),因此半导体中的一个价电子吸收外界能量后很容易越过禁带从价带跳到导带中去成为导电电子,与此同时在价带中留下一个空穴[图 1-1(b)]。

导体的能带结构与绝缘体、半导体不同[图 1-1(c)]。由图可知,导体的能带是彼此重叠的,中间没有禁带阻拦,因此没有价带和导带的区别。处于这种能带中的价电子可以参与导电。一般金属(如铜)中存在大量的导电电子,所以铜等金属是一个优良的导体。

半导体硅材料中掺有硼、铝、镓、铟等受主杂质时称为 p 型硅材料,掺有磷、砷、锑、铋等施主杂质时称为 n 型硅材料。这些杂质对半导体的导电性有什么影响呢?下面我们以硅材料中掺磷和掺硼为例,从杂质原子的能级与硅的能带图的关系(图 1-2)说明半导体掺杂后的导电行为。

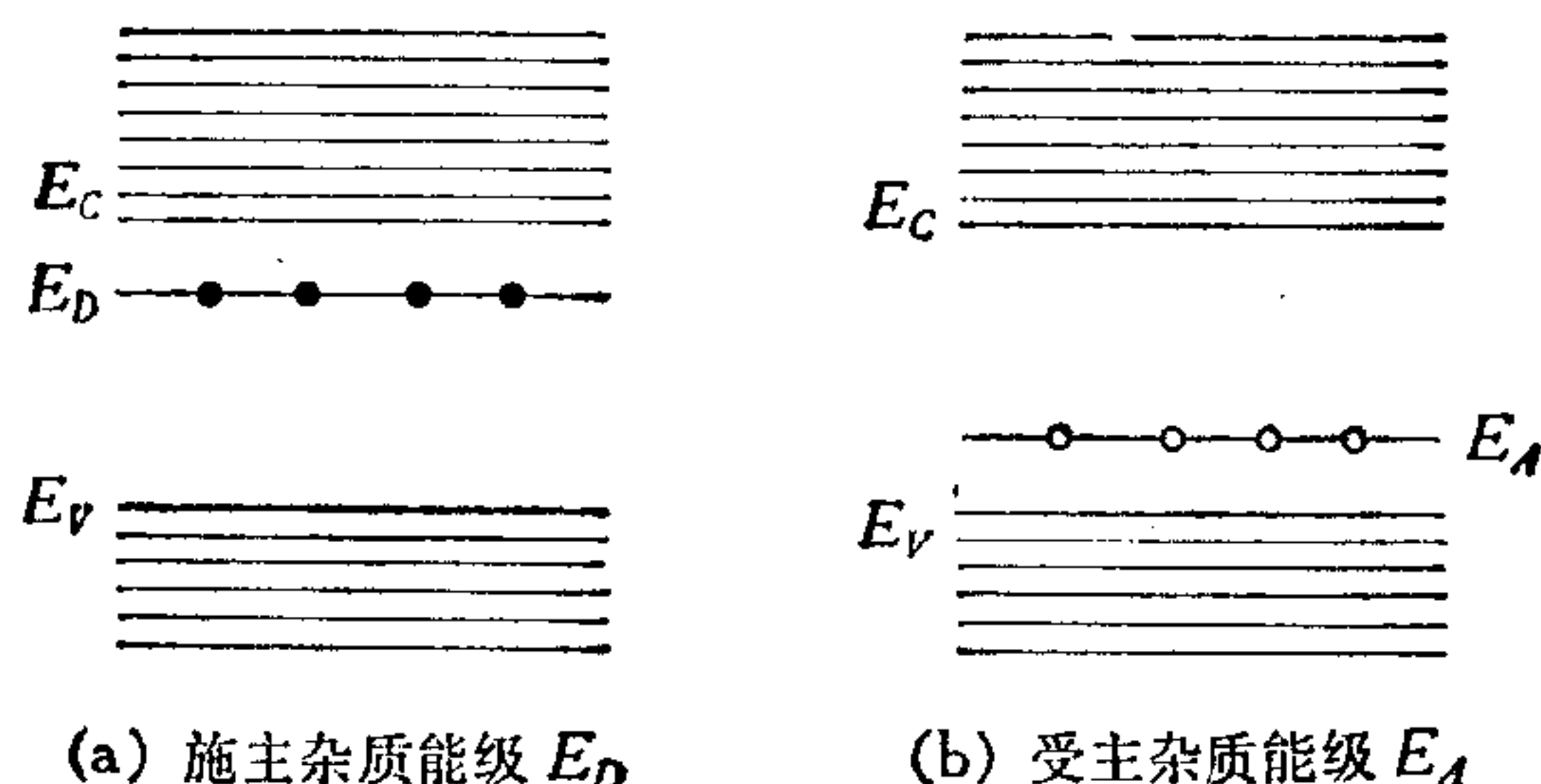


图 1-2 在硅中杂质的能级

由于磷等施主杂质能级 E_D 靠近导带底 [图 1-2(a)], E_D 能级上画的黑点代表磷等施主杂质的价电子, 这些电子既不属于价带也不属于导带, 但它们吸收了外界的能量后就可以跳到导带构成电子导电. 由于硼等受主杂质空穴的能级 E_A 靠近硅的价带顶, 在 E_A 能级上画的白圈代表被受主拉住的空穴, 这些空穴既不属于价带也不属于导带, 因此没有导电能力, 但当这些空穴吸收了外界的能量后就可以跳到价带中去成为具有导电能力的空穴, 这个过程中并不产生导电电子, 因此形成了空穴导电. 由此可见, 正是由于杂质能级靠近半导体的价带或导带, 所以这些杂质对半导体的导电性有着显著的影响.

半导体材料的特性, 通常是指禁带宽度、本征电阻率(未掺杂的纯材料的电阻率)、电子迁移率(即在单位电场作用下电子定向运动的速度)、空穴迁移率(即在单位电场作用下空穴定向运动的速度). 对于掺杂半导体还要指出导电类型是 n 型或 p 型等等.

二、半导体材料的种类

半导体材料种类繁多. 从单质到化合物, 从无机物到有

机物，从单晶体到非晶体(玻璃体)，许多都可作为半导体材料。半导体材料大致可分为下列几类：

1. 元素半导体

从单质来看周期表中介于金属与非金属之间的 Si, Ge, Se, Te, B, C, α -Sn, P, α -As, α -Sb, S, I 等十二种元素都具有半导体性质,这些元素半导体材料的特性如表 1-1 所示.

表 1-1 元素半导体材料的特性

元 素 半 导 体	熔 点 (°C)	禁带宽度 (电子伏)	电子迁移率 (厘米 ² /伏·秒)	空穴迁移率 (厘米 ² /伏·秒)
Si	1412	1.107	1900	500
Ge	958 ⁰	0.67	3800	1820
B	2300	1.6	1	1
C	4027	5.4	1800	1400
α -Sn (灰锡)	230	0.08	2500	2400
P	44	2	220	350
α -As (灰砷)	817	1.2	65	60
α -Sb (灰锑)	431	0.1	3	—
S	119	0.24	—	—
Se	217	1.8	1	0.2
Te	450	0.3	900	570
I	113	1.3	—	—

在单质元素半导体中，具有实用价值的只有硅、锗和硒。硅和锗是最重要的两种半导体材料，尤其是半导体硅材料已被广泛地用来制造各种器件、数字和线性集成电路,以及大规

模集成电路等。 硒作为半导体材料主要用做整流器，但由于用硅、锗制造的整流器较硒整流器的性能良好，所以硒已逐渐被硅、锗所代替。

2. 二元化合物半导体

二元化合物半导体以 $A^{III}B^V$ 型化合物研究较多， $A^{II}B^{VI}$ 型化合物次之。二元化合物半导体大多数具有与金刚石相似的闪锌矿 (ZnS 型) 结构。

$A^{III}B^V$ 型化合物：由元素周期表中 IIIA 族的 Al, Ga, In 和 VA 族的 P, As, Sb 等合成的化合物称为 $A^{III}B^V$ 型化合物。它们的半导体特性如表 1-2 所示。

表 1-2 $A^{III}B^V$ 型化合物半导体的特性

$A^{III}B^V$ 型半导体	熔 点 (°C)	禁带宽度 (电子伏)	电子迁移率 (厘米 ² /伏·秒)	空穴迁移率 (厘米 ² /伏·秒)
AlP	1497	2.5		
AlAs	1597	2.16	1200	420
AlSb	1057	1.60	200—400	550
GaP	1477	2.24	300	100
GaAs	1237	1.35	8800	400
GaSb	707	0.67	4000	1400
InP	1057	1.27	4600	150
InAs	942	0.36	33000	460
InSb	525	0.165	78000	750

在这一类化合物半导体中目前应用最广泛的是 GaAs，它可作 GaAs 晶体管、场效应管、雪崩管、限累管和超高速电路、体效应器件以及微波器件等。由于 $A^{III}B^V$ 型化合物性质相差很大，因此我们可以根据不同的使用要求来选择不同的材料。如 InSb、InAs 禁带宽度很窄，电子迁移率非常高，是制造红外器件、霍尔器件和磁阻器件的良好材料，GaAs, InP 的