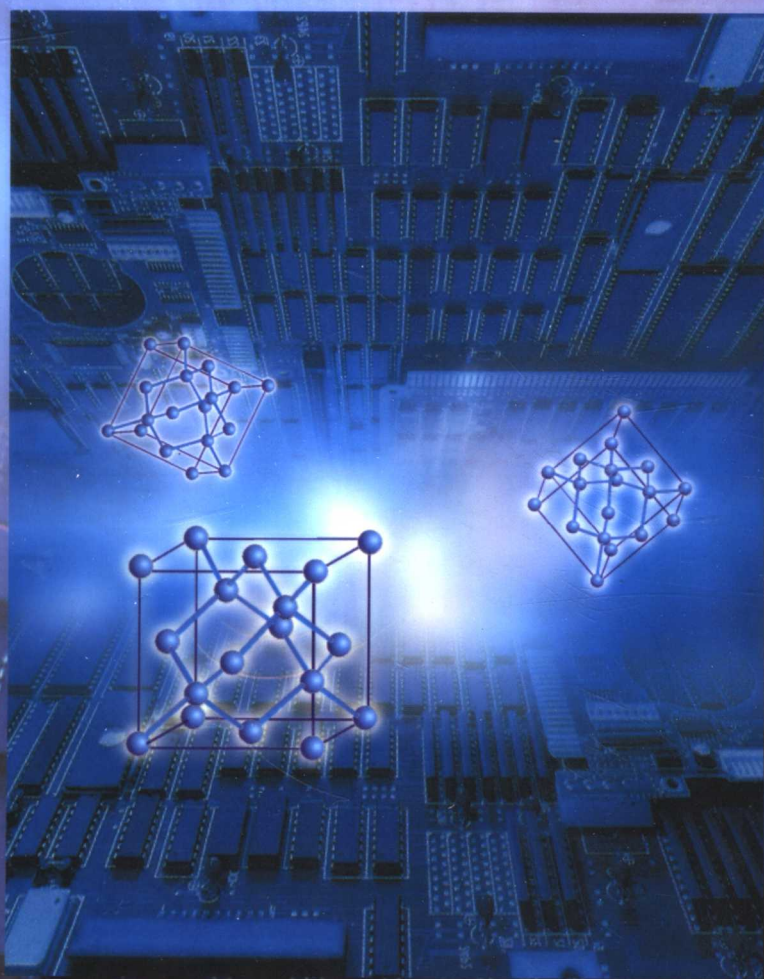




Supported by the National Fund for
Academic Publication in Science and Technology
国家科学技术学术著作出版基金资助出版
华夏英才基金资助出版

硅材料科学与技术

阙端麟 主编
陈修治 副主编



浙江大学出版社

ISBN 7-308-02636-1



9 787308 026369 >

ISBN 7-308-02636-1/TN · 053 定价: 80.00 元



Supported by the National Fund for

Academic Publication in Science and Technology

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

华夏英才基金资助出版

硅材料科学与技术

阙端麟 主 编

陈修治 副主编

浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

硅材料科学与技术 / 阙端麟主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2000. 12
ISBN 7-308-02636-1

I. 硅... II. 阙... III. 硅—元素半导体—材料科学 IV. TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 85731 号

责任编辑 杜希武 傅百荣
封面设计 俞亚彤
版式设计 孙海荣
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市浙大路 38 号 邮政编码 310027)
(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)
(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心
印 刷 浙江印刷集团公司
经 销 浙江省新华书店
开 本 889mm×1194mm 1/16
印 张 35.75
字 数 1009 千字
版 次 2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷
印 数 0001—1000
书 号 ISBN 7-308-02636-1/TN·053
定 价 80.00 元

前 言

当今世界已进入信息化时代,这是人类历史上又一次工业革命,人们开始认识到除了物质、能量资源以外,更重要的是有效地掌握信息资源。信息化时代的主要特征之一是信息处理、存储、传输的主要工具——电子计算机的广泛应用,而电子计算机的普及是建立在集成电路技术的迅速发展的基础上的。最早的电子计算机是1945年发明的从继电器计算机发展而来的真空管电子计算机,由于其高成本和低可靠性无法得到普及,计算机的大量应用只是在集成电路技术的发展之后才成为可能。

电子计算机发明后不久,1948年发明了作为最早的固体电子器件的三极晶体管。最初是用锗作为制造固体电子器件的半导体材料。然而锗的禁带宽度较窄(0.66eV),用锗制造的器件只能工作在90℃以下的温度,在更高的温度下锗器件中将产生显著的漏电电流。比禁带宽度较窄更严重的问题是锗不能提供稳定的表面钝化层。例如GeO₂溶于水,并且在800℃就会分解。与锗形成对比,硅的禁带宽度为1.12eV,因此用硅制造的器件可以在直至200℃的温度范围内工作。另一个更大的优点是硅表面容易形成结构高度稳定的SiO₂钝化层,可以作为集成电路器件的保护层,这一优点被应用于建立集成电路的基本制造工艺,使得能够在复杂图形中的指定区域进行掺杂,从而在硅片上制造出各种器件结构。硅的另一个突出的优点是其临界切应力较大,一旦达到无位错状态后在生长过程中不容易出现位错,因此是少数能得到无位错单晶的材料之一,而无位错单晶是制造固体电子器件的基本要求。此外,从环境保护的角度看,硅的一个优点是其完全没有毒性,而且硅的原材料石英(SiO₂)构成了大约60%的地壳成分,其原料供给得到充分的保证。当然硅并不是在每一方面都表现出优点,例如硅的电子迁移率不如化合物半导体譬如GaAs高,因此在减少寄生效应和改善频率响应方面不如GaAs等化合物半导体,更重要的缺点是硅的能带结构是非直接带隙结构,不能直接用于制造光电器件。

硅材料的以上基本优点决定了它目前是并且在可以预见的将来仍将是集成电路制造的基础材料。随着集成电路的集成度向超大规模化方向的迅速发展,对硅材料质量的要求也越来越高,这就对硅材料的生产和研究不断提出了新的要求。同时人们也越来越深刻地认识到集成电路的制造工艺和器件的性能与所用的硅材料的特性、质量密切相关,要提高集成电路的成品率必须考虑到这一因素。这些都要求我们对于硅材料的基本性质、生产工艺中的关键技术以及所涉及的各种理论问题有深入的了解和认识。

由于硅材料科学和技术在上述需求的推动下正在蓬勃发展,有关硅材料的基本性质的最新认识、生产工艺和测试分析方法的最新介绍只能在各种期刊中才能找到;又由于硅材料科学是一门最近三四十年中发展起来的新兴的交叉学科,涉及到半导体物理、晶体结构、晶体生长、晶体缺陷,各种输运(热量、溶质)理论、流体力学、物理化学、化学等多门学科,所涉及的一些理论问题的讨论分散在很多期刊著作中,而且往往不具有针对性,因此,迫切需要专门介绍硅材料科学的著作,反映硅材料最新研究的成果,包括生产工艺和测试分析方法中的关键技术以及这些关键技术所涉及的基本理论问题。基于这样的考虑,本书既介绍了具体的生产工艺和测试分析方法的概要以及其中的关键技术问题,又对于这些关键技术所涉及的理论问题作了较深入的讨论;既有较成熟的一般已公认的结论的叙述,又有最新的发展和探索性的观点的介绍;既有他人的工作的总结,也包含了作者多

年来从事硅材料方面工作的研究成果。

本书的编排是第一章首先介绍硅单晶的半导体性质、晶体结构和其他方面的特点,正是这些特点决定了硅材料在半导体工业的地位;对于用于半导体器件制造的硅材料的基本要求之一是超高纯度,第二章介绍多晶硅的制备亦即硅的超提纯技术及有关的理论;现代集成电路制作在单晶硅圆片上,硅片制造的第一步是硅单晶的生长,第三章结合硅单晶生长的特点介绍晶体生长的基本理论和有关的基本技术;第四章和第五章分别介绍了硅的体单晶生长、硅片加工和硅薄膜、硅基薄膜生长方面的生长技术和所涉及的基本问题;硅材料的质量取决于硅单晶中缺陷和杂质的控制,第六章介绍硅单晶中缺陷和杂质的各种测试分析手段,第七章和第八章分别介绍了硅中的缺陷和硅中几种主要杂质的行为。

本书可以提供给从事硅材料生产和研究的科技人员作为了解有关硅材料的性质、硅材料的生产技术和测试方法,以及较深入地了解这些生产技术和测试方法中的关键技术所涉及的理论问题的参考书。也可以提供给从事集成电路制造和研究的科技人员作为了解硅材料的性质及其对于集成电路工艺和器件性能的影响方面的参考书。

本书第一章由陈立登撰写,第二章由阙端麟撰写,第三章由陈修治撰写,第四章由陈修治、杨启基、刘培东撰写,第五章由叶志镇、张仕国、陈修治撰写,第六章由季振国撰写,第七章由陈修治撰写(其中硅中缺陷的电子显微镜分析部分由张孝彬撰写),第八章由杨德仁撰写。本书内容涉及的面很广,作者水平和时间有限,错误在所难免,欢迎读者批评指正。本书在编写的过程中参考了大量的文献和著作,在每章的结尾均一一列出,在此对这些作者一并表示深切的谢意。

目 录

第一章 硅的基本性质	1
1.1 硅的基本物理和化学性质	2
1.1.1 硅的电学性质	2
1.1.2 硅的化学性质	3
1.1.3 硅的光学和力学性质	4
1.1.4 硅的相图	4
1.2 硅的晶体结构与表面结构	5
1.2.1 化学键	6
1.2.2 硅的晶体结构	8
1.2.3 硅晶体的对称性	13
1.2.4 硅的表面结构	14
1.3 硅的半导体性质	16
1.3.1 硅晶体的能带结构	16
1.3.2 导电类型	22
1.3.3 载流子浓度	23
1.3.4 输运性质	25
1.3.5 非平衡载流子	29
1.3.6 PN结	31
1.4 硅的表面与界面	32
1.5 硅的主要用途	33
参考文献	35
第二章 硅的提纯	36
2.1 硅的化学提纯与多晶硅的制备	36
2.1.1 三氯氢硅氢还原法	36
2.1.2 硅烷热分解法	38
2.1.3 其他方法	39
2.2 超提纯技术及其原理	39
2.2.1 精馏提纯	39
2.2.2 吸附提纯	41
2.3 物理提纯	44
2.3.1 分凝现象	45
2.3.2 正常凝固	46
2.3.3 区域提纯	46

2.3.4 杂质蒸发	48
参考文献	49
第三章 晶体生长原理和基本技术	50
3.1 相平衡条件、相平衡方程和相图	50
3.1.1 相平衡条件	50
3.1.2 相平衡方程	51
3.1.3 相图	51
3.1.4 稀溶液和稀固熔体的相平衡	53
3.1.5 稀溶液和稀固熔体的相平衡方程	55
3.1.6 平衡分凝现象的理论分析	56
3.1.7 凝固点随组分的变化	58
3.2 平衡界面	59
3.2.1 界面能与界面张力	60
3.2.2 弯曲界面的相平衡	61
3.2.3 界面曲率对于平衡参量的影响	63
3.2.4 晶体的平衡宏观形貌、界面能极图与界面的分类	65
3.2.5 界面交接	66
3.2.6 平衡界面的微观结构	69
3.2.7 外延界面上的界面失配	78
3.3 相变驱动力、相变势垒与成核	82
3.3.1 亚稳态与相变驱动力	82
3.3.2 相变势垒	85
3.3.3 成核	86
3.3.4 晶体生长系统中成核率的控制	95
3.4 界面反应和生长动力学	96
3.4.1 晶体生长的微观过程与台阶动力学	96
3.4.2 光滑界面的微观生长机制与生长动力学规律	104
3.4.3 粗糙界面的生长动力学规律	108
3.4.4 相变驱动力对于界面结构的影响	110
3.4.5 晶体的生长形态	110
3.5 生长系统中的输运现象	116
3.5.1 生长系统中的温度场及热量输运	116
3.5.2 生长系统中的溶质浓度场和溶质分凝	119
3.5.3 生长系统中的对流	127
3.5.4 生长系统中的混合传输	133
3.6 界面稳定性和组分过冷	144
3.6.1 界面稳定性的基本概念	144
3.6.2 影响界面稳定性的因素	145
3.6.3 产生组分过冷的临界条件	148
3.7 温度测量技术	150
3.7.1 温度的热电偶法测量	151

3.7.2 温度的辐射法测量	163
3.8 真空技术	172
3.8.1 真空系统的基本规律	172
3.8.2 真空泵	177
3.8.3 真空度测量仪	183
3.8.4 检漏技术	187
参考文献	190
第四章 硅的体单晶生长和硅片加工	193
4.1 概述	193
4.2 硅单晶的 CZ 法生长	193
4.2.1 CZ 法的基本原理	193
4.2.2 生长系统中的热流	194
4.2.3 熔体中的对流	195
4.2.4 生长界面的形状	197
4.2.5 生长成的单晶中不同位置上晶体的生长条件历史的差异	197
4.2.6 杂质的引入、分布和掺杂技术	198
4.2.7 CZ 法生长设备	207
4.2.8 CZ 法生长的工艺过程	211
4.2.9 MCZ 生长	214
4.2.10 连续 CZ 生长	218
4.3 硅单晶的 FZ 法生长	220
4.3.1 悬浮区熔法生长硅单晶的原理	220
4.3.2 区熔单晶炉	223
4.3.3 区熔生长工艺	226
4.3.4 区熔硅单晶中的杂质分布	229
4.3.5 区熔硅单晶的掺杂技术	229
4.3.6 探测器级硅单晶的生长	231
4.3.7 掺氮区熔硅单晶的生长	232
4.3.8 磷检与硼检	232
4.4 硅片加工技术	233
4.4.1 集成电路制造对于硅抛光片加工的要求	234
4.4.2 晶向的测定	237
4.4.3 单晶锭的外形加工	237
4.4.4 切片	238
4.4.5 倒角	240
4.4.6 磨片	241
4.4.7 硅片腐蚀	241
4.4.8 抛光	242
4.4.9 清洗	244
4.4.10 抛光片的包装和储存	245
4.4.11 化学腐蚀和化学清洗工艺中的安全操作	245

4.5	硅片腐蚀和抛光工艺的化学原理	246
4.5.1	硅的化学腐蚀的原理	246
4.5.2	影响硅的化学腐蚀的因素	248
4.5.3	硅片表面的化学-机械抛光的原理	253
4.6	硅片表面的清洗及其原理	254
4.6.1	硅片表面清洗的重要性	254
4.6.2	硅片表面可能沾污的杂质	255
4.6.3	化学清洗的原理	256
4.6.4	去离子水在清洗中的作用	266
4.6.5	超声波在清洗中的作用	266
4.6.6	真空高温处理的清洗作用	267
4.6.7	硅片清洗所用的化学清洗剂和清洗工艺的原理	267
4.7	去离子水的制备	270
4.7.1	离子交换树脂	271
4.7.2	离子交换原理	273
4.7.3	去离子水的制备工艺	275
4.7.4	反渗透法制备纯水	276
	参考文献	276
第五章	硅和硅基薄膜的外延生长	280
5.1	概述	280
5.1.1	硅外延技术发展历史	280
5.1.2	外延技术在器件工艺中的应用	281
5.2	硅的气相外延生长	282
5.2.1	气相外延的生长机理	283
5.2.2	常规CVD外延技术	288
5.2.3	CVD外延新工艺	292
5.3	硅的分子束外延	298
5.3.1	发展历史	298
5.3.2	分子束外延设备	299
5.3.3	硅的分子束外延生长机理	300
5.3.4	外延温度	302
5.4	硅的液相外延	304
5.4.1	硅液相外延的基本原理	304
5.4.2	硅液相外延中溶剂的选择	305
5.4.3	硅液相外延生长系统	309
5.4.4	硅液相外延的优缺点	312
5.4.5	硅液相外延层的一些性质	312
5.4.6	硅液相外延的应用和展望	315
5.5	硅的固相外延	317
5.5.1	无介质运输情况	318
5.5.2	介质运输生长	319

5.5.3	SPE 法的应用	319
5.6	与硅相关的异质外延技术	319
5.6.1	硅异质外延中的普遍性问题	320
5.6.2	SOI 结构	322
5.7	硅片的直接键合	343
5.7.1	硅片的直接键合工艺	344
5.7.2	硅片的直接键合机理	345
5.7.3	影响硅片的直接键合工艺的因素	346
5.7.4	硅片的直接键合界面的特性	351
5.7.5	硅片直接键合工艺的检测技术	352
5.8	Smart-cut 工艺	353
5.9	金刚石上生长硅(SOD)	354
	参考文献	354
第六章	硅材料的测试与分析	362
6.1	硅材料的电学性能测量	362
6.1.1	导电型号	362
6.1.2	电阻率	363
6.1.3	少子寿命	366
6.1.4	霍尔效应	372
6.1.5	迁移率	375
6.1.6	深能级瞬态谱	377
6.2	硅材料物理化学性能的分析方法	377
6.2.1	X 射线分析	377
6.2.2	电子束分析	380
6.2.3	光谱分析	384
6.2.4	质谱与能谱分析	388
6.2.5	其他分析方法	390
6.3	硅单晶结构特性的检测	392
6.3.1	晶向的测定	392
6.3.2	表面机械损伤和硅单晶中应变的测量	393
6.3.3	硅单晶中晶格缺陷的观测	393
6.3.4	膜厚的测量	398
	参考文献	400
第七章	硅中的缺陷	401
7.1	硅中缺陷的特点	402
7.1.1	硅中的点缺陷	402
7.1.2	硅中的位错	418
7.1.3	硅中的堆垛层错和不全位错	420
7.1.4	孪晶	424
7.2	原生长缺陷	425

7.2.1	位错	425
7.2.2	微缺陷	433
7.3	工艺诱生缺陷	446
7.3.1	热应力诱生的滑移位移	447
7.3.2	扩散诱生位错	450
7.3.3	氧化诱生堆垛层错	453
7.3.4	表面微缺陷	458
7.3.5	氧沉淀及其他体缺陷	459
7.3.6	外延层中的缺陷	460
7.4	缺陷工程	465
7.4.1	概述	465
7.4.2	非本征吸杂	466
7.4.3	本征吸杂	468
7.4.4	非本征吸杂对本征吸杂的影响	470
7.5	透射电子显微镜技术在硅中缺陷研究方面的应用	471
7.5.1	电子显微镜的基本知识	471
7.5.2	关于硅片热处理后产生的层错的透射电镜研究	472
7.5.3	关于硅晶体中漩涡缺陷的本质的透射电镜研究	477
7.5.4	原生 CZ 晶体中的“红外散射缺陷”研究	481
7.5.5	微氮硅单晶中的氧沉淀形态	482
7.5.6	超高真空 CVD 极低温低压硅外延与高分辨 TEM 分析研究	483
	参考文献	485
第八章	硅中的杂质	489
8.1	硅中的氧	489
8.1.1	硅中氧的基本性质	489
8.1.2	硅中氧的测量	492
8.1.3	氧施主	494
8.1.4	氧沉淀	495
8.1.5	内吸杂	504
8.2	硅中的碳	506
8.2.1	硅中碳的基本性质	506
8.2.2	硅中碳的测量	508
8.2.3	硅中碳和氧的相互作用	508
8.2.4	硅中碳和微缺陷及其他杂质的相互作用	510
8.3	硅中的氮	510
8.3.1	硅中氮的基本性质	511
8.3.2	硅中氮的测量	511
8.3.3	硅中氮的掺杂	512
8.3.4	氮对硅材料性能的影响	513
8.3.5	氮的热处理性质	514
8.3.6	氮和氧的相互作用	515

8.3.7 氮和碳的相互作用	521
8.4 硅中的氢	522
8.4.1 硅中氢的基本性质	522
8.4.2 硅中氢的测量	523
8.4.3 区熔硅单晶中的氢	523
8.4.4 氢和氧的相互作用	523
8.4.5 氢和微缺陷及其他杂质的相互作用	524
8.5 硅中的过渡金属	526
8.5.1 金属杂质对材料和器件性能的影响	526
8.5.2 硅中金属的沾污途径和控制	527
8.5.3 金属杂质的测量	528
8.5.4 金属杂质的基本性质	534
8.5.5 硅中金属复合体与沉淀	537
8.5.6 金属吸杂	538
参考文献	539
附录 非平衡态热力学的基础知识	548
参考文献	556

第一章 硅的基本性质

硅属元素周期表第三周期 IV_A 族, 原子序数 14, 原子量 28.085。硅原子的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 原子价主要为 4 价, 其次为 2 价, 因而硅的化合物有二价化合物和四价化合物, 四价化合物比较稳定。地球上硅的丰度为 25.8%。硅在自然界的同位素及其所占的比例分别为: ^{28}Si 为 92.23%, ^{29}Si 为 4.67%, ^{30}Si 为 3.10%。硅晶体中原子以共价键结合, 并具有正四面体晶体学特征。在常压下, 硅晶体具有金刚石型结构, 晶格常数 $a = 0.357 \text{nm}$, 加压至 15GPa, 则变为面心立方型, $a = 0.357 \text{nm}$ 。

硅是最重要的元素半导体, 是电子工业的基础材料, 它的许多重要的物理化学性质, 如表 1.1 所示。

表 1.1 硅的物理化学性质(300K)^(4,6)

性 质	符号	单位	硅(Si)
原子序数	Z		14
原子量或分子量	M		28.085
原子密度或分子密度		个/cm ³ ①	5.00×10^{22}
晶体结构			金刚石型
晶格常数	a	Å	5.43
熔 点	T_m	°C	1420
熔化热	L	kJ/g	1.8
蒸发热		kJ/g	16(熔点)
比热	c_p	J/(g·K)	0.7
热导率(固/液)	K	W/(m·K)	150(300K)/46.84(熔点)
线胀系数		1/K	2.6×10^{-6}
沸点		°C	2355
密度(固/液)	ρ	g/cm ³	2.329/2.533
临界温度	T_c	°C	4886
临界压强	P_c	MPa	53.6
硬度(摩氏/努氏)			6.5/950
弹性常数		N/cm	$C_{11} : 16.704 \times 10^6$ $C_{12} : 6.523 \times 10^6$ $C_{44} : 7.957 \times 10^6$
表面张力	γ	mN/m	736(熔点)
延展性			脆性
折射率	n		3.87
体积压缩系数		m ² /N	0.98×10^{-11}

① 本书中关于分子、原子、离子密度、浓度的单位简写为 cm^{-3} 或 cm^{-2} 。

续表

性质	符号	单位	硅(Si)
磁化率	χ	厘米·克·秒电磁制	-0.13×10^{-6}
德拜温度	θ_D	K	650
介电常数	ϵ_0		11.9
本征载流子浓度	n_i	个/cm ³	1.5×10^{10}
本征电阻率	ρ_i	$\Omega \cdot \text{cm}$	2.3×10^5
电子迁移率	μ_n	cm ² /(V·s)	1350
空穴迁移率	μ_p	cm ² /(V·s)	480
电子有效质量	m_n^*	g	$\begin{cases} m_{n\parallel}^* = 0.92m_0 \\ m_{n\perp}^* = 0.19m_0 \end{cases}$ (1.26K)
空穴有效质量	m_p^*	g	$\begin{cases} m_{h\parallel}^* = 0.59m_0 \\ m_{h\perp}^* = 0.16m_0 \end{cases}$ (4K)
电子扩散系数	D_n	cm ² /s	34.6
空穴扩散系数	D_p	cm ² /s	12.3
禁带宽度(25℃)	$E_g(\Delta W_c)$	eV	1.11
导带有效态密度	N_c	cm ⁻³	2.8×10^{19}
价带有效态密度	N_v	cm ⁻³	1.04×10^{19}
器件最高工作温度		℃	250

注： ϵ_0 静电介电常数 $m_{n\parallel}^*$ 电子纵向有效质量(平行于旋转椭球等能面长轴方向) $m_{n\perp}^*$ 电子横向有效质量(垂直于旋转椭球等能面长轴方向) $m_{h\parallel}^*$ 重空穴有效质量 $m_{h\perp}^*$ 轻空穴有效质量 m_0 真空中自由电子的惯性质量, $m_0 = 9.1 \times 10^{-23}$ g

1.1 硅的基本物理和化学性质

1.1.1 硅的电学性质

半导体材料的电学性质有两个十分突出的特点,一是导电性介于导体和绝缘体之间,其电阻率约在 $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内;二是电导率和导电型号对杂质和外界因素(光、热、磁等)高度敏感。无缺陷半导体的导电性很差,称为本征半导体。当掺入极微量的电活性杂质,其电导率将会显著增加,例如,向硅中掺入亿分之一的硼,其电阻率就降为原来的千分之一。当硅中掺杂以施主杂质(V族元素:磷、砷、锑等)为主时,以电子导电为主,成为N型硅;当硅中掺杂以受主杂质(III族元素:硼、铝、镓等)为主时,以空穴导电为主,成为P型硅。硅中P型和N型之间的界面形成PN结,它是半导体器件的基本结构和工作基础。

硅和锗作为元素半导体,没有化合物半导体那样的化学计量比问题和多组元提纯的复杂性,因此在工艺上比较容易获得高纯度和高完整性的Si、Ge单晶。硅的禁带宽度比锗大,所以相对于锗器件而言硅器件的结漏电流比较小,工作温度比较高(250℃)(锗器件只能在150℃以下工作)。此外,地球上硅的存量十分丰富,比锗的丰度($4 \times 10^{-4}\%$)多得多。所以,硅材料的原料供给可以说是取之

不尽的。60年代开始人们对硅作了大量的研究开发,在电子工业中,硅逐渐取代了锗,占据了主要的地位。自1958年发明半导体集成电路以来,硅的需求量逐年增大,质量也相应提高。现在,半导体硅已成为生产规模最大、单晶直径最大、生产工艺最完善的半导体材料,它是固态电子学及相关的信息技术的重要基础。

但硅也存在不足之处,硅的电子迁移率比锗小,尤其比GaAs小。所以,简单的硅器件在高频下工作时其性能不如锗或GaAs高频器件。此外,GaAs等化合物半导体是直接禁带材料,光发射效率高,是光电子器件的重要材料,而硅是间接禁带材料,由于光发射效率很低,硅不能作为可见光器件材料。如果现在正在进行的量子效应和硅基复合材料等硅能带工程研究成功,加上已经十分成熟的硅集成技术和低廉价格的优势,那么硅将成为重要的光电子材料,并实现光电器件的集成化。

1.1.2 硅的化学性质

硅在自然界以氧化物为主的化合物状态存在。硅晶体在常温下化学性质十分稳定,但在高温下,硅几乎与所有物质发生化学反应。硅容易同氧、氮等物质发生作用,它可以在400℃与氧、在1000℃与氮进行反应。在直拉法制备硅单晶时,要使用超纯石英坩埚(SiO₂)。石英坩埚与硅熔体反应:

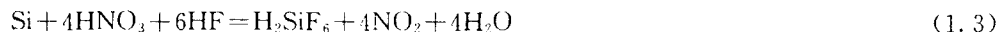


反应产物SiO一部分从硅熔体中蒸发出来,另外一部分溶解在熔硅中,从而增加了熔硅中氧的浓度,是硅中氧的主要来源。在拉制单晶时,单晶炉内须采用真空环境或充以低压高纯惰性气体,这种工艺可以有效防止外界沾污,并且随着SiO蒸发量的增大而降低熔硅中氧的含量,同时,在炉腔壁上减缓SiO沉积,以避免SiO粉末影响无位错单晶生长。硅的一些重要的化学反应式如下:



(1.2)式前两个反应是硅平面工艺中在硅表面生成氧化层的热氧化反应,后两个反应用来制造高纯硅的基本材料——SiCl₄和SiHCl₃。二氧化硅十分稳定,这一特点使得SiO₂膜在器件工艺中起着极为重要的作用。PN结受到SiO₂膜的保护提高了器件的可靠性。在平面工艺中,SiO₂膜是MOSFET器件结构的组成部分;在扩散工艺中成为有效的掩蔽层。由于SiO₂膜容易热氧化生成以及可以通过化学腐蚀选择性去除,因此,能够使用光刻方法实现器件小型化,使精细结构变成现实。

硅对多数酸是稳定的。硅不溶于HCl、H₂SO₄、HNO₃、HF及王水。但硅却很容易被HF-HNO₃混合液所溶解。因而,通常使用此类混合酸作为硅的腐蚀液,反应式为



HNO₃在反应中起氧化剂作用,没有氧化剂存在,HF就不易与硅发生反应。

HF加少量铬酸酐CrO₃的溶液是硅单晶缺陷的择优腐蚀显示剂。硅和稀碱溶液作用也能显示硅中缺陷。硅和NaOH或KOH能直接作用生成相应的硅酸盐而溶于水中:



硅与金属作用能生成多种硅化物。TiSi₂、WSi₂、MoSi₂等硅化物具有良好的导电、耐高温、抗电迁移等特性,可以用于制备集成电路内部的引线、电阻等元件。

1.1.3 硅的光学和力学性质

1. 硅的光学性质

硅在室温下的禁带宽度为 1.11eV, 光吸收处于红外波段。人们利用超纯硅对 1~7 μm 红外光透过率高达 90%~95% 这一特点制作红外聚焦透镜。硅的自由载流子吸收比锗小, 所以其热失控现象较锗好。硅单晶在红外波段的折射率为 3.5 左右, 其两个表面的反射损耗略小于锗(大于 45%), 通常在近红外波段镀 SiO_2 或 Al_2O_3 , 在中红外波段镀 ZnS 或碱卤化合物膜层作为增透膜。

硅是制作微电子器件和集成电路的主要半导体材料, 但作为光电子材料有两个缺点: 它是间接带隙材料, 不能做激光器和发光管; 其次它没有线性电光效应, 不能做调制器和开关。但用分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等技术在硅衬底上生长的 SiGe/Si 应变超晶格量子阱材料, 可形成准直接带隙材料, 并具有线性电光效应。此外, 在硅衬底上异质外延 GaAs 或 InP 单晶薄膜, 可构成复合发光材料。

2. 硅的力学和热学性质

室温下硅无延展性, 属脆性材料。但当温度高于 700 $^{\circ}\text{C}$ 时硅具有热塑性, 在应力作用下会呈现塑性形变。硅的抗拉应力远大于抗剪应力, 所以硅片容易碎裂。硅片在加工过程中有时会产生弯曲, 影响光刻精度。所以, 硅片的机械强度问题变得很重要。

抗弯强度是指试样破碎时的最大弯曲应力, 表征材料的抗破碎能力。测定抗弯强度可以采用“三点弯”方法测定, 也有人采用“圆筒支中心集中载荷法”测定和“圆片冲击法”测定。可以使用显微硬度计研究硅单晶硬度特性, 一般认为目前大体上有下列研究结果:

①硅单晶体内残留应力和表面加工损伤对其机械性能有很大影响, 表面损伤越严重, 机械性能越差。但热处理后形成的二氧化硅层对损伤能起到愈合“伤口”的作用, 可提高材料强度。

②硅中塑性形变是位错滑移的结果, 位错滑移面为 {111} 面。晶体中原生位错和工艺诱发位错及它们的移动对机械性能起着至关重要的作用。在室温下, 硅的塑性变形不是热激发机制, 而是由于劈开产生晶格失配位错造成的。

③杂质对硅单晶的机械性能有着重要影响, 特别是氧、氮等轻元素的原子或通过形成氧团及硅氧氮络合物等结构对位错起到“钉扎”作用, 从而改变材料的机械性能使硅片强度增加。

硅在熔化时体积缩小, 反过来, 从液态凝固时体积膨胀。正是由于这个因素, 在控制硅单晶结束后, 剩余硅熔体凝固会导致石英坩埚破裂。熔硅有较大的表面张力(736mN/m)和较小的密度(2.533g/cm³)。这两个特点, 使得棒状硅晶体可以采用悬浮区熔技术生长, 既可避免石英坩埚沾污, 又可多次区熔提纯和拉制低氧高纯区熔单晶。相比之下, 锗的表面张力很小(150mN/m), 密度较大(5.323g/cm³), 所以, 通常只能采用水平区熔法。

硅的热学和力学参数见表 1.1。

1.1.4 硅的相图

相图是一个多组元系统的平衡状态图。通过相图, 可以直观地了解到材料的元素组成、化合物形成条件及熔化温度、合金的熔化和凝固温度的范围、固熔体的溶解度、体系可能存在的相、各种相的组成、相对数量、平衡分凝系数等, 所以硅的相图十分重要。

在半导体硅的制备中, 从多晶硅熔化成熔硅再拉制成硅单晶的过程属于相变过程, 涉及到硅中杂质分凝, 以及硅中杂质固溶度等问题。在外延工艺中, 通常采用气相外延, 或液相外延。为了生长出优质外延层, 需要相图知识的帮助。同样, 在器件制造工艺过程中, 也常常遇到物质在不同相之间的平衡和相互转变的问题。关于相图的理论阐述见第三章, 在这里仅列出几种在半导体硅材料制备和器件制造工艺中比较重要的硅相图。图 1.1 为铝-硅相图, 图 1.2 为金-硅相图, 而图 1.3 为铈-硅