

本书论述了电子工业制造中的超净技术,对半导体集成电路制造工艺的环境净化技术的基本原理、测量方法以及各种净化设备作了系统的阐述。

本书不仅对于电子工业,而且对于一些需要净化环境的精密机械工业、医学制药工业等都有参考价值。可供有关的工程技术人员、设计研究人员、工人和大专院校师生阅读。

**Environmental Control
in Electronic
Manufacturing**

P. W. Morrison

Van Nostrand Reinhold Company

1973

电子工业生产中的环境控制

[美] P. W. 莫里森 等著

胡之奇 朱永浩 译

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)
(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 850×1168 1/32·印张 12 7/8·字数 341 千字
1982 年 6 月北京第一版·1982 年 6 月北京第一次印刷
印数 0,001—3,000·定价 1.60 元

统一书号: 15033·4949

译 者 的 话

超净技术是宇宙飞行、原子能、电子技术、精密机械工业等现代化科学技术迅速发展的必不可少的一项重要技术。

《电子工业生产中的环境控制》一书是由美国西部电气公司技术编辑部组织二十名工程技术人员集体编写，书中不少资料都是从实践而来的第一手材料。

参加本书译校工作的还有全杰生、朱祖鑫同志，以及国营延河无线电厂郑惊、吴中弟等同志。四机部第十设计研究院符济湘同志对有关章节作了修改。封面是由周志祥同志设计的。在本书的译校工作中，陈荷生同志和有关单位也作了不少帮助。在此谨向这些同志和单位表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，书中难免有缺点和错误，希读者提出宝贵意见。

译 者

目 录

译者的话

第一章 产品污染模式1

污染模式1

产品模式9

半导体工艺9

薄膜工艺16

第二章 产品失效模式28

半导体的结构29

产品失效分析36

第三章 化学检验分析42

检验方法42

电磁辐射仪44

其它主要测试设备61

试样采集和制备74

实例记载76

新领域76

第四章 显微技术79

光学显微镜79

透射式电子显微镜(TEM)88

聚束显微镜和分析器92

扫描电子显微镜(SEM)92

电子微探针分析器(EMA)95

离子显微分析器98

仪器的应用100

第五章 粒子测量系统108

检查方法的选择108

表面测量109

空中粒子测量112

液体中的粒子测量	121
第六章 表面净化理论	125
表面特性	125
表面化学结构	129
表面物理结构	132
表面作用力	134
表面的相互作用	137
第七章 表面清洗工艺	155
有机溶剂	155
无机清洗剂	159
非化学洗涤法	165
水清洗工艺	172
第八章 工艺用水净化	180
水净化过程	182
纯水分配与控制	191
第九章 工艺化学用料的控制	195
分类控制	195
厂内控制	205
第十章 环境控制的基本原理	207
空中污染物	207
净化环境等级	214
沉淀机理	216
环境控制因素	223
过滤	227
蒸气回收	235
第十一章 净化生产环境设备	242
洁净室系统	245
净化台	257
灰尘控制罩	258
“粒子净化”设备的比较	262
气体污染控制	267
净化环境设备的经济价值	271

第十二章 压缩气体的控制	276
高纯气体的制取	279
高纯气体的分配	281
使用点的控制	287
第十三章 人体净化控制	295
污染来源	295
控制方法	299
第十四章 保健措施	308
化学药品造成的公害	308
化学药品的控制	312
能量的危害	317
人类工程学和工业安全	322
第十五章 工艺废料处理	326
液体废料控制	326
蒸气和烟雾控制	340
第十六章 生产过程的监测	349
产品的电气监测	349
制造过程中的监测	354
一般工厂环境的监测	363
监测程序的重要性	373
附录 关于附录的说明	375
附录(一) 100 级垂直层流洁净室技术条件	375
附录(二) 超净工作台的通用技术条件	395

第一章 产品污染模式

“微电子技术”广泛地应用于晶体管、二极管和半导体集成电路工艺,以及电阻、电容和薄膜互连电路工艺,从而使电子电路领域发生了根本的变革。这些电子器件都是精密产品——就是按照一定的体积、精确的误差要求制造的,因而对每种产品的质量要求很高。微电子器件的高质量、大规模生产技术以及异常精确的误差要求,使其对各类污染极为敏感。

质量控制是精密产品工业在生产过程中共同关心的问题,而污染是日常生产中变化不定的因素。本章将阐述污染的含意以及它与精密产品工业——微电子技术的关系。其目的在于说明构成这种关系的原理,以便确定除电子工业以外,对其它领域也适用的产品污染模式。

污 染 模 式

污染是一个广义词,用在各种不同的场合,说明一种有害影响。在制造精密产品时,凡是对产品或生产过程产生有害作用的物质和能量都是一种污染。进一步说,控制污染要有计划、有组织地采用必要的工具,使产品或重要的生产工序达到所要求的洁净度。污染的含意很广,但是,了解引起产品失效的各种原因,这是最重要的。图 1-1 就说明了这一点。原材料不纯、环境沉积或者正常制造过程中的各种残余物都可以成为有害影响的来源。从成品观点看,污染发生在什么地点并不重要,但是为了有效地控制污染影响,了解这种影响的来源乃是最基本的。

污染的分类

制定一个统一完整的污染分类系统是很困难的。污染可以以各种形式出现,例如固体、液体、气体或能量;也可以按照对产品的

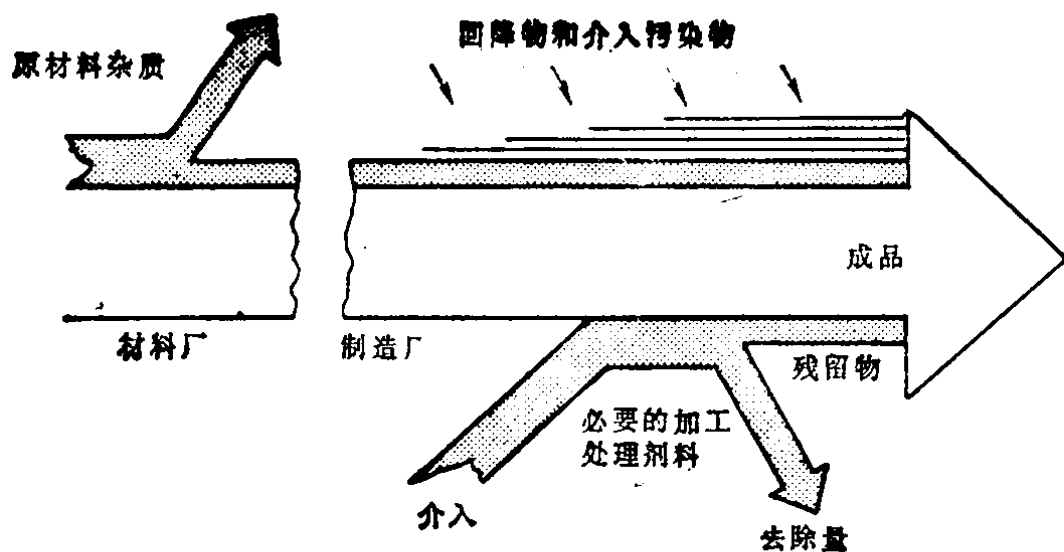


图 1-1 产品污染

影响来分类, 或者按照沉积机理——沉降、碰撞、凝聚作用和沉淀作用等来分类。本文根据污染本身特性进行分类, 这样, 就能比较容易地把污染传播方式和控制方法相联系。因此, 污染可分为四类: (1)有形物质(粒子); (2)有机化学药品; (3)无机化学药品和 (4)活的(微生物)有机体。

有形物质(粒子) “有形”这个词用来表示该物质具有一定的体积和形状。因此, 使我们发生兴趣的是通常以粒子形态出现的固体物质。的确, 可以把液雾看作是粒子, 还有固体性质的薄膜沉积等, 这些例外情况都可以归纳在这一类污染中, 它们的污染性质都是“有形”性的。既然在大多数情况下, “有形”污染是以粒子形式出现的, 所以本文将采用“粒子”这个名词来表示“有形”污染。

此类污染, 主要是污染物的存在造成对产品或生产过程的破坏作用。例如, 一颗沙粒使电动机的轴承划一道伤痕, 或者在照相过程中遮住光线的通过。当然, 二氧化硅沙粒有其化学性质。但是对于上面所讨论的污染过程, 其化学性质是无关紧要的。使得沙粒具有污染性质的是它的“有形”性。

粒子污染造成普遍的危害。家庭主妇抱怨灰尘, 矿工担心粉尘, 它是患硅肺病的原因; 至于微电子技术, 宇宙航空和制药工业这些精密部门的产品, 在充满灰尘的情况下更是制造不出来的, 因为粒状物质具有以下三种特性: (1)粒子普遍存在; (2)大量粒子是

活动的; (3) 粒径的分布范围很广。图 1-2 列举了从工厂区收集的灰尘采样中可以找到的一些典型物质。事实上, 每一种固体物质都可能变成灰尘随风飞扬。各种各样的尘源产生无数空中粒子。如果没有专门的粒子控制设备, 一个典型的工厂环境中每立方英尺空气可能含有 200000~10000000 个粒子。对于一个每立方英尺约有 1000000 个空中粒子的工厂, 即使通过过滤除去其中 99% 的粒子, 每立方英尺空气中仍就含有 1000 个残留粒子, 从而引起产品失效。不过, 这些残留粒子的粒径已属于亚微粒的范围。粒子大小的变化范围很广, 例如, 一粒海沙的直径通常达几个毫米, 但燃烧过的核灰尘的直径却只有 0.01 微米。

水泥粉尘	喷嚏和咳嗽的排泄物
沙子	香烟的烟雾
棉花	藻、孢子、细菌和花粉
衣服纤维	金属毛刺和碎末
头发	磨损粒子
表面附着物	炉子和火焰的散发物

图 1-2 粒子污染物

有机化学药品 许多人认为, 污染的控制就是粒子的控制。然而, 因为无粉尘环境的获得和鉴定问题已经解决, 所以, 其他形式的污染, 其影响就变得较为突出。物质的化学性质, 通常是按照有机特性或无机特性划分的。既然所有已知的物质都可能成为一种污染, 所以也就可以对污染进行如下的划分, 按照定义, 有机化学就是碳化合物化学。碳原子的共价键使其原子可以按照链、环、分支和交链方式几乎变化无穷地结合起来。有机物的这一共价性质使这种物质具有以下各种特性(相对离子物质而言):

1. 熔点和沸点低;
2. 可溶于有机溶液, 但不溶于水;
3. 易燃;
4. 形成化合物的反应是分子反应, 而且很复杂;
5. 溶液和熔融液不导电;

- 6. 通常存在同分异构体(分子式相同的不同化合物);
- 7. 大多数是由十种元素构成,化合物约有 1000000 种。

以上只是有机化合物的一般性质,也有不少例外的情况,说明这些一般性的特点是为了帮助大家区分有机物和无机物的不同之处。

有机物质普遍存在于各种工业中,既说明了其用途的广泛,也说明它们是污染的潜在因素。图 1-3 列举了一些电子工业常见的有机污染物。 这些例子说明有机污染物有多方面的来源,例如各种尘源的粒子沉积在产品表面上,前道工序的表面残留物,周围环境的蒸气凝结或使用润滑油,清洗之后留下的薄膜。 这些沉积和有形污染不同,也就是说有机物质的化学性质使污染测定和清除成为一个独特的问题。

油	碳质残渣	润滑脂
脂肪	焊剂	光致抗蚀剂
腊	涂料	溶剂
塑料		碳氢化合物火焰

图 1-3 有机污染物

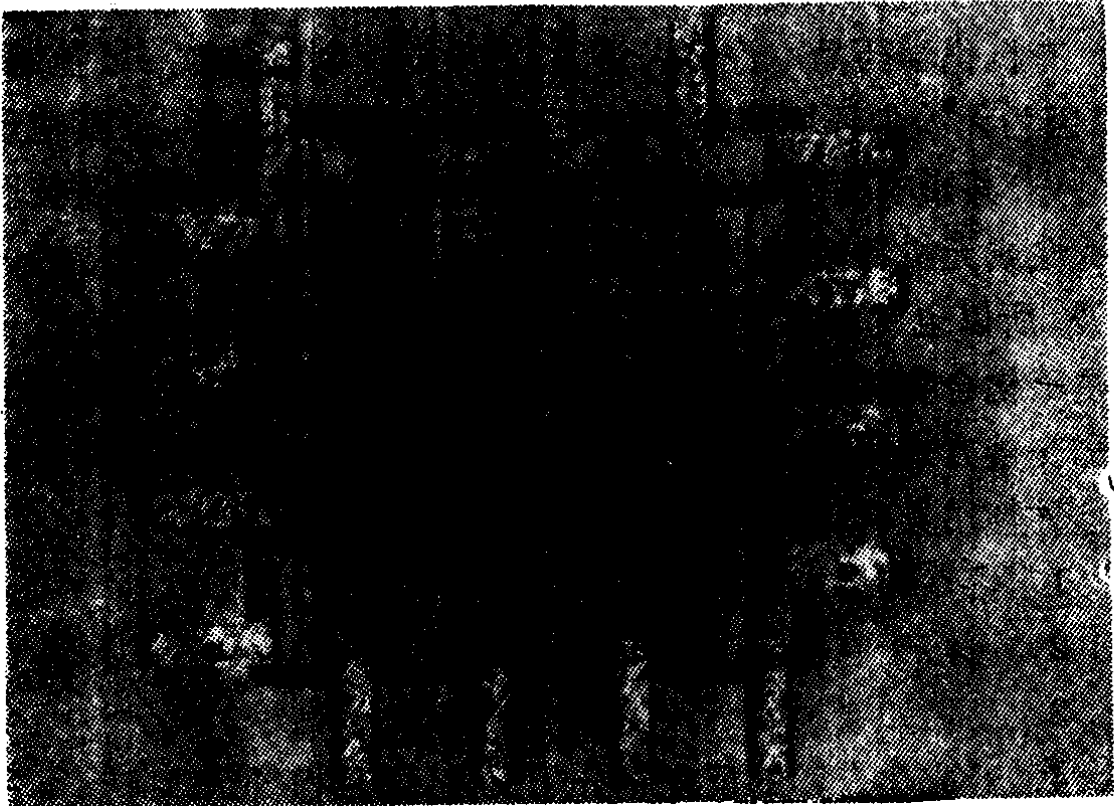


图 1-4 准备焊接的梁式引线,密封结集成电路片

无机化学药品 从污染观点来看,这一类污染主要和大多数无机化学药品的离子性质有关。因此,讨论无机物污染时,重点将是那些呈现离子性质的无机化学药品。如同有机(或共价)物一样,对无机(或离子)物也可以归纳为下列特性:

1. 熔点和沸点高;
2. 可溶于水,但不溶于有机溶液;
3. 溶液和熔融液导电;
4. 不易燃烧;
5. 形成化合物的反应是离子反应,而且简单;
6. 几乎不聚合,也很少有同分异构现象;
7. 由 103 种元素构成,化合物约有 100000 种。

当然,上述说明还有很多例外情况,而我们的目的是为了说明一些主要倾向,对其整个情况不作过多的论述。

无机物可溶于水及其溶液有导电性质是电子产品受到污染的主要原因。离子物质,甚至遇到一些细小的水迹,也会立即构成一个电介电池。有时引起电流使半导体器件短路,有时会使电池腐蚀以致原材料降级到不能使用的程度。即使没有水分,作为电介质,离子表面的污染电荷也可能引起器件内部体电荷的重新分配。

活的(微生物)有机体 简单地说,微生物污染就是能够再生的有机粒子。它们是生物类的微有机体,所以有必要作为单独一类污染来考虑。微生物有生活本领,能够大量繁殖,从而使产品质量下降或使植物、动物和人畜得病。电子工业通常受微有机物影响的现象是粒子性污染和在产品表面产生有机沉积物。但是,只有在需要高纯度处理的水中,微生物的生长才成为一个重要因素(见第 8 章)。

目前还没有弄清楚微生物对电子器件的直接作用是什么,但必须对有机体的变化和它们的有形特征有所了解。因此,当说到微生物的时候,它们可以是病毒、立克次体、菌类、原生动物和藻类。大量的、变化着的大小活有机粒子构成了对微电子产品和人类的潜在污染威胁。

污染传播物

经验表明, 尽管污染的来源多种多样, 但通常是通过少数污染传播物沉积在敏感产品上的。一般说来, 最有效又最经济的污染控制方法就是限制这些污染传播物。

产品表面的污染沉积一般经过多次累积, 包括由每一次机械、电气或化学加工工序、工厂生产环境、生产工人或工厂用水、化学试剂、压缩气体以及供加工过程用的废料处理系统所引起的各种污染。有时, 也许某一种污染传播物影响最大, 有时在特定条件下可能要求对所有的传播物都实行控制。下面将依次讨论它们的影响和相互关系。

加工工序 产品零件的各种加工, 无论是机械的、电气的或化学的都可能传播污染。热压焊接的接点或电气测试装置的探针表面都可能积上灰尘并将污染带给硅片。某些机械加工, 例如焊接、研磨或抛光等产生的粉尘和油沫也会溅落在其他待加工的零件上。电镀槽的溶液、镀件表面沉积灰尘和化学杂质均会使电镀质量下降。这些加工工序中的污染沉积是其副产品, 它们对压焊、测试、焊接和电镀等主要机能起有害影响。这些副产品的重要性是由它们对这些工序主要机能方面的影响所决定的。因为这一类污染对特定的产品和工序有密切的关系, 因此不便在本文中讨论。然而, 作为一种污染传播物, 在专门研究污染时, 却不可忽视它们的存在。

清洗工序 清洗有很多方法, 而用化学方法是最平常的, 其主要目的是进行清洗而不是加工。清洗工序穿插在制造过程中, 以去除加工工序的副产品(污染)和其他污染传播物带来的沉积物。清洗方法很多, 有材料表面清理(酸腐蚀)、溶解作用(三氯乙烯脱脂)、稀释(多级清洗)、皂化(去垢剂清洗)或置换(氟里昂干燥)等。清洗方式取决于污染类型、被清洗材料的种类和所要求的洁净度。

如同加工工序一样, 化学清洗工序也可能引起污染沉积这一副产品。例如, 浸渍溶液处理虽然能够很好去除产品表面的有机薄膜, 但有时也能使聚集在槽内的粒子重新沉积在产品上。此外,

如果对某种产品材料清洗方法不当,或者清洗操作不正确,就会使清洗不起作用,或者引起污染。因此,清洗工序既可用来消除产品的污染,也是造成产品污染的一个原因。如果清洗工序能够百分之百去除各种有害沉积而又经济的话,那末就几乎可以不用其他控制污染的技术了。但是,对精密产品一般是不可能的。所以必须在经济许可的基础上,同时对其他污染传播物进行有效控制。第6章和第7章将讨论用化学方法进行表面清洗的理论与操作。

工厂用水 在化学清洗工序中,大量使用各种不同性质的水作为水溶液的溶剂和供冲洗操作用。污染水源的水中物质包括从胶体到沙粒大小不等的粒子、生水中的有机盐 and 无机盐以及生长在给水系统中的活藻和细菌。影响污染测量和控制的关键问题是因为这些污染都是在水中的。在微电子技术中水冲洗经常是作为表面清洗的最后一道工序,所以“纯水”已经成为产品制造的普通要求,而过滤、去离子和消毒这些术语,对于那些供给高质量水的工厂和规定它们用途的有关人员乃是一些极普通的名词。

化学试剂 在讨论化学清洗工序时,强调了化学溶液因使用变差造成对产品的污染。但是,任何化学槽使用变差总是难免的。为了保证化学作用理想,要求溶剂和溶液都必须高度纯净。微电子技术中,大量使用各种类型的酸、碱、金属盐和有机溶剂。通常,为了消除化学杂质的污染都采用最高级的化学用料。在某些场合,假如商业制品质量不合要求,还需要进一步提纯。把化学用料当作产品污染的另一种媒介物处理及其制造过程中必要的安全和掌握标准将在第9章中讨论。

工厂环境 工厂周围包含有各种空中悬浮粒子群、水蒸气 and 辐射能,它们将对产品产生物理、化学、生物或能量等方面的有害影响。这里,我们将强调传播的方法(即它们是从空中来的),而不是污染的形式。环境作用可以是直接的(粒子降落在硅片上),也可以是简接的(粒子降落到清洗槽里,然后再沉积于硅片上)。图1-2说明了空中污染的各种来源:外界环境、工厂工人、生产设备或生产过程中的废料。工厂环境把其他污染源的作用加在一起构成一

个高度的流动体。这一环境是电子器件受到污染的主要传播者。所以,许多工业都把工厂环境控制和污染控制等同起来看待。有关工厂环境控制的理论和实践是第 10 章和第 11 章要叙述的内容。

压缩气体 微电子工业中的另一种污染“空中”传播物就是各种压缩气体,包括压缩的空气、氧气、氢气、氮气和氩气。提供这些气体是为了进行表面热处理、氧化、扩散、晶体生长、溅射、钝化和其他微电子工序中进行有关的环境处理。遍布在气体使用点的主要污染形式是粒子和残留气体杂质。但是,如果管道清洗或装配不当,引起象焊剂、管道涂料、去垢剂残留物这样一些有机物,也会使管道系统受到污染。所以,这些气体必须妥善地制取、贮存和分配,保证气体使用点的供气质量。从第 12 章我们将会知道,实现这一目标存在着许多困难。

人 在工厂中,人是主要的污染源,同时又必须保护人们的健康和安全,免受污染的影响。日常生产中,随时可以看到产品受人污染的现象,或者与产品直接接触,或者通过别的污染传播物(清洗工序,工厂环境等)造成污染。但是,人是进行生产最基本的因素,所以任何劳动生产都必须把职工的保健措施考虑进去。第 13 章介绍如何通过各种隔离措施来保证人对产品的污染减到最小。第 14 章将介绍保健措施。

废料处理 过去往往把污染传播物看作是与产品密切接触的,但就废料回收和处理来说,污染的可能性很大,其重点则将从产品转向社会公害。化学清洗工序中的各种副产品,例如无用的化学制品、有危险的蒸气和废水都应该作为日常工作的一部分从工厂环境中排走,以保证安全生产。但是,如果排气或排水系统不好,并且对回收的化学废料缺乏必要的处理,就会增加工厂空气中的汽化污染。所以为了防止对社会造成公害,化学清洗中的副产品在从工厂排走时需要进行适当的洗涤、中和和沉淀,或采取其他一些废料处理的措施。一般说来,废料的回收或搬运关系到对人和产品的污染问题,而其处理或排走却关系到社会公害问题。

第 15 章是叙述废料处理,它与污染的控制有密切关系。事实

上,它是化学清洗工序的最后一道工序,所以,控制不当就会对社会、职工和产品造成危害。

产 品 模 式

精密产品的日常工作通常包括从原材料、零件加工、装配、测试到最后的成品检验等一系列工序。对于不同的精密产品,具体细节变化很大。但是,就产生和传播大部分污染的制造设备和生产工序来说,对于多数(即使不是全部)精密工业却带有共同性。污染有“共同的”传播物:工厂环境和职工、工厂用水和用气、表面清洗设备和清洗工序、高纯度化学制品和工艺排废系统。因此,从精密工业取得控制污染共同传播物的经验对于其他工业也都适用。

本章其余部分将阐述目前采用半导体和薄膜制造的主要工序,并分别说明日常生产程序;即原材料、加工工序、测试和成品检验。这样,就能由此推及到其他产品,特别是对各种污染比较敏感的产品。

半 导 体 工 艺

目前正在生产和研制大量各种类型的半导体和半导体器件,尽管其材料、大小和类型各不相同,但是对化学和粒子污染都极其敏感。器件受污染影响的程度取决于制造工序、器件设计和器件规格。

半导体器件可以采用几种不同的半导体材料来制造,包括锗、硅、镓、砷和磷化镓。锗曾经是制造半导体的主要材料,但是,因为硅有较好的温度特性,所以很快获得了更多的应用。目前硅是用途最广泛的一种,然而,其他材料的应用也日益增多。每种材料都有其固有的化学和冶金特殊性,因而表现出不同的加工难度和要求。但是,在许多情况下,使用的设备和环境要求则大致相同。为了简便起见,下面将主要讨论硅的制造工艺及其在集成电路中的应用。

硅集成电路

美国电气和电子工程师协会对集成电路所下的定义是“在一块连续衬底上(或衬底内)集合起来的各自独立而又互相连接的电路元件的组合”。硅集成电路(SIC)比普通的装配电路具有造价低、体积小、能耗少、电气性能好和电路可靠性高等一系列优点。图1-4表示一块典型的硅集成电路组件——每边0.06吋长的正方形硅片上有26个元件的一个双门电路,采用双极结隔离梁式引线

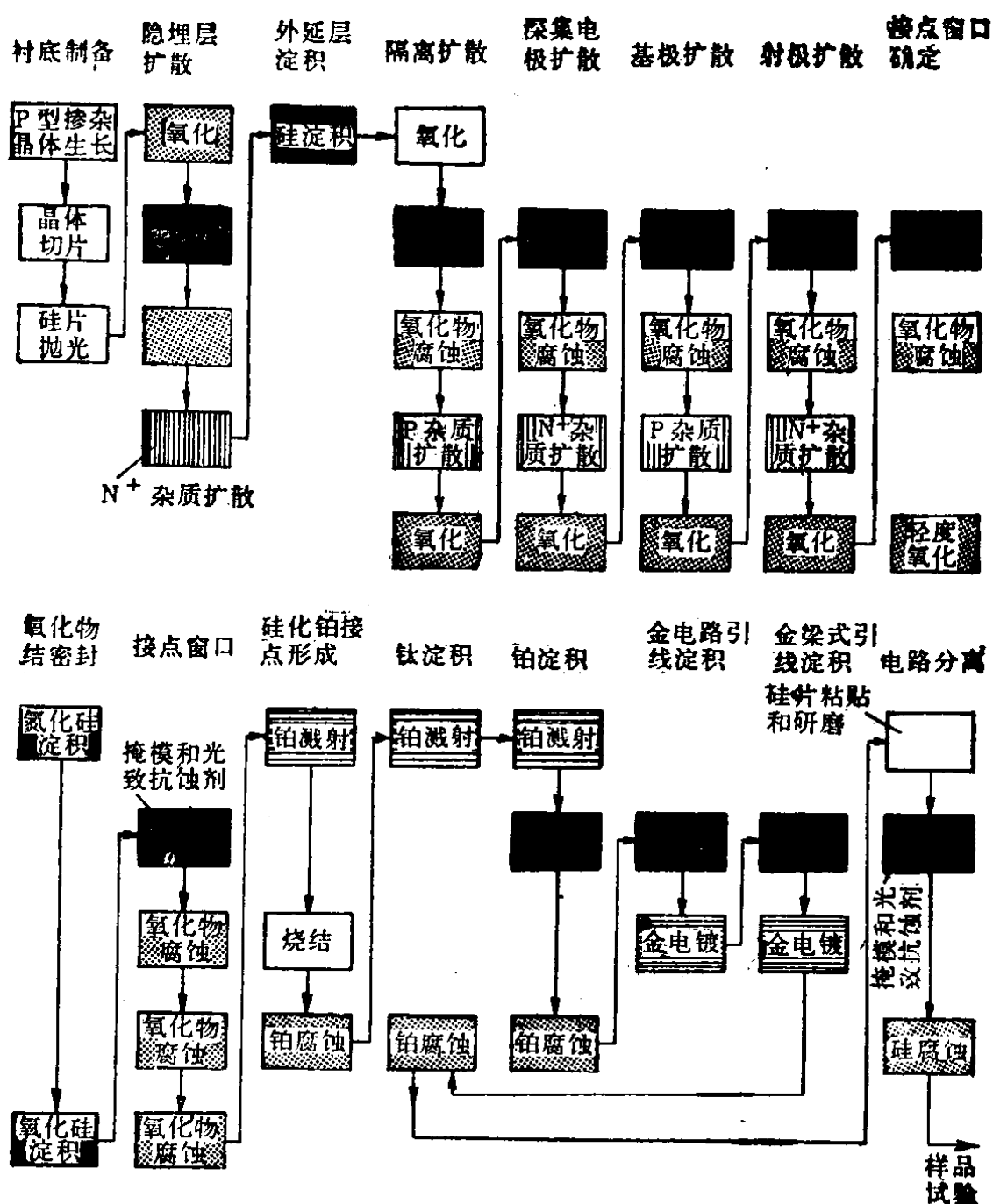


图 1-5 典型的梁式引线, 密封结硅集成电路的制造工艺过程,
相同阴影部分表示相似的操作

工艺。图 1-5 表示制造这种硅集成电路使用的主要工序。目前，正在研究一些新的工艺，至少可以使元件密度提高一个数量级。但是和通常情况一样，需要采取更为灵敏的工艺。

图 1-6 和表 1-1 为梁式引线单片集成电路剖面图，图中打斜线的阴影部分是 p 型硅，没有打斜线的空白部分则是 n 型硅[⊖]。

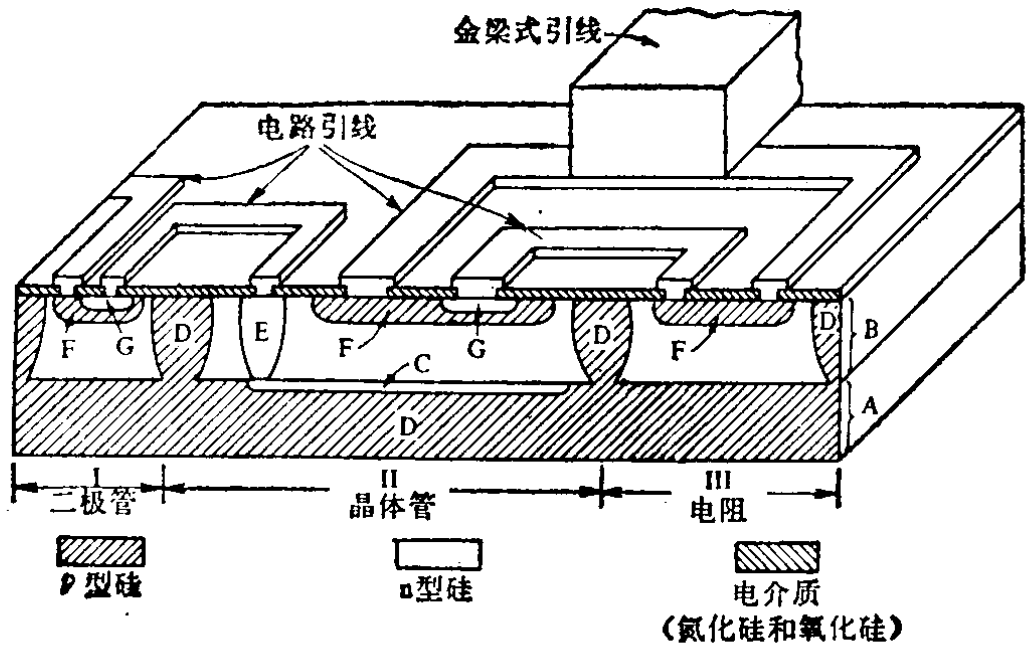


图 1-6 典型集成电路的剖面图

A—衬片 B—外延层(n) C--N⁺埋层(n) D—隔离扩散(p)
E—深集电极扩散(n) F—基极扩散(p) G—射极扩散(n)

表 1-1

区 域	名 称	硅的类型	扩 散 源
C	埋 层	N ⁺ ①	锑
D	隔 离	P ₊	硼
E	深集电极	N ₊	磷
F	基 极	P	硼
G	发 射 极	N ₊	磷

① + 号表示杂质浓度大。

⊖ 本征型(非常纯的)硅具有相当高的电阻，只有很小的导电能力。掺杂型硅有两种：
(1) n 型硅，这种硅里加入磷、砷、锑等杂质，造成多余电子导电；
(2) p 型硅，这种硅里加入硼、镓等杂质，造成缺少电子(形成空穴)，利用带正电荷的空穴运动而导电。
硅的电阻值与其杂质含量成反比变化。p 型和 n 型区相连接就形成一个电流只能向一个方向流动的整流结。

硅的类型和杂质浓度是由基片的类型或以后的处理方式所决定的。图上并表示一个双极硅集成电路的主要电路元件:晶体管,电阻和二极管。集成电路的全部制造过程就是:怎样产生这些不同的区域、元件的电路连接、电路测试以及为机械和环境保护提供管芯封装。

一般工艺过程——硅集成电路

为了产生所需要的 n 型或 p 型区域,芯片区要用适当的杂质进行有选择的掺杂:(1)在硅片上生长一层均匀的氧化物;(2)用光刻工艺在氧化层开窗口;(3)将适当的杂质扩散到曝露的硅内(氧化物防止了它下面的硅掺杂);(4)生长一层新的氧化物。如图 1-5 所示,每制造一个硅集成电路,上述过程要重复进行 6 次。再经过一道工序,刻在氧化物中的图形就在硅内明显下凹,然后用它来对准下一个图形。硅的掺杂层也可以通过所谓“外延”过程生长在硅片上。下面就每一道基本工序作一简单叙述。

硅片制备 硅集成电路制造中用的硅片,直径达 1.5~3.0 英寸,厚度为 0.010 英寸,这是一种对特定平面经过仔细定向,十分理想的单晶硅。为了得到这种单晶硅,要将硅经过气态反应的精炼,使其杂质含量小于 1×10^{-9} 。然后使它熔化并加入含量为 1×10^{-8} 的硼。最后,用经过严格定向的种晶,从这一熔液中拉出单晶硅锭。拉出的硅锭具有均匀的直径,长达 20 英寸。接着把它切割成厚约 0.02 英寸的薄片,并用化学和机械相结合的方法将其一个面研磨,并进行抛光,达到镜面光洁度,最终得到 0.010 英寸的厚度。

硅片清洗 在集成电路制造中,保持硅片表面的清洁是一道主要工序。在高温工作以前,硅片表面的粒子会引起氧化缺陷和潜伏性电路故障。化学残留物不一定立即产生明显的问题,但是可能改变硅的杂质浓度,从而直接引起电路故障,或者更为严重的是造成可靠性的下降。第 6 章和第 7 章将详细叙述硅片的清洗工艺。

氧化 为了生长掩蔽氧化物,需将已抛光的硅片放在氧化环