

半导体工艺 化学原理

江苏科学技术出版社

TN505

半导体工艺化学原理

乔冠儒 编

江苏科学技术出版社

1979·南京

内 容 简 介

本书主要介绍硅平面器件和集成电路制造工艺的化学原理。共分十章，包括衬底制备、外延、表面钝化、扩散、光刻、制版、化学清洗、纯水制备、引线封装、电镀与化学镀等工艺的化学原理。

本书题材新颖，比较简明实用，兼具手册特点，适于半导体器件研究或生产单位的工人和科技人员阅读，也可供高等院校有关专业师生参考。

半 导 体 工 艺 化 学 原 理

乔冠儒 编

江苏科学技术出版社出版
江苏省新华书店发行
盐城地区印刷厂印刷

1979年12月第1版
1979年12月第1次印刷

印数：1—5,500

书号：15196·22 定价：0.96元

书号 15196·022

定价 0.96元

前 言

本书初稿最早是作为南京工学院半导体器件专业的化学参考资料而编写的。资料印成后，很多工厂、学校和科研单位均前来索取。为了满足各方面的需要，近几年来，编者在院半导体器件专业和化学教研组部分教师协助下，参考了有关书刊资料，进行了较全面的补充和修改，并将修改稿征求了有关方面的意见，写成现在这本书。

为使我国电子工业获得较快的发展，搞好半导体器件和集成电路的研究和生产，迅速提高元、器件的质量是重要关键之一。国内近年来已出版了几本介绍半导体工艺、半导体物理方面的书籍，而本书则主要从化学角度来讲述硅平面器件和集成电路工艺方面的化学知识。由于编者实践经验不足，业务水平有限，此书一定很难满足读者的需要，故编者希望这本书能起一个抛砖引玉的作用，促使更多的同志来从事这方面的研究，为提高我国电子工业水平作出贡献。

借此机会，谨向所有给予过帮助的同志，包括提供资料的单位和同志，表示诚挚的谢意。

编 者

1979年1月于南京工学院化学教研组

目 录

前 言

第一章 衬底制备化学原理

一、硅晶体结构	1
二、多晶硅的制备	3
(一)三氯氢硅氢还原法	4
(二)AF硅烷热分解法	7
三、多晶锗的制备	9
四、单晶硅的制备	11
五、硅片抛光化学原理	12
(一)铬离子化学机械抛光	13
(二)铜离子化学机械抛光	14
(三)二氧化硅胶体化学机械抛光	15

第二章 外延工艺化学原理

一、外延生长的化学原理	18
(一)氢还原法	19
(二)热分解法	21
二、原材料的纯化	21
(一)四氯化硅的纯化	24
(二)氢气的纯化	26
1.分子筛(26) 2.脱氧剂-C-05催化剂(29) 3.常用的干燥剂 (脱水剂)(30) 4.钯管纯化原理(31) 5.其他净化剂(32)	
(三)加热材料的处理	33
三、硅片的气相抛光和自掺杂及其防止	33
(一)氟化氢气相抛光	34

(二) 水汽抛光	34
(三) 溴气相抛光	35
(四) 自掺杂及其防止	36

第三章 表面钝化化学原理

一、二氧化硅钝化膜	38
(一) 二氧化硅的结构	39
(二) 二氧化硅膜的制备	41
1. 热氧化法 (41)	
2. 烷氧基硅烷热分解沉积法 (43)	
3. 掺氮氧化法 (45)	
4. 低温氧化法 (47)	
5. 其他氧化法 (48)	
二、磷硅玻璃钝化膜	51
(一) 磷硅玻璃的结构	51
(二) 磷硅玻璃提取和稳定钠离子的机理	52
(三) 磷硅玻璃的制备	53
(四) 磷硅玻璃吸潮性的防止	54
三、三氧化二铝钝化膜	55
(一) 阳极氧化法原理	56
1. 有孔型阳极氧化 (56)	
2. 无孔型阳极氧化 (57)	
(二) 热分解法原理	58
(三) 水解法原理	58
四、氮化硅钝化膜	60
(一) 化学气相沉积原理	61
(二) 其他制备氮化硅膜的方法	63

第四章 扩散工艺化学原理

一、硼扩散的化学原理	67
(一) 固态杂质源	67
1. 三氧化二硼 (67)	
2. 氮化硼 (69)	
3. 二氧化硅乳胶漆源涂布硼扩散 (71)	
(二) 液态杂质源	73
1. 硼酸三甲酯 (73)	
2. 三溴化硼 (74)	

(三) 气态杂质源——乙硼烷·····	75
二、磷扩散的化学原理·····	77
(一) 固态杂质源·····	77
1. 磷钙玻璃 (77) 2. 磷酸二氢铵 (79) 3. 二氧化硅乳胶源涂布磷扩散 (79)	
(二) 液态杂质源·····	80
1. 三氯氧磷 (80) 2. 三氯化磷 (83)	
(三) 气态杂质源——磷烷·····	84
三、砷扩散的化学原理·····	85
(一) 掺杂氧化物固—固砷扩散·····	85
1. 砷烷氧化物源 (85) 2. 三氯化砷与四氯化锗氧化物源 (86)	
(二) 二氧化硅胶源涂布砷扩散·····	88
四、锑扩散的化学原理·····	88
(一) 箱法锑扩散·····	88
(二) 掺杂氧化物固—固锑扩散·····	90
五、硅P-N结显示的化学原理·····	91
(一) 光电效应法原理·····	91
(二) 氧化还原法原理·····	92

第五章 光刻工艺化学原理

一、光致抗蚀剂简介·····	93
(一) 负性光致抗蚀剂·····	94
1. 聚乙烯醇内桂酸酯系光致抗蚀剂 (94) 2. 环化橡胶系光致抗蚀剂 (100)	
(二) 正性光致抗蚀剂——邻叠氮醌类·····	105
1. 邻叠氮醌类光致抗蚀剂的结构与制备 (105) 2. 光化学分解机理 (106) 3. 优缺点 (108) 4. 配制 (108)	
(三) 电致抗蚀剂——PCDA-053光致抗蚀剂·····	108
二、光刻工艺化学原理·····	110
(一) 光致抗蚀剂的配制、涂敷与前烘·····	110
1. 光致抗蚀剂的配制 (110) 2. 涂胶 (111) 3. 前烘 (112)	

(二) 光致抗蚀剂的光交联	113
1. 聚乙烯醇肉桂酸酯的光交联 (113)	
2. 聚肉桂叉丙二酸乙二醇酯的光交联 (115)	
(三) 光致抗蚀剂的显影与坚膜	117
1. 显影原理 (117)	
2. 坚膜 (118)	
(四) 腐蚀原理	119
1. 硅的腐蚀 (119)	
2. 二氧化硅的腐蚀 (120)	
3. 氮化硅的腐蚀 (122)	
4. 铝的腐蚀 (123)	
5. 铬的腐蚀 (124)	
(五) 去胶的化学原理	127
1. 氧化法去胶 (127)	
2. 等离子体去胶 (128)	
3. 紫外光分解去胶 (129)	
4. 去胶剂去胶 (129)	

第六章 制版工艺化学原理

一、超微粒干版制备的化学原理	130
(一) 乳胶的组成与制备	131
(二) 乳胶配方中各成分的作用	133
1. 卤化银—感光剂 (133)	
2. 频那金醇—增感剂 (135)	
3. 苯骈三氮唑—稳定剂或防灰雾剂 (139)	
4. 铬钾矾—坚膜剂 (143)	
(三) 明胶在乳胶中的作用	144
1. 明胶的组成、结构与性质 (144)	
2. 明胶在乳胶中的作用 (149)	
二、超微粒干版照相冲洗的化学原理	150
(一) 照相潜影的形成	150
(二) 显影的化学原理	154
1. 物理显影原理 (155)	
2. 化学显影原理 (156)	
3. 显影剂性质对显影效果的影响 (161)	
4. 显影剂结构与显影性能的关系 (164)	
5. 配制显影液的注意事项 (165)	
(三) 定影的化学原理	166
1. 络合剂——硫代硫酸钠 (167)	
2. 中和剂——醋酸 (168)	
3. 保护剂——亚硫酸钠 (169)	
4. 坚膜剂——铬钾矾 (169)	
5. 防污剂——硼酸 (170)	
三、氧化铁彩色版制备的化学原理	171
(一) 化学气相沉积 (CVD) 法制备氧化铁版原理	172

(二) 涂敷法制氧化铁版原理	175
1. 二茂铁的制备与结构 (176)	
2. 聚乙烯二茂铁的涂敷(176)	
3. 聚乙烯二茂铁转化为氧化铁版 (177)	
四、PD照相法原理.....	178
(一) 光敏材料	179
(二) 成象原理	180
(三) 聚乙烯醇 (PVA) 版的制作及其敏化原理	183
1. 载体 (PVA版) 制备原理 (183)	
2. 光敏层的形成(183)	
(四) 高速稳定的物理显影液	184
(五) PD版与超微粒干版的比较	186

第七章 化学清洗

一、硅片表面杂质类型和清洗步骤	187
(一) 硅片表面沾污的杂质类型和来源	187
1. 分子型杂质 (187)	
2. 离子型杂质 (188)	
3. 原子型杂质(189)	
(二) 硅片清洗的一般步骤	189
二、硅片表面有机杂质的清洗.....	190
(一) 有机溶剂的去污作用	190
1. 甲苯、丙酮、乙醇的去污作用 (190)	
2. 无毒溶剂的去污作用 (193)	
(二) 合成洗涤剂的去油污作用	195
1. 碱和肥皂的去油污原理 (195)	
2. 合成洗涤剂的去油污作用 (197)	
三、硅片表面无机杂质的清洗	201
(一) 无机酸与杂质的反应	201
1. 盐酸 (201)	
2. 硫酸(202)	
3. 硝酸(204)	
(二) 络合剂和螯合剂与杂质的反应	205
1. 络合物简介 (205)	
2. 螯合物简介 (208)	
3. 王水的去污原理 (211)	
4. 氢氟酸的性质与作用 (213)	
(三) 氧化剂与杂质的反应	214
1. 重铬酸钾的氧化作用 (215)	
2. 双氧水的氧化作用 (216)	

第八章 纯水制备

- 一、纯水在半导体生产中的应用220
 - (一)天然水中的杂质220
 - (二)纯水的分类221
 - (三)纯水在化学清洗中的作用222
 - 1.充当溶剂(222) 2.起到冲刷表面的作用(223)
- 二、离子交换法制备纯水的原理223
 - (一)离子交换树脂简介223
 - (二)离子交换原理224
 - (三)离子交换树脂的预处理和贮存226
 - 1.新离子交换树脂的预处理(226) 2.树脂贮存应注意的几个问题(227)
 - (四)纯水制备的系统流程228
 - 1.常用系统流程的种类(228) 2.阴离子交换柱为什么要放在阳离子交换柱之后(231)
 - (五)失效树脂的再生232
 - 1.再生过程(233) 2.再生剂的选择(234)
 - (六)水的电阻率测定235
 - 1.静态测量法(235) 2.流动测量法(235)
- 三、电渗析法制备纯水的原理.....236
 - (一)电渗析的原理236
 - 1.电渗析过程(236) 2.离子交换膜的离子选择透过性(237)
 - (二)影响电渗析器运行的主要问题239
 - 1.极化和沉淀(239) 2.极区交换膜、电极板的腐蚀(240)
 - 3.电能消耗(240)
 - (三)高纯电渗析的原理240
 - 1.离子交换树脂的作用(241) 2.水的极化作用(241)
 - 3.高纯电渗析器的技术措施(242) 4.高纯电渗析法制备纯水的优点(243) 5.高纯电渗析法制备纯水存在的问题(243)

四、反渗透法制备纯水的原理	244
1. 渗透膜 (244) 2. 纯化水的原理 (244) 3. 生垢的原因 和处理 (244) 4. 存在的问题 (245)	

第九章 引线封装化学原理

一、装架工艺化学原理	246
(一) 银浆低温烧结	246
1. 银浆配制 (247) 2. 烧结的化学原理 (247)	
(二) 引线键合和焊接	248
1. 金丝 (248) 2. 铝丝 (249) 3. “脱键” 的原因 (249)	
二、陶瓷金属化	250
(一) 钨锰法	251
(二) 钛粉法	252
三、塑料封装的化学原理	253
(一) 塑料的选择	253
(二) 环氧树脂	254
1. 合成原理 (254) 2. 固化机理 (255) 3. 环氧树脂的优 良性能 (256)	
(三) 硅氧型高聚物	257
1. 硅油 (258) 2. 硅橡胶 (259) 3. 硅树脂 (260)	
(四) 1, 2-结构聚丁二烯	261
1. 1, 2-结构聚丁二烯的合成 (261) 2. 固化机理 (262)	
3. 1, 2-结构聚丁二烯模塑料的配制 (262) 4. 1, 2-结 构聚丁二烯模塑料的应用 (264)	
(五) 聚酰亚胺	264
1. 不溶性聚酰亚胺 (264) 2. 可溶性聚酰亚胺 (265)	
(六) 聚苯二甲酸二丙烯酸酯	266
(七) 塑料用填料的选择	268

第十章 电镀与化学镀

一、电镀概述	270
--------------	-----

(一) 电镀原理	271
(二) 二亚硫酸二锡络金(I)盐镀金	272
1. 原理(273) 2. 工艺规范(274) 3. 镀液配制原理(274)	
4. 电镀条件的选择(275)	
(三) 硫酸盐镀镍	277
1. 原理(277) 2. 工艺规范(280) 3. 电镀液的主要成分及其作用(280)	
(四) 焦磷酸盐镀铜	283
1. 原理(283) 2. 工艺规范(284) 3. 电镀液各成分的作用(284) 4. 工艺条件的影响(287)	
二、化学镀原理	287
(一) 化学镀镍	288
1. 次磷酸钠还原法(288) 2. 联氨还原法(291)	
(二) 化学镀铜	292
1. 原理(292) 2. 工艺规范(293) 3. 溶液各成分的作用(294) 4. 工艺条件的影响(295)	
三、水溶性涂料	295
(一) 水溶性涂料的机理	296
(二) 电泳涂装的原理	296
1. 电泳(297) 2. 电沉积(297) 3. 电渗(297) 4. 电解除(297)	
(三) 水溶性涂料的优缺点	298
1. 优点(298) 2. 缺点(298)	
附 录	299

- 附录一 半导体材料纯度的表示方法
- 附录二 化学试剂的级别
- 附录三 某些烷的物理和化学特性
- 附录四 常用低温材料的温度
- 附录五 硅P-N结染色显示液
- 附录六 国内外主要的光致抗蚀剂种类

- 附录七 常用的硅腐蚀液
- 附录八 常用金属和合金的腐蚀液
- 附录九 切片用粘结剂各成分的化学式与结构式
- 附录十 安全生产知识

主要参考书313

第一章 衬底制备化学原理

硅衬底的质量直接影响硅器件的质量。要想获得理想的硅衬底，首先必须制备高纯度的硅等半导体材料。我们要知道这些半导体材料是如何制备的，就必须了解有关这方面的一些化学原理；为了检查硅衬底的质量，还必须懂得一些硅结晶化学方面的知识；为了去掉衬底因切片和磨片而造成的机械损伤等晶体缺陷，还必须懂得一些硅片抛光的化学知识。为此，本章将讨论硅晶体结构与硅、锗制备的化学原理以及硅片抛光的化学原理。

一、硅晶体结构

硅在元素周期表中是第Ⅳ类主族元素。硅原子最外层有四个价电子，所以硅在它的化合物中主要显四价。金刚石型的晶体硅呈灰色，硬而脆，密度 2.42 (克/厘米³)，熔点 1420°C ，沸点 2355°C ，晶格常数 5.43 埃 (1 埃 = 10^{-8} 厘米)。

硅晶体分为单晶体和多晶体两种。在单晶体中，所有原子都按一定规律整齐地排列。多晶体则是由许多小粒单晶杂乱排列而成的晶体。多晶硅只有在拉制成单晶硅后，才能制造硅器件。

硅单晶的晶体结构与金刚石完全相似 (图1-1)。每个硅原子和邻近的四个硅原子以共价键相结合，组成一个正

四面体，而任一个硅原子都可以看成是位于正四面体的中心（图1-2）。每两个相邻原子之间的距离是2.35埃。

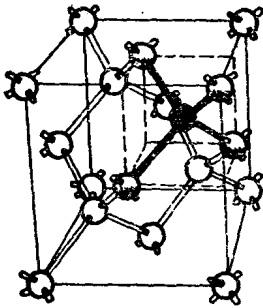


图1-1 硅的晶体结构

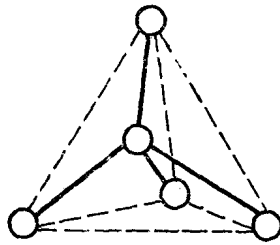


图1-2 硅原子排列的规律

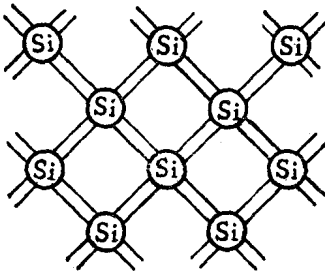


图1-3 硅的共价键结构示意图

为方便起见，我们把硅的共价键结构由立体的形式改画成平面图。在平面示意图中，原子之间的共价键用平行的两条线表示，如图1-3所示。

硅单晶中可以划分出一系列彼此平行的平面，这些平面称晶面。晶面的方位不止一种，为了加以区别，我们用不同的晶面指数来表示。晶面指数是用该晶面与直角坐标系的三个坐标轴的截距的倒数，并化成互质的整数比来定义的。例如与 X 、 Y 、 Z 轴截距都为 a 的晶面定义为 (111) ，如图1-4所示；与 X 、 Y 轴的截距为 a ，而与 Z 轴平行的晶面定义为 (110) ，如图1-5所示；与 X 轴的截距为 a 而与 Y 、 Z 轴平行的晶面定义为 (100) ，如图1-6所示。

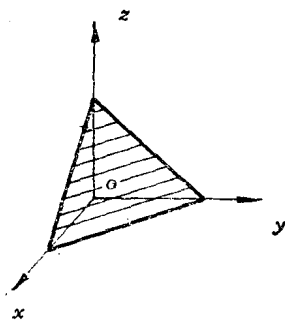


图1-4 (111)晶面示意图

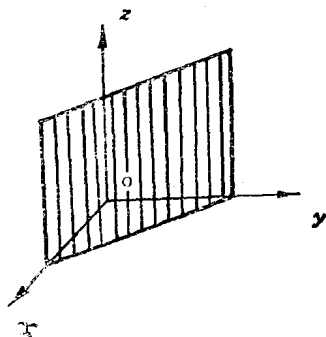


图1-5 (110)晶面示意图

晶体中的晶向是指和晶面垂直的方向或者说晶面的法线方向，它是晶面的生长方向。晶向在空间直角坐标系中的方位用晶向指数表示。晶体中的晶向是与该晶向相垂直的晶面名称一样的，但晶面指数用圆括号表示，而晶向指数用方括号表示，如(111)、(110)、

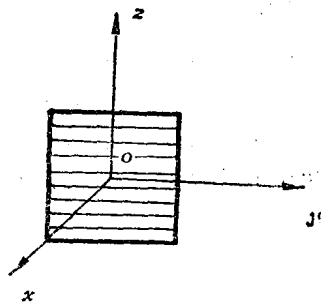


图1-6 (100)晶面示意图

(100)晶面的晶向分别为[111]、[110]、[100]。

二、多晶硅的制备

生产多晶硅的方法有十几种，但不管是那一种方法，都是首先从比较容易合成和提纯的化合物如卤化物，氢化物及其衍生物开始，经过精馏等物理提纯和化学提纯，最大限度地除