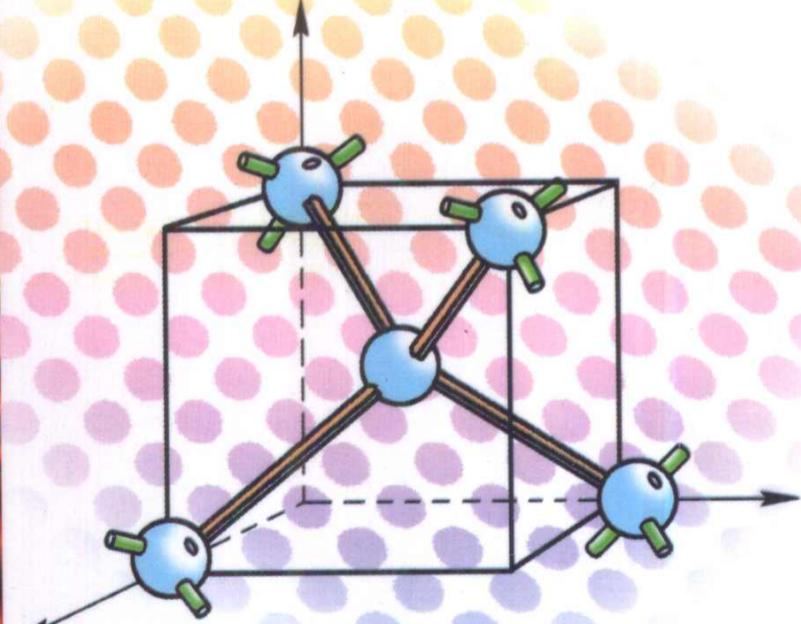


# 超大规模集成电路

## 衬底材料

# 性能及加工测试技术工程

● 刘玉岭 檀柏梅 张楷亮 编著  
● 赵正平 审校



冶金工业出版社

# 超大规模集成电路衬底材料性能 及加工测试技术工程

刘玉岭 檀柏梅 张楷亮 编著

赵正平 审校

北 京

冶金工业出版社

2002

## 内 容 提 要

本书介绍了作为超大规模集成电路衬底材料硅的性能、硅单晶衬底的加工工艺以及相关的测试技术。全书共分9章，分别为：硅单晶及硅化合物的化学性质、硅单晶的加工成形技术、超大规模集成电路硅衬底的抛光、外延技术、ULSI多层布线全局平坦化、集成电路中的清洗、硅单晶衬底及相关材料的物理性质、硅单晶中的缺陷及其对器件的危害、硅单晶性质的检测设备与技术。

本书可供半导体产业及相关领域的科研、生产、测试、管理等专业人员参考，也可作为大专院校相关专业教师与研究生的参考书及教材。

## 图书在版编目(CIP)数据

超大规模集成电路衬底材料性能及加工测试技术工程 /  
刘玉岭等编著 .—北京 :冶金工业出版社 ,2002.8

ISBN 7-5024-3050-4

I . 超… II . 刘… III . 超大规模集成电路—衬垫材  
料—性能试验 IV . TN47

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 037990 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 美术编辑 熊晓梅 责任校对 栾雅谦 责任印制 李玉山

利森达印务有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2002 年 8 月第 1 版,2002 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 20.5 印张; 491 千字; 311 页; 1-4000 册

39.50 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 序

半导体产业是现代电子工业的核心,而半导体产业的基础是硅材料工业。虽然有各种新型的半导体材料不断出现,但90%以上的半导体器件和电路,尤其是大规模集成电路(LSI)、超大规模集成电路(VLSI)和甚大规模集成电路(ULSI)都是制作在高纯优质的硅单晶抛光片和外延片上的。当前国内外硅材料工业的发展趋势是超微细化、高精度化、超高密度化和硅圆片的大直径化,目的在于提高VLSI的性能和降低成本。用于制作芯片的硅圆片,现在直径已达到300mm,预计再过10年,直径可能超过400mm。这对单晶的制备技术,乃至对整个微电子工艺及其设备,都提出了更高、更苛刻的要求。

鉴于硅单晶材料是半导体工业的基础,因此从事半导体领域的学术研究与工程技术人员,都需要深入地了解硅单晶的基本性质及加工中的性能控制,急需一本比较系统的相关专业教材。以刘玉岭教授为首的课题组从70年代至今一直从事硅单晶性能、加工及测试技术的研究,并多次获国家发明奖(5项)和省部级奖(18项)。他们将多年的研究成果进行汇总,结合教学经验并综合了国内外该学科发展前沿的技术编写了本教材。因此该书对从事半导体科学的研究和产业界的人员,对半导体微电子学专业以及相关信息电子科学与技术专业的教师、学生,都有很高的参考价值。

中国工程院院士

梁春广

2002年5月

# 前　　言

半导体硅单晶一直被视为半导体工业最重要的材料,而目前 IC(集成电路, Integrated Circuit)技术也已迈入小于  $0.13\mu\text{m}$  的时代,这使得 IC 制程的成品率与产品质量更加受到硅单晶质量的影响。近十年来,国际上 IC 工业的蓬勃发展对硅单晶质量要求愈来愈高,硅单晶尺寸由  $\phi 200\text{mm}$  向  $\phi 300\text{mm}$  发展。国内外关于单晶制备、性能控制的研发及相关文献、资料较多,但有关硅单晶加工性能控制及其相关技术的报道却很少,这就使微电子产品性能的提高和有关专门人才的培养受到了很大的影响,并使得许多有心钻研此领域的学生或工程技术人员,苦于没有一本系统的专业书籍可供参考与学习;另外,从事半导体元器件制造、设计与研发的工程技术人员,也必须对硅单晶材料的基本性质有所了解,才能更进一步提高半导体元器件的特性。因此,在这种情况下,为满足有关科研和企业技术人员的需要,自 1999 年开始,我们以多年来的研发成果、有关论文以及所收集到的有关学者(如孙以材、谢希文、林明献、张俊彦等)的论著、文献等作为参考,经过系统的整理,编撰成本书,以激发更多的优秀专业人才,加入硅单晶材料加工技术研发的行列中来。

硅单晶材料是半导体工业的基础,材料加工又是基础之基础,因此从事硅半导体的学术研究与加工的工程技术人员都有必要深入了解单晶硅的基本性质与加工过程。为此,本书在绪论中介绍了硅单晶材料工业的发展概况与现状。书中的主要内容为:

第 1 章重点介绍了对 IC 及硅衬底加工极为重要的硅及其化合物的主要化学性质,包括单晶硅、氧化物、氮化物、硅酸盐、玻璃、卤化物、氢化物、硅胶体等。

第 2 章介绍硅单晶片的加工成形技术。硅片加工质量是 ULSI 制备中基础的基础,由于有关方面的研究资料很少,本书对其进行了重点论述,其中包含本人的多项发明成果。

第 3 章介绍化学机械抛光的发展、设备、抛光液与控制技术。这是微电子技术的基础。其中也包含了本人多年来的创新成果与技术。

第 4 章介绍硅外延材料。外延片不存在表面损伤问题,是一个趋于理想的表面,这不仅为表面非常敏感的 CMOS 器件的制造提供了可靠的保证,而且还能解决 CMOS 电路的锁定问题,降低  $\alpha$  粒子的软误差,从而促进 CMOS 外延工艺技术的迅速发展。

第 5 章介绍 ULSI 的多层布线技术。目前微电子技术已向将几十亿个元器件集成在一个芯片上发展,致使芯片布线多层立体化,为此每层都要进行全局平坦化,惟一最佳方法是化学机械抛光(CMP)。当线条在  $0.13\mu\text{m}$  以下时,需用铜布线代替铝布线,目前的特征尺寸已达到  $0.1\mu\text{m}$ ,最多布线达 10 层,其要求之高和难度之大是可以想像的。为此本章对多层布线技术的 CMP 技术的理论、抛光液及控制技术进行了重点介绍。

第 6 章介绍微电子器件衬底片的清洗。随着微电子器件特征尺寸的变小和高成品率高质量的要求,对衬底表面洁净度的要求越来越高,而清洗难度愈来愈大。为此,本章介绍了国内外微电子清洗概况和清洗技术,重点是清洗机理、方法及设备。

第 7 章介绍硅单晶的基本物理性质。随着元器件尺寸的日益缩小,硅单晶的性质成为

影响 IC 制备中优品率的主因之一,因此了解硅单晶的基本特性是必要的。本章先介绍硅单晶的基本性质,接着引入导体电子能带结构、半导体及硅单晶光学性质、热性质、力学性质等。

第 8 章介绍硅单晶的缺陷及其对器件的危害。硅单晶的缺陷是目前硅单晶材料技术中最广为研究的课题,如何减少及控制硅单晶中的微缺陷,也是各硅单晶材料厂努力的方向。本章将着重于介绍 CZ 硅晶中最为常见的各种缺陷,随后将介绍点缺陷的生成理论,点缺陷随着温度聚结形成二次成长缺陷的结构,以及各种微缺陷的特性。

第 9 章介绍硅晶片性质的检验技术。硅晶片性质检验技术的目的已不仅仅是为了品质管制来筛选合乎规格的产品,它更重要的是提供了宝贵的信息,以供作为制造开发与改善品质的参考依据。因此本章介绍了一些重要的性质检验技术。

本书的服务对象,着重于大专程度以上的在校学生,以及从事半导体产业相关领域的工程师及专业人员。因此,本书在叙述上采取深入浅出的方式,既阐述基本理论,又介绍工程应用。对于非工科背景的读者,在研读本书时,应着重于基本的物化概念;而研究硅单晶原材料的读者如需更详细的知识,则可参考每一章所附的参考资料。

在本书的编写期间,我的博士生檀柏梅、张楷亮、王新,硕士生王弘英、狄卫国、甄可龙、李薇薇、韩云鹏等分别在各章节中做了大量的工作;信息产业部电子第十三研究所赵正平、梁春广、吕云安、张荣桂等对书稿进行了认真的审校;同时宁波海纳半导体有限公司风坤,洛阳单晶硅责任有限公司郝美功、蒋建国,晶华半导体材料厂李积和,北京有色金属研究总院张果虎等许多专家给予了大力支持与帮助。要感谢的人太多,在此实在无法一一地列出他们的姓名,在这里对提供写作资料及参与初稿审校的同事与友人一并表示衷心的感谢!

由于水平所限,本书不足之处欢迎广大读者批评指正。

河北工业大学微电子技术与材料研究所

刘玉岭

# 目 录

0 绪论 .....	1
0.1 半导体工业的发展 .....	1
0.2 硅单晶材料的重要性 .....	2
0.3 中国半导体工业的崛起 .....	3
1 硅单晶及硅化合物的化学性质 .....	7
1.1 硅及硅单晶的化学性质 .....	7
1.2 硅的重要化合物及其性质 .....	9
1.2.1 二氧化硅 .....	9
1.2.2 一氧化硅 .....	10
1.2.3 硅的硫化物 .....	10
1.2.4 氮化硅 .....	10
1.2.5 硅酸盐 .....	11
1.2.6 硅的卤化物 .....	13
1.2.7 硅的氢化物 .....	15
1.2.8 玻璃 .....	17
1.2.9 胶体 .....	20
1.3 IC 制程中的二氧化硅 .....	28
1.3.1 氧化膜的制备 .....	28
1.3.2 磷硅玻璃(PSG)钝化膜 .....	30
1.3.3 掺氯氧化 .....	32
1.3.4 IC 制程中氧化层相关问题 .....	41
1.4 IC 制程中的氮化硅钝化膜 .....	41
1.4.1 化学气相沉积原理 .....	42
1.4.2 其他制备氮化硅膜的方法 .....	43
参考文献 .....	44
2 硅单晶的加工成形技术 .....	45
2.1 单晶锭外形整理 .....	45
2.1.1 切割分段 .....	45
2.1.2 滚磨 .....	46
2.1.3 晶面定位 .....	46
2.2 切片 .....	46
2.2.1 晶片黏着 .....	47
2.2.2 结晶定位 .....	47

2.2.3 切片 .....	47
2.3 倒角 .....	49
2.4 磨片 .....	50
2.4.1 研磨设备:双面研磨机 .....	50
2.4.2 研磨的操作 .....	52
2.4.3 磨料 .....	53
2.4.4 磨削液 .....	53
2.5 硅单晶研磨片的清洗 .....	57
2.5.1 硅片清洗的重要性 .....	57
2.5.2 关于环保问题 .....	58
2.5.3 国内外硅单晶研磨片的清洗进展状况 .....	58
2.5.4 硅片清洗原理及基本概况 .....	59
2.6 腐蚀 .....	60
2.6.1 酸性腐蚀 .....	60
2.6.2 碱性腐蚀 .....	62
2.6.3 酸性腐蚀与碱性腐蚀的比较 .....	62
2.7 展望 .....	63
参考文献 .....	64
 3 超大规模集成电路硅衬底的抛光 .....	65
3.1 硅衬底的边缘抛光 .....	65
3.2 IC 中硅衬底的表面抛光 .....	67
3.2.1 抛光设备 .....	67
3.2.2 抛光的动力学过程和机理 .....	68
3.2.3 影响抛光速率及抛光片表面质量的因素 .....	69
3.3 抛光液 .....	72
3.3.1 碱的选择 .....	73
3.3.2 活性剂的选择 .....	74
3.4 抛光硅片表面质量与抛光工艺技术 .....	74
3.5 展望 .....	77
参考文献 .....	77
 4 外延技术 .....	79
4.1 硅外延技术在 IC 发展中的作用 .....	79
4.2 硅气相外延设备与基本化学反应 .....	83
4.2.1 硅气相外延设备 .....	83
4.2.2 硅气相外延的基本化学反应 .....	86
4.3 外延生长动力学 .....	87
4.3.1 外延生长速率 $v$ 与反应剂浓度 $Y$ 的关系 .....	88
4.3.2 两种极限生长情况及反应温度 $T$ 对生长速率 $v$ 的影响 .....	89
4.3.3 气体流速与硅片位置对生长速率的影响 .....	90

4.4	外延层中杂质浓度的分布 .....	92
4.4.1	掺杂原理 .....	92
4.4.2	扩散效应 .....	93
4.4.3	自掺杂效应 .....	94
4.5	硅烷热分解法外延与选择外延 .....	96
4.5.1	硅烷热分解法外延 .....	96
4.5.2	选择外延 .....	97
4.6	外延层的缺陷 .....	98
4.6.1	外延层缺陷种类及其成因分析 .....	98
4.6.2	外延层缺陷检验方法 .....	103
4.7	硅 CVD 外延自掺杂效应的分析研究 .....	103
4.7.1	概述 .....	103
4.7.2	理论分析 .....	103
4.8	硅外延片滑移线产生因素的实验研究 .....	106
4.8.1	理论分析 .....	106
4.8.2	实验与结果 .....	107
4.8.3	关于实验结果的讨论 .....	109
4.9	硅外延生长的工艺优化——反向补偿法 .....	109
4.9.1	概述 .....	109
4.9.2	理论分析 .....	110
4.9.3	实验与结果 .....	111
4.9.4	结论 .....	112
4.10	外延片夹层的测试 .....	113
4.10.1	外延片中的夹层 .....	113
4.10.2	夹层的检测 .....	113
4.11	三探针电压击穿法测外延层电阻率 .....	114
4.11.1	基本原理 .....	114
4.11.2	测量线路和装置 .....	116
4.11.3	测试步骤 .....	117
4.11.4	测试注意事项 .....	117
4.11.5	测量精度 .....	118
4.12	电容—电压法测硅外延层纵向杂质分布 .....	118
4.12.1	测试的基本原理 .....	119
4.12.2	用高频 Q 表的测试方法和测试电路 .....	121
4.12.3	测试步骤 .....	122
4.12.4	测试数据的处理与杂质浓度的测定 .....	123
4.12.5	测试条件与注意事项 .....	124
4.12.6	利用 C-V 测试仪和汞探针测外延片杂质浓度简介 .....	124
4.13	二次谐波法测外延层杂质浓度 .....	126
4.13.1	基本原理 .....	126
4.13.2	测试电路及其工作原理 .....	128
4.13.3	仪器的定标 .....	129

4.13.4 测试注意事项 .....	131
4.14 外延层厚度的测量 .....	132
4.14.1 层错法 .....	132
4.14.2 红外干涉法 .....	133
4.15 小结与展望 .....	135
参考文献 .....	136
 5 ULSI 多层布线全局平坦化 .....	138
5.1 平坦化方法和化学机械抛光 .....	139
5.1.1 几种平坦化技术及其用途 .....	139
5.1.2 化学机械抛光 .....	139
5.2 介质化学机械抛光 .....	145
5.2.1 概述 .....	145
5.2.2 介质化学机械抛光的机理分析 .....	146
5.2.3 CMP 浆料的成分及影响因素 .....	147
5.2.4 抛光垫的性质和作用 .....	151
5.2.5 介质绝缘膜的填充及其设备 .....	153
5.2.6 终点检测与 CMP 后的清洗 .....	155
5.2.7 介质 CMP 应用实例——逻辑 ULSI 层间绝缘膜的 CMP .....	156
5.2.8 小结 .....	157
5.3 铝布线与多层金属化 CMP .....	158
5.3.1 布线工艺原理 .....	158
5.3.2 插塞技术 .....	160
5.4 铜布线及 CMP 技术 .....	164
5.4.1 铜布线工艺 .....	165
5.4.2 铜布线 CMP 抛光液 .....	167
5.4.3 一种新型的碱性抛光液 .....	169
5.4.4 有机碱的选择 .....	171
5.4.5 多层布线铜 CMP 动力学研究 .....	172
5.4.6 小结 .....	174
参考文献 .....	175
 6 集成电路中的清洗 .....	178
6.1 概述 .....	178
6.1.1 清洗技术的发展阶段 .....	178
6.1.2 颗粒问题 .....	178
6.1.3 有机物问题 .....	180
6.1.4 离子问题 .....	181
6.2 晶片清洗的基本理论及方法 .....	181
6.2.1 硅片的表面状态与洁净度 .....	182
6.2.2 晶片清洗的基本环境与设施 .....	182

6.2.3 吸附理论	182
6.2.4 硅片表面沾污杂质的来源和分类	183
6.2.5 晶片清洗的原理及方法	184
6.3 颗粒吸附状态分析及优先吸附模型	185
6.3.1 颗粒吸附状态	185
6.3.2 优先吸附模型	186
6.4 表面活性剂	188
6.4.1 表面活性剂的作用机理	188
6.4.2 活性剂结构与性质的影响	189
6.4.3 常用表面活性剂简介	189
6.5 硅片清洗的常用方法与技术	190
6.5.1 湿法化学清洗技术	190
6.5.2 湿法清洗的化学品	193
6.5.3 干法化学清洗技术	193
6.5.4 束流清洗技术	194
6.5.5 替代清洗技术	194
6.6 清洗设备的结构	199
6.6.1 自动化学酸槽洗净系统结构	200
6.6.2 喷洗式单槽洗净系统结构	200
6.6.3 密闭容器洗净系统结构	200
6.7 溶液清洗技术的研究现状	200
6.7.1 关于 RCA 清洗效果的研究	200
6.7.2 关于污染物的形成机理与动力学研究	201
6.7.3 关于微观粗糙化的研究	201
6.7.4 关于兆频超声作用的研究	202
6.7.5 最新动态	202
6.7.6 溶液清洗技术的问题与发展方向	202
6.8 兆声清洗技术	203
参考文献	205
 7 硅单晶衬底及相关材料的物理性质	207
7.1 能带理论	209
7.2 半导体	211
7.2.1 本征半导体	211
7.2.2 非本征半导体	211
7.2.3 半导体的电导率与温度的关系	214
7.3 硅单晶的光学性质	215
7.3.1 折射指数与反射率	215
7.3.2 单晶对光的吸收	216
7.3.3 光电效应	217
7.4 硅单晶的热性质	218

7.4.1 硅单晶的热膨胀	218
7.4.2 硅单晶的热传导	220
7.4.3 硅单晶的热应力效应	223
7.5 硅的机械性质	226
7.5.1 机械应力与应变	226
7.5.2 弹性与塑性行为	226
7.5.3 机械性质与塑性变形	227
7.5.4 翘曲	229
参考文献	229
 8 硅单晶中的缺陷及其对器件的危害	231
8.1 硅单晶中的点缺陷	232
8.1.1 点缺陷的生成理论	232
8.1.2 微缺陷的生成及其影响因素	233
8.1.3 氧沉淀	234
8.2 硅单晶中的线缺陷(位错)	237
8.2.1 位错的基本组态——刃型位错和螺型位错	238
8.2.2 位错的密度与分布	240
8.3 硅单晶中的面缺陷(界面)	242
8.3.1 晶界与层错	242
8.3.2 氧化层错	243
参考文献	246
 9 硅单晶性质的检测设备与技术	251
9.1 硅单晶缺陷的检测	251
9.1.1 选择性腐蚀的原理	252
9.1.2 电化学腐蚀条件及其反应	252
9.1.3 影响半导体单晶电化学腐蚀速度的各种因素	254
9.1.4 电化学腐蚀在半导体技术中的应用	256
9.1.5 一些较重要的半导体腐蚀剂及其适用范围	256
9.1.6 光学显微镜的应用	262
9.2 导电类型的测量	263
9.2.1 导电类型的测量方法	263
9.2.2 测准条件的分析	265
9.3 电阻率的测量	266
9.3.1 两探针法	267
9.3.2 四探针法	267
9.3.3 涡电流法	270
9.3.4 扩展电阻探针法	271
9.3.5 C-V 法	273
9.4 单晶晶向的检测	275

9.4.1 晶体取向与硅半导体工艺之间的关系	275
9.4.2 检测方法	277
<b>9.5 氧浓度的测量</b>	<b>281</b>
9.5.1 测量原理	281
9.5.2 红外光谱仪	282
9.5.3 测试工艺和方法	284
9.5.4 测准条件和误差分析	285
<b>9.6 非平衡少数载流子寿命的测量</b>	<b>285</b>
9.6.1 概述	285
9.6.2 少子寿命的测试方法	286
<b>9.7 超微量分析技术</b>	<b>290</b>
9.7.1 感应耦合等离子谱仪	291
9.7.2 石墨炉原子吸收光谱仪	292
9.7.3 全反射 X 射线荧光光谱仪	293
9.7.4 X 射线电子能谱仪 XPS	293
9.7.5 X 射线形貌测试仪	294
9.7.6 扫描探针显微镜——原子力显微镜	295
9.7.7 俄歇电子能谱仪	297
9.7.8 扫描电子显微镜	297
9.7.9 透射电子显微镜	299
9.7.10 其他分析仪器简介	301
<b>参考文献</b>	<b>302</b>
<b>附录 1 硅单晶片材料及半导体工业常用名词的解释</b>	<b>303</b>
<b>附录 2 硅在 300K 的物理常数</b>	<b>309</b>
<b>附录 3 物理基本常数</b>	<b>310</b>
<b>附录 4 长度单位转换表</b>	<b>310</b>
<b>附录 5 压力单位转换表</b>	<b>310</b>
<b>附录 6 能量单位转换表</b>	<b>311</b>
<b>附录 7 力单位转换表</b>	<b>311</b>

# 0 緒論

## 0.1 半導體工業的發展

硅在自然界中的分布含量排第 3 位(仅次于氧和氢);它占地壳部分所含原子总数的 16.7%,地壳的主要部分是由含硅的岩层构成的,也就是岩层中或多或少地包含着硅和氧或其他元素组成的化合物的复杂混合物。形成普通沙粒的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),就是最常见的硅化合物。

在 20 世纪时,世人发现硅具有半导体的性质。这些性质包括电阻率(随着温度的增加而递减)、光电性(光线使得硅的电阻率减小)、热电效应、霍尔(Hall)效应、磁电效应、半导体与金属接触的整流效应等。

1947 年 12 月 23 日巴迪恩(Bardeen)、布拉顿(Brattain)及肖克利(Shockley)等人于贝尔实验室发明了晶体管(Transistor),正式开启了半导体时代的序幕。1950 年,蒂尔(Teal)及里特尔(Little)两人将泽克拉斯基(Czochralski)于 1917 年发明的拉晶方法,应用在生长锗及硅单晶上。这方法也成为现代生产高质量硅单晶的主要方法,在当时生长 2.54cm(1in)直径的硅单晶棒已经算是相当大了。Teal 持续致力于晶体生长技术的研发,因为他相信“单晶”材料可以制造出较好的晶体管,这种“相信”在他发现生长出来的单晶的少数载子寿命比多晶材料好时,得到了证实。

1952 年,普凡(Pfann)发明了区熔法(Zone Refining)大幅度地提高了材料的纯化技术水平,使得商用半导体晶体管也跟着于 1953 年问世了,不过由于锗较好的纯度与低温性质,当时多数的半导体公司大多使用锗作为晶体管的材料。直到 1954 年,Teal 才在德州仪器公司(TI)成功地开发出第一个硅晶体管,顺便一提的是,这项技术的突破,使得德州仪器公司由一个在当时无名的小公司,转变成为半导体界的龙头老大。

在硅晶体管的发明之后,半导体界致力于硅原料的纯化上。虽然硅单晶已可利用 Czochralski 方法获得,然而在 CZ 法中由于石英坩埚会受硅熔液(Silicon Melt)的侵蚀,产生氧污染的问题。于是为了获得高纯度的单晶棒,亨利·休里尔(Henry Theurer)于 1956 年发明了悬浮区熔法(Float-Zone Technique)。FZ 法因为没有使用容器来盛装硅熔液,所以不会有氧污染的问题。在这时期内,利用 CZ 法及 FZ 法所生产的晶体虽为单晶,但位错(Dislocation)却往往会出现于晶体中。后来在 1958 年,戴什(Dash)发明了一种可以完全消除位错的方法(Dash Technique)。因为有这种产生零位错(Dislocation-free)的方法,才使得生长大尺寸晶棒成为可能。

在有了质量较佳的硅单晶之后,半导体界的发展重心转到发展扩散掺杂技术(Diffusion-doped Technology)上,以此技术制造晶体管,可以比早期的合金技术(Junction Transistor)达到更高功率与更高频率。这种扩散掺杂技术也于 1954 年被用在制造大面积的二极管上。

1958 年,基尔比(Kilby)于德州仪器公司发明了集成电路,奠定了信息时代来临的基础。在不到一年内,诺依斯(Noyce)结合平面化技术及隔离技术,建立了现代 IC 结构的基本样板。自从第一代 IC 问世之后,半导体业的发展可以说是一日千里,晶片上的电子元器件的密度与复杂性,也由小规模 SSI(Small-scale Integration)、中规模 MSI(Medium-scale Integration)、大规模 LSI(Large-scale Integration)、超大规模 VLSI(Very-large-scale Integration)、一直增加到今日的甚大规模 ULSI(Ultra-Large-scale Integration)。而集成电路的应用范围,也变得相当广泛,如图 0-1 所示。

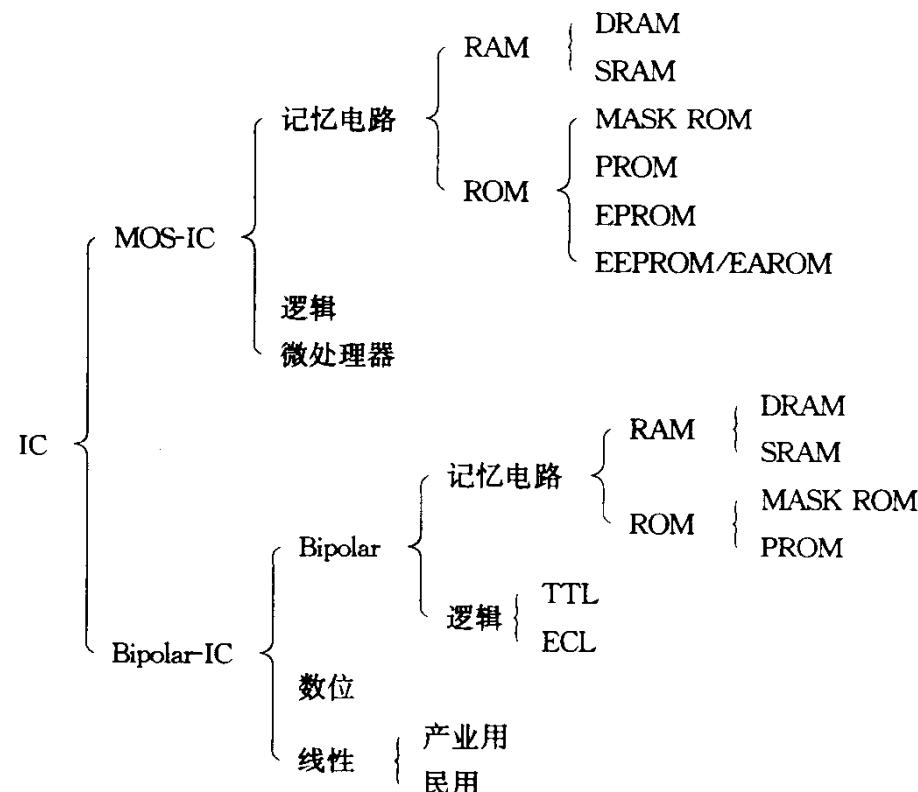


图 0-1 集成电路的分类

## 0.2 硅单晶材料的重要性

在 20 世纪 50 年代初期以前,锗是半导体工业应用的最普遍材料之一,但因为其禁带宽度(能隙)较小(仅为 0.66eV),使得锗半导体的操作温度仅能到达 90℃(因为在高温时,漏电流(leakage current)相当高)。锗的另一个严重缺点是无法在其表面形成一稳定的对掺杂杂质呈钝性的氧化层,例如:二氧化锗( $GeO_2$ )为水溶性,且会在 800℃左右的温度自然分解。相比而言,硅的禁带宽度(能隙)较大(1.12 eV),硅半导体的工作温度可以高达 200℃。硅晶片表面可以氧化出稳定且对掺杂杂质有极好阻挡作用的氧化层( $SiO_2$ ),这个性质使得硅在半导体的应用上远优于锗,因为氧化层可以被用在基本的集成电路架构中。在 1980 年以后,半导体界曾对 GaAs 的应用性产生极高的期待,这是因为 GaAs 不仅比硅具有更高的电子移动率(Electron Mobility),而且具有直接能隙(Direct Bandgap)的缘故。但因为高品质及大尺寸的 GaAs 不易获得,所以终究无法取代硅单晶材料在半导体业的地位。

甚大规模集成电路(ULSI)技术发展与硅材料加工技术相关。目前,集成电路工业所使用的硅单晶材料可分为抛光晶片(Polished Wafer)及外延晶片(Epitaxial Wafer)两种。这两种硅单晶材料均由高纯度的多晶硅经由晶体生长(Crystal Pulling)、切片(Slicing)、研磨(Lapping)、化学腐蚀(Etching)、抛光(Polishing)、清洗(Cleaning)等工序,而成为电特性、表

面物性、杂质标准等符合要求的抛光晶片。抛光片再经由化学气相沉积生长一层不同电阻率的单晶薄膜成为外延单晶硅片。整个硅单晶生长技术,比较成熟,资料较多,能满足微电子技术不断发展的需要。硅单晶加工制程则资料少,国内研发的技术人员更少,又涉及技术竞争,很少发表技术论文,而加工质量已成为微电子技术发展中的基础之基础,加工中的许多参数(包括平整度、损伤层及引入其他的污染源与缺陷)对 ULSI 电参数、优品率有着极为重要的影响。

目前国内主要引进国外材料加工设备,而加工技术均处于二三流水平,工艺技术投入与再开发很薄弱,已制约着我国微电子技术发展及参与国际竞争。

加工中每道工序工艺、技术选择与设计决定着 ULSI 制程中衬底产生二次缺陷的种类、数量、应力控制与释放、表面状态和参数变化,这涉及到材料学、结晶学、化学、化学工程、固体物理、物理化学、热力学、机械学、微加工技术等多学科知识。加工技术的提高,会直接促进 ULSI 性能的提高;高性能 ULSI 又要求对硅单晶材料高质量的加工,加工技术落后,又制约着 IC 的成品率与可靠性。器件性能与衬底材料加工既互相制约又相互促进。

很显然,仅有好的单晶材料,没有较高层次的 ULSI 衬底片加工技术,是不能生产出高成品率、高性能的 IC 产品。只有加工出高质量衬底基础材料,才能生产出高层次 IC 产品,并取得事半功倍的效果。目前当务之急:一是在加工技术上进行创造性研究,并加大资金投入;二是培养高层次工程人才(目前供求比数为 20:1)。

目前集成电路所使用的硅单晶材料,都是利用 CZ 法所制造出来的。随着集成电路工业的蓬勃发展,CZ 生长晶体技术也朝着大尺寸化迈进。大尺寸化的主要目的在于降低生产成本、提高晶片(Chip)的可用面积及增加生产效率等。在 CZ 生长晶技术的发展上,20 世纪 50 年代主要着重于位错的消除与纯度的提高,1970 年着重于直径控制的自动化上,1980 年着重于氧含量的控制,到了 1990 年以后则着重于微缺陷的控制。当早期集成电路技术还在  $1.0\mu\text{m}$  以上时,集成电路的成品率对于硅单晶材料的微缺陷(如 COP、D-defects、FPD 等)并不敏感,但随着集成电路技术线宽度的日益缩小,其制备成品率受微缺陷的影响变得相当重要。表 0-1 显示美国半导体协会(SIA)于 1997 年因应 ULSI 发展的需求,所预估未来 15 年内硅单晶材料规格的发展趋势。虽然这种预估显得过于大胆,但不可避免的是,硅单晶材料工业必须努力去开发超低缺陷的硅单晶产品,才能适应整个半导体工业的发展需求,在这方面首要研发重点应对衬底加工技术创造性研究、优化加工技术、跟踪分析,研究加工技术对衬底性能影响,尤其是在 IC 制程中的性能变化,使之控制有害变化,导向有益变化。只有对 IC 制备工艺与材料性能变化及与材料加工工艺之间关系进行深入研究,才能保证 ULSI 衬底器件的高完美性、低应力、高洁净,实现高优品、高可靠、低成本。

### 0.3 中国半导体工业的崛起

近期国内半导体产业急剧升温,从整个产业规模来看,半导体虽然还未能成为国内高新技术的主导产业,但已经显示出强劲的发展势头。从地域来看,国内的半导体项目主要集中在以北京为中心的京津地区、以上海为中心的长江三角洲地区和广东、福建沿海地区。据不完全统计,国内截至 2001 年 6 月底,已经有 7 家芯片工厂、10 多家封装工厂和 40 多家设计公司,2000 年产值已达 150 亿人民币,而 2000 年国内 22 家纯电子类上市公司的主营业务总收

表 0-1 SIA 对 ULSI 技术发展硅材料规格要求部分摘要表(1997 年)

技术发展年份	1997 年 250nm	1999 年 180nm	2001 年 150nm	2003 年 130nm	2006 年 100nm	2009 年 70nm	2012 年 50nm
一般特性							
晶片直径/nm	200	300	300	300	300	450	450
临界表面金属含量/atom·cm <sup>-2</sup>	$\leq 2.5 \times 10^{16}$	$\leq 1.3 \times 10^{10}$	$\leq 1 \times 10^{10}$	$\leq 7.5 \times 10^9$	$\leq 5 \times 10^9$	$\leq 2.5 \times 10^9$	$\leq 2.5 \times 10^9$
其他表面金属含量/atom·cm <sup>-2</sup>	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$	$\leq 1 \times 10^{11}$
氧浓度(容忍度 $1.5 \times 10^{-6}$ )(Old ASTM)	20~31	19~31	18~31	18~31	18~31	18~31	18~31
边缘排除量/mm	3	2	2	2	1	1	1
区域平坦度(SFQR)/mm	250	180	150	130	100	100	100
区域(site)大小/mm·mm	22×22	25×32	25×34	25×36	25×40	25×44	25×52
区域光散射缺陷(Localized Light Scatterers, LLS)/nm	125	90	75	65	50	35	25
LLS 缺陷总数/个·cm <sup>-2</sup>	$\leq 0.60$	$\leq 2.29$	$\leq 0.26$	$\leq 0.14$	$\leq 0.06$	$\leq 0.03$	$\leq 0.015$
每个晶片的 LLS 缺陷总数	$\leq 172$	$\leq 192$	$\leq 178$	$\leq 96$	$\leq 42$	$\leq 48$	$\leq 24$
每个晶片的微粒数	$\leq 41$	$\leq 60$	$\leq 47$	$\leq 38$	$\leq 27$	$\leq 36$	$\leq 22$
抛光晶片							
主体(Bulk)内之铁含量/atom·cm <sup>-3</sup>	$3 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$< 1 \times 10^{10}$	$< 1 \times 10^{10}$	$< 1 \times 10^{10}$	$< 1 \times 10^{10}$
氧化引起之层错	$\leq 7$	$\leq 4$	$\leq 3.5$	$\leq 2$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$
外延层							
外延层厚度	2~5(±5%)	2~4(±4%)	2~4(±4%)	2~4(±4%)	1~3(±3%)	1~3(±3%)	1~3(±3%)
外延层 88 结构缺陷	$\leq 0.0033$	$\leq 0.0029$	0.0026	0.0023	0.0019	0.0016	0.0013
每个晶片外延层结构缺陷数	$\leq 1$	$\leq 2$	$\leq 1.8$	$\leq 1.6$	$\leq 1.3$	$\leq 2.5$	$\leq 2$