

化学知识丛书 4



导体器件化学



李文郁 编著



科学出版社

内 容 简 介

本书是我社出版的《化学知识丛书》之一。从化学的角度出发,介绍半导体器件生产工艺中的基本原理。

全书共分八章。前三章扼要地介绍一些化学基本概念和基本理论,后五章重点阐述氧化、化学清洗、光刻、扩散、制去离子水以及制版等工艺中的化学过程和原理。对于其它有关的工艺原理也作了简要的说明。

各章内容以基本原理为主线,并注意到理论与工艺的密切结合,力求能使读者对工艺中的化学原理有比较系统而清晰的概念。

本书可供从事半导体器件、集成电路的研制和生产的技术人员、工人与有关专业师生阅读。

半 导 体 器 件 化 学

李文郁 编 著

责任编辑:王玉生

化学工业出版社 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

*

1981 年 7 月第 一 版

开本: 787×1092 1/32

1981 年 7 月第一次印刷

印张: 6 3/4

印数: 0001—5,640

字数: 130,000

统一书号: 13031·1637

本社书号: 2245·13—10

定价: 0.85 元

前 言

在半导体器件生产工艺中存在着大量的化学过程，本书从化学的角度出发阐述其中的基本原理，使读者对工艺过程从本质上有较深入的了解。这对提高和发展现有的工艺水平具有十分重要的意义。

本书共计八章。前三章扼要地介绍一些化学基本概念和基本理论，为阅读后几章奠定必要的基础。后五章重点介绍氧化、化学清洗、光刻、扩散、制去离子水以及制版等工艺中的化学过程和原理。对于其它有关的工艺原理也作了简要的说明。

各章内容以基本原理为主线，并注意到理论与工艺的密切结合，力求能使读者对工艺中的化学原理有比较系统而清晰的概念。由于水平所限，错误和不当之处在所难免，希望读者批评指正。

本书在编写过程中，承中国科学院半导体研究所叶汝求同志详细审阅，陈志恭同志提出许多宝贵意见，我院李印增、朱广大等同志大力协助，在此一并谨致谢忱。

李文郁

于北京工业学院

目 录

前言.....	i
第一章 晶体的结构.....	1
一 晶体的特征	1
二 晶体的基本类型	3
三 晶胞	11
四 晶面	14
五 硅、锗单晶中几种晶面的比较	16
六 器件生产工艺中与晶体结构有关的一些问题	22
第二章 电离平衡.....	27
一 弱电解质的电离平衡	27
二 弱电解质电离平衡的移动	33
三 多相离子平衡	41
四 络合物、络离子的离解平衡	46
五 络合物在器件生产工艺中的应用	52
第三章 电化学.....	55
一 原电池	55
二 电极电位	57
三 氧化还原反应进行的方向	62
四 电解、电镀	63
五 阳极氧化	69
第四章 硅的高温氧化、硅的化合物	72

一 硅	72
二 硅的高温氧化	76
三 二氧化硅	79
四 石英玻璃	81
五 有机硅化合物、热分解淀积二氧化硅法	82
六 磷硅玻璃	85
七 碳化硅	87
八 氮化硅	87
九 四氯化硅	89
第五章 化学清洗	90
一 硅片表面沾污的杂质类型和来源	90
二 有机溶剂的去污作用	92
三 合成洗涤剂的去污作用	94
四 无机酸的去杂质作用	98
五 去离子水在清洗中的作用	106
第六章 光刻与扩散工艺中的化学原理	107
一 光刻工艺简介	107
二 光刻胶	110
三 等离子体去胶	121
四 扩散工艺	122
第七章 离子交换树脂与去离子水的制备	139
一 H型阳树脂	139
二 OH型阴树脂	142
三 去离子水的制备原理	145
四 离子交换树脂的再生	147
五 电渗析法脱盐	150
第八章 制版工艺中的化学原理	154
一 制版工艺简介	154

二	乳胶的组成与制备	155
三	乳胶中明胶与卤化银的作用	158
四	光谱增感	162
五	敏化中心、潜影	167
六	灰雾	171
七	显影	174
八	定影	184
九	加厚与减薄	188
十	金属版	190
附录.....		194
一	半导体材料及辅助材料的纯度表示法	194
二	化学试剂的级别	194
三	酸、碱与盐的溶解性表	196
四	常用有机溶剂的重要物理性质	197
五	王水、洗液的配制	198
六	常用的硅腐蚀液	198
七	半导体材料与金属的常用腐蚀液	199
八	分子筛与 105 催化剂	200
九	化学镀镍	202
十	硅片的化学机械抛光	206

第一章 晶体的结构

固体可分为晶体和非晶体两类。本章在介绍晶体的一般概念的基础上,着重阐述硅、锗的晶体结构,并讨论在半导体器件生产工艺中与晶体结构有关的一些问题。

一 晶体的特征

晶体都具有规则的几何外形。例如,食盐的晶体是立方体形,明矾的晶体是八面体形,硝石的晶体是棱柱体形(图1-1)。而非晶体(如玻璃、橡胶、松香、沥青等)则没有规则的几何外形。

晶体还具有各向异性的性质(方向不同,性质也随着不同)。例如晶体的解理性^①、导热性、光学性质等在各个方向上常是不相同的。非晶体则是各向同性的。

此外,晶体具有固定的熔点。当将晶体加热到熔点时,它就开始熔化。继续加热,有更多的晶体熔化,但温度不上升,这时外界所供给的热量都用于使晶体变为液体。只有当晶体全部熔化后,温度才能继续上升。非晶体加热时,则没有固定

^① 晶体沿着某一平面裂开的性质称解理性。

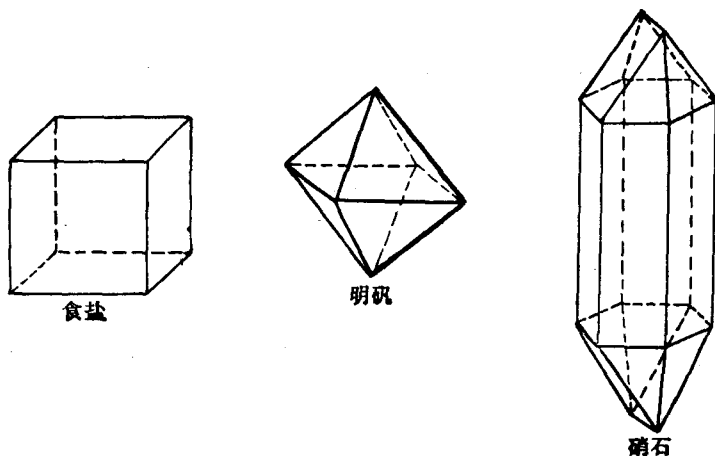


图 1-1 晶体的形状

的熔点,而是随着温度的上升逐渐软化,开始流动,最后完全变成液体。

但是,不要认为某些物质总是晶体,而另一些物质总是非

晶体。由于条件不同,同一物质可以形成晶体,也可以形成非晶体。例如,在自然界里, SiO_2 有晶体(石英),也有非晶体(燧石)。又如玻璃虽然是非晶体,但经过反复多次加热和慢慢冷却也可转化为晶体。

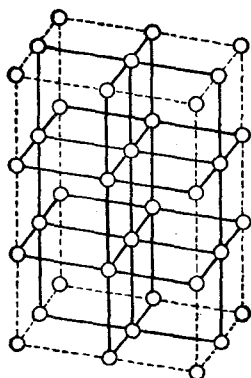


图 1-2 晶格模型

晶体的上述特征是其内部结构的反映。应用 X 射线进行研究的结果指出,组成晶体的粒子是有规则地排列在空间的一定点上。这些点

的总和称为晶格。排有粒子的那些点称晶格的结点。图 1-2 就是晶格的一种模型。晶格为一切晶体所特有，即晶体是具有一定晶格结构的物质。

晶体具有规则的几何外形，各向异性等性质是就单晶(体)而言。通常所见到的一般是多晶(体)。在单晶中晶格结构是连续的。例如，在硅单晶中所有的硅原子都是有规则地呈周期性的排列。多晶则是由无数个微小的单晶无规则地堆积而成。晶体的内部结构也是就单晶而言。

二 晶体的基本类型

应用 X 射线对晶体的研究，不仅能测定晶体中粒子在空间排列的方式和距离，并且能确定在晶格结点上的粒子是离子、原子还是分子。构成晶格的粒子不相同，自然也就影响到晶体的性质。按照晶格结点上粒子的种类，可将晶体分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四种基本类型。

1. 离子晶体

离子晶体的结构特点是：在晶格的结点上交替地排列着正离子和负离子，所有的离子都和它直接相邻的带有相反电荷的离子以静电引力相吸引，即以离子键相结合。例如， NaCl 便是一个典型的离子晶体，图 1-3 是它的晶格和离子排列情况。

从图可知，每个 Na^+ 离子周围有 6 个 Cl^- 离子和它直接

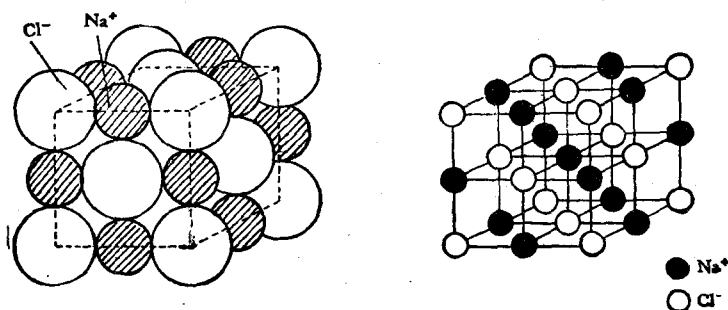


图 1-3 氯化钠晶体的结构

相邻;同样,每个 Cl^- 离子周围有 6 个 Na^+ 离子直接相邻。离子键贯穿在整个晶体里各相邻的正、负离子之间,把它们连成一个整体。显然不能把晶体里某个 Na^+ 离子看成只和 1 个 Cl^- 离子相结合,并把它们孤立起来成为 1 个 Na^+Cl^- 分子。整个晶体可认为是一个巨大的分子。

在一般情况下,分子式 NaCl 实际是化学式,它并不代表氯化钠分子。简单的 Na^+Cl^- 分子(离子型分子)只有在氯化钠的蒸气中才存在。

CsCl 也是离子晶体。图 1-4 是它的晶格。每个 Cs^+ 离子周围有 8 个 Cl^- 离子和它直接相邻,同样每个 Cl^- 离子周围有 8 个 Cs^+ 离子直接相邻。

各种离子化合物(例如几乎所有的盐类和许多金属氧化物),在固态时都形成离子晶体。

复杂的离子化合物晶体,如 CaCO_3 , Ca^{2+} 离子和 CO_3^{2-} 离子分别排列在晶格的结点上并以离子键相互作用,而结点

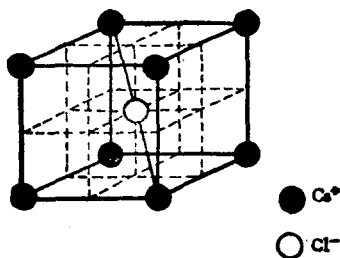


图 1-4 氯化钾晶体的结构

上 CO_3^{2-} 离子的内部则是以共价键结合的。

离子晶体有下列通性：由于离子键是离子间强烈的静电引力，所以离子晶体的熔点高（常温下离子化合物总是固态），硬度相当大，难挥发。在熔成液态时，由于正、负离子的移动比较自由，因此液态的离子化合物能导电。在液态时，正、负离子仍然以静电引力相吸引，所以离子化合物的沸点高。

2. 原子晶体

原子晶体的结构特点是：晶格的结点上排列着中性原子，这些原子以共价键和邻近原子相结合。例如，金刚石是碳的原子晶体，其结构如图 1-5。

在金刚石晶体里，每个碳原子和邻近的 4 个碳原子以共价键相结合，组成一个正四面体，而任何一个碳原子都可以看成是位于一个正四面体的中心。

硅、锗等单质的晶体结构和金刚石完全相似。

在原子晶体里，由于原子间以牢固的共价键相结合，所以

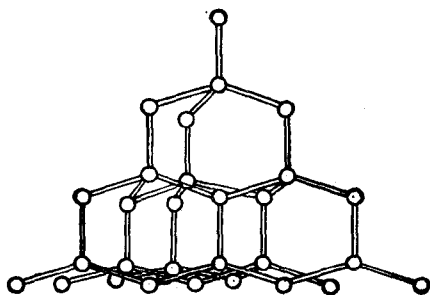


图 1-5 金刚石的结构

原子晶体具有下列通性：熔点高，硬度大，难挥发，几乎不溶于任何溶剂，在固态、液态不导电^①，并且化学性质稳定。

以原子晶体存在的物质为数不多。例如，C、Si、Ge 等单质以及 SiC、SiO₂ 等化合物的晶体是原子晶体。

SiC（金刚砂）的结构和金刚石相似，只是每个 C 原子的 4 个相邻原子是 Si，每个 Si 原子的 4 个相邻原子是 C，彼此以共价键连在一起。

SiO₂（石英）的晶体结构如图 1-6。每个 Si 原子和 4 个 O 原子以共价键相结合，并且位于后者所组成的正四面体的中心。每个 O 原子位于 2 个 Si 原子之间。

在原子晶体中不存在分子，例如在金刚石晶体中不存在由 C 原子组成的分子，在 SiC 晶体中不存在由 1 个 Si 原子

① 有些原子晶体，如 Si、Ge 等是半导体，它们的导电性介于导体和绝缘体之间。

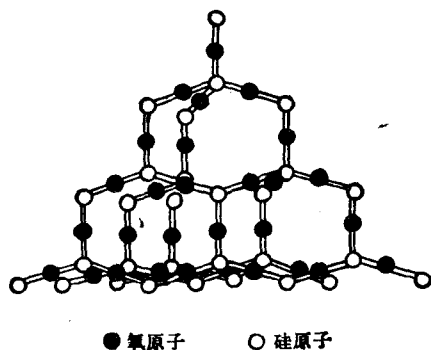


图 1-6 石英的结构

和 1 个 C 原子所组成的 SiC 分子，只能把整个晶体认为是一个巨大的分子。

3. 分子晶体

分子晶体的结构特点是：在晶格的结点上排列着分子（分子内部的原子是以共价键相结合的），分子之间的作用力是分子间力，这种作用力比离子键、共价键弱得多。一般说来，分子量越大，分子间力也越大。

固态 CO_2 便是分子晶体，它的晶格如图 1-7 所示。

由于分子晶体里分子间的作用力弱，所以这种晶体一般具有下述通性：熔点低、硬度小、具有明显的挥发性。又由于组成这种晶体的粒子是不带电的中性分子，所以无论在液态或固态都不导电。

惰性气体、大多数非金属单质（如磷、碘等）以及大部分共价化合物（如二氧化碳、水等以及许多有机化合物），在固态时

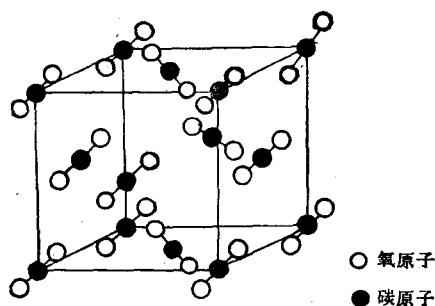


图 1-7 二氧化碳晶体的结构

都是分子晶体。

上述三类晶体,只有分子晶体中存在着分子。

4. 金属晶体

金属易传热、导电,具有延展性,且多数硬度较大,熔点、沸点较高。这些物理性质反映了金属晶体的结构具有不同于其它类型晶体的特殊性。近代金属结构理论认为:在金属晶体里,晶格的结点上排列着金属正离子和金属原子,在这些离子、原子之间则存在着从金属原子脱落下来的电子(图 1-8,

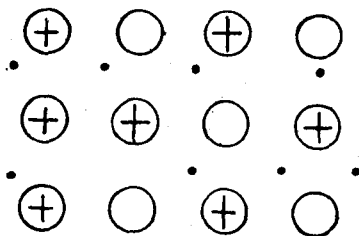


图 1-8 金属晶体

图里黑点表示电子)。这些电子不是固定地各属于某个离子,而是为全体离子所共有,它们自由地在结点间运动,因此称自由电子。

应当指出:自由电子在运动中随时都有可能和离子结合,使它重新成为原子,同时,原子上的外层电子也随时都有可能脱落下来成为自由电子。

金属里的原子成为离子的机会是均等的,通过自由电子的作用,相互联结起来成为晶体。这种由于自由电子的存在而将金属晶体中的粒子联系在一起的化学键称金属键。

金属的显著的物理性质,如前述的导电性、导热性以及延展性等,都可以从金属的结构得到说明。当金属在很小的外加电压作用下,原来运动方向是混乱的自由电子,便立即沿着一定的方向流动,从而显示出良好的导电性。

当金属的某一部分受热时,由于自由电子在运动中会不断地和金属离子及原子发生碰撞,从而引起它们之间的能量交换,这样便把局部获得的热能迅速地传到其它各部分。这就是金属容易传热的原因。

当金属受到外力作用时,晶体里的各层离子和原子发生相对的滑动,但相互联结的金属键依然存在(图 1-9),因此金属发生变形时不致断裂。这就是金属具有延展性的原因。

在固态或液态金属里都不存在简单的分子。在高温下金属的蒸气里有金属原子存在,这时原子之间不存在金属键,所以由金属键所给予金属的各种特性在气态金属里都不存在。

在上述四种基本类型的晶体以外,还有一些过渡型的晶

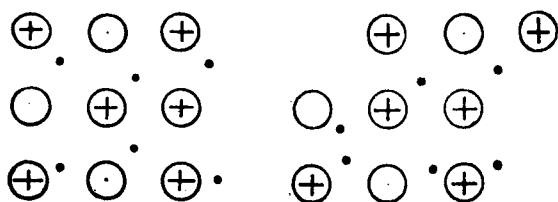


图 1-9 金属晶体中各层间发生相对滑动的示意图

体。例如，石墨的晶体就是一个常见的例子。

从图 1-10 可以看出石墨是一种层状结构的晶体。每个

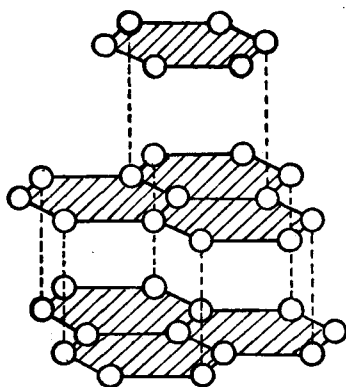


图 1-10 石墨的结构

碳原子和相邻 3 个碳原子以共价键相结合，形成一个巨大的层状分子。整个晶体由许多这样的平面层所组成。每个碳原子所余下的 1 个价电子可以在层和层之间自由运动。实验测得同一平面层上相邻碳原子之间的距离是 $1.45 \text{ \AA}$ ，层和层之间相距 $3.345 \text{ \AA}$ 。层和层之间的作用

力比同层碳原子间的结合力弱得多，近似于分子间力。

从石墨晶体的结构可以理解它的一些性质。由于层和层之间的作用力弱得多，所以石墨晶体容易在层间断裂，因而它和金刚石不同，硬度小。由于层间的电子运动比较自由，所以它有良好的导电性。石墨的导电性，在平行于层的方向几乎比垂直于层的方向大 10,000 倍，这说明晶体的各向异性是由

于晶体在不同方向上的结构有所不同而引起的。在同一平面上碳原子间是以牢固的共价键相结合，因此石墨和金刚石相似，熔点高、化学性质不活泼。

三 晶 胞

晶格的结构具有周期性，可以从中划分出具有代表性的最小部分，这一最小部分称晶胞。整个晶格的结构可通过晶胞表示。图 1-3、1-4、1-7 就分别是 NaCl、CsCl、固态 CO_2 的晶胞。这些晶胞都是立方体形，同属于立方晶系①。

① 晶胞的形状可用平行六面体表示，如图 1-11。图中 a 、 b 、 c 分别是晶胞的边长， α 、 β 、 γ 分别是两边的夹角。晶胞的边长和夹角有 7 种类型，据此晶体可分为 7 大晶系：

1. 立方晶系 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2. 四方晶系 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
3. 正交晶系 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. 单斜晶系 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
5. 三斜晶系 $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

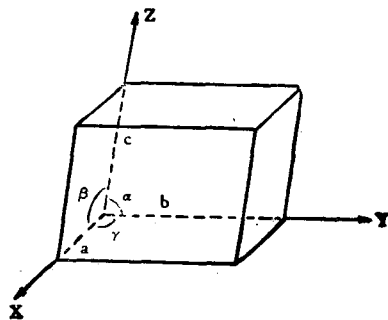


图1-11 平行六面体