

電子 裝置製程技術

西永頌 著

賴耿陽 譯

旗文書局

電子裝置製程技術

著作權執照台內著字第 號

版權所有



翻印必究

中華民國七十二年十二月初版發行

平裝特價 88 元

著 者： 西 永 頌

編 譯 者： 賴 耿 陽

發 行 者： 吳 主 和

發 行 所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號
門市部地址：台南市林森路二段63號
電話：(062)370003・386937

郵政劃撥帳戶32104號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA
TEL:(062)370003・386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序

1948 年發明電晶體在電子裝置的歷史上是劃時代的突破，從真空電子時代步入固體電子時代。真空管與電晶體在原理、構造上有不少類似點。亦即以第 3 電極控制第 1 與第 2 電極間的電流。但前者利用真空，後者利用固體，真空不分種類，固體却有無數種類，各個固體各有特色，善加活用，可從固體引出無限的可能性。

爲利用固體的性質作成有某種機能的裝置，須先製造其材料電子裝置大都爲單結晶，也有多結晶、非結晶。其次將它們分階段加工，最後作成有希望性質的元件。從材料的製作，到作成元件的技術總稱製程技術。若不瞭解固體在各種條件下的多種性質，無法作成希望的裝置。因而，電子裝置製程技術遠超越素來製造技術的概念，乃由物理學、化學、電子工學、結晶工學等近代科學支撐的總合科學技術。

在半導體二極體出現前，高周波的檢波利用礦石檢波器，美國在科學上探討爲何礦石檢波器會有整流性，而發見半導體。但日本却探索何一礦山的礦石有最佳整流性，如此無法發見半導體。以電子裝置製程爲例，仍有能作成即可的苟且觀念，唯有真正瞭解爲何會作成，才會產生次一製程技術，產生新裝置。最近有利用電漿、大輸出雷射的製程技術，此技術可作成新構造的積體電路，設計機能空前的裝置。新製程技術會產生新裝置，新裝置需要新製程技術，兩者密不可分。

本書的目的不在網羅現代的電子裝置製程技術，以供大專學生教科書爲宗旨，也可用爲企業現場技術者的入門書，避免敘述細節，着重“爲何”，不贅述“如何”，盡量平易解說技術的真正意義。

編輯本書之際，承蒙日本豐橋技術科學大學多位教授提供寶貴的意見，新力（Sony），中央研究所出借矽積層缺陷的電子顯微鏡照

片，東芝總合研究所提供轉位的Lang照片，使本書生色不少，特致致謝。

1983年4月

編者

目 錄

1. 裝置製程的基礎	1
1.1 自由能的概念	1
1.2 化學平衡	8
1.3 偏析與固溶界限	12
1.4 裝置製程上重要的結晶缺陷	23
1.4.1 結晶構造	23
1.4.2 結晶缺陷	27
2. 結晶成長	33
2.1 起自融液的結晶成長	33
2.2 起自氣相及溶液相的單結晶成長	41
2.3 結晶成長的觀念	47
3. 硫氧化膜及氧化膜	60
3.1 熱氧化	60
3.1.1 熱氧化的方法	60
3.1.2 熱氧化的觀念	63
3.2 利用化學反應形成氧化膜和氮化膜 (CVD) 法	67
3.2.1 薄膜的形成方法	67
3.2.2 CVD 法的薄膜成長觀念	68
3.2.3 新形CVD	69
3.3 影響電氣性質的氧化膜及界面缺陷	70
4. 不純物擴散與離子注入	75
4.1 用不純物擴散法形成 Pn 接合	75
4.2 不純物擴散的理論	78

4.2.1	表面密度一定的場合	79
4.2.2	從有限擴散源擴散	81
4.2.3	從半導體結晶向外部擴散 (out-diffusion)	84
4.3	擴散的觀念	85
4.4	從化合物半導體的不純物擴散	87
4.5	離子注入	89
4.5.1	離子注入裝置	90
4.5.2	離子注入法的觀念	92
4.5.3	離子注入法的應用	101
5.	真空下的薄膜形成技術	105
5.1	真空蒸著法	105
5.1.1	蒸著的原理	105
5.1.2	蒸發源	106
5.1.3	真空的形成與計測法	108
5.1.4	膜形成的觀念	112
5.2	濺射法	113
5.3	分子線晶膜法	115
6.	蝕刻法	117
6.1	光蝕刻法	117
6.1.1	光蝕刻法 (photo-ithography) 的原理	117
6.1.2	光罩的製造	120
6.1.3	photoresist	122
6.1.4	光蝕刻法的精度	124
6.2	超微細加工用蝕刻技術	126
6.2.1	遠紫外光蝕刻法	126
6.2.2	X 光蝕刻法	127
6.2.3	電子線蝕刻法	127

7. 製造裝置的周邊技術	131
7.1 歐姆性接觸的形成	131
7.2 接合	133
7.3 密封於外殼	134
8. 結晶的評價	138
8.1 結晶缺陷的評價	138
8.1.1 線缺陷及面缺陷	138
8.1.2 點缺陷的觀察	143
8.2 不純物的評量	144
8.2.1 質量分析	144
8.2.2 發光分光分析	146
8.2.3 X 光微分析器	146
8.2.4 Auger 電子分光	146
8.2.5 放射化分析	147
8.2.6 Backscattering 法	147
8.3 電氣性質	150
8.3.1 四點法 (four-point probe method)	151
8.3.2 霍爾效果 (Hall-effect)	151
8.3.3 van der Pauw 的方法	154
8.3.4 傳導形的決定	155
8.3.5 carrier 的壽命	156
8.4 評價的觀念	157
附錄	
1 高純度氫精製法	159
2 高純度水的製造法	160
3 三次元結晶的繞射條件	161
練習問題略解	165

1. 裝置製程的基礎

研習裝置製程時，需要素來電學課程未必講授的基礎知識。特別是熱力學知識便於瞭解材料的製作、加工製程。所以先解說關連裝置製程的熱力學基本觀念。已學過熱力學的人可跳過 1.1 ~ 1.3 節。其次解說結晶不可避免缺陷，當然只說明基本而重要的缺陷。

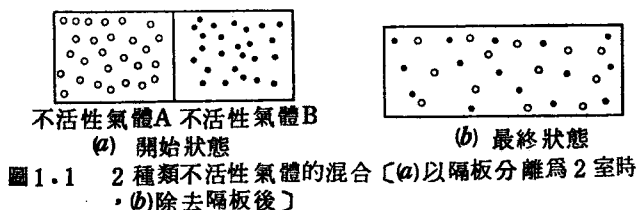
1.1 自由能的概念

裝置製程有很多化學反應、相轉移之類應以熱力學瞭解的現象。熱力學並非着眼於構成系統的各個粒子，乃以巨視量——例如溫度、壓力為對象。統計力學才追溯各個粒子，以多粒子系的統計現象佐證熱力學。

多粒子構成的系統以何種原理變化？現以不相互作用的 n 個氣體粒子之集合（理想氣體）為例，粒子系的內能 U 為各個粒子動能的總和，此系統置於溫度 T 的熱浴中，達平衡時，1 個粒子的平均能量 $\bar{E}$ ($= U/n$) 為 $\frac{3}{2} kT$ ，若外部溫度下降，成為 T' ($T' < T$)，此系會把能量放出外部，在 $\bar{E} = \frac{3}{2} kT'$ 達平衡，極端的場合是除去外部的熱浴，此系以熱放射等方法將能量放出外部，內能持續減少到成為 0，亦即，欲盡量減小內能的力作用於此系，此現象宛如自然力使物體從高處落到低處。

其次以與此完全不同的原理，說明多粒子系變化之事，如圖 1.1

2 電子裝置製程技術



所示，把同壓力的 2 種不活性氣體分別裝入二室，然後除去分隔二室的隔板，則二氣體開始混合，最後如圖(b)所示，完全混合。亦即，多粒子系的活動傾向是使分開者混合。多粒子為何會在此種方向推移？現考慮圖 1.1 A, B 各粒子各 2 個的場合，此種少數粒子的最終狀態以相當高的機率發生各種場合（圖 1.2）。為計算它們的發生機率，將全體分為可裝 1 個粒子的小室，最終狀態有 6 種，此 6 種以完全相等的發生機率出現。維持開始狀態（b-1）的機率為 $1/6$ ，成為混

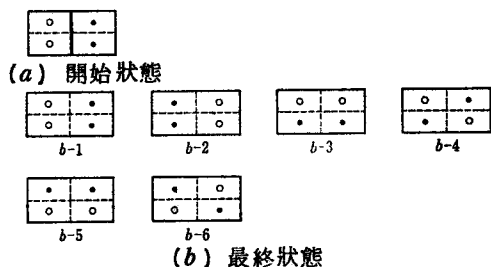


圖 1.2 A, B 不活性氣體粒子各 2 個的場合
[(a) 混合前, (b) 除去隔板後]

合狀態（b-3 ~ b-6）的機率成 $4/6$ ，亦即，在 1 秒間觀察此系，則 $1/6$ 秒為開始狀態， $2/3$ 秒間為混合狀態，其餘 $1/6$ 秒的粒子配置與開始狀態相反。因而，在機率上，混合狀態比開始狀態容易發生。粒子數增加時，混合的機率更大，這表示多粒子系在混合方向推移。定義下文的量 S 表現混合。

$$S = k \ln W$$

$$(1.1)$$

k 為 Boltzmann 常數， W 成為該狀態之場合的數。場合之數正比於機率，即使設 W 為機率，也只呈現常數之差，此處定義的 S 稱為熵 (entropy)，熵是分隔狀態 ($b=1$) 時小，混合狀態 ($b=3 \sim b=6$) 時大，亦即，從開始狀態移往最終狀態時，熵增大。一旦混合者在機率上很難自然回復原來分隔的狀態。換言之，熵在自然狀態持續增加。

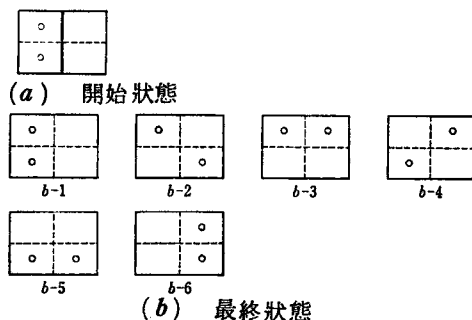


圖 1.3 氣體的膨脹 [(a)膨脹前, (b)膨脹後]

以上，以混合現象認識熵。由熵增大的觀點也可瞭解氣體膨脹的現象。如圖 1.3 所示，把粒子裝入在側小室，在某時刻除去隔板，此粒子向右室移動，相當於在圖 1.2 的最終狀態無 B 粒子的場合出現 6 種場合。其中，體積膨脹的狀態為 $b=3 \sim b=6$ 四種，在機率上，膨脹比壓縮容易發生，這表示體積膨脹，此過程會增大熵。另一方面，內能 U 的起源為各個粒子的動能，這在上例體積膨脹也不變化，因而，內能 U 不因膨脹而變化（現設粒子間無相互作用，內能無變化，即使膨脹，也無溫度變化，但粒子間常有弱的相互作用，結果因膨脹而發生溫度變化）。如圖 1.4 所示，把氣體裝入活塞內部，在膨脹之際取出功。熵發生變化的話，對外作相稱的功，

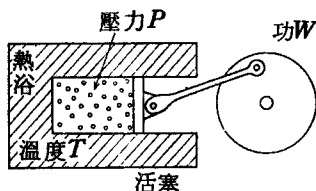


圖 1.4 在等溫下對外部作功時的模式圖

4 電子裝置製程技術

但對外部作功時，消費對應於該功的內能，溫度下降。如圖 1.4 所示，連接一定溫度 T 的熱浴，則缸溫保持一定，內能不變化。此時，只熵變化，對外部作功。亦即，熵與內能同為一種能量。

由上可知多粒子系的推移傾向使內能成最小，使熵成最大。自由能結合雙方的概念，多粒子系變化時，有兩種代表性場合，一是體積維持一定而變化的場合，另一是壓力保持一定，改變體積而變化的場合。後者是多粒子系與外部系授受力學能量而變化。對應於此二場合，定義 2 種自由能量，即可敘述平衡的自由能之特色，第 1 為 Helmholtz 的自由能。

$$F = U - TS \quad (1.2)$$

多粒子系無體積變化，移向最終狀態時，欲使此自由能成最小。另一方面，壓力一定時改變體能，移向最終狀態時，與外部系授受能量，多粒子系的推移欲使考慮此事的 Gibbs 自由能 G 成最小

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ &= H - TS \end{aligned} \quad (1.3)$$

其中

$$H = U + PV$$

H 稱為焓 (enthalpy)， P 及 V 分別為壓力、體積。多粒子系達最終狀態 (考慮外部系時，與其外部系成平衡狀態) 時，它們的自由能量成最小，其全微分為 0，亦即，平衡時，下式成立

$$\begin{aligned} dF &= 0 \\ dG &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

對應於此點（平衡狀態）成最小，加上假想變化

$$\left. \begin{aligned} dS &\leq 0 \\ dF &\geq 0 \quad T, V \text{ 一定} \\ dG &\geq 0 \quad T, P \text{ 一定} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

因而，自由能為多粒子系的位能，系統的推移欲使此值成最小，粒子增加 1 個時的 Gibbs 自由能增量稱為化學位能（chemical potential），以 μ 表示（熱力學不以每 1 個粒子，常以每 1 mol 表示），系統由無相互作用的粒子組成時，化學位能表成

$$\mu = G/n$$

n 為全粒子數，但是，在由有相互作用的多種粒子組成的系統，對各粒子種類，以 n_i 表示其數，對第 i 號粒子種的化學位能 μ_i 表成

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq i}}$$

平衡時，這些化學能全都相等。

如圖 1.1 或 1.2 所示，無相互作用的 2 種氣體混合，形成一個系時，系的自由能表成 A 粒子、B 粒子的自由能之和，內能或焓以和表示。熵的場合數以乘算表示，在定義上，這也以和表示。亦即，無相互作用的數種氣體混合成一系時，全體的自由能表成各粒子系的自由能之和。

無相互作用的粒子組成的氣體（理想氣體）壓縮或膨脹時的自由能變化：有 N [mol] 理想氣體時，下式成立

$$PV = NRT \quad (1.6)$$

6 電子裝置製程技術

R 為氣體常數，此時，溫度一定的話。

$$VdP + PdV = 0$$

定溫下的 U 一定，故成 $dU = 0$ ，得

$$dG = -TdS \quad (1.7)$$

亦即，定溫下的理想氣體變化時，Gibbs 的自由能變化只為熵的變化。溫度 T 、壓力 P_0 的理想氣體用圖 1.4 的活塞，保持一定溫度，壓縮或膨脹成壓力 P ，此過程變化的熵如下求得。

在機率上，體積膨脹比壓縮容易發生，如圖 1.5 所示，亦即，卸下以虛線所示的框，使封入體積 V_1 的粒

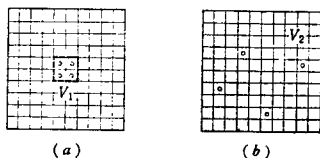


圖 1.5 體積膨脹與其機率

子膨脹為體積 V_2 時，擴展於 V_2 全體的機率大於封入 V_1 的狀態，此機率可如下計算。除去框後， V_1 出現 1 個粒子的機率 ω 正比於 V_1

$$\omega = AV_1$$

V_1 出現 n 個粒子的機率 ω_1 為

$$\omega_1 = (AV_1)^n$$

V_2 出現 n 個粒子的機率 ω_2 為

$$\omega_2 = (AV_2)^n$$

機率與場合的數成正比，由式 (1.1) 得體積從 V_1 膨脹為 V_2 時的熵變化 ΔS 成為

$$\begin{aligned}
 dS &= S_2 - S_1 \\
 &= k \ln (V_2/V_1)^n \\
 &= nk \ln (V_2/V_1)
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

亦即，擠入 V_1 的氣體膨脹為 V_2 時，熵增大式 (1.8) 的量，用式 (1.6)，式 (1.8) 可寫式

$$dS = nk \ln (P_1/P_2) \tag{1.9}$$

自由能的變化由式 (1.7) 得

$$dG = nkT \ln (P_2/P_1) \tag{1.10}$$

n 為 1 mol 時

$$dG = RT \ln (P_2/P_1) \tag{1.11}$$

在圖 1.4 的活塞中進行此種膨脹時，計算對外部系作的功量 δW

$$\delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \tag{1.12}$$

考慮能量不減，在等溫下，此 δW 理應等於從熱浴供給缸的熱量 δQ ，把式 (1.6) 代入式 (1.12)，設 $N = 1$ mol，則

$$\delta W = \delta Q = RT \ln (P_1/P_2)$$

因而，由式 (1.9) 得

$$\delta Q/T = dS \tag{1.13}$$

亦即，使溫度一定，使體積膨脹，對外部作功時，從熱浴取得的熱量

8 電子裝置製程技術

δQ 與熵的變化 dS 之間有式 (1.13) 的關係。同樣，在等溫下，從外部作功 δW ，使氣體壓縮時，設供給熱浴的熱量為 $-\delta Q$ ($= -\delta W$)，則氣體的熵變化成 $-dS$ ，式 (1.13) 成立。另一方面，不在活塞內，使氣體在真空中自由膨脹時，因不對外部作功，不從熱浴取熱，亦即 $\delta Q = 0$ ，但此時在等溫膨脹，熵理應如式 (1.11) 變化，自由膨脹時，式 (1.13) 不成立。

$$\delta Q/T < dS$$

亦即，自由膨脹的變化為不可逆，系的狀態無法復原，此時，上式成立。即使不是自由膨脹，圖 1.4 的活塞有間隙，氣體洩漏時為不可逆，且無配合熵變化的熱進出。等溫膨脹、壓縮時，下式成立

$$\delta Q/T \leq dS \quad (1.14)$$

等號對應於可逆過程。

以上敘述熵因體積變化而變化，但這只在等溫變化時成立。通常，熵也是內能的函數。溫度變化而內能增加的話，多粒子系可取的狀態相對增加，熵也增加。根據計算， n 個原子組成的理想氣體之熵 S 為

$$S = kn \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \frac{U}{n} + \ln \frac{V}{n} + \frac{5}{2} \right\} \quad (1.15)$$

h 為 Planck 常數， m 為原子質量，即使有體積膨脹，若相對減少內能，就無熵變化。亦即，隔離熱浴，以可逆、絕熱方式對外部作功時對應於此種變化，換言之，在可逆絕熱變化， $\delta Q = 0$ ， $dS = 0$ 。

1.2 化學平衡

在某溫度 T ，設某氣體有 P^0 氣壓，以此為基準狀態，此氣體在等

溫下改變體積，成為壓力 P ，設基準狀態的 Gibbs 自由能為 G^0 時，變化後的自由能 G 由式 (1.10) 得

$$G = (G^0 - RT \ln P^0) + RT \ln P \quad (1.16)$$

此時，自由能的單位取為 1 mol，現設 A, B, C, D 四種氣體有下式化學式的關係



亦即，A, B 各有 a [mol]， b [mol] 反應，C, D 各生成 c [mol]， d [mol]。基準狀態的 A~D 分壓分別表成 $P_A^0 \sim P_D^0$ ，反應後，平衡時的各分壓為 $P_A^e \sim P_D^e$ ，平衡的 A~D 氣體自由能由式 (1.16) 得

$$G_i^e = (G_i^0 - RT \ln P_i^0) + RT \ln P_A^e \quad (1.18)$$

A~D 氣體當成理想氣體時，系全體的自由能表成 A~D 自由能之和，這不表示 A~D 氣體不相反應，而是反應後，達平衡時不發生 A~D 互以位能結合所致的引力或斥力。

平衡時，式 (1.17) 向右進行，A 有 a [mol]，B 有 b [mol] 反應，生成 c [mol] 的 C、 d [mol] 的 D，此時，系全體的自由能變化 dG_{tot} 表成下式

$$-aG_A^e - bG_B^e + cG_C^e + dG_D^e = dG_{tot}$$

在可逆變化，系全體自由能的變化為 0，故須為

$$aG_A^e + bG_B^e = cG_C^e + dG_D^e \quad (1.19)$$

把式 (1.18) 代入此式，整理得

10 電子裝置製程技術

$$\begin{aligned}
 & -aG_A^0 - bG_B^0 + cG_C^0 + dG_D^0 - RT \ln \frac{(P_C^0)^c \cdot (P_D^0)^d}{(P_A^0)^a \cdot (P_B^0)^b} \\
 & = -RT \ln \frac{(P_C^e)^c \cdot (P_D^e)^d}{(P_A^e)^a \cdot (P_B^e)^b} = -RT \ln K \quad (1.20)
 \end{aligned}$$

K 稱為平衡常數，若基準狀態的壓力 P_i^0 全選為 1 氣壓，用

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -aG_A^0 - bG_B^0 + cG_C^0 + dG_D^0 \quad (1.21)$$

F 式成立

$$K = \exp \left\{ -\frac{\Delta G}{RT} \right\} = \frac{(P_C^e)^c \cdot (P_D^e)^d}{(P_A^e)^a \cdot (P_B^e)^b} \quad (1.22)$$

式 (1.22) 稱為質量作用定律 (law of mass action)，結果，對各氣體求溫度 T ，1 氣壓的 Gibbs 自由能 G_i^0 ，則該溫度的平衡常數可用式 (1.21) (1.22) 計算。某溫度 T 的 G_i^0 可用常溫 (293K)、常壓 (1 氣壓) 的 Gibbs 自由能 G_i^{00} 與該物質的定壓比熱 $C_p^{(i)}$ 計算系統溫度升高 1 度所需熱量稱為比熱 (或熱容量)，這有 2 種，容積成一定時的比熱稱為定容比熱 (C_v)， $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ 。壓力保持一定時的比熱稱為定壓比熱 (C_p)， $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ ， G_i^0 可用 $T [K]$ ，1 氣壓的焓 H_i^0 和熵 S_i^0 寫成

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0 \quad (1.23)$$

H_i^0 ， S_i^0 用對應於 G_i^{00} 的 H_i^{00} ， S_i^{00} 而寫成

$$H_i^0 = H_i^{00} + \int_{T_0}^T C_p^{(i)} dT$$