

全国电子类技工学校试用教材

半导体工艺化学

工艺原理部分

本书从化学的角度出发,介绍半导体器件和集成电路生产工艺的化学原理。全书共分十一章,包括化学清洗、半导体材料、外延、表面钝化、扩散、光刻、化学腐蚀、制版、纯水制备、装架封装、电镀与化学镀等工艺的化学原理。

本书以基本化学原理为主,并注意到理论与工艺的密切结合,力求使读者对生产工艺中的化学原理能有比较系统而清晰的概念。

本书题材比较新颖,简明实用,除了作为技工学校半导体器件专业教材外,也可供半导体器件研制和生产的技术人员与工人阅读。

全国电子类技工学校试用教材

半导体工艺化学

(工艺原理部分)

北京市 陈竹青 编
半导体器件二厂

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道124号

天津新华印刷一厂印刷

天津市新华书店发行

*

开本 787×1092毫米 1/16 印张 8 3/4 字数 209,000

一九八三年四月第一版

一九八三年四月第一次印刷

印数: 1-6,700

统一书号: 15212·84 定价: 0.78元

前 言

为了适应技工学校电子类专业的教学需要,不断提高技工学校的培训质量,加速实现我国的四个现代化,国家劳动总局、第四机械工业部委托北京、天津、上海三市和四川、广东两省的劳动局、电子工业主管部门,组织编写了技工学校电子类三个专业(无线电技术、半导体器件、电子计算机)的部分技术基础课和专业课十二种教材。计有:电工基础、电子电路基础、电子测量与仪器、无线电接收设备、电视机原理调试与维修、无线电整机装配工艺基础、半导体器件制造工艺、半导体工艺化学、晶体管原理、制图与钳工知识、半导体集成电路、电子计算机原理。

这套教材对于二年制(招收高中毕业生)和三年制(招收初中毕业生)的技工学校均适用。这些专业的普通课教材没有另行编写,建议采用国家劳动总局和第一机械工业部委托上海市劳动局、上海市第一机电工业局一九七九年组织编写的全国技工学校机械类通用教材中的普通课教材。我们在组织这套教材的编写时,注意到了这两套教材在内容上的衔接。

根据技工学校的培养目标和教学计划的要求,这套教材在强调加强生产实习教学的同时,注意了加强基本理论知识和对新技术、新工艺的吸收。由于技工学校在教学范围内还有许多问题需要探讨,加之这套教材还没有通过教学实践的检验,故先作为试用教材出版发行。

因为时间仓促,编写经验不足,这套教材难免存在一些问题,恳切希望广大读者批评指正,以便作进一步修改。

国家劳动总局培训司

第四机械工业部教育局

一九八一年十二月

目 录

第一章 化学清洗	(1)
§1-1 硅片表面沾污的杂质类型和清洗步骤	(1)
§1-2 有机杂质的清洗	(3)
§1-3 无机杂质的清洗	(7)
§1-4 清洗工艺的安全操作	(15)
第二章 半导体材料	(17)
§2-1 半导体材料的概述	(17)
§2-2 硅及其重要的化合物	(17)
§2-3 多晶硅的制备	(24)
§2-4 半导体材料锗	(27)
§2-5 半导体材料砷化镓	(29)
§2-6 硅片抛光的化学原理	(30)
第三章 外延工艺的化学原理	(32)
§3-1 外延工艺中气相抛光原理	(32)
§3-2 外延生长的化学原理	(33)
§3-3 氢气的纯化	(34)
§3-4 氢和氧的安全使用	(39)
第四章 表面钝化的化学原理	(40)
§4-1 二氧化硅钝化膜	(40)
§4-2 磷硅玻璃钝化膜	(44)
§4-3 氮化硅钝化膜	(45)
§4-4 三氧化二铝钝化膜	(47)
第五章 扩散工艺的化学原理	(51)
§5-1 半导体的杂质类型	(51)
§5-2 硼扩散的化学原理	(53)
§5-3 磷扩散的化学原理	(55)
§5-4 锑扩散的化学原理	(58)
§5-5 染色法显示P-N结	(58)
§5-6 砷扩散的化学原理	(58)
第六章 光刻工艺的化学原理	(62)
§6-1 概述	(62)

§6-2	聚乙烯醇肉桂酸酯光刻胶	(64)
§6-3	光刻工艺的化学原理	(66)
§6-4	其它光致抗蚀剂的介绍	(71)
第七章	化学腐蚀的原理	(76)
§7-1	化学腐蚀的原理	(76)
§7-2	影响化学腐蚀的因素	(83)
第八章	制版工艺的化学原理	(85)
§8-1	制版工艺简介	(85)
§8-2	超微粒干版制备的化学原理	(85)
§8-3	超微粒干版照相冲洗的化学原理	(90)
§8-4	金属版	(97)
第九章	纯水的制备	(103)
§9-1	纯水在半导体生产中的应用	(103)
§9-2	离子交换法制备纯水的原理	(103)
§9-3	离子交换法制备纯水	(107)
第十章	电镀与化学镀	(112)
§10-1	电镀	(112)
§10-2	化学镀镍	(117)
第十一章	装架封装工艺的化学原理	(121)
§11-1	银浆低温烧结	(121)
§11-2	塑料封装的化学原理	(122)
附录	(129)

第一章 化学清洗

在半导体器件生产中，化学清洗是清除吸附在半导体、金属材料以及生产用具表面上的各种有害杂质的工艺。清洗方法是用不同化学试剂与杂质发生化学反应和溶解作用，使杂质从被清洗物体的表面脱附，并用冷、热纯水冲洗，从而获得洁净的表面。

化学清洗主要包括三个方面：一是硅片表面的清洗；二是生产过程中使用的金属材料的清洗；三是工具、器皿的清洗。化学清洗是十分重要的，在整个半导体器件生产过程中，几乎每道工序都有化学清洗，它将直接关系到器件的质量。

随着生产的发展，对半导体器件的性能、可靠性和稳定性的要求越来越高。如何提高化学试剂和清洗用水的纯度，改进化学清洗工艺，使半导体器件表面的沾污减到最小程度，一直是半导体器件生产中的一个重要课题。因此搞清楚化学清洗的作用和原理，对从事半导体器件生产的人有着重要的意义。

本章着重介绍硅片表面的化学清洗和清洗原理。

§1-1 硅片表面沾污的杂质类型和清洗步骤

一、硅片表面的杂质来源

制造器件的单晶硅片一般都必须经过切割、磨片、抛光三个步骤。用于切、磨、抛的机器设备涂有各种油脂，如润滑油、防锈油等。为了固定硅片，需用各种粘合剂，如松香、石蜡或二者混合物。磨硅片时常采用各种磨料，如碳化硅、三氧化二铝等天然或人造金刚砂粉末。为了抛光硅片，常采用氧化镁、二氧化硅、三氧化二铬等抛光粉。在切、磨、抛生产过程中，又常用自来水冲刷。自来水一般都或多或少含有金、银、铜、铁、镍、钾、钠、钙、镁、氟、氯、氧、氢等多种元素。此外，空气和工作环境中也都存在着上述元素。因此，经过切、磨、抛后的硅片表面通常都沾污有油脂、金属元素以及尘埃等。

由单晶硅片到制成半导体器件，还需经过许多工艺过程，例如，外延、氧化、硼扩散、磷扩散、锑扩散、光刻、蒸金、蒸铝、封装等。这些工艺过程都会引入一些杂质。实践证明，严重影响器件性能以及器件可靠性和稳定性的是二氧化硅层中的可动钠离子，其主要来源是氧化和扩散管道、湿氧氧化使用的纯水、蒸铝使用的钨丝加热器、化学清洗中使用的化学试剂和去离子水、生产用具和操作者的手上的汗和呼出的废气以及整个工作环境气氛等。

正因为几乎所有工作环境和工艺操作都可能造成硅片表面的沾污，所以现代半导体器件生产普遍采用超净车间或超净工作台，并采用超纯或高纯化学试剂、高纯水，对硅片、生产用具、金属材料等进行严格的化学清洗。

二、沾污在硅片表面的杂质类型

由前面分析可知，硅片表面沾污的杂质大致可归纳为三类：

- (1) 油脂、松香、石蜡等有机物质。
- (2) 金属、金属离子、氧化物以及其它无机化合物。

(3) 灰尘以及其它可溶性物质。

1. 硅片表面吸附杂质的特性

硅片所以能够吸附杂质的原因，是由于在硅片表面层上的晶格原子和体内所处的情况不一样。如图1-1所示。

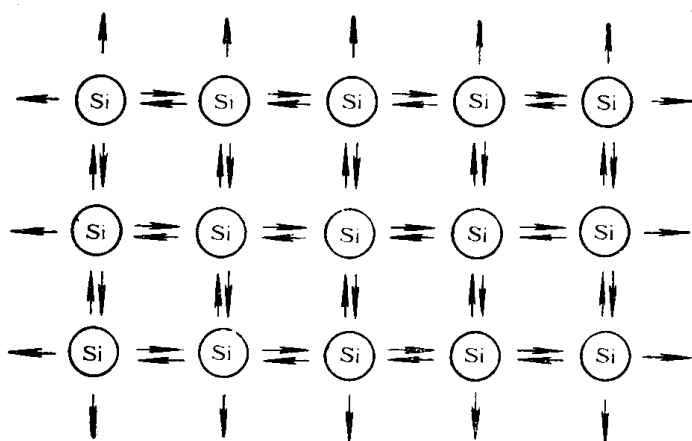
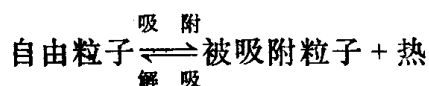


图1-1 硅片表面层吸附力来源示意图

在晶体内部，每一个硅原子都被其它硅原子所包围着，它们之间的作用力彼此相等而成为平衡状态。但表面层上的原子却不是如此，它向外面的吸引力并没有被平衡。这种力将把与它接触的气体、溶液和固体的杂质粒子吸住，这种现象常称为“吸附”（吸附杂质粒子的固体称为吸附剂，这里的硅片就是吸附剂）。被吸附的杂质粒子并不是固定不动的，而是在其平衡位置附近不停地振动着。其中有一些由于获得较高的动能而脱离硅片表面，重新回到周围的介质中去，这种现象称为“解吸”或“脱附”。与此同时，另一些粒子又会在硅片表面上重新被吸附，最终达到动态平衡，这一动态平衡过程可用下面式子表示。



对硅片表面来说，吸附是一种放热过程，而解吸是一种吸热过程。因此，升高温度有利于硅片表面杂质粒子的解吸。

固体表面的吸附现象可分为物理吸附和化学吸附两种类型。二者的主要区别是其吸附力的性质不同。对于物理吸附的吸附力是吸附剂(硅片)和被吸附分子间的范德华力(范德华力是两个分子或原子的瞬时偶极矩的作用力，是一种很弱的静电力)，因此物理吸附的吸附热一般只有几千卡/摩尔。而化学吸附则依靠化学键力的结合。这种成键的力，在一定的情况下是共价键力，但也或多或少地混合着离子的相互作用力。化学键力则是原子或离子间比较强的作用力，因此化学吸附的吸附热(键能)有20~100千卡/摩尔。化学吸附区别于物理吸附的另一特征是被吸附的粒子间距小得多。由于化学吸附比物理吸附要牢固得多，所以使其解吸所需要的能量也大得多。

2. 硅片表面沾污的杂质类型

硅片表面沾污的杂质是多种多样的，归纳起来，可分为分子、离子和原子三种类型。

(1) 分子型杂质吸附 以分子形式吸附在硅片表面上的杂质有在切、磨、抛中引入的油脂和粘合剂、操作者手上的油脂、光刻胶以及有机溶剂的残渣等等。

分子型杂质是以分子间力(弱静电引力)吸附在硅片上,这是一种物理吸附。这种吸附力比较弱,并随着分子间距的增大很快被削弱,所以这种力所涉及的范围只不过 $2\sim 3\times 10^{-8}$ 厘米(即2~3埃),即只有分子直径那么大小的距离。因此,清除这些分子型杂质是比较容易的。

分子型杂质大多是不溶于水的有机物,当它们吸附在硅片表面,硅片表面呈现疏水性,从而妨碍了去离子水或酸、碱溶液与硅片表面接触,因此无法进行有效的化学清洗。

(2) 离子型杂质吸附 以离子形式吸附在硅片表面的杂质有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 H^+ 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 等。这类杂质的来源很广,象磨料(SiC 、 Al_2O_3 等)和抛光料(如 MgO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 等)中的金属氧化物、空气、生产用品和生产设备、化学药品、纯度不高的去离子水、自来水以及操作者呼出的气体、汗液等都是离子型杂质的来源。

离子型杂质吸附多属于化学吸附,由于化学吸附力较强,所以对离子型杂质的清除较分子型杂质难得多。

(3) 原子型杂质吸附 原子型杂质主要是指铜、银、金等重金属。这些金属原子一般是来自于酸性的腐蚀液,通过置换反应将这些重金属离子(如 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^{3+} 等)还原成原子而吸附在硅片表面上。

原子型杂质吸附和离子型杂质吸附一样,同属于化学吸附范畴,其吸附力最强,比较难以清除。如金、铂等重金属原子不易和一般酸、碱溶液起化学反应,因此必须用诸如王水之类的化学反应性试剂,使之形成络合物并溶于溶剂水中,然后用高纯水冲洗除去。吸附在硅片表面的重金属原子可以成为表面复合中心,如果经过高温热处理,还会扩散到硅片体内,成为体内复合中心,降低体内少数载流子的寿命。无论吸附在硅片表面或者扩散入体内的重金属原子,对器件的性能都有很大影响。

三、硅片清洗的一般步骤

清洗硅片时,首先应去除覆盖在表面上的一层疏水性的有机物,因为它对清除离子型和原子型杂质有阻碍作用。清洗这些有机杂质可用四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、丙酮、无水乙醇等有机溶剂,也可采用浓硫酸碳化、硝酸或碱性过氧化氢洗液氧化等方法去除。

离子型和原子型吸附的杂质都属于化学吸附,其吸附力都较强,因此一般都采用反应性试剂去除,如先用盐酸、硫酸、硝酸、或碱性过氧化氢洗液以清洗掉离子型吸附杂质,然后再用王水或酸性过氧化氢清洗掉残存的离子型杂质及原子型杂质,最后用高纯水将硅片冲洗干净。

选用清洗液应遵守的一般原则是:在保证质量的前提下,选用无毒、经济、操作方便的化学试剂。

综上所述,清洗硅片的一般步骤为:

去油→去离子→去原子→高纯水清洗。

§1-2 有机杂质的清洗

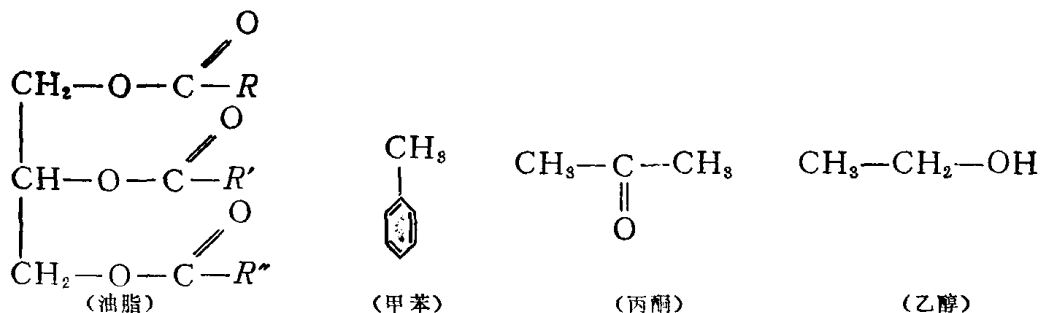
在化学清洗中,经常使用有机溶剂、各种酸(盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸、过氧化氢等)、王水、重铬酸钾洗液以及碱性和酸性过氧化氢清洗液等。为了在化学清洗过程中做到目的明确,使用合理,必须了解各种化学试剂的性质及其在清洗工艺中去污的化学原理。本

节着重介绍常用的有机溶剂、碱液、以及合成洗涤剂去污的化学原理。

一、有机溶剂的去污作用

除去硅片表面沾污的油脂、松香、蜡等有机杂质，一般可用甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂。为什么甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂能溶解，而水却不能溶解这些有机杂质呢？

物质的溶解过程是较复杂的，目前还没有一个完整的理论能够满意地解释。但有一个经验规律：“结构相似者相溶”，即物质在与其结构相似的溶剂中较易溶解。例如，油脂和蜡等易溶于甲苯、丙酮、乙醇，而很难溶于水。这与它们的分子结构有关，石蜡是碳氢化合物（烃类），油脂是甘油和脂肪酸生成的脂。油脂、甲苯、乙醇的分子结构分别如下：



由上可以清楚地看出：它们的分子结构都含有烃基。由于在分子结构上有一定的相似性，所以甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂能够溶解油脂、松香、蜡等有机杂质。相反，由于油脂、蜡等有机物和水分子在结构上有很大差异，所以它们在水中则很难溶解。

使用有机溶剂要按照一定的次序。操作时可按甲苯、丙酮、乙醇、水的次序清洗，而不能按丙酮、乙醇、甲苯、水的次序清洗。

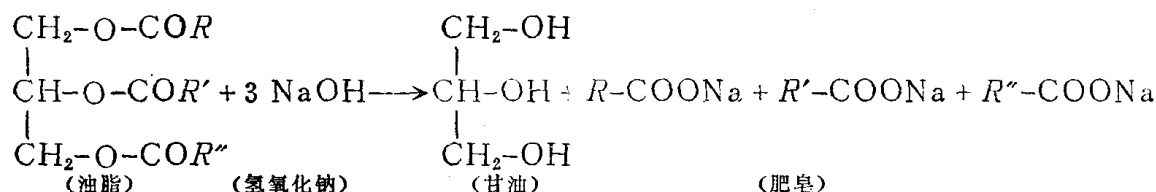
虽然油脂等有机杂质在甲苯中的溶解性最好，但甲苯与水分子结构差别很大，互不相溶，因此，若按后面的次序清洗，则片子上将形成不溶于水的甲苯液珠，这样既不能把油脂等有机杂质完全除去，也不能把附着在片子上的甲苯洗净。相反，如果按甲苯、丙酮、乙醇、水的次序清洗，由于甲苯、丙酮、乙醇结构相似，能互相溶解，而乙醇分子的结构一方面与甲苯、丙酮类似都含有烃基，同时又含有与水分子相似的羟基（—OH），因此乙醇既能与甲苯、丙酮互溶，又能溶解于水。所以按这种次序清洗，既能把沾污在硅片表面上的油脂等有机杂质清除掉，同时甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂也容易被去除。

除了甲苯、丙酮、乙醇等外，常用作除油的有机溶剂还有三氯乙烯、四氯化碳、苯等等。它们除油原理与甲苯、丙酮、乙醇相同。目前有些单位采用碱液和合成洗涤剂除油，效果也很好。

二、碱液和合成洗涤剂的去污作用

1. 碱和肥皂的去油污作用

碱液（如氢氧化钠的水溶液）所以能除油污，是由于它能将油脂水解，产生相应脂肪酸的钠盐（即肥皂）。其反应式如下：



上式R、R'、R''分别代表相对应的不同脂肪酸的烃基，它们一般是由十几个碳原子组成

的饱和或不饱和烃基。肥皂的除污作用是由于肥皂分子（肥皂是脂肪酸的钠盐，主要是硬脂酸钠 $C_{17}H_{35}COONa$ 、软脂酸钠 $C_{15}H_{31}COONa$ 和油脂酸钠 $C_{17}H_{33}COONa$ ，即上式中的 R 、 R' 、 R'' 可用通式 $R-COONa$ 代表）溶于水时，电离出 $R-COO^-$ 和 Na^+ 离子。 $R-COO^-$ 离子的一端是链状烃基，即 $-R$ ，如 $-C_{17}H_{35}$ ，由于它与水的结构差异很大，所以这种基团具有疏水而亲油性，称为疏水基（或称为增水基团）。而 $R-COO^-$ 离子的另一端，羧基 $-COOH$ 中因含有羟基 $-OH$ ，它与水的结构相似，因此这种基团具有疏油而亲水性，称为亲水基。如图1-2所示。

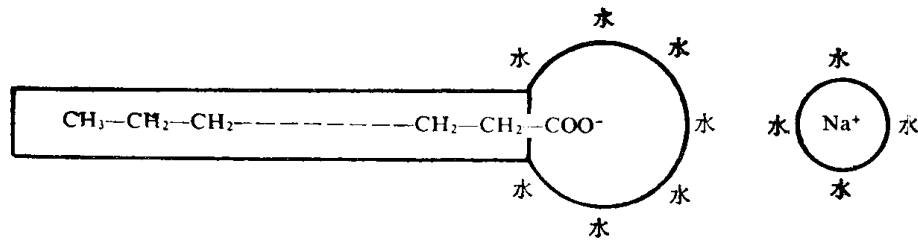


图1-2 肥皂分子的疏水基和亲水基示意图

油与水是互不溶的，如果在一容器内盛有水和煤油，经剧烈搅拌或震荡，静置后它们仍分成互不相溶的两层。这是由于水和油分子结构差别很大，极性差别也很悬殊造成的。如果在盛有水和油的混合物中加入肥皂，并加以搅拌，则三种物质将变成乳浊液，原来水和油的界面消失了，经静置也不易分层。为什么会发生这种现象呢？这是由于肥皂具有特殊的分子结构，它可以分布在油、水的界面，以疏水基团的一端指向油，以亲水基团的另一端指向水，这样互不相溶的油分子和水分子便通过肥皂分子间接地连结在一起，免除了油和水的相互排斥。同时每滴油珠都被亲水的羧基所包围而不能互相结合。由于肥皂易溶于水，从而油污被肥皂分散成极细小的油珠，均匀、稳定地悬浮在水中，成为乳浊液而被弃去，达到了去油的目的。如图1-3所示。

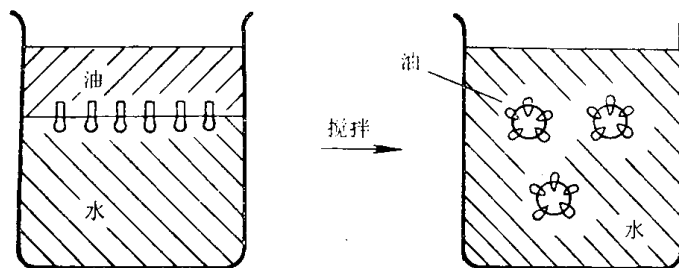


图1-3 乳浊液形成的示意图

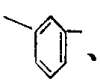

凡在分子中既有亲水基团（如羧基 $-COOH$ 、磺酸基 $-SO_3H$ 、羟基 $-OH$ 等）、又有疏水基团（如含十个碳原子以上的长链烃基或芳香烃基）的化合物，并且由于有少量的这类化合物存在于物质的表面上，而使物质表面的性质发生了显著变化，使得互不相溶的液体成为稳定的乳浊液，这类物质称为表面活性剂。表面活性剂一般兼有洗涤、浸透、起泡、乳化等性能。肥皂就是一种洗涤能力很强的表面活性剂。因为肥皂在乳浊液中起稳定剂的作用，所以肥皂也是常用的一种乳化剂。

2. 合成洗涤剂的去油污作用

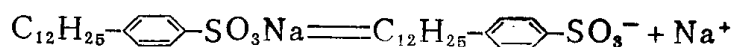
合成洗涤剂是用有机合成制得的一种具有去污能力的表面活性剂。这种活性剂的分子和

肥皂相似，也是一端具有疏水基，另一端具有亲水基，去污原理与肥皂相似。洗涤效果好的表面活性剂有两种类型：非离子型和负离子型。市售的合成洗涤剂有固体的洗衣粉，也有液体的洗净剂。洗衣粉的表面活性剂一般是负离子型，洗净剂中的表面活性剂为非离子型及负离子型。

负离子型表面活性剂：

负离子型表面活性剂的主要成分是有有机磺酸盐，它的疏水基为 $R-$ 、、；亲水基为 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OMe}$ (Me 为 Na^+ 或 NH_4^+ 等)。目前最常用的是烷基苯磺酸钠，如十二烷基苯

磺酸钠，溶于水时的电离式如下：



电离出的负离子，一端是疏水基 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-$)，另一端是亲水基 ($-\text{SO}_3^-$)，因此这种阴离子起到了表面活性剂的作用。合成洗涤剂的主要成分是表面活性剂，此外，还有一些添加剂：如碳酸钠、硅酸钠、硫酸钠、焦磷酸钠 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、三聚磷酸钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 等。这种表面活性剂的偶极矩大，其优点是溶解速度快，溶解度大，分散能力高，去污能力强。缺点是沾污了较多的钠离子，所以不宜用来清洗硅片。

非离子型表面活性剂：

液态合成洗涤剂的主要成分多数是非离子型表面活性剂，如十二醇或壬基酚和环氧乙烷的加成产物： $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ (十二醇聚乙二醇醚， n 通常为14~16)； $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ (壬基酚聚乙二醇醚， n 通常为10)。

在 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ 和 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ 分子中，十二烷基 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、壬基 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 是疏水基，聚乙二醇链 $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ 是亲水基。聚

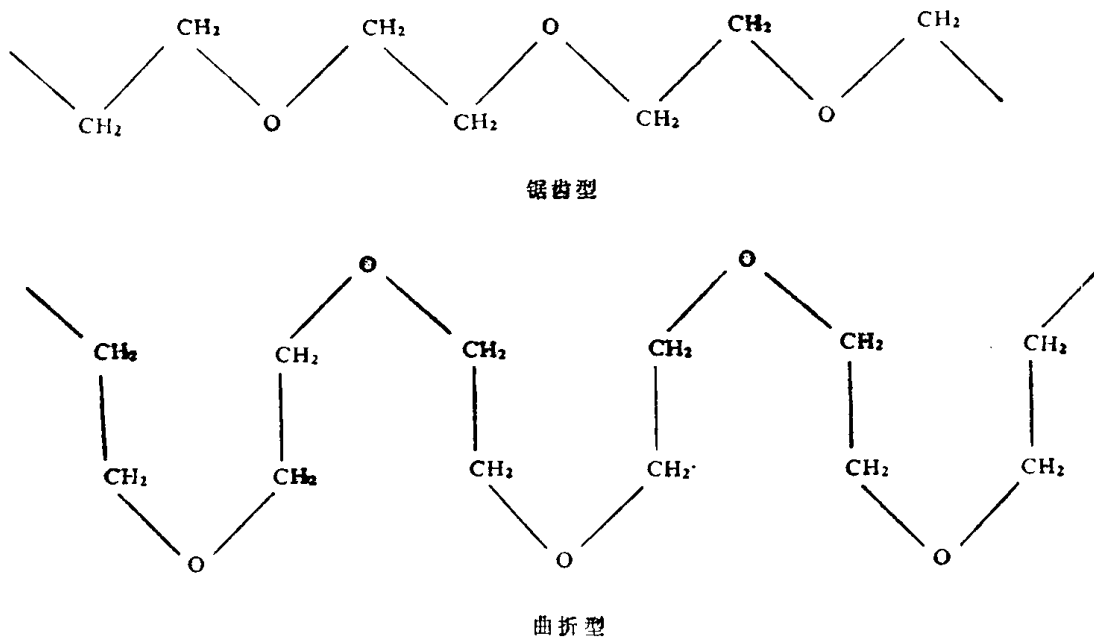


图1-4 锯齿型和曲折型的聚乙二醇链

乙二醇链并不是一条直线，而是锯齿型，它溶于水，在水分子作用下成为曲折型。成曲折型时，以醚键结合的氧原子-O-位于链的外侧，如图1-4所示。

聚乙二醇链的亲水性主要是链外侧的醚键氧原子和水分子中的氢原子形成氢键而相互吸引的结果。

这类洗净剂所具有的疏水基团也都是烃基，如烷基、苯环基等。而它们的亲水基是羟基(-OH)和半亲水基如醚基 $R-O-R'$ 。去除油脂的原理仍然是依靠这类表面活性剂分子的“疏、亲”基团分别对油和水的吸附，使分子在两相的界面上聚集起来，从而降低了油与水互不相溶的两相间的表面张力，形成了裹有油脂乳剂化的油滴，在纯水的冲洗下将油脂去除。

这类活性剂分子的偶极矩也较大，能溶于水，同样有溶解快、溶解度大、去油脂能力强等优点。同时这类洗涤剂填充料少，含钠离子少，有利于半导体生产。

§1-3 无机杂质的清洗

硅片表面沾污的金属、金属离子、氧化物以及其它无机杂质（离子型或原子型）用有机溶剂或洗涤剂是无法除去的，只能用各种无机酸、氧化剂或络合剂通过化学反应而溶除。

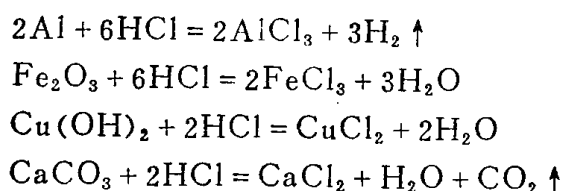
一、无机酸在化学清洗中的作用

1. 盐酸 (HCl)

盐酸是氯化氢气体溶解于水而制得的一种无色透明的有刺激性气味的液体，一般盐酸因含有杂质（主要是 Fe^{3+} ）而呈淡黄色。浓盐酸比重为1.19，其重量百分比浓度为36~38%。含氯化氢20.24%的盐酸其沸点为110℃。

浓盐酸的主要性质是具有强酸性、强腐蚀性和易挥发性。

在清洗中就是利用盐酸的强酸性来溶解硅片表面沾污的活泼金属、金属氧化物、氢氧化物和部分盐类。如：



上述反应所生成的金属氯化物均可溶于水（除 $AgCl$ 、 Hg_2Cl_2 、 $PbCl_2$ 、 $SbOCl$ 氯化氧锑、 $BiOCl$ 、 $CuCl$ 、 $TiCl$ 、 $AuCl$ 等以外），所以均可用大量的高纯水冲洗清除。但盐酸不能直接与铜、银、金等不活泼的金属反应。

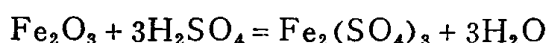
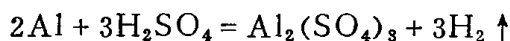
由于纯水大多用离子交换的方法制得的，而阴离子交换树脂的预处理和再生处理都要用氢氧化钠，因此，要得到钠离子极低的纯水是有困难的。同时，化学试剂及工艺操作都可能引入钠离子，而盐酸是常用酸中含钠离子最少的酸。由于稀酸有水合氢离子的作用，从而减少了钠等碱金属离子吸附的机会，所以通常在硅片清洗之后，最后增加一次稀盐酸（0.005摩尔/升）清洗，以减少钠等碱金属离子的沾污。

此外，盐酸在半导体器件生产中还用来再生处理阳离子交换树脂；组成酸性过氧化氢洗液；在氧化时加入少量的氯化氢气可改善器件的化学性能；无水氯化氢在高温下可抛光外延硅片表面等等。这些在后面的章节中将会分别介绍。

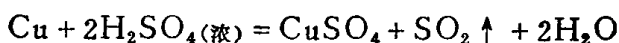
2. 硫酸 (H₂SO₄)

硫酸是无色无嗅的油状液体，浓度为95~98%的浓硫酸比重为1.838，沸点为338℃。浓硫酸具有强氧化性、强酸性、吸水脱水性、强腐蚀性和高沸点难挥发性等。

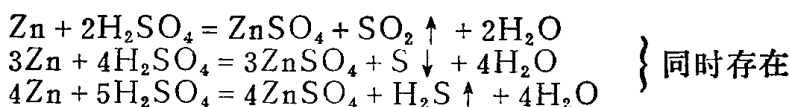
硫酸和盐酸一样能与活泼金属、金属氧化物及氢氧化物等作用，生成硫酸盐。例如，



由于浓硫酸具有氧化性，它不仅能与活泼金属作用，还能与铜、汞、银等不活泼金属作用（但不能和铂、金作用）。例如：

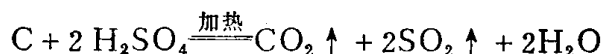
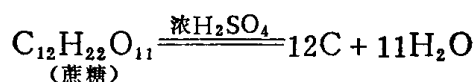


浓硫酸作为氧化剂，在反应过程中，如与重金属、铜、汞、银和非金属硫、碳等反应，将被还原为二氧化硫（SO₂）。若遇到较强的还原剂，硫酸可进一步被还原成硫或硫化氢，往往三者同时存在，其反应式如下：



冷浓硫酸不与铁、铝等金属作用，这是因为在冷浓硫酸中，铁、铝等金属表面生成一层致密的氧化物保护膜，使浓硫酸不能继续与金属发生反应，这种现象称为“钝化”现象。由于硫酸有这种性质，所以可用铁、铝制的容器盛放浓硫酸。

化学清洗就是利用浓硫酸的氧化性和强酸性来溶除在硅片表面上的金属和无机物杂质。此外，由于浓硫酸具有很强的脱水性，它能将有机物中的氢与氧以水的形式夺去，所以浓硫酸还能使有机物脱水而碳化，如果同时进行加热，析出的碳还能进一步氧化生成二氧化碳。其反应式如下：



在半导体器件生产中也常用浓硫酸的碳化作用除去硅片表面上沾污的油脂、蜡、棉花纤维、松香及光刻胶等。

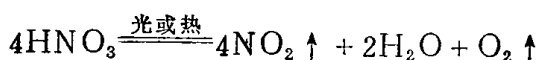
使用浓硫酸时应注意操作安全，因为硫酸与水混合时，因生成硫酸水合物（如H₂SO₄·H₂O、H₂SO₄·2H₂O等）并放出大量的热。所以在配制洗液或稀释浓硫酸时，只许把浓硫酸缓慢地往水中倾注，并边倒边搅拌。因为浓硫酸比重大，能沉在水中并使热量较均匀地扩散到整个硫酸水溶液中。严禁将水倒入浓硫酸中，否则容易形成局部热量集中使水暴沸，结果造成烧伤事故。同时也不可用厚壁的玻璃缸作为配洗液或稀释浓硫酸的容器，以免容器炸裂。

浓硫酸具有极强的吸水性，它是一种常用的干燥剂。生产中常用浓硫酸吸除浓盐酸中的水分制取无水氯化氢，用来高温抛光外延硅片。

3. 硝酸 (HNO₃)

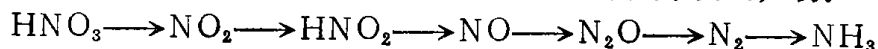
纯硝酸是一种无色透明的液体，易挥发，有刺激性的气味。市售的浓硝酸比重是1.41，

浓度为69.2%，沸点为121.8℃。硝酸见光受热很容易分解：



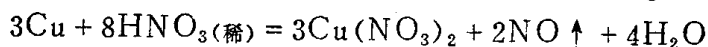
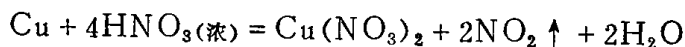
温度愈高或酸的浓度愈大，则分解愈快。96~98%的浓硝酸因含有过量二氧化氮而呈棕黄色，称为发烟硝酸。硝酸具有强氧化性、强酸性和强腐蚀性。化学清洗主要是利用硝酸的强氧化性和强酸性。

硝酸和盐酸、硫酸一样，具有酸的一切通性。由于硝酸具有很强的氧化性，因此浓、稀硝酸均能与“金属活动顺序表”中氢位置以后的铜、汞、银等金属作用。根据反应条件（酸的浓度、还原剂的性质及温度）的不同，硝酸本身将被还原成不同的产物：

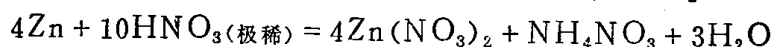
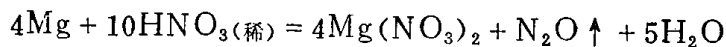


氮的氧化数 5 + 4 + 3 + 2 + 1 + 0 3 -

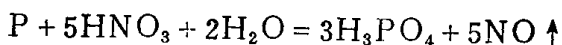
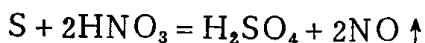
硝酸愈浓，还原剂愈弱，则硝酸被还原的程度愈弱；反之亦然。所以在“金属活动顺序表”中氢位置以后的不活泼金属被硝酸氧化时，硝酸的还原产物主要是二氧化氮；但被稀硝酸氧化时，还原产物则主要是一氧化氮。例如：



位于“金属活动顺序表”氢位置以前的活泼金属能将硝酸还原成氧化二氮（N₂O），甚至还能将极稀的硝酸还原成铵盐。例如：



具有中等活泼程度的铁、钴、镍等金属能将极稀的硝酸还原成一氧化氮，甚至为氮气，金属与硝酸的反应物比较复杂，常是几种氮化物的混合物。但硝酸不能氧化金、铂等金属。大多数非金属也都能被硝酸氧化为相对应的酸，例如，硫、磷与硝酸共沸，硫和磷分别被硝酸氧化成硫酸和磷酸。其反应式如下：



在半导体器件生产中硝酸是一种很好的腐蚀剂。但有些金属如铁、铝、铬、镍、钙等易溶于稀硝酸，却不溶于冷的浓硝酸。这由于浓硝酸与浓硫酸一样，在室温时，对这些金属产生钝化作用。根据这一道理，在光刻铝电极后去胶时，可将片子浸泡在浓硝酸中，去除光刻胶膜而不破坏铝层，而稀硝酸则腐蚀铝层。因此，通常为了使金属与硝酸的氧化还原反应进行得比较彻底（不至于发生钝化现象），必须用低浓度的硝酸或加热。

在化学清洗中，主要利用硝酸的强氧化性和强酸性使沾污在硅片表面上的杂质与之反应生成可溶性硝酸盐之类的化合物，然后用大量的高纯水冲洗，从而去除这些杂质。

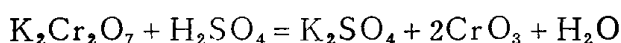
二、氧化剂在化学清洗中的作用

化学清洗中，一般选用易得电子的化合物做氧化剂，通过氧化还原反应去除作为还原剂的杂质原子或离子。常用的氧化剂有硫酸、硝酸、重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）、铬酐（CrO₃）、双氧水（H₂O₂）等。

1. 重铬酸钾洗液的氧化作用

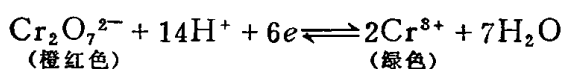
重铬酸钾洗液是由饱和的重铬酸钾溶液与过量的浓硫酸混合配制而成的。两者混合后，

有橙红色的三氧化铬 (CrO₃) 晶体析出。其反应式如下:



三氧化铬又称为铬酐, 是最强的氧化剂之一, 剧毒。某些有机物, 如酒精与铬酐接触能立即着火。所以这种洗液具有很强的氧化性和腐蚀性, 含有三氧化铬的洗液不仅能氧化和溶解多种金属、氧化物及其它无机化合物, 而且热的洗液还能使有机油类杂质氧化为可溶性的醇, 酸类化合物, 予以清除。在半导体器件生产中常用重铬酸钾洗液清洗玻璃、石英器皿和金属用具。清洗时, 器皿中灌满洗液, 或将器皿浸泡在洗液内, 时间一般不少于 8 小时。最后用大量的纯水将钾离子清除干净。

在氧化反应中, 重铬酸根离子在酸性介质中得到电子而还原成氧化数为 + 3 的铬离子:



$$E_A^\circ = +1.33(\text{伏})$$

所以一旦重铬酸钾洗液由橙红色变为绿色, 即表明洗液已失去氧化能力, 必须更换新洗液。

洗液的配制:

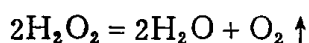
将 50~60 克重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 先溶于 100 毫升热水中, 制成饱和溶液, 然后将 1000 毫升浓硫酸慢慢注入, 并不断搅拌。混合时会放出大量的热, 切不可将水注入浓硫酸内。

2. 过氧化氢的氧化作用

过氧化氢 (H₂O₂) 俗名叫双氧水, 分子结构式为 H—O—O—H。纯的过氧化氢是淡蓝色粘稠液体, 它与水一样, 是一种很好的溶剂, 它能与水按任何比例混合。它的密度在 25℃ 时为 1.4425 克/厘米³, 沸点为 151.4℃, 凝固点为 -0.89℃, 固体的密度 (-4℃) 为 1.643 克/厘米³。纯的固体过氧化氢被用作火箭燃料的氧化剂。

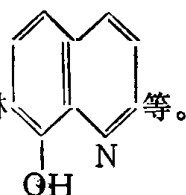
常用的过氧化氢水溶液有两种, 它们分别含有 3% (医用) 和 30% 的过氧化氢 (市售过氧化氢的浓度一般为 30%)。

由于过氧化氢中两个氧原子是直接互联的, 这个过氧键—O—O—很不稳定, 容易分解, 所以过氧化氢在普通条件下将慢慢地分解为水和氧气。其反应式如下:

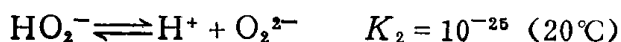


分解速度与外界温度、光照、溶液的 pH 值以及有无重金属离子存在等有关。H₂O₂ 在酸性、中性介质中比较稳定, 在碱性介质中不稳定。90% 的 H₂O₂ 在 pH = 4 左右为最稳定。铜、铁、镍、铬、锰 (Mn²⁺、MnO₂) 重金属离子以及表面活性物质 (如活性炭) 等对 H₂O₂ 分解都有催化加速作用。为了防止过氧化氢分解, 一般把它存放在不透明的塑料瓶中, 并放置在阴凉处。过氧化氢溶液最好在使用时临时配制。为了阻止过氧化氢分解常常加有微量的稳定剂如

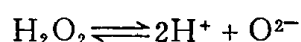
锡酸钠 Na₂SnO₃、焦磷酸钠 Na₄P₂O₇ 或 8-羟基喹



过氧化氢具有微弱的酸性, 在水溶液中分两步电离:

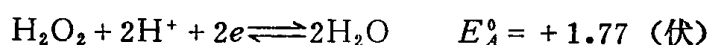


总的电离平衡式为：

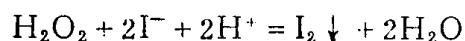


由于过氧化氢具有过氧键结构：H—O—O—H中的两个氧原子的总氧化数为2-，其中每一个氧原子的氧化数为1-，因而它既可作为氧化剂被还原成氧化数为2-的氧离子；也可以作为还原剂被氧化成氧化数为0的氧气。

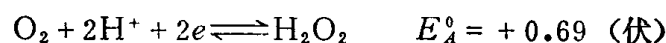
在通常情况下，过氧化氢主要起氧化剂作用。无论在酸性或碱性溶液中都具有氧化性。其相应的标准电极电位如下：



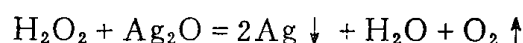
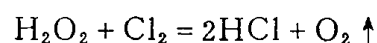
这表明在酸性溶液中过氧化氢的氧化性更强，它与碘离子、亚铁离子的反应式为：



过氧化氢遇到极强的氧化剂，如氯气、氧化银、高锰酸钾等，就显示出还原性。作还原剂时H₂O₂被氧化成O₂，其标准电极电位为：



例如，与氯、氧化银的反应式如下：



在半导体器件生产中主要是利用过氧化氢在酸性和碱性溶液中具有强氧化性来清除有机和无机杂质。

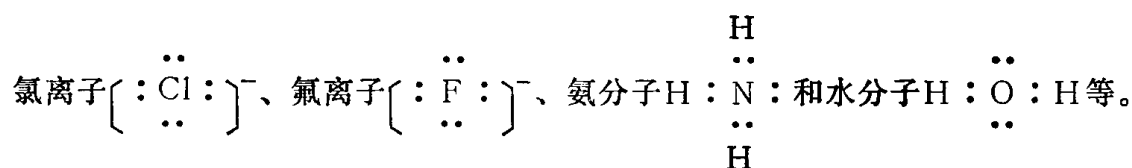
三、络合剂在化学清洗中的作用

在化学清洗中，经常采用生成络合物的方法来清除硅片表面的杂质，特别是对于那些利用“三强酸”也难以清除的重金属杂质，如金、银、铜、铂等是有效的。

根据配位理论，中心离子与配位体是以配位键结合的。根据配位键形成的条件，要求中心离子具有空的价电子轨道，所以电荷多，半径小和具有8-18外电子层结构的过渡元素离子如Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pt⁴⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Au³⁺等容易形成稳定的络离子的中心离子。含有孤电子对的如NH₃、CO、F⁻、Cl⁻、C≡N⁻等中性分子或离子则可充当配位体，与中心离子或原子构成稳定的络离子。

由上分析可知，在硅片表面经常沾污的Fe、Ni、Cu、Ag、Au等过渡金属形成络合物的倾向都比较大，所以都可用氧化还原反应与络合反应来清除它们。

在选择络合剂时，要考虑配位体的性质，它们必须是具有孤电子对的离子或分子。例如：



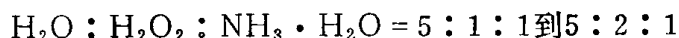
目前常用的络合剂，例如，盐酸、氢氟酸、氟化铵、氨水等，就是利用这些化合物中的卤素离子F⁻、Cl⁻以及中性分子NH₃作为配位体，与硅片表面上沾污的重金属杂质（Au、Ag、Cu、Pt等）离子作为中心离子形成可溶性的络合物，然后再用大量高纯水冲洗，清

除它们。

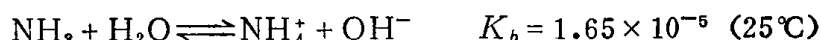
1. 酸性和碱性过氧化氢洗液在清洗中的作用

以过氧化氢为基础的洗液已广泛用于硅片清洗，其中一种是碱性的，另一种是酸性的。

碱性过氧化氢清洗液（通常简称为 I 号洗液）是由纯水、过氧化氢（30%）、浓氨水（27%）按一定比例混合而成的。它们的体积比是：



氨水是氨的水溶液，在 20℃ 时一体积的水能吸收 700 体积的氨。氨水是无色透明有刺激性臭味的液体。市售浓氨水的含氨量为 25~28%，比重约为 0.9。氨水是一种弱碱，其中存在着下列平衡：

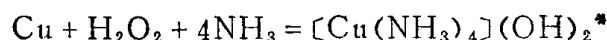


所以氨水既能提供氨分子，又能提供氢氧根离子。

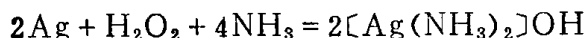
碱性过氧化氢洗液的去污作用主要是：

(1) 利用氨水的碱性，除去能溶于碱的杂质。

(2) 利用 H_2O_2 在氨水碱性介质中的强氧化性，并利用氨络合剂的作用，与许多金属离子如 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等形成稳定的可溶于水的络合物。例如：



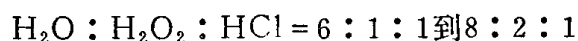
(氢氧化四氨络铜 (I))



(氢氧化二氨络银 (I))

用 I 号过氧化氢洗液除去硅片上光刻胶等有机物，效果良好，且不会析出游离碳而再次沾污硅片。用 I 号洗液还能除去抛光后硅片上残存的蜡、松香等有机杂质。

酸性过氧化氢洗液通称 II 号洗液，它是由纯水、过氧化氢（30%）、浓盐酸（37%）组成的，它们的体积比是：



酸性过氧化氢洗液的去污作用主要是：

(1) 利用盐酸与硅片表面杂质中的活泼金属以及许多金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫化物等作用，变为金属氯化物，从而使这些杂质被水溶解。

(2) 过氧化氢的氧化性在酸性介质中能大大增强，使许多金属杂质离子或原子氧化成高价态离子或氧化物，并利用盐酸络合剂的作用，以达到清除硅片表面金属杂质的目的。特别是对重金属金和铂的去除是很有效的。

由于 I 号、II 号洗液具有易挥发、易分解的特性，因此使用时必须要现用现配，加热温度不宜过高，只需 75~80℃。加热时间也不能过长，一般只需 10~20 分钟，否则会因过氧化氢分解后而剩下的氨水腐蚀硅片。

* 下面列出一些有关的标准电极电位 (E^0_B)，供参考。

	E^0 (伏)
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0.48
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0.42
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0.05
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0.37