

材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第16卷)

半导体工艺

(美) K. A. 杰克逊 主编



科学出版社



材料科学与技术丛书(第 16 卷)

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

半 导 体 工 艺

〔美〕K. A. 杰克逊 主编

屠海令 万 群 等译校

科 学 出 版 社

1 9 9 9

图字：01-97-1615 号

图书在版编目(CIP)数据

半导体工艺/[美]K. A. 杰克逊主编;屠海令等译校, -北京:
科学出版社, 1999.6

(材料科学与技术丛书:第16卷)

书名原文: Processing of Semiconductors

ISBN 7-03-007260-X

I. 半… II. ①杰… ②屠… III. 半导体-工艺 IV. TN305

中国版本图书馆CIP数据核字(99)第02724号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

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

*

1999年6月第一版 开本:787×1092 1/16

1999年6月第一次印刷 印张:40 1/4

印数:1—2 600 字数:929 000

定价:85.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

Materials science and technology: a comprehensive treatment/

ed. by R. W. Cahn. . . — Weinheim; New York; Basel;

Cambridge; Tokyo; VCH.

Vol. 16. Processing of semiconductors/Vol. ed. ; Kenneth A. Jackson. — 1996

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1996

《材料科学与技术》丛书 中文版编委会

主编

师昌绪 国家自然科学基金委员会
柯俊 北京科技大学
R. W. 卡恩 英国剑桥大学

成员 (以姓氏笔画为序)

丁道云 中南工业大学
干福熹 中国科学院上海光机研究所
叶恒强 中国科学院金属研究所
刘嘉禾 北京钢铁研究总院
朱逢吾 北京科技大学
朱鹤孙 北京理工大学
吴人洁 上海交通大学
闵乃本 南京大学
周邦新 中国核动力研究设计院
柯伟 中国科学院金属腐蚀与防护研究所
施良和 中国科学院化学研究所
郭景坤 中国科学院上海硅酸盐研究所
徐僖 四川大学
徐元森 中国科学院上海冶金研究所
黄勇 清华大学
屠海令 北京有色金属研究总院
雷廷权 哈尔滨工业大学
詹文山 中国科学院物理研究所
颜鸣皋 北京航空材料研究院

总 译 序

20世纪80年代末,英国剑桥大学的R.W.卡恩教授、德国哥丁根大学的P.哈森教授和美国康乃尔大学的E.J.克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共19卷(23分册),分三大部分:第1~6卷主要阐述材料科学的基础理论;第7~14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第15~19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判,于1996年10月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W.卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授,在今年五月份生病,并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世,时年 66 岁。直到临终的最后一段时间,由于意志的驱使和对科学的热爱,他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭,他的同事们,他的教会,以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年,直到近来退休,他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国,他智慧的箴言,在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑,曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席,Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物,欧洲科学院院士,美国工程院院士。

1986 年,他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷,他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》于 1991 年出版,并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献,并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1993 年 10 月

前 言

本卷介绍了半导体工艺的诸多方面内容。这套系列丛书的第4卷讨论了半导体的基本电子结构和性质。本卷内容涵盖了与半导体制备相关的广泛的工艺过程，始于半导体材料的提纯，制作器件用的单晶的生长，然后是外延生长工艺、掺杂与腐蚀，卷中还包括有关器件结构和器件工艺的章节，结尾论及保护器件及其与外部相连的封装工艺。书中许多章节仅描述了写书当时的技术状况。由于半导体技术仍处于迅速变革之中，此卷的一些内容可能在本书出版前已过时。

人们可能感到吃惊的是，工艺的叙述很少依附于半导体的基本物理知识。半导体性质仅决定在制备过程中应该做什么，而不是怎样实现它。工艺的关键取决于使用的五花八门的各种材料的性质，同时在被称为“Fab”的半导体生产线上采用的工艺也是一个复杂的多步工序。一条新的生产线现在需要约十亿美元的惊人的费用，这足以说明其工艺的复杂性和所需设备的精密程度。

半导体工艺中使用的材料常常受限于其性能。半导体材料要像所制备的单晶那样纯净和完美，沉积层须均匀且无缺陷，导电层的横截面由电流密度限定，绝缘层必须均匀且无针孔，光刻胶存储时应性能稳定、使用时灵敏度高，不仅对半导体本身要求超纯，同时对所有工艺过程中的化学药品，如掺杂剂、腐蚀剂、清洗材料包括水，均要达到超纯。甚至半导体生产线中的空气也是特殊的：有一整套技术支撑建立旨在限制空气中颗粒的数量和大小的超净间。所有工艺材料和工艺过程在微细的细节方面都已经并继续予以审慎研究，以便提高性能和效率并降低成本。

虽然半导体设计很明显是器件生产的必要的第一步，但本卷并未涉及设计过程。对于新的处理器、存储器芯片及ASIC（专用集成电路）的设计，现已广泛采用计算机辅助设计。不但电路设计使用计算机，而且也用计算机模拟来检验这些设计。根据设计所做的电路元件的布局也由计算机来完成，并将此输入电子束制版机，制作整套光刻掩模版。这些掩模版送至生产线后被依次用来制作半导体中各种掺杂分布、介电层和金属化导电层的图形。很多电路设计者从未进过生产线，而生产线上的工作人员也无须过多地了解设计工艺。

有关半导体制备的另一个重要方面是测试，本卷并未对其论述。简单的电路仅做抽样检测，但对于如微处理器之类昂贵的芯片来说，则必须进行大量的电学和性能的测试。通常一个芯片有一千万支晶体管，但仅有几百支输入/输出脚，检测这样的芯片上的所有晶体管需要复杂的测试程序。测试台价格昂贵

而且测试本身耗费时间，因此，在半导体生产中，测试是主要的成本因素。

本卷介绍了制作工艺。首先是半导体材料提纯，其次是单晶生长。晶体在切磨成片后送去抛光，抛光片则作为半导体材料送至器件生产线。每一种直径的晶片需要一套适于其自身的加工设备，目前已可加工直径12in(约0.3m)的晶片。由于每片具有几百个芯片的晶片加工属于批处理工艺，所以采用更大直径的晶片和更细的线宽仍然是继续发展的趋势。第1, 2章阐述晶体生长和晶片加工。第1章介绍硅工艺技术。硅基器件在工业中占有较大的份额，在数量和产值方面都大于所有其它半导体器件的总和。第2章介绍其它半导体材料的工艺。对这些材料来说，工艺在许多方面相类似，但也有显著的不同。第3章阐述外延生长。外延生长广泛应用于器件工艺以调整和改善用于制作器件的半导体活性层的性质。第4章讨论光刻用材料和工艺。晶片上的光刻特征尺寸目前受限于光学分辨率，所以涂敷于晶片上的光致抗蚀剂必须能重现那些线条极细的图形。半导体工艺中依次使用的各掩模中的每一块在套刻时必须与前一块掩模所制作的图形精确对准。第5章讨论与光刻图形相关的采用离子注入和扩散工艺的半导体中的选择性掺杂。第6章介绍采用光刻和腐蚀工艺得到的介电层和导电层图形。第7章至第10章讲述器件结构和器件工艺。硅器件和化合物器件这两个领域将分别阐述。在集成度方面，硅工艺技术是最先进的，所以逻辑电路和存储器器件几乎都使用硅。但基于砷化镓等化合物半导体的器件，例如作为光源器件也很重要。对硅和化合物半导体器件来说，无论是器件类型还是工艺中的化学机理往往都有所区别。第11, 12章为最后两章，主要介绍半导体芯片封装和互连技术。由于封装对器件成本和性能有显著影响，令人们愈加关注。

本人对 R. W. 卡恩教授在准备本卷所给予的帮助表示致谢。同时也非常感谢各位作者在百忙之中抽出时间撰写各自的章节。他们参与日常的工艺过程，因而是工艺技术专家，其中许多人克服困难，挤出时间，完成写作。这卷书是阐述当今先进的半导体工艺技术的一个及时和珍贵的成果。

K. A. 杰克逊

Tucson, AZ, 1996年7月

目 录

1	硅工艺.....	(1)
2	化合物半导体工艺	(55)
3	外延生长	(90)
4	光刻.....	(145)
5	选择性掺杂.....	(214)
6	半导体工艺中的刻蚀工艺.....	(237)
7	硅器件结构.....	(280)
8	化合物半导体器件结构.....	(329)
9	硅器件工艺.....	(343)
10	化合物半导体器件工艺	(410)
11	集成电路封装	(504)
12	互连系统	(541)
索 引.....		(570)

1 硅 工 艺

John G. Wilkes

Formerly with Philips Components Ltd. Southampton, U. K.

(万 群 译 屠海令 校)

目录

1.1 引言	5
1.2 冶金级硅	6
1.3 半导体级多晶硅	9
1.3.1 三氯氢硅法	10
1.3.2 硅烷法	12
1.3.3 多晶硅的市场	14
1.4 单晶硅	14
1.4.1 悬浮区熔硅	15
1.4.2 中子嬗变掺杂硅	16
1.4.3 区熔硅中的碳和氮	18
1.4.4 周期性的晶体生长	19
1.5 直拉硅	21
1.5.1 无位错硅单晶	22
1.5.2 组分过冷	24
1.5.3 碳与氧的引入	25
1.5.4 磁控直拉硅	28
1.5.5 直拉硅的商业化生产	29
1.6 制片	30
1.6.1 硅中的机械损伤	30
1.6.2 抛光与清洗	36
1.7 直拉硅中的氧	37
1.7.1 氧在硅中的状态	37
1.7.2 硅中氧的沉淀	39
1.7.3 热施主和增强扩散	42
1.8 晶体工程	43
1.8.1 硅中的外吸除	43
1.8.2 硅中的内吸除	45
1.9 致谢	50

符号与缩语表

A_n	傅里叶级数的系数
a_0	晶格常量(对 Si, $a_0 = 5.42 \text{ \AA}$)
A_0	常量
B	晶片弯曲深度
C	浓度
C_H	晶体惯性
C_l	液体中的浓度
C_p	颗粒中(氧化物中氧)的浓度
C_s	固体中的浓度
C_{es}	固体平衡溶解度
C_0	原始浓度
d	直径
D	扩散系数
E_c	颗粒的临界尺寸形成活化能
f_i	截止频率
\bar{f}_i	f_i 的平均值
ΔF_v	沉淀物体积的自由能变化
F_x, F_y, F_z	切片边缘所生产的力的值
g	熔体的凝固部分
h	高度
ΔH	反应焓
$I(\theta)$	探测器信号
I	间隙原子
I_{cb}	集极-基极电流
k	玻尔兹曼常量
k_{eff}	有效分凝系数
k_0	平衡分凝系数
N	颗粒数
N_c	达临界半径颗粒数
n_f, n_t	快中子, 热中子
n_1	在轴向键中氧原子数
n_2	在其它键中氧原子数
$[O_i]$	束缚间隙态氧浓度
Pr	普朗特数

r	半径
R	沉淀物中氧总体积半径
r_c	临界半径
r_0	最终沉淀颗粒半径,与 R 相比其值甚小
t	时间
T	温度
T_m	熔点(Si: 1412 C)
$t_{1/2}$	放射物的半衰期
t_{Si}	硅片厚度
ΔT	温度差
v	速度
V	空位
v_g	生长速度
W_c	X 射线本征信号半峰宽
W_m	所测信号半峰宽
ΔW	摇摆曲线扩展
α	α 粒子
α_{\parallel}	平行应力轴的极化红外吸收系数
α_{\perp}	垂直应力轴的极化红外吸收系数
γ	γ 粒子
δ	边界层厚度
ε	应变
θ	样品测试角
θ_B	布拉格角, X 射线反射
λ_n	傅里叶系数(量纲为长度的倒数)
λ_0	常量
ν	动态粘度
σ	表面自由能
τ	迟豫时间
τ_n, τ_0, τ_*	迟豫时间常量
ω	角速度
AC	交流电
ACR	先进的碳热还原
ASTM	美国材料测试学会
BP	沸点
CMOS	使用 n 型和 p 型互补金属-氧化物-硅(器件)

CVD	化学气相沉积
CZ	直拉材料
DC	直流电
DCS	二氯二氢硅
DI	去离子的
DRAM	动态随机存储器
EBE	扩展体材料的外延
EG	增强吸除
FZ	悬浮区熔(材料)
HF	高频
HI-LO	高温-低温(热处理)
LPCVD	减压化学气相沉积
MG-Si	冶金级硅
MOS	金属-氧化物-硅(器件)(n-MOS,p-MOS 是指所用的掺杂剂类型的结构)
NFZ	掺氮区熔(材料)
NTD	中子嬗变掺杂
NTP	正常温度与压力
ppba	十亿(10^9)分之一原子比
ppma	百万分之一原子比
ppt	万亿(10^{12})分之一
psi	每平方英寸的磅数
RF	射频
rpm(r/min)	每分钟转数
SANS	小角中子散射
SIMS	二次离子质谱
SRAM	静态随机存储器
TCS	三氯氢硅
TD	热施主
TIR	总指数读数(弯曲度或翘曲度的)
UHF	超高频
ULSI	特大规模集成
UV	紫外
VLSI	超大规模集成
WCA	水分级的刚玉粉

1.1 引言

硅在今天是一种商品,它的价格是在大力推销和在激烈竞争的市场需求中形成的,这一切推动着工艺的发展,以求高成品率地制备所需的、具有严格公差值的材料。一方面,分立器件和电力电子器件要求一些悬浮区熔的及中子掺杂(NTD)的硅;但在世界范围内,生产集成电路却消耗了所有生产硅的75%以上。产品市场分布的发展情况如图1-1所示。这种材料的供给主要取决于直拉单晶的生长,其操作规模由1962年前后的几百克到现在的60公斤以上。

众所周知,半导体工业的发展是从50年代开始的,当时一些大的电气公司从事了锗的化学与冶金。他们的原料为二氧化锗,先将其还原成金属粉末、熔融,再进行区熔提纯和晶体生长,然后再进行机械加工,最后制成分立器件。因为锗是一种贵重的稀有金属,所以在加工过程中产生的渣是有价值的副产品,应予以回收。由于所需的纯度非常之高,就给化学分析、物理检测、材料的选择以及整个化学工程带来了问题。

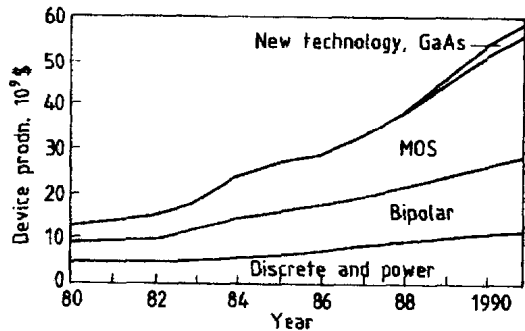


图 1-1 半导体产品市场的发展

回过头来看,很少有几家电气公司同时兼有资源和进行此类工作的经验,所以在其后不久开始使用硅时,几乎所有的厂家都利用这个机会使这种产业与化学脱钩。硅是含量最丰富的元素之一,它的废渣无经济价值。从这以后,他们的原料是超高纯多晶硅,用它来制作单晶硅。随着时间的变化,就连生产单晶硅的厂家也在减少,到今天,只有少数几家电子生产者从事体材料的制作。实际上,大多数是购买抛光片,而且是经清洗封装好的,可直接入炉进行生产。有一些生产厂家自己作外延,这是保留下来的仅有的材料工作。

在现代的超大规模集成电路(VLSI)中,光刻的特征尺寸已达 $1\mu\text{m}$ 或更低,并使用多层互连技术在不断增大面积的芯片上做出复杂程度高的器件。因此,每个硅片上所作的芯片数就要减少,这就伴随着增大硅片直径的要求,以减少周边的损失,改善生产线的成品率、产量,如图1-2所示,由此要不断地增大晶体的尺寸,这要求很大的投资。

• p. 6 •

这种放大不是以牺牲质量为代价,实际上正好相反。随着对材料性质与器件关系研究的深入,对硅材料性能的要求不断提高。如果要比较一下在70年代中期的购买规格与今天的用于相同最终产品的规格,就会发现,在要求参数的种类方面和对公差的严格性方面都有明显的变化。对这种变化的推动力为:由于光刻尺寸的缩小,提出了平整度的指标,这是10年前尚未曾考虑的问题;使用片盒以及现在使用机械手操作,这就要求尺寸公差要小,而且要经过倒角的硅片,以防止崩边和在超净设备上颗粒的积聚。对硅中氧、碳在器件

1) 为原著页码,下同。——译者注