
半导体制造中的化学品

物质形态

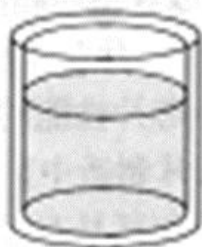
宇宙中所有的物质都存在三种基本形态：固态、液态或气态

另外还有第四种形态：等离子态（用于离子注入）。

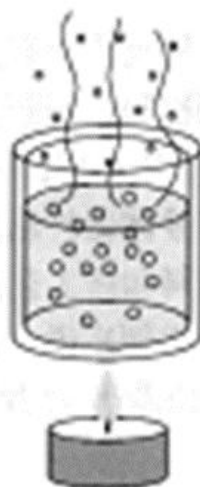
当有高能电离的分子或原子的聚集体存在时就会出现等离子体。将一定气体曝露在高压电场中，就能诱发等离子态。这种形态与前三种物质形态有相当大的不同。举例来说，恒星、荧光灯和霓虹灯都是等离子体。



固体



液体



气体



等离子体

材料的属性

通过研究材料的属性了解如何在半导体制造业中使用它们。属性是材料描述其惟一身份的特性。例如：固体材料在室温下有不同的属性：刚性固体（铁）、软性固体（蜡）和弹性固体（铅）。了解材料的属性对于如何适当在硅圆片上制造芯片非常重要。

材料的属性有两类：化学属性和物理属性。

- **物理属性**是指那些通过物质本身而不需要与其他物质相互作用反映出来的性质。物理属性有：熔点、沸点、电阻率和密度等
- **化学属性**是指那些通过与其他物质互相作用或互相转变而反映出来的性质。化学属性有：可燃性、反应性和腐蚀性。

半导体制造中的化学属性

制造硅集成电路芯片时要使用许多不同种类的化学品和化学材料。IC制造商使用新型材料改善芯片的性能和减小器件特征尺寸。化学品的一些属性对半导体工艺材料的存在有很重要的意义。这些属性有：

- 温度
- 密度
- 压强和真空
- 表面张力
- 冷凝
- 热膨胀
- 蒸气压
- 应力
- 升华和凝华

- 温度

温度是比较一个物质相对于另外一个物质是热还是冷的量度标准，因此它也是物质的分子或原子的平均动能或热能的量度标准。不同温度的物体之间传递的能量叫热。

存在三种温标：华氏温标（°F）、摄氏温标（°C）和绝对温标或开氏温标。在科学研究中最常用的温标是摄氏温标。

华氏温度和摄氏温度之间的转换公式为：

$$^{\circ}\text{F}=9/5\ ^{\circ}\text{C}+32$$

$$^{\circ}\text{C}=5/9[^{\circ}\text{F}-32]$$

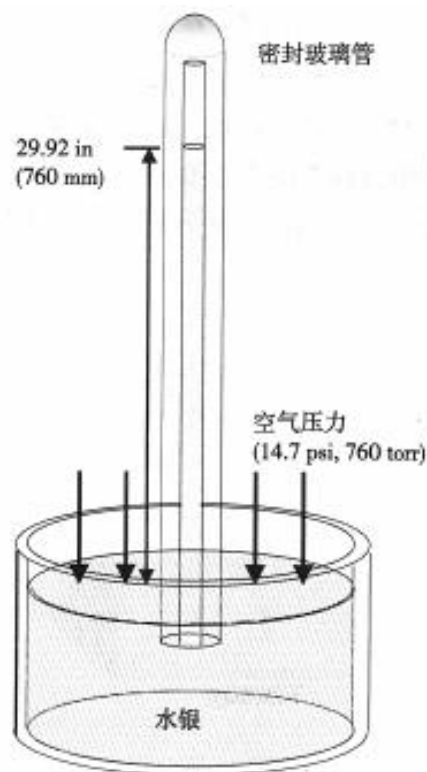
绝对温标或开氏温标是国际单位制中温度的基本单位。0K（绝对温度）相当于-273 °C，是能够获得的最低温度。理论上在绝对零度下，所有原子将停止运动。

开氏温度和摄氏温度之间的转换公式为：

$$\text{K}=^{\circ}\text{C}+273$$

$$^{\circ}\text{C}=\text{K}-273$$

真空 如果容器内的气体压强小于14.7psi（磅每平方英寸），则存在真空。真空通过抽出密闭容器中的气体分子（空气、水汽和气体杂质）来获得低于大气压的压强。**真空最通用的计量单位是托。一托等于气压计中1毫米汞柱。**



- **冷凝和汽化**

气体变成液体的过程被称做冷凝，当水蒸气温度降低时，出现了由微粒组成的薄雾，形成微小的液滴，然后聚集成有单独表面的颗粒。从液体变成气体的相反过程叫汽化。

液体和气体与材料相互作用的途径多种多样。**吸收**是气体或液体进入其他材料的主要方式。**吸附**是气体或液体被束缚在固体表面，被吸附的分子通过**化学束缚或者物理吸引**这样的弱束缚粘在物体表面。

- **蒸气压**

蒸气压是在密闭容器中气体分子施加的压力，这时汽化和冷凝的速率处于动态平衡。

- **升华和凝华**

固体通过升华过程能够直接变成气体。与升华相反的过程叫凝华，就是气体变固体的过程。下图是升华和凝华的物理现象。

- 密度

物质的密度被定义为它的质量除以它的体积。比重是与密度相关的概念。比重（SG）是指在4°C时的液体和气体的密度，它是物质的密度与水的密度相比的比值。下表是在标准温度和大气压下不同材料的密度。

物质	物理状态	密度 (g/cm³)
氢气	气态	0.000 089
氧气	气态	0.001 4
水	液态	1.0
精制食盐	固态	2.16
硅	固态	2.33
铝	固态	2.70
金	固态	19.3

- **表面张力**

当一滴液体在一个平面上，液滴存在着一个接触表面积。液滴的表面张力是增加接触表面积所需的能量。表面张力的概念用在半导体制造中来衡量液体均匀涂在硅圆片表面的黏附能力。

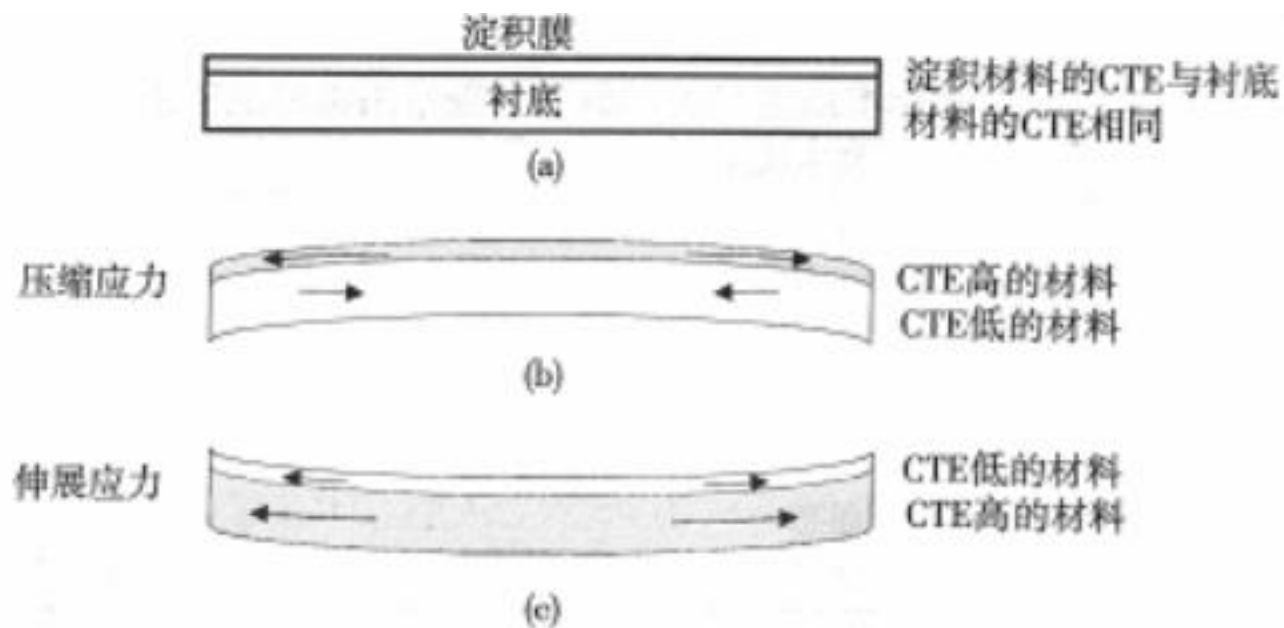
- **热膨胀**

当一个物体被加热时，由于原子的振动加剧，它的体积就会发生膨胀。随着物体的热膨胀，它的尺寸也相应的变大。相反当物体被冷却时，它的尺寸会变小。衡量材料热膨胀大小的参数是热膨胀系数（或CTE）。非晶材料的热膨胀是各向同性，而所有的晶体材料，比如单晶硅，热膨胀是各向异性的。

- **应力**

当一个物体受到外力的作用时，就会产生应力。应力的大小取决于两个因素：外力的大小和外力作用的面积。在硅圆片中有多种原因可以导致应力的产生。硅表面的物理损伤；位错、多余的空隙和杂质产生的内力；外界材料生长都可以产生应力。

如果两个膨胀系数（CTE）相差很大的物体结合在一起，然后加热，由于两种材料以不同速率膨胀导致它们彼此推拉，因而产生应力。由于CTE不匹配产生的应力会使硅片弯曲。淀积薄膜通常会产生两种应力：拉伸应力和压缩应力，应力的性质取决于工艺条件。



工艺化学品

化学品在半导体制造业中的主要用途有：

- 用湿法化学溶液和超纯净的水清洗或准备硅片表面。
- 用高能离子对硅片进行掺杂得到p型或n型硅材料。
- 淀积不同的金属导体层以及导体层之间必要的介质层。
- 生长薄的二氧化硅层作为MOS器件主要的栅极介质材料。
- 用等离子体增强刻蚀或湿法试剂有选择地去除材料并在薄膜上形成所需要的图形。

工艺化学品

液体可以是纯物质如纯水，也可以是混合物。如果混合物各个成分的分子或原子分布是均匀一致的，我们称它为溶液。在溶液中占绝大部分的成分叫溶剂，溶解在溶剂中的物质叫溶质。

在半导体制造的湿法工艺步骤里使用了许多种溶液。硅片加工厂使用的所有液体都要求有极高的纯度，没有任何微粒、金属离子或是不想要的化学物质的玷污。

化学玷污是一个相对的概念。用于描述杂质微小浓度，单位是体积或重量的百万分之几。

在硅片加工厂液态工艺用化学品主要以下几大类：

• 酸：

在常规定义中，酸是一种包含氢并且氢在水中裂解（意思是化学键断裂）形成水合氢离子 H_3O^+ 的溶液。酸可以进一步分为两大类：有机酸和无机酸。有机酸如羧基，包含烃基；无机酸如氢氟酸则没有。下表中列出了半导体制造过程中常用到的酸。

酸	符号	用途
氢氟酸	HF	刻蚀二氧化硅以及清洗石英器皿
盐酸	HCl	湿法清洗化学品，2号标准清洗液的一部分，用于去除硅中的重金属元素
硫酸	H_2SO_4	“piranha”溶液用来清洗硅片
缓冲氧化层刻蚀 (BOE)	HF NH_4F	刻蚀二氧化硅薄膜
磷酸	H_3PO_4	刻蚀氮化硅薄膜
硝酸	HNO_3	用HF和 HNO_3 的混合溶液来刻蚀磷硅酸盐玻璃 (PSG)

- 碱：

碱是一类含有OH根的化合物在溶液中发生水解生成氢氧根离子OH⁻。下表中是半导体制备过程中常用到的碱。

碱	符号	用途
氢氧化钠	NaOH	湿法刻蚀
氢氧化铵	NH ₄ OH	清洗剂
氢氧化钾	KOH	正性光刻胶显影剂
氢氧化四甲基铵	TMAH	正性光刻胶显影剂

- pH值:

pH值可用来估计溶液的强弱以确定它是碱还是酸。下表是常用化学物质的pH值。

pH	常用的化学品	
1	车用蓄电池中使用的酸（硫酸）	腐蚀性
2		
3	柠檬汁、醋	
4	苏打、葡萄酒	
5	番茄汁、啤酒	
6	尿	
7	自来水、牛奶、唾液	
8	血液、唾液	
9	镁乳	
10	清洁剂	
11	家用氨水	
12		
13	家用污垢清洁剂	腐蚀性
14	镍镉电池（NaOH）	

- **溶剂：**

溶剂是一种能够溶解其他物质形成的溶液的物质。下表是半导体制造过程中常用的溶剂。

溶剂	名称	用途
去离子水	DI Water	广泛用于漂洗硅片和稀释清洗剂
异丙醇	IPA	通用的清洗剂
三氯乙烯	TCE	用于硅片和一般用途的清洗溶剂
丙酮	Acetone	通用的清洗剂（比 IPA 更强）
二甲苯	Xylene	强的清洗剂，也可以用来去除硅片边缘光刻胶

- **化学品的输送**

化学品安全、高纯度和不间断地从储存罐中输送到工艺工具是至关重要的。对于液态化学品来说，这种输送过程是通过批量化学材料配送（BCD）系统完成的。BCD系统是由化学品源、化学品输送模块和管道系统所组成。

关于怎样来储存和输送工艺用化学品决策取决于这些因素:化学品的兼容性、减少化学品的沾污和安全性。在半导体制造过程中对化学品纯度的要求是超高纯净（UHP），对杂质的控制是要低于十亿分之一（ppd）到万亿分之一（ppt）的范围之内。一些化学品不适合由BCD系统输送，它们或是使用的数量很少或是使用前春坊的时间有限。在这种情况下，为了使化学品能够在使用和储存，将使用特别的包装系统便于定点（POU）输送

气体

半导体制造过程中，大约需要450道工艺步骤中大概使用了50种不同种类的气体。由于不断有新的材料包括铜金属化互连技术和新的扩散势垒阻挡层被引入到半导体制造过程中，所以气体种类和数量是要不断变化的。

气体通常被分为两类：通用气体和特种气体。所有气体都要求有极高的纯度：通用气体要控制在7个9以上的纯度（99.99999%），特种气体则要控制在4个9以上纯度（99.99%）。

通用气体：有氧气（O₂）、氮气（N₂）、氢气（H₂）、氦气（He）、和氩气（Ar）。下表为常用的通用气体。

气体种类	气体	符号	用途
惰性	氮气	N ₂	排出残留在气体配送系统和工艺腔中的湿气和残余气体。N ₂ 有时也作为某些淀积工艺的工艺气体
	氩气	Ar	在硅片工艺过程中用在工艺腔体中
	氦气	He	工艺腔气体，也用于真空室的漏气检查
还原性	氢气	H ₂	外延层工艺的运载气体，也用在热氧化工艺中与O ₂ 反应生成水蒸气。总之在许多硅片制造工艺中会用到氢气
氧化性	氧气	O ₂	工艺腔气体

气体冲洗系统：用来排除工艺腔体和气体输送系统中那些没用的残余气体、空气或水蒸气，可以清除那些滞留在气体系统中的残留物和污染物，通过排进惰性气体（像氮气）将残余气体排出，或者通过真空系统将残余的气体吸出气体运输系统。

气体输送管道：用316L电解抛光的不锈钢管子来输送气体的。对于一些危险气体要使用双层管子。双层管子的内层要经过抛光来尽可能的减少沾污。下图为双层管结构图。



气体接入系统：局部气体配送系统的气体管道连接到其他工艺工具上的气体控制面板。控制面板由一系列的气体接入系统组成，每一个控制一种流入的气体。**每一路接入有一个开/关阀门、流量计、压力控制器和过滤器。**

钢瓶的换气：由于特种气体通常是有剧毒的，所以气体的**钢瓶换气需要非常小心避免发生安全**和产品问题。安全方面一是要考虑到在钢瓶更换过程中，不正确地清洗气体管道导致残余气体泄漏产生雾气和火焰。二是要考虑到不恰当地支撑钢瓶，使其颠倒导致气体泄漏。特种气体的分类：特种气体可以分为氢化物、氟化物或者酸性气体。氢化物包括氢元素，而氟化物包含氟元素。

下图 (a) 为工艺工具中的气体接入系统, (b) 是Swagelok元件重绘图。

