

电子信息材料大型实验课程

半导体工艺实验部分

张旭海

课程内容

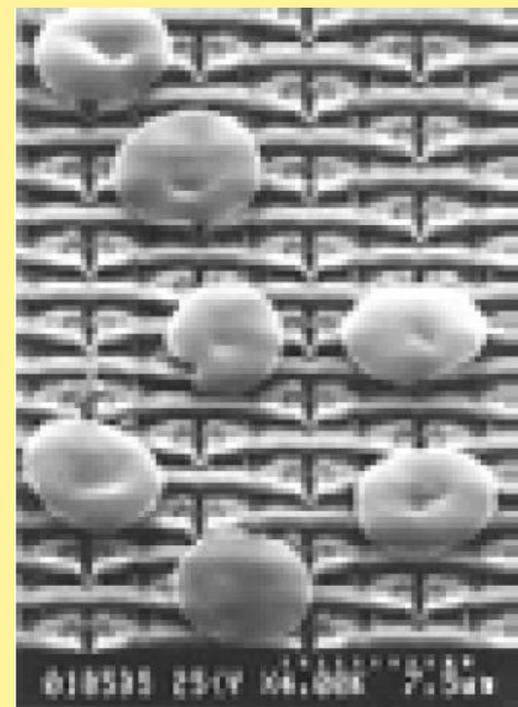
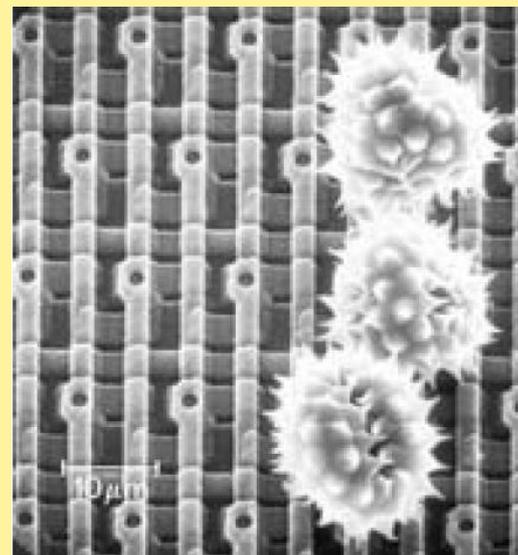
- ① 硅晶片清洗工艺
- ② 热氧化法制备 SiO_2 薄膜
- ③ 椭偏法测量 SiO_2 薄膜折射率与厚度
- ④ 光刻技术与工艺
- ⑤ 四探针法测量电阻率
- ⑥ 半导体霍尔效应及变温霍尔效应实验

一、硅晶片清洗工艺

- 为什么需要对硅片严格清洗？
- 如何对硅片清洗？

试验背景

- 集成电路极高的集成度，要求晶片表面高度洁净。
- 在硅晶片制备、包装和运输过程中，由于物理或化学吸附作用，晶片表面会受到金属离子、有机物、灰尘和颗粒的玷污。
- 1965年，RCA实验室首创**RCA标准清洗法**。RCA法是典型的、至今仍为最普遍使用的湿式化学清洗法。



各种可能落在芯片表面的颗粒

实验原理

RCA——标准清洗

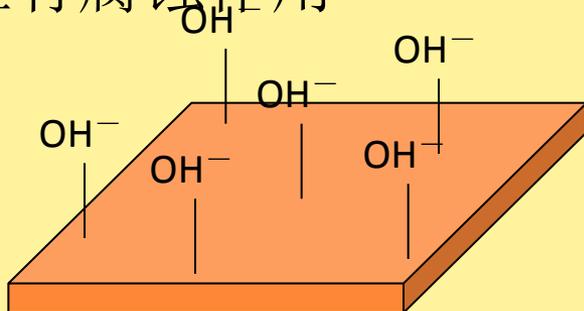
SC-1 (APM, Ammonia Peroxide Mixture) :

$\text{NH}_4\text{OH}(28\%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{DIH}_2\text{O}=1:1:5 \sim 0.05:1:5$

70~80°C, 10min

碱性 (pH值>7)

- ✓可以氧化有机膜
- ✓和金属形成络合物
- ✓缓慢溶解原始氧化层，并再氧化——可以去除颗粒
- ✓ NH_4OH 对硅有腐蚀作用



VIII B		铜族 I B	锌族 II B
27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌
75.939	58.693	63.546	65.39
		47 Ag 银	48 Cd 镉
		107.87	112.41
		79 Au 金	80 Hg 汞
		196.97	200.59

RCA clean is “standard process” used to remove organics, heavy metals and alkali ions.

实验原理

RCA——标准清洗

SC-2:

HCl(73%):H₂O₂(30%):DIH₂O=1:1:6~1:2:8

70~80°C, 10min 酸性 (pH值<7)

✓ 可以将碱金属离子及Al³⁺、Fe³⁺和Mg²⁺在SC-1溶液中形成的不溶的氢氧化物反应成溶于水的络合物

✓ 可以进一步去除残留的重金属污染 (如Au)

实验原理

RCA清洗流程

	化学溶剂	清洗温度	清除的污染物
1	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 to 0.05:1:5) (SC-1)	80-90 °C, 10 min	有机物, 金属离子, 微尘
2	DI H_2O	室温	
3	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6) (SC-2)	80-90 °C, 10 min	碱金属, 难溶氢氧化 化物, 残留重金属
4	DI H_2O	室温	
5	$\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ (1:10)		氧化层
6	DI H_2O	室温	
7			干燥

二、热氧化法制备SiO₂薄膜

- SiO₂薄膜在半导体产业的地位？
- 氧化法制备SiO₂薄膜实质是什么物理过程？
- 透明SiO₂薄膜厚度变化有什么特征？

试验背景

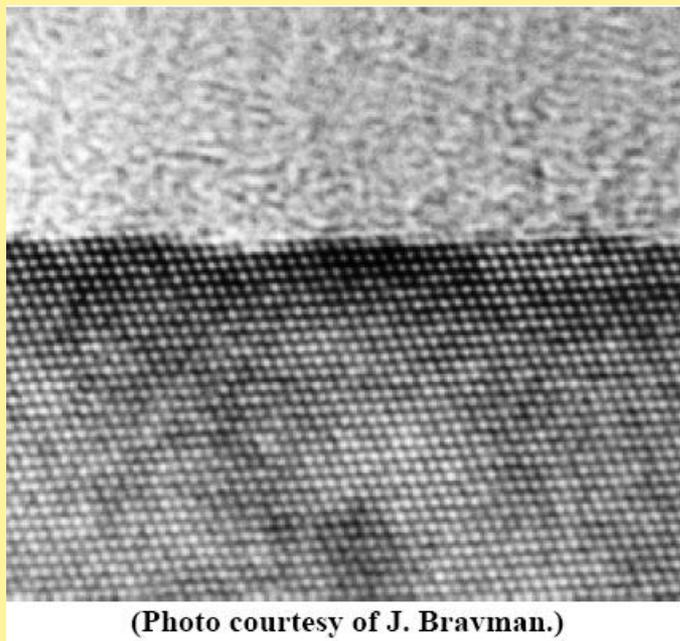
SiO₂的基本性质

- 可以方便地利用光刻和刻蚀实现图形转移
- 可以作为多数杂质掺杂的掩蔽 (B, P, As, Sb)
- 优秀的绝缘性能 ($\rho > 10^{16} \Omega\text{cm}$, $E_g > 9 \text{ eV}$)
- 很高的击穿电场 ($> 10^7 \text{ V/cm}$)
- 体电学性能稳定
- 稳定、可重复制造的Si/ SiO₂界面

SiO₂与Si之间完美的界面特性是成就硅时代的主要原因

试验背景

- 在微电子工业中， SiO_2 薄膜也可采用CVD或者LPCVD方法沉积，但热氧化方法制备的 SiO_2 薄膜具有结构致密、均匀性和重复性好、电特性最佳、与光刻胶粘附性好等优点，是制备半导体器件关键部分的高质量 SiO_2 薄膜的常用方法。



TEM照片——单晶硅表面热氧化所得非晶二氧化硅薄膜

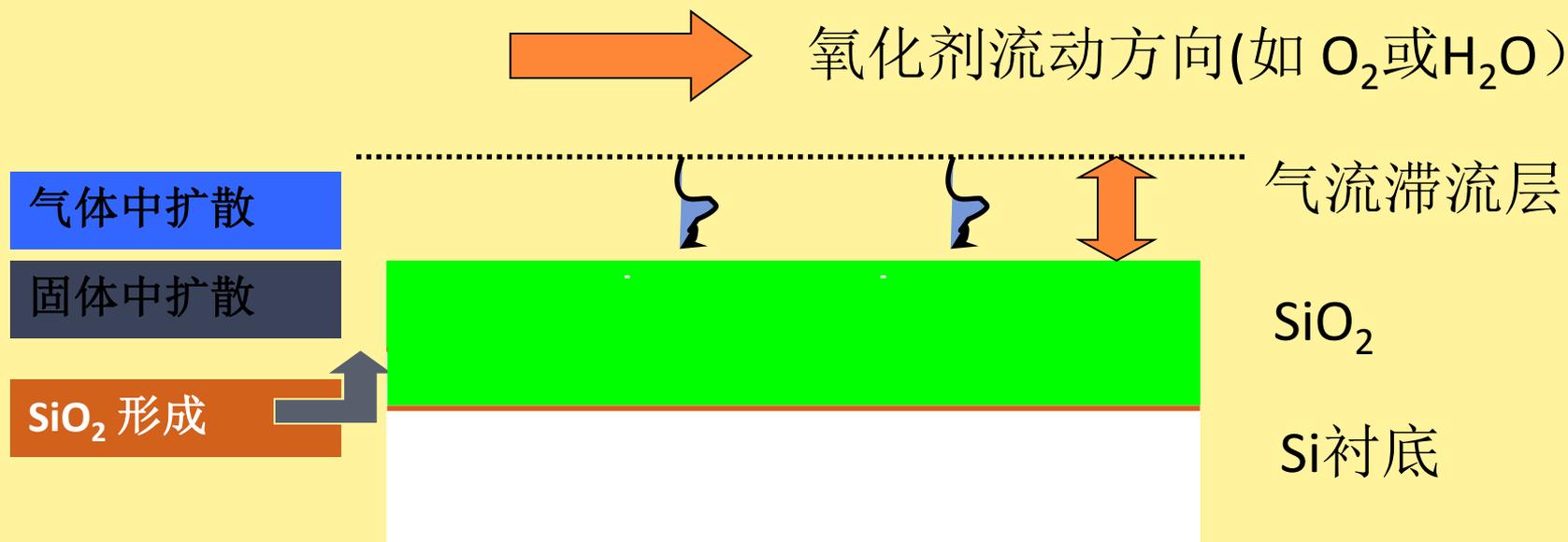
实验原理

- 氧化气体源从一端炉口通入加热炉内，在 $900-1200^\circ\text{C}$ 的高温下，氧化剂分子向硅晶片内扩散并与硅晶片表面发生化学反应，生成 SiO_2 薄膜。
- 氧化剂可以为 O_2 (干氧氧化)或者 H_2O (湿氧氧化)。在相同的氧化温度下，湿氧氧化的速率远大于干氧氧化

实验原理

➤ 氧化物的生长过程

- 氧化剂与Si表面的化学反应过程
- 氧化剂经由氧化层向硅表面扩散的过程



实验原理

氧化剂与Si表面的化学反应过程

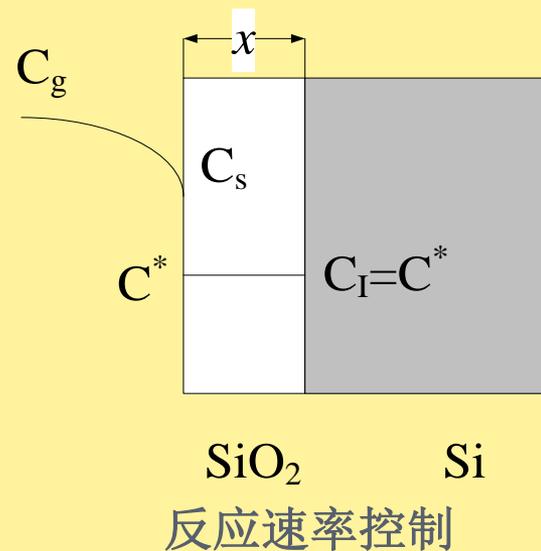
在SiO₂的生长初期，表面反应是生长的主要限制因素，热氧化生长的SiO₂薄膜的厚度x为：

$$x = \frac{B}{A}(t + \tau) \quad \text{式1}$$

t 为热氧化时间

τ 为常数

B/A为线性氧化速率常数，主要由表面反应的化学速率确定



此时SiO₂厚度与时间呈线性关系

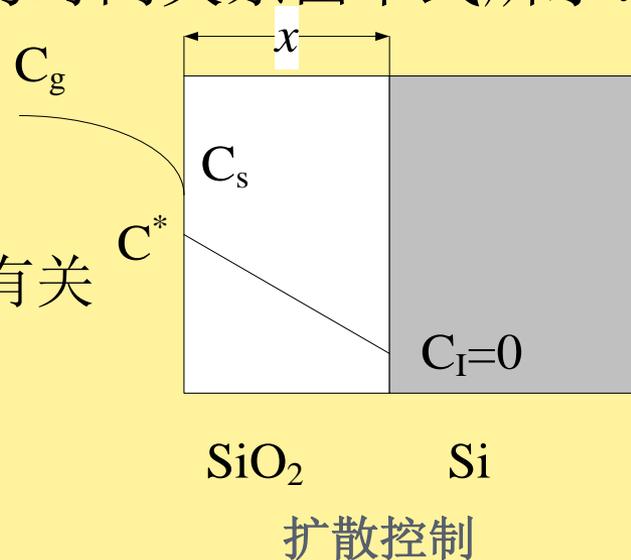
实验原理

氧化剂经由氧化层向硅表面扩散的过程

当SiO₂厚度变厚，氧化剂必须扩散至Si和SiO₂的界面才可反应，其厚度受限于扩散速率，SiO₂的厚度与时间关系由下式所示：

$$x^2 = B(t + \tau) \quad \text{式2}$$

B为抛物线性氧化速率常数，仅与氧化剂在SiO₂的扩散系数有关



此时SiO₂厚度与时间呈**抛物线**关系

* 线性氧化反应速率常数 B/A 和抛物线型氧化速率常数 B 均随温度升高**指数**增长。

颜色法判断SiO₂薄膜厚度

由于透明SiO₂薄膜对光的干涉作用，薄膜颜色随厚度周期性变化。因此可通过颜色估计薄膜的厚度

热生长SiO₂（折射率1.48）和氮化硅（折射率1.97）颜色对照表

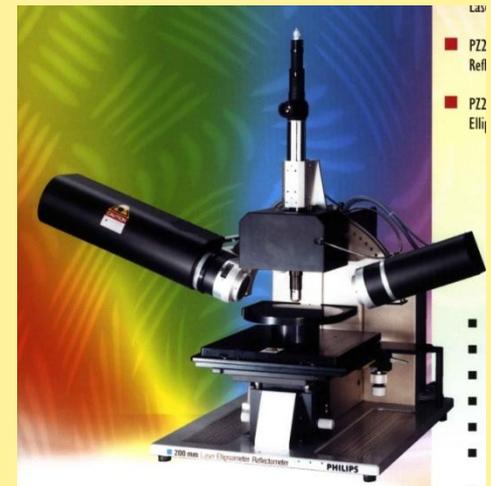
颜色	SiO ₂ 厚度(A)	Si ₃ N ₄ 厚度(A)
银	270	200
褐	530	400
黄褐	730	550
红	790	730
深蓝	1000	770
蓝	1200	930
浅蓝	1300	1000
极浅蓝	1500	1100
银	1600	1200
浅黄	1700	1300
黄	2000	1500
橘红	2400	1800
红	2500	1900
暗红	2800	2100
蓝	3100	2300
蓝绿	3300	2500
浅绿	3700	2800
橘黄	4000	3000
红	4400	3300

注意存在多序列。一个红色的氧化膜可能是730~790，2400~2500，或者4000~4400（单位：埃）

三、 椭偏法测量SiO₂薄膜 折射率与厚度

实验目的

1. 什么是椭圆偏振光？

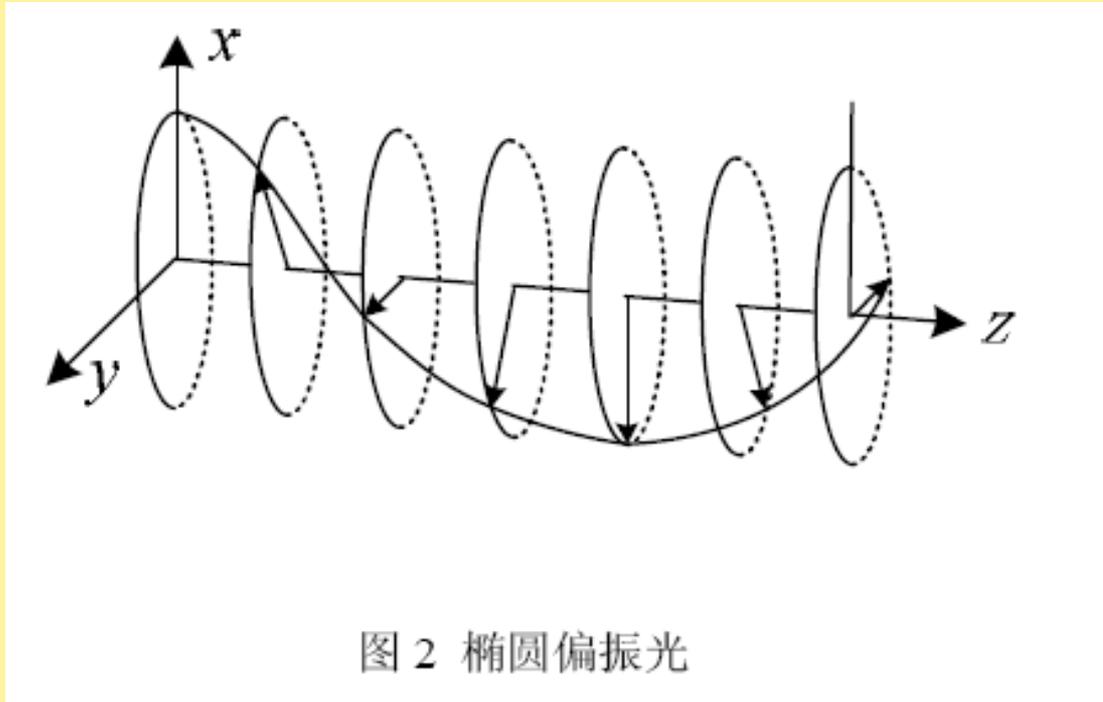


试验原理

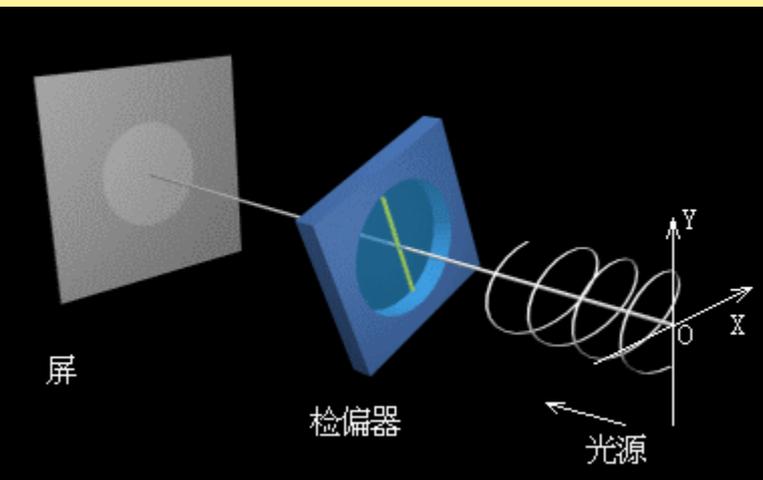
椭圆偏法就是70年代以来随着电子计算机的广泛应用而发展起来的目前已有的测量薄膜的最精确的方法之一。椭圆偏法测量具有如下特点：

- 能测量很薄的膜（1nm），且精度很高，比干涉法高1-2个数量级。
- 是一种无损测量，不必特别制备样品，也不损坏样品，比其它精密方法：如称重法、定量化学分析法简便。
- 可同时测量膜的厚度、折射率以及吸收系数。因此可以作为分析工具使用。
- 对一些表面结构、表面过程和表面反应相当敏感。是研究表面物理的一种方法。

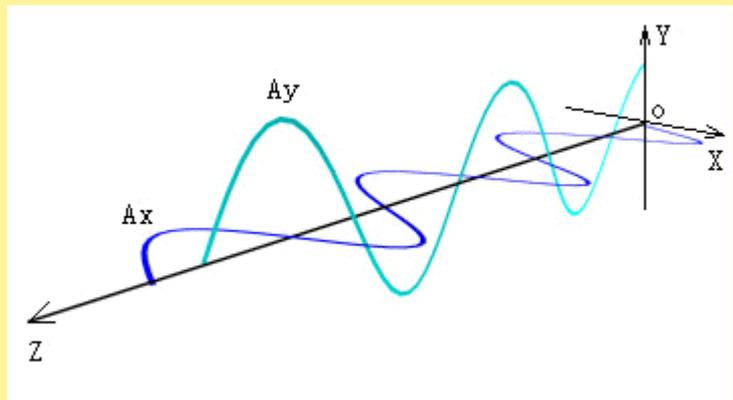




光矢量端点旋转的轨迹为一椭圆，就成为椭圆偏振态



光矢量端点在垂直于光传播方向的截面内描绘出椭圆轨迹。检偏器旋转一周，光强两强两弱。

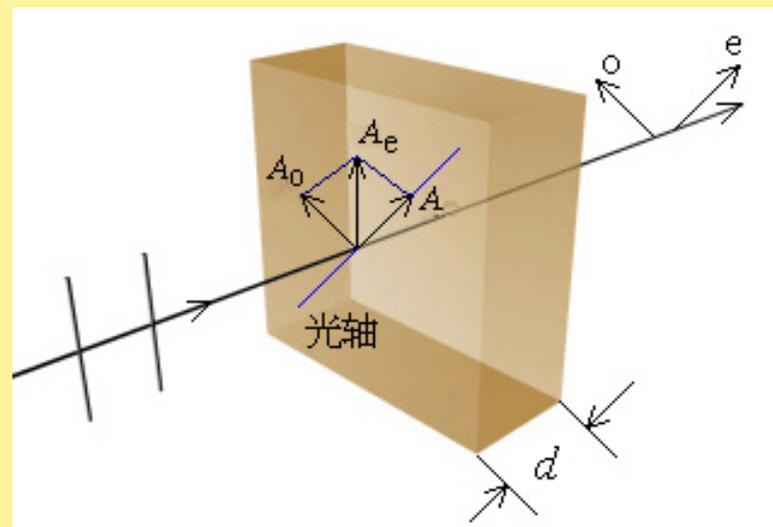


椭圆偏振光可用两列沿同一方向传播的频率相等、振动方向相互垂直的线偏振光叠加得到。这两列线偏振光的相位差不等于 0 、 π ；如果二线偏振光的振幅相等，它们的相位差应不等于 0 、 $\pm\pi/2$ 、 π 。

光轴和晶面平行的单轴晶片为波片（见右图）。线偏振光垂直入射厚度为 d 的波片时，沿同一方向传播的光和光，由于传播速度不同，从波片射出时其相位差为：

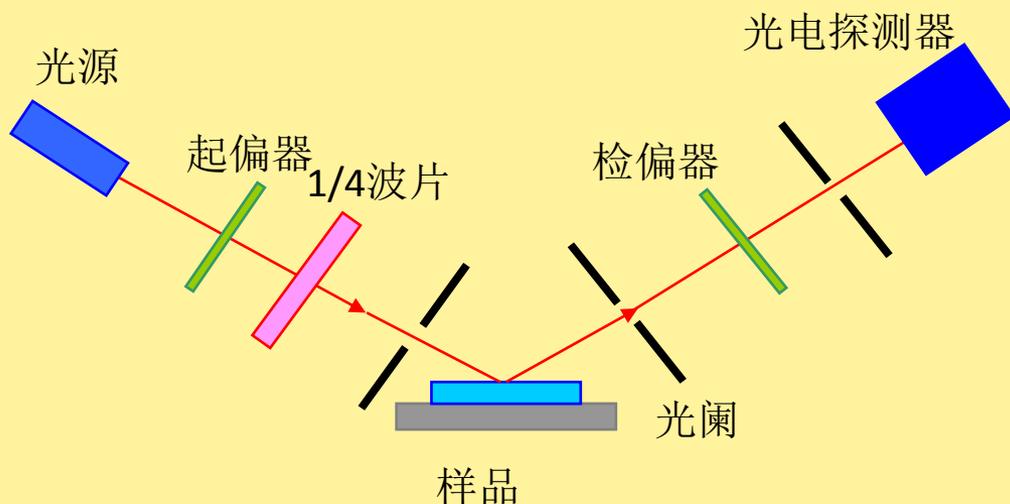
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_o - n_e) d$$

选择 d ，使 $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$ ，即使光 o 和 e 光的光程差等于 $\frac{\lambda}{4}$ ，这样的晶片称为四分之一波片。

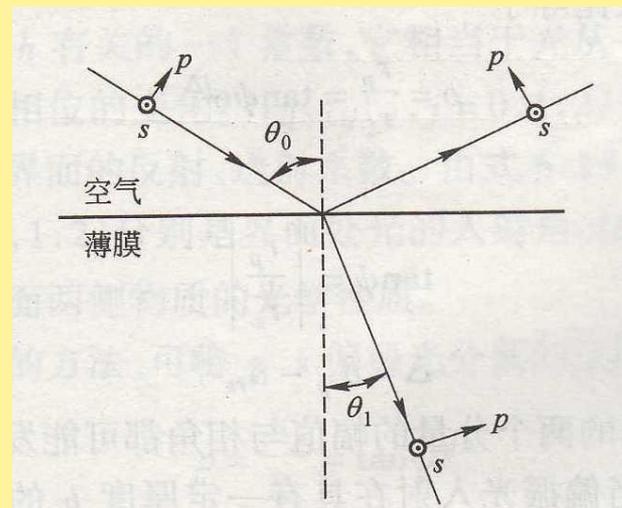


试验原理

- 单色光经过起偏器变成偏振光，再经1/4波片变成椭圆偏振光，照射样品，再经过膜的反射、检偏后，变成单色光进入光电管接受。
- 反射前后两个相互垂直的偏振光的分量(s分量和p分量)的振幅与相位变化是与膜厚度及折射率有关，查图表（软件自动计算）可得到厚度。



椭圆偏振仪示意图



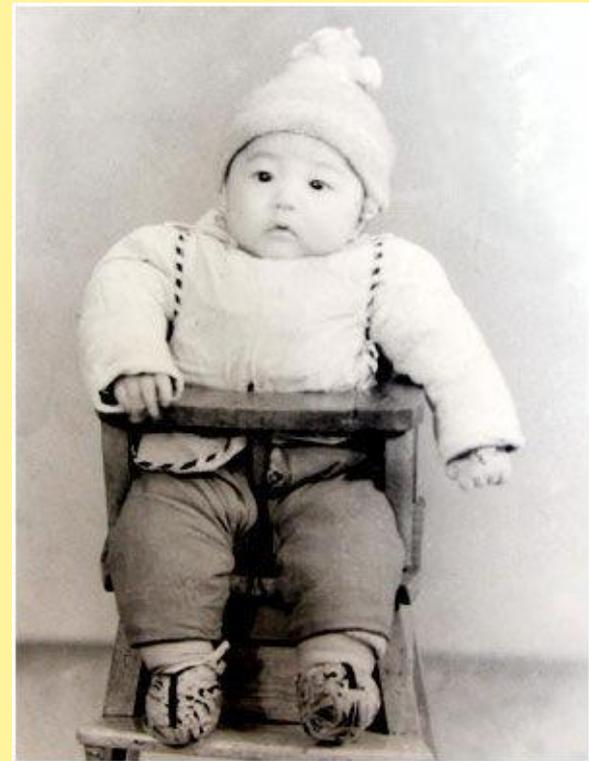
薄膜表面对偏振光的反射与折射

试验原理

1. 对样品进行**周期判断**。当光源波长为632.8 nm，入射角为70°时，SiO₂薄膜的一个测试周期约为283 nm。
2. 若SiO₂厚度在第一周期内（小于283 nm），可用**快速测量模式**：入射角度（默认70°）。
3. 若SiO₂厚度超过一个周期，需采用**双角度测量模式**：分别在70°和60°角度下测量。

四、光刻技术与工艺

1. 儿时照片是如何冲洗出来的？



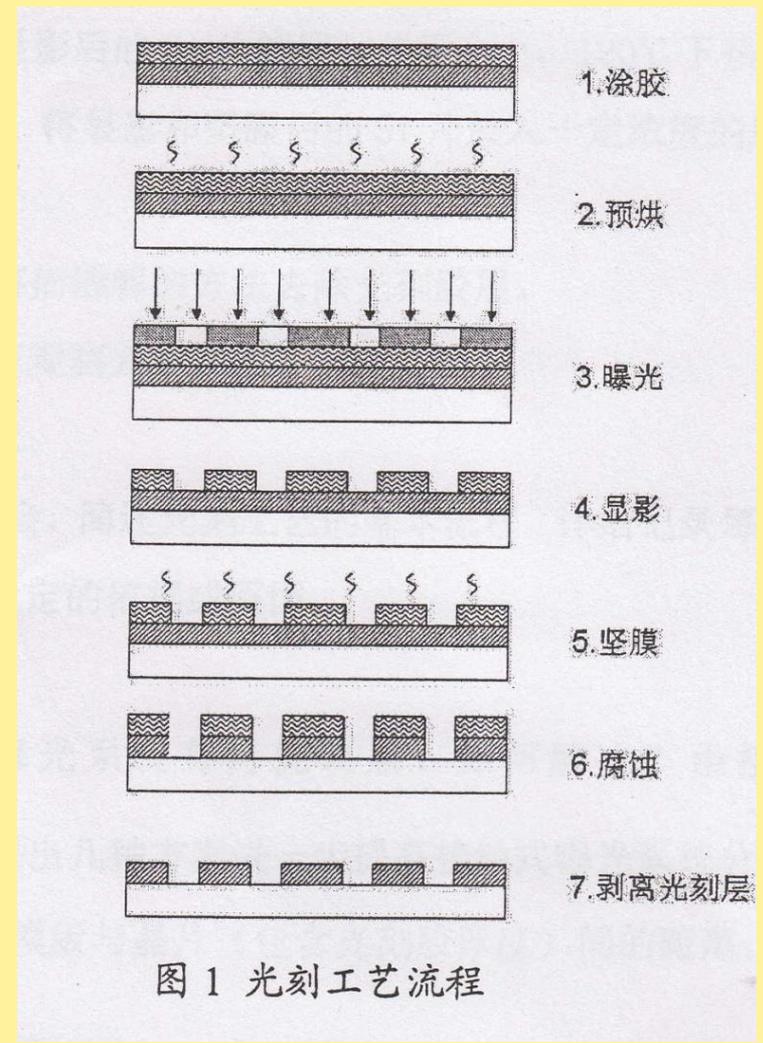
实验原理

光刻是一种复印图像和化学腐蚀（物理腐蚀）相结合的表面微细加工技术。

利用掩模版上的几何图形，通过光化学反应将图形精确转移到覆盖在半导体晶片上的感光薄膜层上(称为光致抗蚀剂、光刻胶或光阻，简称抗蚀剂)，然后利用光刻胶的选择保护作用对薄膜或材料进行选择性腐蚀，从而刻蚀出相应的图形。

实验原理

- 光刻系统主要包括**曝光设备**、**刻蚀设备**、**光刻胶**、**掩模版**等。
- 其基本工艺过程一般都要经过**涂胶**、**预烘**、**曝光**、**显影**、**坚膜**、**腐蚀**和**去胶**等工艺步骤。
- 本实验以**正性光刻胶**为例，在Si单晶衬底表面采用光刻工艺制备微细光刻图形。



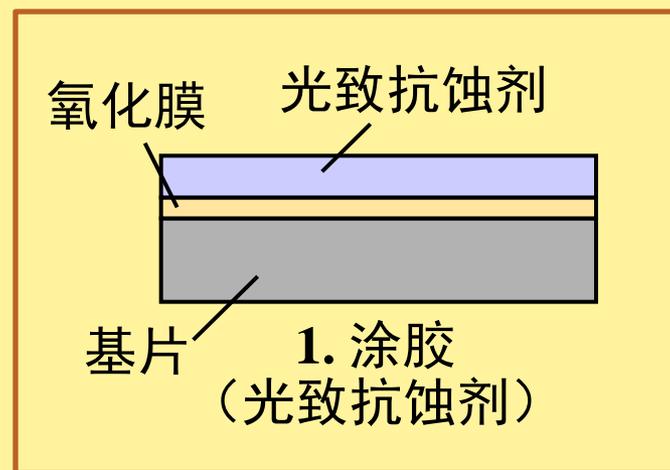
光刻工艺流程

实验原理

- 涂胶: SiO_2 或其他薄膜表面涂布一层粘附良好, 厚度适当, 厚薄均匀的光刻胶

— 涂胶法: 旋转涂布

- 厚度通过转速和胶的浓度调节



- 前烘: 涂好光刻胶基片在一定温度下烘烤, 挥发溶剂, 增加粘附性和耐磨性

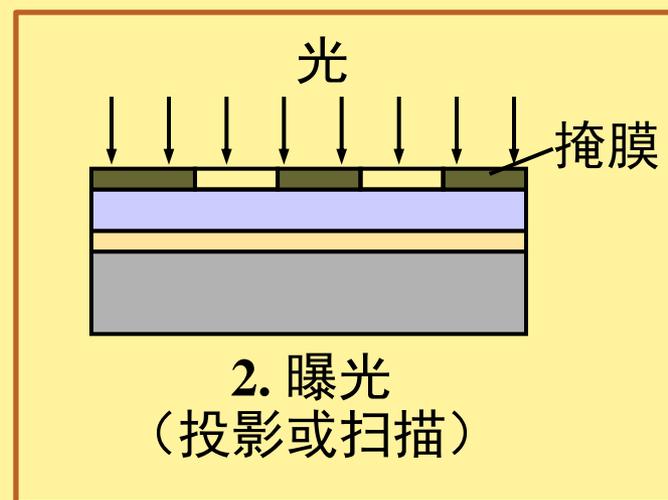
实验原理

• 曝光

- 对光刻胶膜进行选择性的光化学反应，是曝光部分改变在显影液的溶解性

– 光刻胶的种类

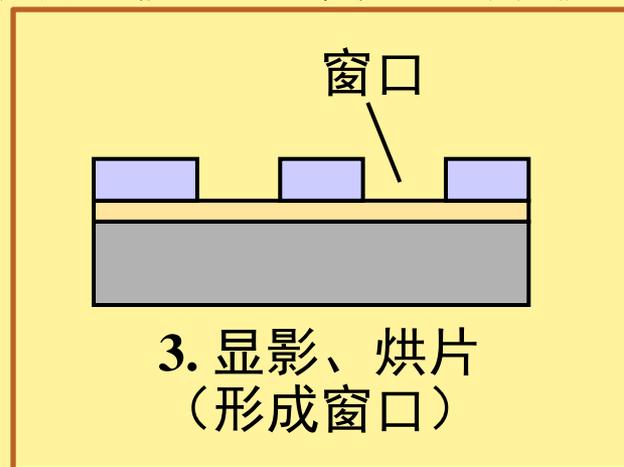
- 正胶：辐照后溶解性增加
- 负胶：辐照后溶解性降低



实验原理

- 显影

- 曝光后的基片放入适当的溶剂，除去应出去的部分光刻胶，获得腐蚀时所需的抗蚀剂膜的保护图形。

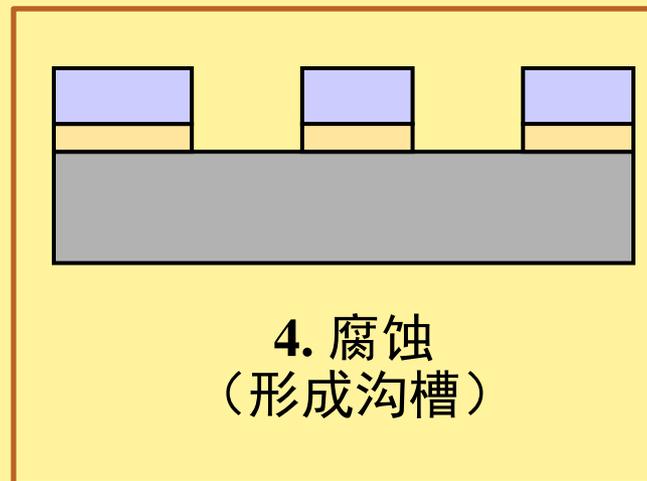


- 坚膜

- 烘烤显影后基片，排除胶膜所含显影液和水分。
- 提高胶膜与基片的粘附性，增强胶膜抗蚀能力。

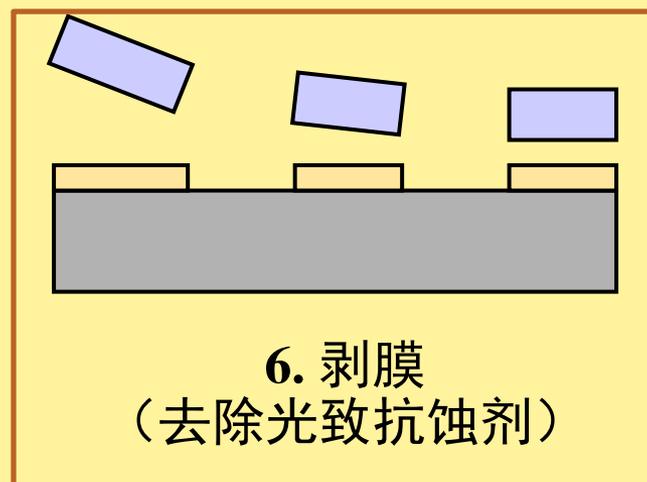
实验原理

- 腐蚀：用适当的腐蚀剂对未被胶膜覆盖的基片部分进行腐蚀，获得光刻图形



- 除胶：清除基片表面光刻胶

- 溶剂去胶: 丙酮
- 氧化去胶
- 等离子去胶



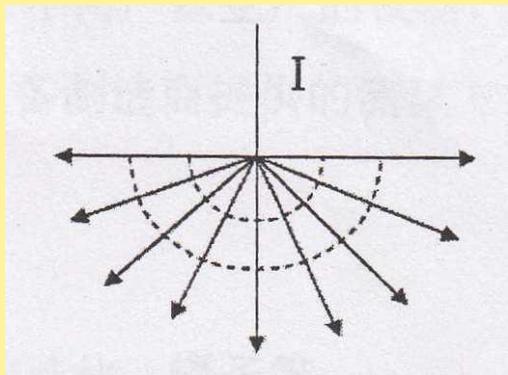
五、四探针法测量电阻率

实验背景

- 电阻率是决定半导体材料**电学特性**的重要参数，它直接影响器件的电学性能，因此在设计与制造半导体器件时必须获得有关电阻率的可靠数据。
- 半导体材料电阻率的测量方法有多种，目前应用最广泛的是**四探针法**和**扩展电阻法**。四探针法是目前检测半导体材料电阻率的主要方法，其优点是**设备简单，操作方便，测量精度高**，对样品的形状无严格要求，适合在生产中应用。

实验背景

- 对半无穷大均匀电阻率样品，由点电流源产生的电力线具有球对称性，即等势面为一系列以点源为中心的半球面。若样品的电阻率为 ρ ，样品电流为 I ，则在离点电流源距离 r 处的电流密度为 J 为：



无穷大样品上电流源的半球等势面

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad \text{式 3}$$

$$J = \frac{E}{\rho} \quad \text{式 4}$$

$$E = \frac{I\rho}{2\pi r^2} \quad \text{式 5}$$

- 根据电势与电场强度的关系，且取 r 为无穷远处的电势为零，则 r 处电势 $V(r)$ ：

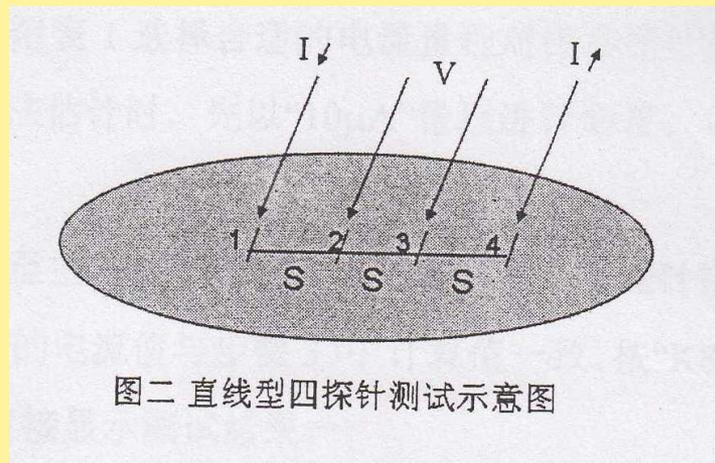
$$V(r) = - \int_{\infty}^r E dr = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad \text{式 6}$$

- 直线型四探针法是将四探针**等距排列**，并以一定的压力垂直压在一块相对于探针间距为半无穷大均匀电阻率的样品上，相邻探针间距为 S ，如图所示。探针2处的电势 V_2 是处于探针1的点电流源 $+I$ 和处于探针4的点电流源 $-I$ 贡献之和。

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{2S} \right) \quad \text{式7}$$

同理 $V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{2S} - \frac{1}{S} \right) \quad \text{式8}$

$$V_{23} = V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi S} \quad \text{式9}$$



图二 直线型四探针测试示意图

对于不满足半无穷大的样品，需引进**修正因子** C ，则样品的电阻率为：

$$\rho = 2\pi S \frac{V_{23}}{I} \frac{1}{C} \quad \text{式11}$$

$$\rho = 2\pi S \frac{V_{23}}{I} \quad \text{式10}$$

上式对尺寸为相对于探针间距为半无穷大样品成立

六、半导体霍尔效应及 变温霍尔效应实验

通有电流的导体在磁场中会出现哪些现象？

为什么霍尔元件用半导体而不用金属？

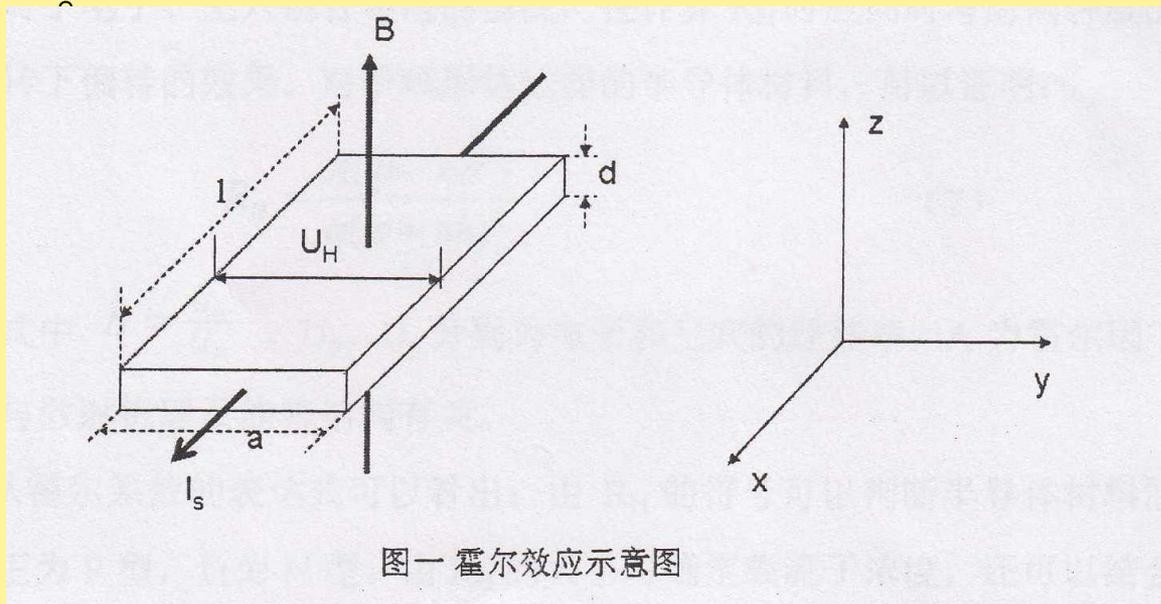
如何提高霍尔元件的灵敏度？

实验背景

- 霍尔效应的测量是研究半导体性质的重要实验方法。
 - 利用霍尔效应，可以确定半导体的**导电类型**和**载流子浓度**。
 - 利用霍尔系数和电导率的联合测量，可以用来研究半导体的**导电机制**(本征导电和杂质导电)和散射机制(晶格散射和杂质散射)，进一步确定半导体的迁移率、禁带宽度、杂质电离能等基本参数。
 - 测量霍尔系数随温度的变化，可以确定半导体的**禁带宽度**、**杂质电离能**及**迁移率**的温度特性。

实验原理

- 当半导体样品通以电流 I_s ，并加一垂直于电流的磁场 B ，则在样品两侧产生一**横向电势差** U_H ，这种现象称为“霍尔效应”。



$$U_H = \frac{R_H I_s B}{d} \quad \text{式12}$$

$$R_H = \frac{U_H d}{I_s B} \quad \text{式13}$$

U_H 称为霍尔电压， R_H 叫做**霍尔系数**， d 为样品厚度。

➤ p型半导体样品

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad \text{式14}$$

n型半导体样品

$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad \text{式15}$$

R_H 符号判断导电类型
 R_H 大小确定载流子浓度

$$R_H = \frac{A}{qp} \quad \text{式16}$$

$$R_H = -\frac{A}{qn} \quad \text{式17}$$

载流子速度的统计分布以及载流子在运动中受到散射等因素的影响的修正，引入霍尔因子A。

q为空穴电荷电量，p为半导体载流子空穴浓度，n电子浓度

➤ 电子、空穴混合导电的情况，同时考虑两种载流子在磁场偏转的效果。对球形等能面的半导体材料，可证明：

$$R_H = \frac{A(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad \text{式18}$$

式中 $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ μ_n μ_p 分别为电子和空穴的迁移率，A为霍尔因子，A的大小与散射机理及能带结构有关。

➤ 霍尔系数与温度的关系

$$R_H = \frac{A(p - nb^2)}{q(p + nb)^2} \quad \text{式18}$$

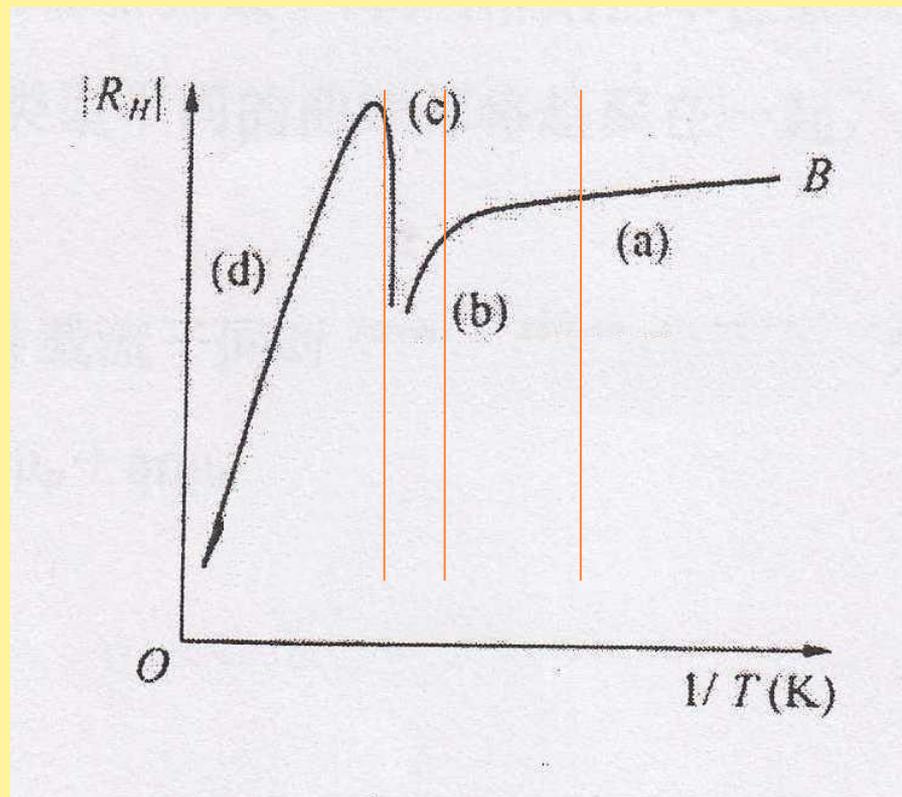
a) 在曲线(a)段，所有的杂质都已电离，载流子浓度保持不变。p型半导体中 $p \gg n$ ，式中 nb^2 可忽略，可简化为

$$R_H = A \frac{1}{qN_A} > 0 \quad \text{式20}$$

b) 温度逐渐升高，价带上的电子开始激发到导带，由于 $\mu_n > \mu_p$ ，所以 $b > 1$ ，当温度升到使 $p = nb^2$ 时， $R_H = 0$ ，出现了图中(b)段。

c) 温度再升高时，更多的电子从价带激发到导带， $p < nb^2$ 而使 $R_H < 0$ ，式中分母增大， R_H 减小，将会达到一个负的极值[图中(c)点]

d) 当温度继续升高，达本征范围时，半导体中载流子浓度大大超过受主杂质浓度，所以 R_H 随温度上升而呈指数下降， R_H 则由本征载流子浓度 N 来决定，此时杂质含量不同或杂质类型不同的曲线都将趋聚在一起，见图中(d)段。



p型半导体的霍尔系数与温度的关系

霍尔效应副效应

爱廷豪森效应

能斯特效应

里纪-勒杜克效应

不等位电势差

温差电势

霍尔效应副效应的消除

根据以上副效应产生的机理和特点，除爱廷豪森副效应 V_E 外，其余的都可利用**异号测量法**消除影响，因而需要分别改变 I_S 和 B 的方向，测量四组不同的电势差，然后做适当数据处理，而得到 V_H 。

霍尔效应副效应的消除

加 + B、+ I 时, $U_1 = +U_H + U_E + U_N + U_{RL} + U_0 + U_T$

加 + B、- I 时, $U_2 = -U_H - U_E + U_N + U_{RL} - U_0 + U_T$

加 - B、- I 时, $U_3 = +U_H + U_E - U_N - U_{RL} - U_0 + U_T$

加 - B、+ I 时, $U_4 = -U_H - U_E - U_N - U_{RL} + U_0 + U_T$

由以上四式可得

$$U_H + U_E \cong U_H = \frac{U_1 - U_2 + U_3 - U_4}{4}$$

- U_E 引起的误差很小, 可以忽略

当前仪器的状态

- 霍尔系数 电导率
- 动态 稳态
- 自动 手动
- 电流正向 反向
- 磁场正向 反向

采集的数据

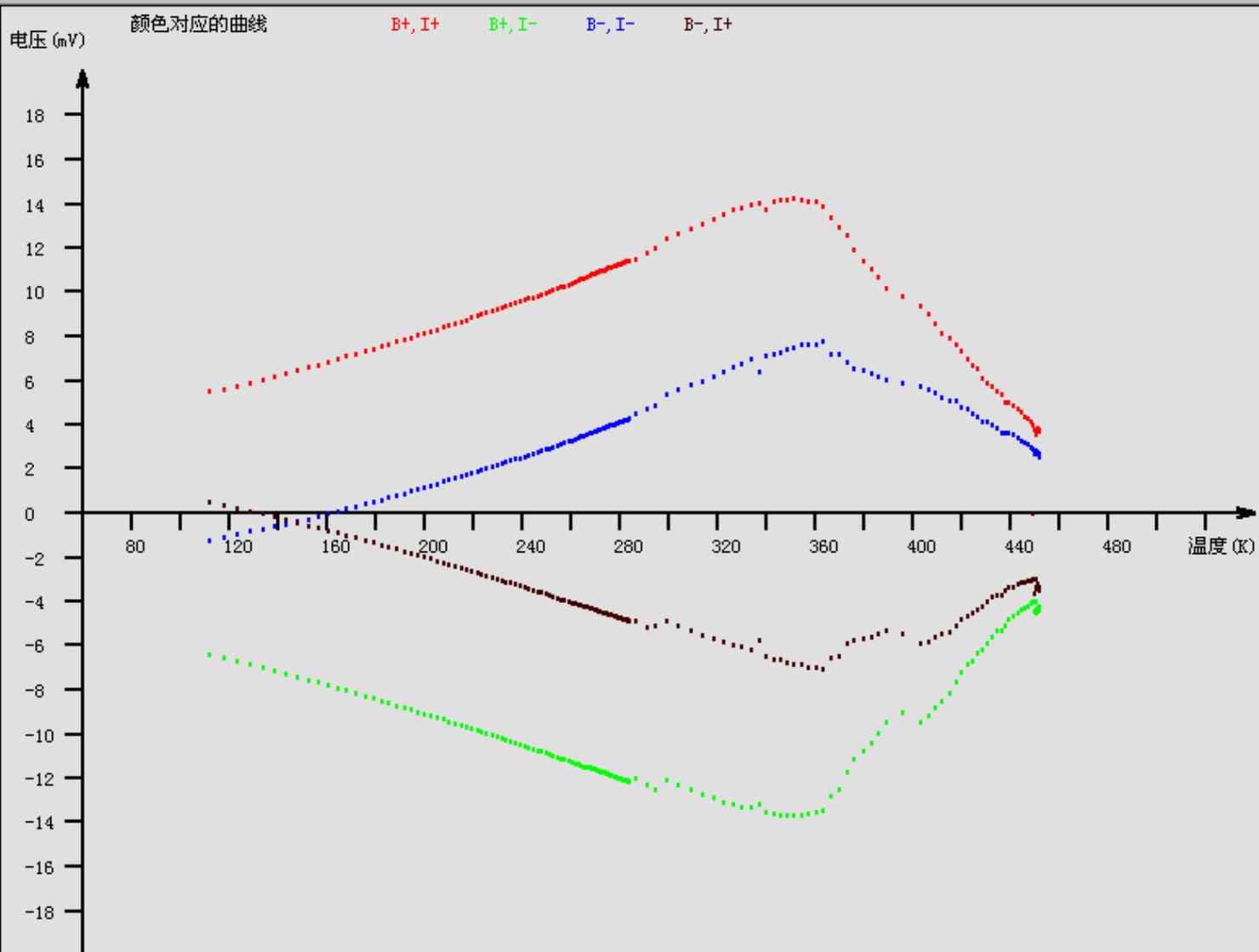
- 样品电流 mA
- 电压 mV
- 温度 K

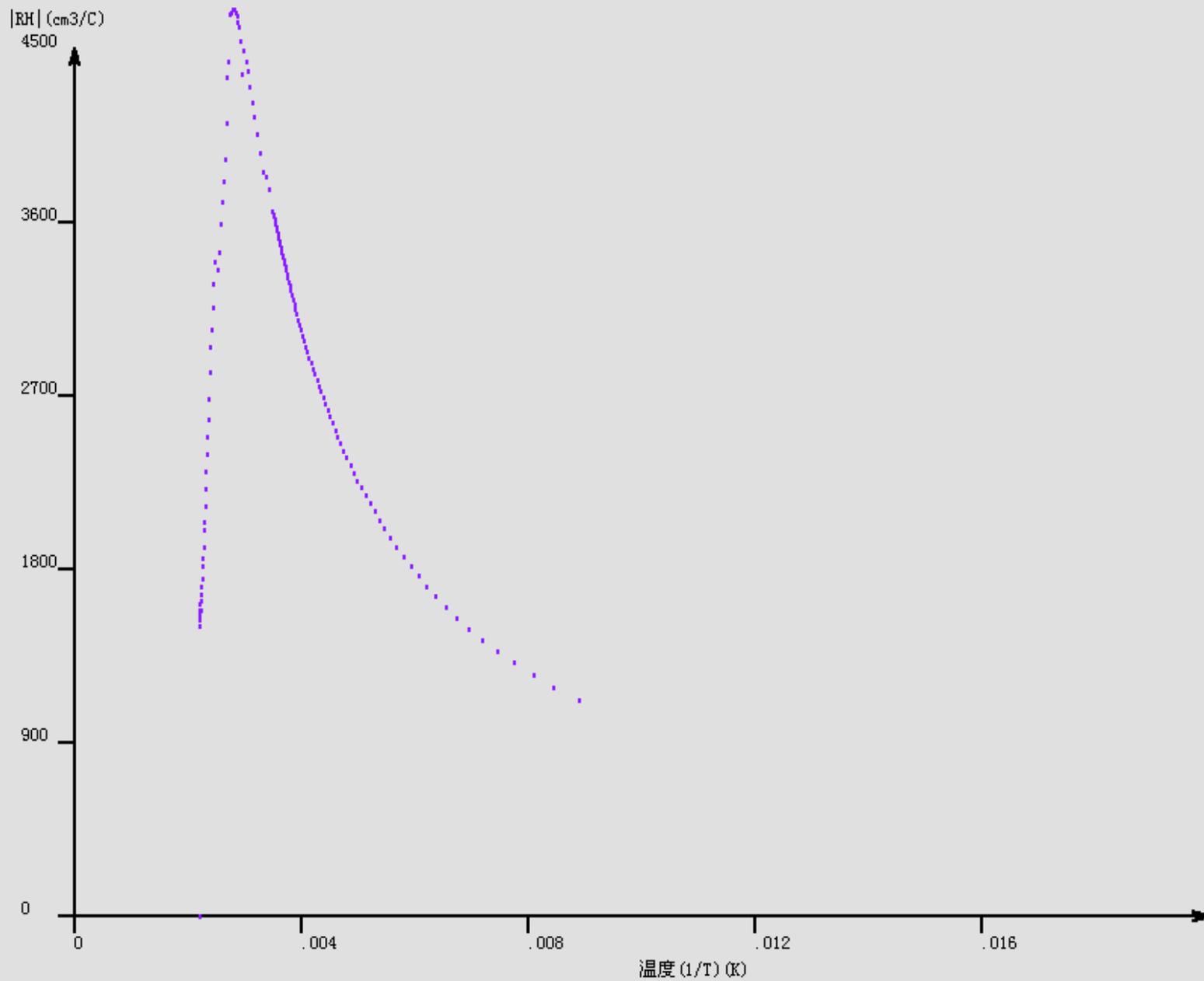
样品的参数

- 长 cm
- 宽 cm
- 厚 cm

磁场

- B Gs





实验原理

半导体电导率

- 在半导体中若有两种载流子同时存在，其电导率 σ 为

$$\sigma = qp\mu_p + qn\mu_n \quad \text{式21}$$

实验中电导率 σ 可由下式计算出

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I \cdot l}{U_\sigma \cdot ab} \quad \text{式22}$$

式中为 ρ 电阻率， I 为流过样品的电流， U_σ 、 l 分别为两测量点间的电压降和长度， a 为样品宽度， d 为样品厚度。

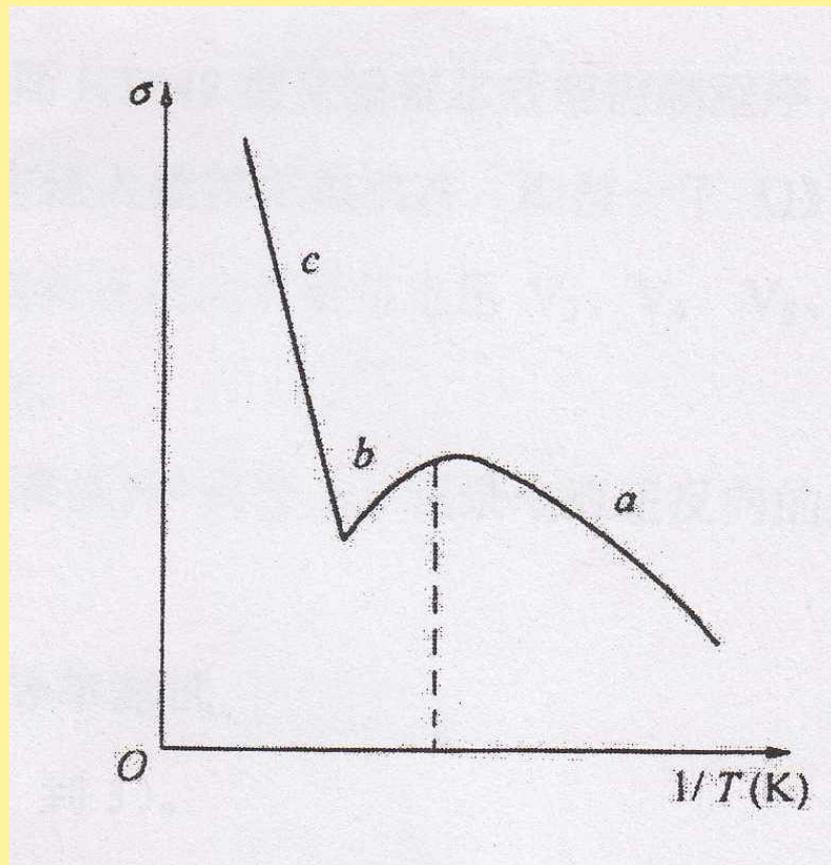
➤ 电导率与温度的关系

$$\sigma = qp\mu_p + qn\mu_n \quad \text{式21}$$

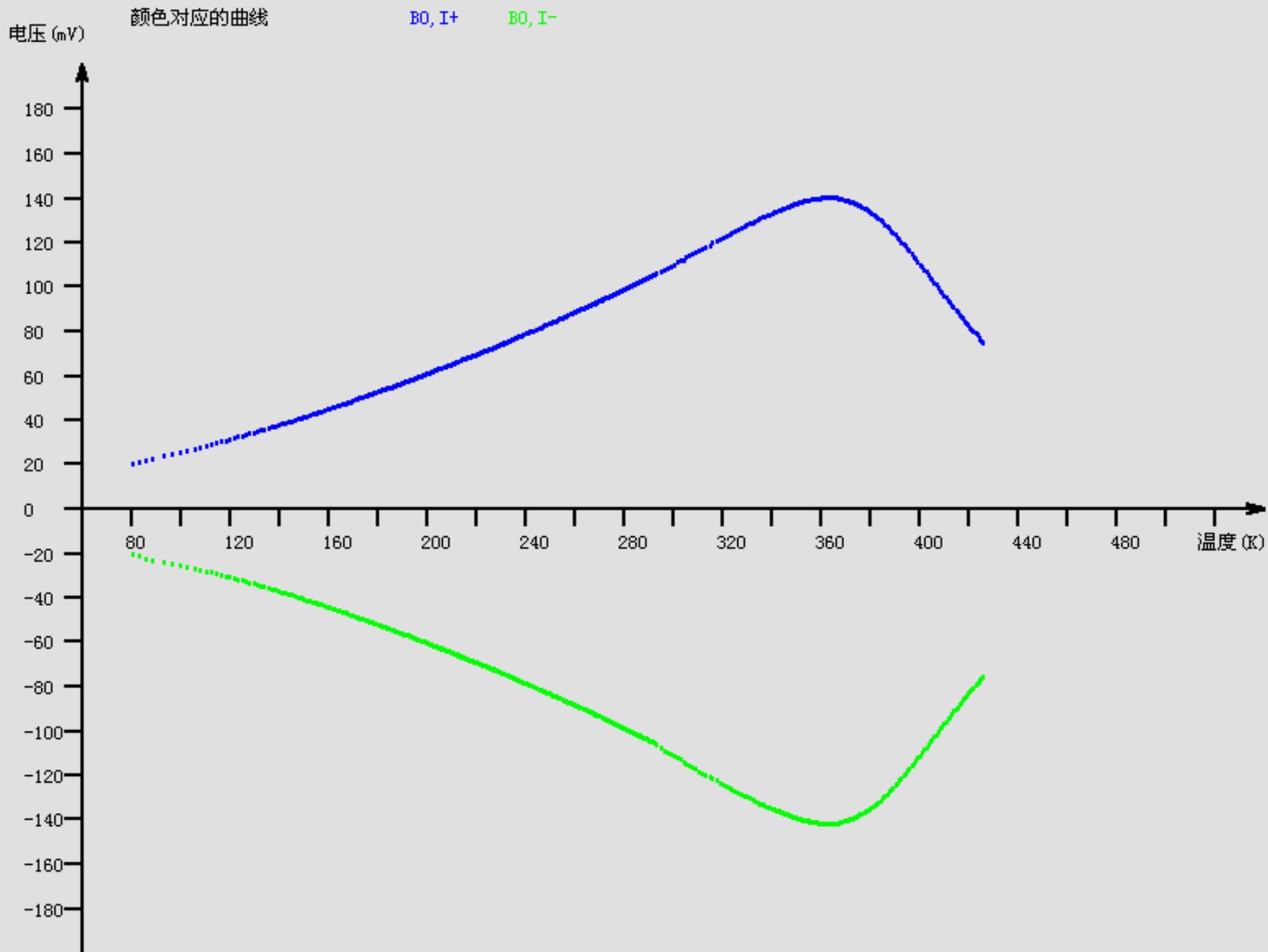
(a) 低温区。在低温区杂质部分电离，杂质**电离**产生的载流子浓度随温度升高而增加，而且 μ_p 在低温下主要取决于**杂质散射**，它也随温度升高而增加。因此， σ 随 T 的增加而增加，见图的a段。

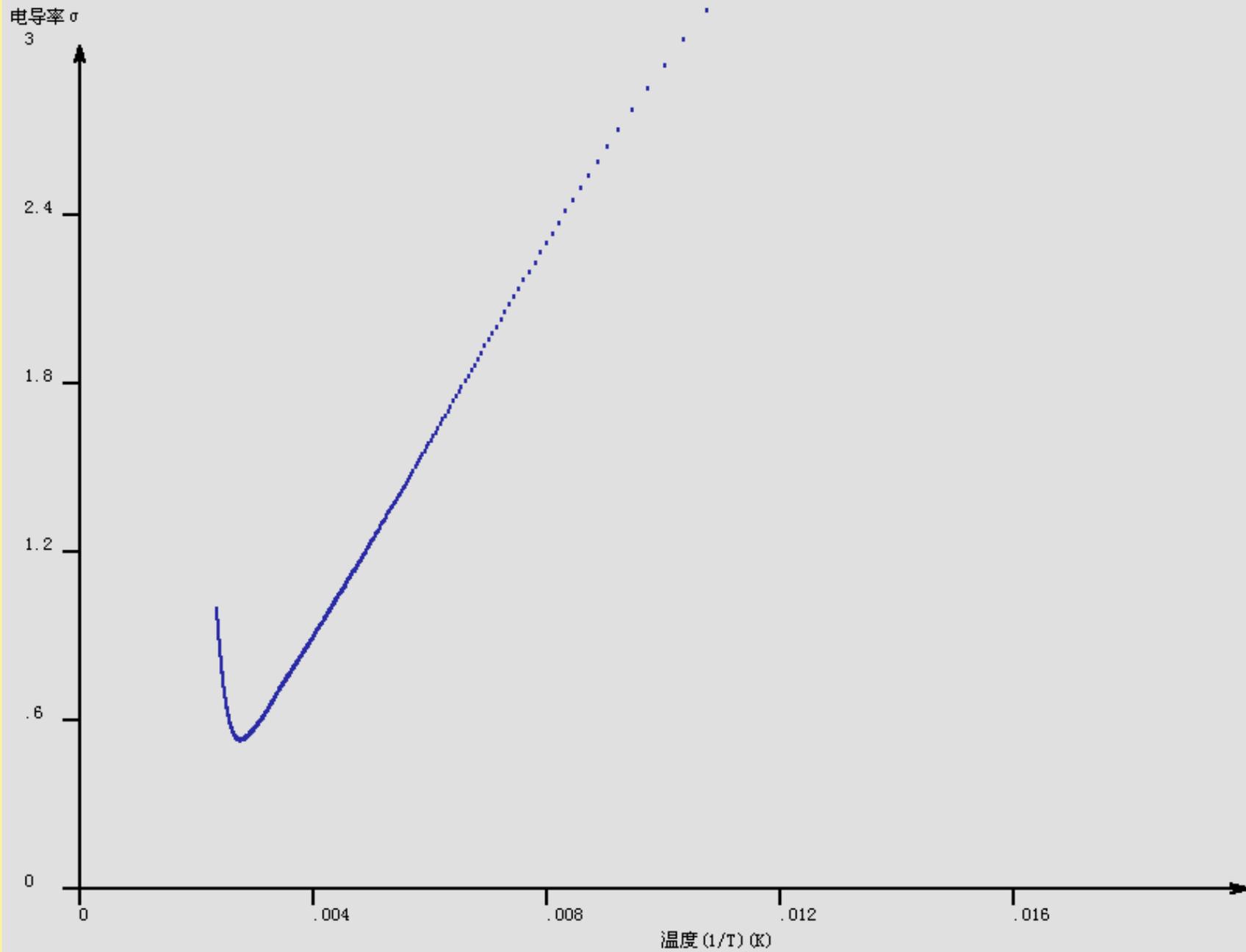
(b) 室温附近。此时，杂质已全部电离，载流子浓度基本不变，这时**晶格散射**起主要作用，使 μ_p 随 T 的升高而下降，致 σ 随 T 的升高而下降，见图的b段。

(c) 高温区。在这区域中，**本征激发**产生的载流子浓度随温度升高而指数地剧增，远远超过 p 的下降作用，致使 σ 随 T 而迅速增加，见图的c段。



p型半导体的电导率与温度的关系





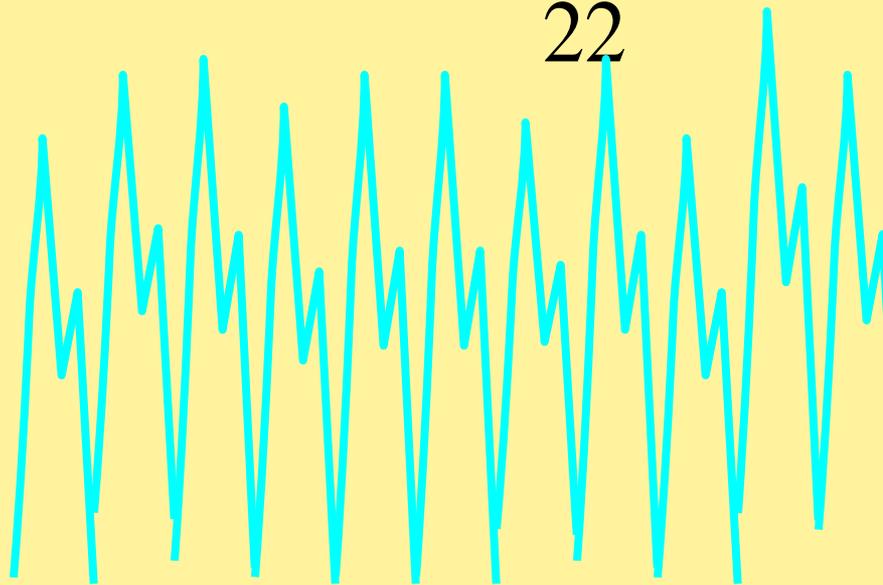
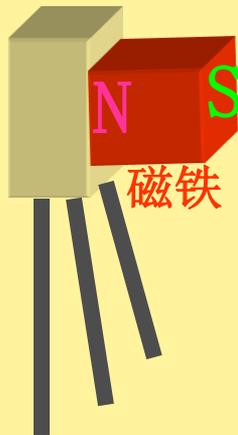
霍尔效应的应用：霍尔转速表

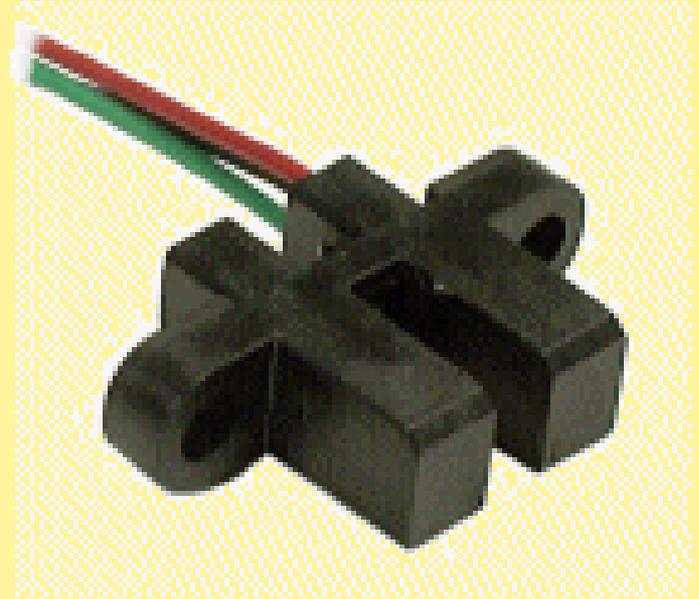
在被测转速的转轴上安装一个齿盘，也可选取机械系统中的一个齿轮，将线性型霍尔器件及磁路系统靠近齿盘。齿盘的转动使磁路的磁阻随气隙的改变而周期性地变化，霍尔器件输出的微小脉冲信号经隔直、放大、整形后可以确定被测物的转速。

$$n = 60 \frac{f}{Z}$$



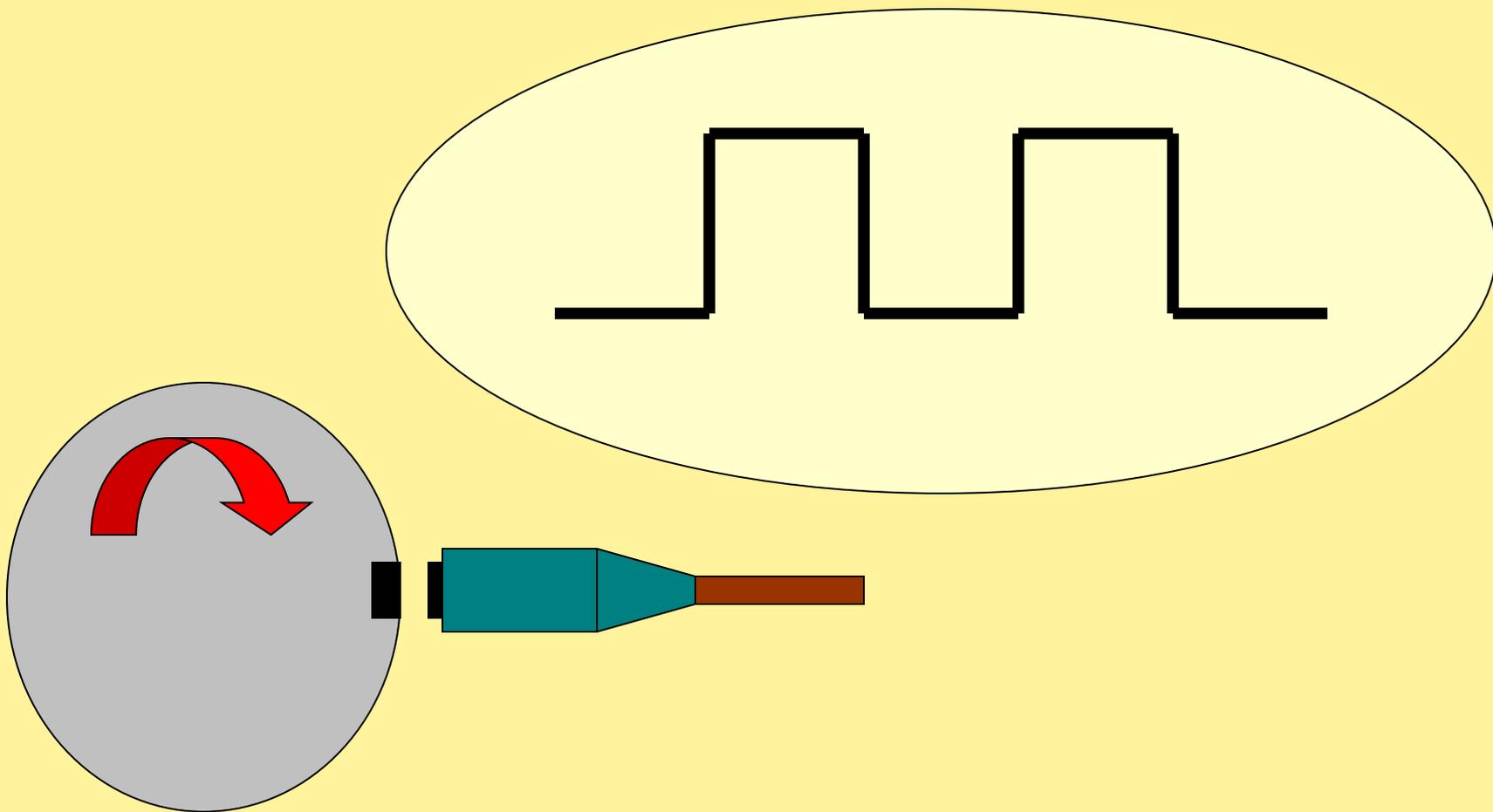
线性霍尔



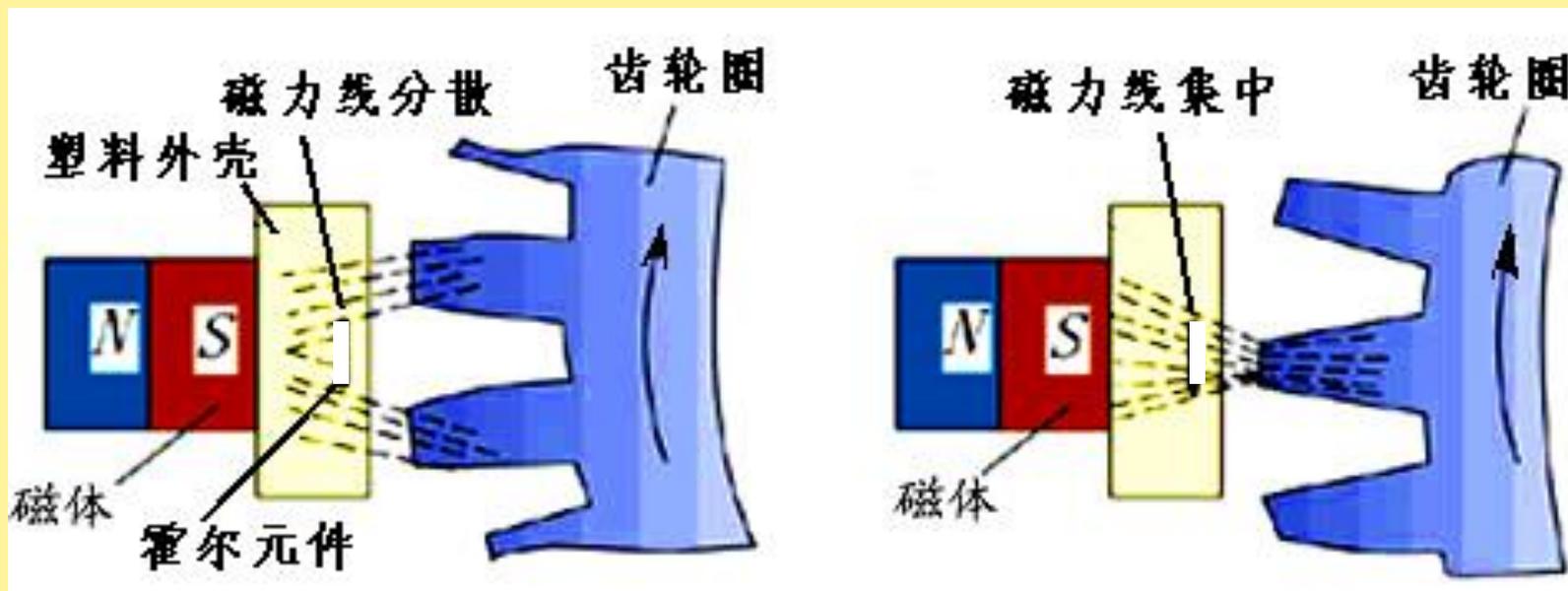


叶片和齿轮位置传感器

案例：转速测量



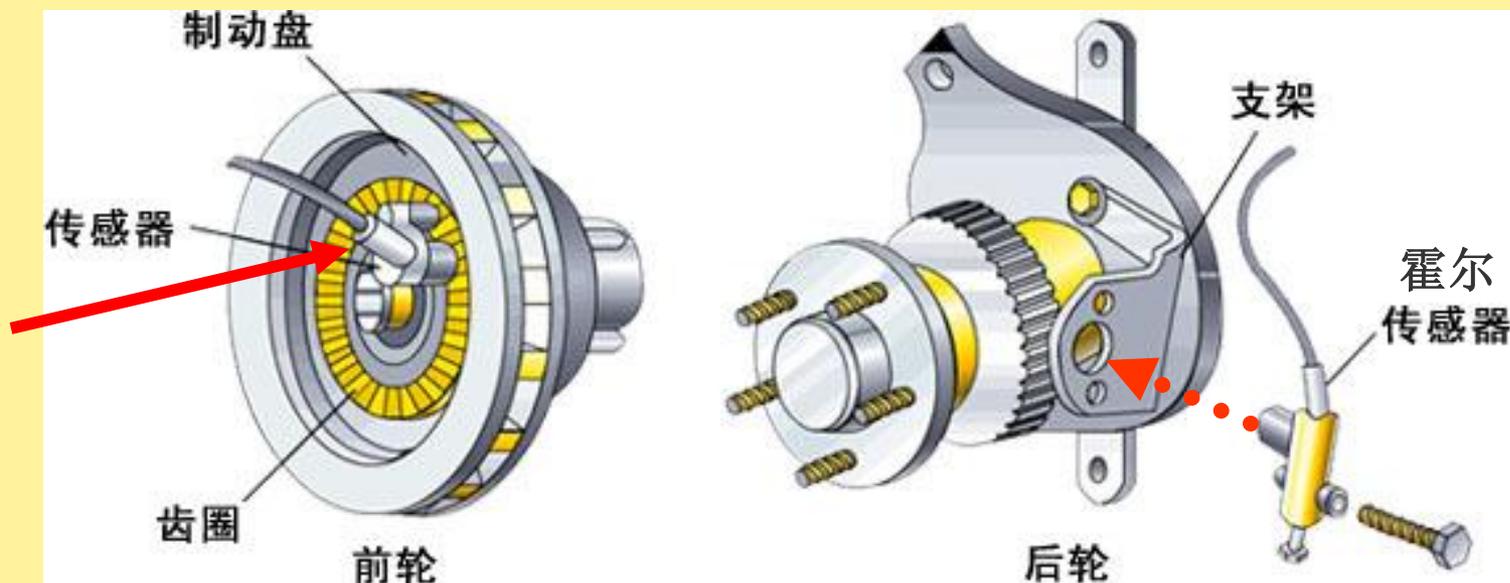
霍尔转速表原理



当齿对准霍尔元件时，磁力线集中穿过霍尔元件，可产生较大的霍尔电动势，放大、整形后输出高电平；反之，当齿轮的空挡对准霍尔元件时，输出为低电平。

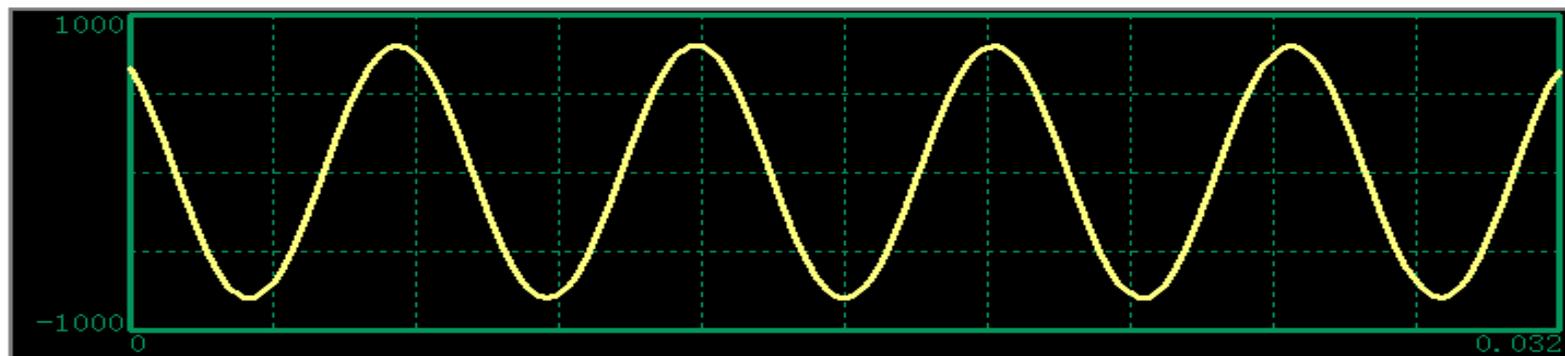
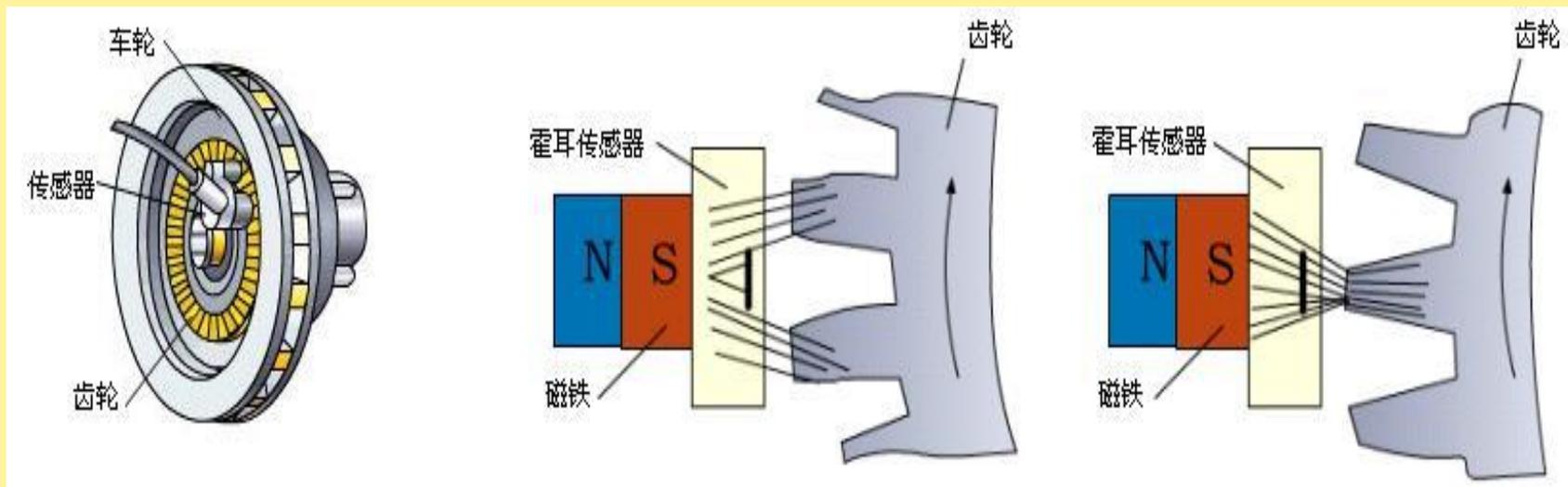
霍尔转速传感器在汽车防抱死装置（ABS）中的应用

带有微型磁铁的霍尔传感器

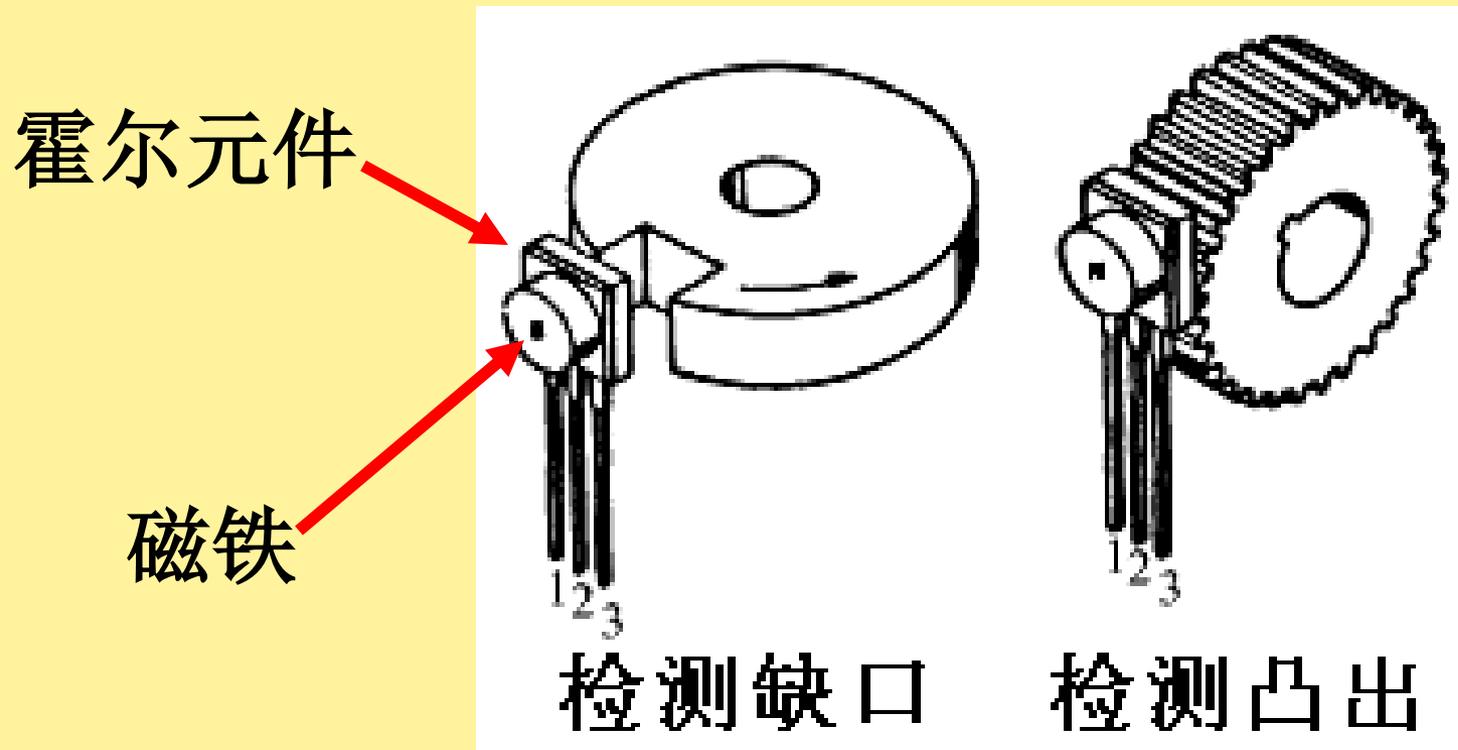


若汽车在刹车时车轮被抱死，将产生危险。用霍尔转速传感器来检测车轮的转动状态有助于控制刹车力的大小。

案例：汽车速度测量：



霍尔转速表的其他安装方法



只要黑色金属旋转体的表面存在缺口或突起，就可产生磁场强度的脉动，从而引起霍尔电势的变化，产生转速信号。

Thank You !