

矽的美麗世界

謝錦龍

國家奈米元件實驗室 / 蝕刻薄膜組

矽 (silicon, Si) 是半導體的主要材料，可用於製作半導體元件、積體電路和太陽能晶片。以合金的形式 (如矽鐵合金)，可用於汽車和機械配件。與陶瓷材料一起用於金屬陶瓷中。還可用於製造玻璃、混凝土、磚、耐火材料、矽烷。矽是一種極為常見的化學元素，然而它極少以單質的形式在自然界出現，而是以複雜的矽酸鹽或二氧化矽的形式，廣泛存在於岩石、砂礫、塵土之中，約佔地表岩石的四分之一。工業上，通常是在電弧爐中，由碳還原二氧化矽，製得的矽純度為 97~98%，叫做粗

矽，純度高達 99.99999999%。晶圓製造廠再以柴可拉斯基法 (柴氏法, CZ 法) 將此多晶矽熔解，溶液內摻入一小粒的矽晶體晶種，然後將其慢慢提拉出圓柱狀的單晶矽晶棒，此過程稱為「長晶」。矽晶棒再經過切片、研磨、拋光後，即成為積體電路工廠的矽晶圓片，這就是「晶圓」。

何謂多晶矽、單晶矽...? 多形貌的矽，在材料科學上，由同樣的單一化學元素構成，但性質卻不相同的單質，性質差異主要表現在物理性質上，化學性質上也有活性的差異，稱為同質異構物 (Isomer)。

矽的同質異構物分為兩大類，晶體 (Crystalline) 及非晶 (Amorphous)。晶體常見有單晶矽 (Single Crystalline Si)、多晶矽 (polysilicon)；非晶有非晶矽 (Amorphous Si, α -Si)；此外還有奈米晶矽 (Nano Crystalline Si, nc-Si) 或微晶矽 (Micro Crystalline Si, μ c-Si)。就晶格結構排列簡單說，單晶矽是週期連續排序且同晶向，並無晶界 (Grain Boundary)；多晶矽顧名思義由很多個不同晶向的單晶組成，有晶界；非晶矽則是雜亂無序排列；在太陽能晶片，奈米晶矽、微晶矽 (微米量級) 是非晶矽的改良材料，其結構介於非晶矽和晶體矽之間，與非晶矽的



圖 1 純矽是暗黑藍色的，很脆，是典型的半導體。(摘錄：<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e9/SiliconCroda.jpg>)。

矽。再將它融化後再結晶 (Recrystallization)，用酸除去雜質，得到純度為 99.7~99.8% 的純矽。

半導體上，將其轉化成易於提純的液體或氣體形式，再經鹽酸氯化蒸餾、分解過程得到高純度的多晶

差別，則具有微小的矽晶粒，同時具有非晶矽容易薄膜化，製程便宜的特性，以及晶體矽吸收光譜廣，且不易出現光劣化效應的優點，轉換效率也較高。

單晶矽在半導體中，需在高真空、高溫環境下磊晶



圖 2 一個通過柴氏法生長單晶矽的提拉棒，其末端（左端）為晶種。（摘錄：http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a3/Silicon_seed_crystal_puller_rod.jpg）。

(Epitaxy) 方式形成，常用設備有超高真空化學氣相沉積 (Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition, UHV CVD)，利用近距離加熱晶圓 (冷壁式 UHV CVD) 或爐管加熱 (熱壁式 UHV CVD) 兩種方式進行磊晶成長；多晶矽及非晶矽則可用低壓化學氣相沉積 (Low-Pressure CVD, LPCVD)，即爐管 (Furnace) 的方式，通入矽烷氣體利用高溫熱能提供能量將氣體分解，溫度 620°C 形成多晶矽，溫度 560°C 形成非晶矽；當材料不耐高溫時，則改用电漿方式提供能量將氣體離子化並帶電增加沉積薄膜反應，晶圓溫度可低於 400°C，常用的有高密度電漿化學氣相沉積 (High Density Plasma CVD, HDPCVD)，電漿輔助化學氣相沉積 (Plasma-Enhanced CVD, PECVD)，可形成非晶矽；另外熱線式化學氣相沉積 (Hot-Wire CVD, HWCVD)，增加熱燈絲 (Hot filament)，鈹 (Ta) 或鎢 (W) 絲燈溫度超過 1500°C，反應氣體接觸後形成非氣相次反應物，增加反應速率，可形成微晶矽、奈米晶矽、非晶矽、多晶矽。

當然如同在冶金學或材料工程中退火 (Annealing)，是一種改變材料微結構且進而改變如硬度和強度等機械性質的熱處理。在半導體中，退火可將非晶矽經後處理再結晶形成多晶矽，主要是提供足夠熱能或其他能量，來回復晶體的結構和消除缺陷、再結晶形成新的晶體、晶體成長藉由小晶體合併減少晶界數目。常用的方法有傳統熱壁式的熱退火爐管，好處是採批量多片式，但由熱組絲繞成之加熱器就像烤箱需要預熱，升降溫速度慢、穩定溫度需時，但需長時間的退火則很難被取代；或採冷壁式的快速升溫退火 (Rapid Thermal Annealing, RTA)，利用熱燈管輻射方式照射在晶圓表面 (相較於晶圓厚度) 進行熱退火，可在短時間內升溫、持溫、降溫；雷射退火 (Laser Annealing)，用於雷射誘發再結晶 (Laser-Induced recrystallization) 可將非晶矽熔化再結晶，部

分熔化形成上層多晶矽下層非晶矽、全層熔化形成晶體大之多晶矽、完全熔化形成晶體小之多晶矽；此外退火也應用於摻雜後有效活化 (Activation)，其他退火方法如利用微波退火 (MicroWave Annealing, MWA) 則是利用微波週期性電場改變轉動電性物質產生熱能，如微波爐加熱食物是影響水分子的電耦極；另外利用磁場改變可用於磁性物質；未來或可考慮利用聲波造成晶體震動產生熱提供能量。

值得一提，本實驗室運用雷射結晶產生類磊晶通道 (channel)，已成功應用於積層型三維積體線路 (3D-ICs)。