

- 工学结合
- 校企合作
- 贴近岗位
- 面向就业

工业和信息化部职业教育教学指导委员会“十二五”规划教材  
高等职业教育规划教材·微电子技术专业系列

# 半导体 芯片制造技术

◎ 杜中一 主编  
◎ 杨天鹏 郑远志 许毅 副主编

<http://www.phei.com.cn>

工业和信息产业职业教育教学指导委员会“十二五”规划教材  
高等职业教育规划教材·微电子技术专业系列

# 半导体芯片制造技术

杜中一 主编

杨天鹏 郑远志 许毅 副主编

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

## 内 容 简 介

本书全面系统地介绍了半导体芯片制造技术,内容包括半导体芯片制造概述、多晶半导体的制备、单晶半导体的制备、晶圆制备、薄膜制备、金属有机物化学气相沉积、光刻、刻蚀、掺杂及封装。书中简要介绍了半导体芯片制造的基本理论基础,系统介绍了多晶半导体、单晶半导体与晶圆的制备,详细介绍了薄膜制备、光刻与刻蚀及掺杂等工艺。由于目前光电产业的不断发展,对于化合物半导体的使用越来越多,本书以半导体硅材料芯片制造为主,兼顾化合物半导体材料芯片制造,比如在介绍薄膜制备工艺中,书中用单独的一章介绍了如何通过金属有机物化学气相沉积来制备化合物半导体材料薄膜。

本书针对高职高专学生的特点,以“实用为主、够用为度”为原则,系统地介绍了半导体芯片制造技术。本书可作为微电子、光电子、光伏、电子等相关专业高职高专的教材,也可作为相关专业学生和技术人员的自学参考用书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。  
版权所有,侵权必究。

### 图书在版编目(CIP)数据

半导体芯片制造技术 / 杜中一主编. —北京: 电子工业出版社, 2012.2

工业和信息产业职业教育教学指导委员会“十二五”规划教材. 高等职业教育规划教材. 微电子技术专业系列  
ISBN 978-7-121-15396-9

I. 半… II. 杜… III. ①芯片—生产工艺—高等职业教育—教材 IV. ①TN430.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 252564 号

策划编辑: 王昭松

责任编辑: 王昭松

印 刷: 北京季蜂印刷有限公司

装 订: 三河市皇庄路通装订厂

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本: 787×1 092 1/16 印张: 10.25 字数: 262.4 千字

印 次: 2012 年 2 月第 1 次印刷

印 数: 3 000 册 定价: 25.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 [zltz@phei.com.cn](mailto:zltz@phei.com.cn), 盗版侵权举报请发邮件至 [dbqq@phei.com.cn](mailto:dbqq@phei.com.cn)。

服务热线: (010) 88258888。

# 前 言

由于半导体产业与光电、光伏产业的不断发展，半导体芯片制造技术显得至关重要。半导体芯片制造涉及到材料、微电子、电子、物理、化学等专业，属于交叉学科，涉及到许多全新的领域，教材及参考书籍较少，适合高职高专的教材更少。很多高职高专院校都迫切希望有一本内容新颖翔实，语言通俗易懂，深入浅出地介绍半导体芯片制造技术的教材。为此，我们编写了《半导体芯片制造技术》一书。

本书全面系统地介绍了半导体芯片制造技术，并有两位非常有经验的半导体芯片制造企业大连美明外延片科技有限公司和大连路美芯片科技有限公司的生产部长共同参与编写，力求反映本领域最先进、最实用的半导体芯片制造技术。

本书内容包括半导体芯片制造概述、多晶半导体的制备、单晶半导体的制备、晶圆制备、薄膜制备、金属有机物化学气相沉积、光刻与刻蚀、掺杂及封装。由于目前光电产业的不断发展，对于化合物半导体的使用越来越多，本书以半导体硅材料芯片制造为主，兼顾化合物半导体材料芯片制造，比如在介绍薄膜制备工艺中，书中用单独的一章介绍了如何通过金属有机物化学气相沉积来制备化合物半导体材料薄膜。

本书由大连职业技术学院杜中一老师担任主编；大连美明外延片科技有限公司杨天鹏部长、大连路美芯片科技有限公司郑远志部长和大连职业技术学院许毅老师任副主编；大连职业技术学院鲍楠老师任参编。全书共分为10章，其中第1、3、4、5、9、10章由杜中一编写；第2章由鲍楠编写；第6章由杨天鹏编写；第7章由郑远志编写；第8章由许毅编写。全书由杜中一负责统稿。

在这里尤其要感谢大连美明外延片科技有限公司杨天鹏部长和大连路美芯片科技有限公司郑远志部长在完成繁忙的工厂生产任务之后，还能够抽出仅有的空余时间，共同参与编写这本书，在此对两位表示由衷的感谢！

由于半导体芯片制造技术发展迅速，以及作者水平有限，书中难免有不足之处，敬请广大读者批评指正。

编 者  
2012年1月

# 目 录

第1章 半导体芯片制造概述 .....	(1)
1.1 半导体工业发展概述 .....	(1)
1.2 半导体材料基础 .....	(3)
1.2.1 半导体材料的基本性质 .....	(3)
1.2.2 半导体材料分类 .....	(4)
1.2.3 晶体 .....	(6)
1.3 半导体生产污染控制 .....	(9)
1.3.1 污染物的种类 .....	(9)
1.3.2 污染物引起的问题 .....	(9)
1.3.3 超净间的建设 .....	(10)
1.3.4 超净间标准 .....	(11)
1.3.5 超净间的维护 .....	(12)
1.4 纯水的制备 .....	(12)
1.4.1 纯水在半导体生产中的应用 .....	(12)
1.4.2 离子交换制备纯水 .....	(13)
1.4.3 水的纯度测量 .....	(15)
小结 .....	(15)
第2章 多晶半导体的制备 .....	(16)
2.1 工业硅的生产 .....	(16)
2.1.1 硅的简介 .....	(16)
2.1.2 工业硅的制备 .....	(16)
2.2 三氯氢硅还原制备高纯硅 .....	(17)
2.2.1 原料的制备 .....	(17)
2.2.2 三氯氢硅的合成及提纯 .....	(18)
2.2.3 三氯氢硅还原 .....	(20)
2.2.4 还原尾气干法分离回收 .....	(21)
2.3 硅烷热分解法制备高纯硅 .....	(21)
2.3.1 硅烷概述 .....	(21)
2.3.2 硅烷的制备及提纯 .....	(22)
2.3.3 硅烷热分解 .....	(22)
小结 .....	(23)
第3章 单晶半导体的制备 .....	(24)
3.1 单晶硅的基本知识 .....	(24)
3.1.1 晶体的熔化和凝固 .....	(24)
3.1.2 结晶过程的宏观特征 .....	(25)
3.1.3 结晶过程热力学 .....	(25)

3.1.4	晶核的形成 .....	(25)
3.1.5	二维晶核的形成 .....	(27)
3.1.6	晶体的长大 .....	(27)
3.2	直拉法制备单晶硅的设备及材料 .....	(28)
3.2.1	直拉法制备单晶硅的设备 .....	(28)
3.2.2	直拉单晶硅前的材料准备 .....	(31)
3.2.3	直拉单晶硅前的材料清洁处理 .....	(34)
3.3	直拉单晶硅的工艺流程 .....	(35)
3.3.1	装炉前的准备 .....	(35)
3.3.2	装炉 .....	(35)
3.3.3	熔硅 .....	(35)
3.3.4	引晶 .....	(36)
3.3.5	缩颈 .....	(37)
3.3.6	放肩和转肩 .....	(37)
3.3.7	等径生长 .....	(37)
3.3.8	收尾 .....	(38)
3.3.9	停炉 .....	(38)
3.4	拉单晶过程中的异常情况及晶棒检测 .....	(38)
3.4.1	拉单晶过程中的异常情况 .....	(38)
3.4.2	晶棒检测 .....	(40)
3.4.3	硅晶体中杂质的均匀性分析 .....	(41)
3.5	悬浮区熔法制备单晶硅 .....	(45)
3.6	化合物半导体单晶的制备 .....	(47)
3.6.1	III-V族化合物半导体单晶的制备 .....	(47)
3.6.2	II-VI族化合物半导体单晶的制备 .....	(49)
	小结 .....	(50)
第4章	晶圆制备 .....	(51)
4.1	晶圆制备工艺 .....	(51)
4.1.1	截断 .....	(51)
4.1.2	直径滚磨 .....	(51)
4.1.3	磨定位面 .....	(52)
4.1.4	切片 .....	(52)
4.1.5	磨片 .....	(54)
4.1.6	倒角 .....	(55)
4.1.7	抛光 .....	(55)
4.2	晶圆的清洗、质量检测及包装 .....	(58)
4.2.1	晶圆的清洗 .....	(58)
4.2.2	晶圆的质量检测 .....	(59)
4.2.3	包装 .....	(60)
4.2.4	追求更大直径晶圆的原因 .....	(60)

小结 .....	(61)
第5章 薄膜制备 .....	(62)
5.1 氧化法制备二氧化硅膜 .....	(62)
5.1.1 二氧化硅的性质 .....	(62)
5.1.2 二氧化硅的作用 .....	(63)
5.1.3 热氧化法制备二氧化硅膜 .....	(63)
5.1.4 二氧化硅膜的检测 .....	(65)
5.2 化学气相沉积法制备薄膜 .....	(67)
5.2.1 化学气相沉积概述 .....	(67)
5.2.2 化学气相沉积的主要反应类型 .....	(67)
5.2.3 化学气相沉积反应的激活能 .....	(69)
5.2.4 几种薄膜的 CVD 制备 .....	(70)
5.3 物理气相沉积法制备薄膜 .....	(71)
5.4 金属化及平坦化 .....	(72)
5.4.1 金属化 .....	(72)
5.4.2 平坦化 .....	(74)
小结 .....	(76)
第6章 金属有机物化学气相沉积 .....	(77)
6.1 金属有机物化学气相沉积概述 .....	(77)
6.1.1 金属有机物化学气相沉积简介 .....	(77)
6.1.2 金属有机物化学气相沉积反应机理 .....	(77)
6.2 金属有机物化学气相沉积设备 .....	(80)
6.2.1 金属有机物化学气相沉积设备的组成 .....	(80)
6.2.2 典型设备的介绍 .....	(81)
6.3 金属有机物化学气相沉积工艺控制和半导体薄膜的生长 .....	(85)
6.4 金属有机物化学气相沉积生长的半导体薄膜质量检测 .....	(87)
6.4.1 X 射线衍射 .....	(87)
6.4.2 光致发光 .....	(87)
6.4.3 原子力显微镜 .....	(88)
6.4.4 扫描电子显微镜 .....	(89)
6.4.5 Hall 效应测试 .....	(89)
小结 .....	(89)
第7章 光刻 .....	(90)
7.1 光刻概述 .....	(90)
7.1.1 光刻的特点及要求 .....	(90)
7.1.2 光刻胶 .....	(91)
7.1.3 光刻板 .....	(93)
7.1.4 曝光方式 .....	(93)
7.2 光刻工艺 .....	(96)
7.2.1 光刻前的晶圆处理 .....	(96)

7.2.2	涂光刻胶 .....	(97)
7.2.3	前烘 .....	(98)
7.2.4	对准 .....	(99)
7.2.5	曝光 .....	(100)
7.2.6	显影 .....	(102)
7.2.7	检查 .....	(104)
7.2.8	坚膜 .....	(105)
7.2.9	刻蚀 .....	(105)
7.2.10	去胶 .....	(105)
小结	.....	(106)
第8章	刻蚀 .....	(107)
8.1	刻蚀技术概述 .....	(107)
8.1.1	刻蚀技术的发展 .....	(107)
8.1.2	刻蚀工艺 .....	(107)
8.1.3	刻蚀参数 .....	(108)
8.1.4	超大规模集成电路对图形转移的要求 .....	(110)
8.2	干法刻蚀 .....	(111)
8.2.1	刻蚀作用 .....	(112)
8.2.2	电势分布 .....	(113)
8.3	等离子体刻蚀 .....	(114)
8.3.1	等离子体的形成 .....	(114)
8.3.2	常见薄膜的等离子刻蚀 .....	(115)
8.3.3	等离子体刻蚀设备 .....	(119)
8.4	反应离子刻蚀与离子束溅射刻蚀 .....	(120)
8.4.1	反应离子刻蚀 .....	(120)
8.4.2	离子束溅射刻蚀 .....	(121)
8.5	湿法刻蚀 .....	(122)
8.5.1	硅的湿法刻蚀 .....	(122)
8.5.2	二氧化硅的湿法刻蚀 .....	(123)
8.5.3	氮化硅的湿法刻蚀 .....	(124)
8.5.4	铝的湿法刻蚀 .....	(124)
小结	.....	(125)
第9章	掺杂 .....	(126)
9.1	热扩散 .....	(126)
9.1.1	扩散概述 .....	(126)
9.1.2	扩散形式 .....	(126)
9.1.3	常用杂质的扩散方法 .....	(127)
9.1.4	杂质扩散后结深和方块电阻的测量 .....	(128)
9.2	离子注入技术 .....	(131)
9.2.1	离子注入技术概述 .....	(131)



9.2.2	离子注入设备 .....	(132)
9.2.3	注入离子的浓度分布与退火 .....	(134)
小结	.....	(136)
第 10 章	封装 .....	(137)
10.1	封装概述.....	(137)
10.1.1	封装的作用 .....	(137)
10.1.2	封装的分类 .....	(137)
10.1.3	常见的封装形式 .....	(138)
10.2	封装工艺.....	(139)
10.2.1	封装工艺流程 .....	(139)
10.2.2	封装材料 .....	(140)
10.3	互连方法.....	(142)
10.3.1	引线键合 .....	(142)
10.3.2	载带自动键合 .....	(144)
10.3.3	倒装芯片 .....	(146)
10.4	先进封装方法.....	(149)
10.4.1	多芯片组件 .....	(149)
10.4.2	三维封装 .....	(149)
10.4.3	芯片尺寸封装 .....	(150)
10.4.4	系统级封装 .....	(151)
小结	.....	(151)
参考文献	.....	(152)

# 第 1 章 半导体芯片制造概述

半导体产业是目前世界上发展最快、最具影响力的产业之一，半导体产业的发展不仅带来了世界经济与技术的飞速发展，而且也带来了整个社会的深刻变革，从日常使用的手机到航天飞机，处处都有半导体产品的身影。

## 1.1 半导体工业发展概述

### 1. 电信号处理工业的诞生

1904 年，弗莱明在真空中加热的电丝前加了一块板极，从而发明了第一只电子管。他把这种装有两个极的电子管称为二极管，利用新发明的电子管，可以给电流整流。

1906 年，德佛瑞斯特在二极管的灯丝和板极之间巧妙地加了一个栅板，从而发明了第一只真空三极管。真空管有三个元件，由一个栅极和两个被栅极分开的电极在玻璃密封的空间中构成。密封空间内部为真空，以防止元件烧毁并易于电子的移动。真空三极管不仅反应更为灵敏、能够发出音乐或声音的振动，而且集检波、放大和振荡三种功能于一体。因此，许多人都将三极管的发明看做电子工业真正的诞生起点。真空三极管使得收音机、电视和其他消费类电子产品成为可能。它也是世界上第一台电子计算机的大脑，这台被称为电子数字集成器和计算器（ENIAC）的计算机于 1947 年在美国宾西法尼亚的摩尔工程学院进行了首次演示。

真空管有一系列的缺点，体积大，连接处易变松导致真空泄漏，易碎，要求相对较多的电能来运行，并且元件老化很快。基于真空管的计算机的主要缺点是由于真空管的烧毁而导致运行时间有限。这些问题成为许多实验室寻找真空管替代品的动力。

### 2. 晶体管的发明

晶体管是半导体制成的固体电子元件。像金银铜铁等金属，它们导电性能好，叫做导体；而木材、玻璃、陶瓷、云母等不易导电，叫做绝缘体。导电性能介于导体和绝缘体之间的物质，就叫做半导体。晶体管就是用半导体材料制成的，这类材料最常见的是锗和硅两种。

1947 年 12 月 23 日，美国科学家巴丁博士、布莱顿博士和肖克莱博士，在导体电路中正在进行用半导体晶体把声音信号放大的实验。三位科学家惊奇地发现，在他们发明的器件中通过的一部分微量电流，竟然可以控制另一部分流过的大得多的电流，因而产生了放大效应。这个器件，就是在科技史上具有划时代意义的成果——晶体管，如图 1.1 所示。

晶体管促进并带来了“固态革命”，进而推动了全球范围内的半导体电子工业。晶体管不但有真空管的功能，而且具有固态、体积小、质量轻、耗电低并且寿命长的优点。作为主要部件，它首先在通信工具方面得到应用，并产生了巨大的经济效益。由于晶体管彻底改变了电子线路的结构，集成电路及大规模集成电路应运而生，这使制造像高速电子计算机之类的高精密装置变成了现实。

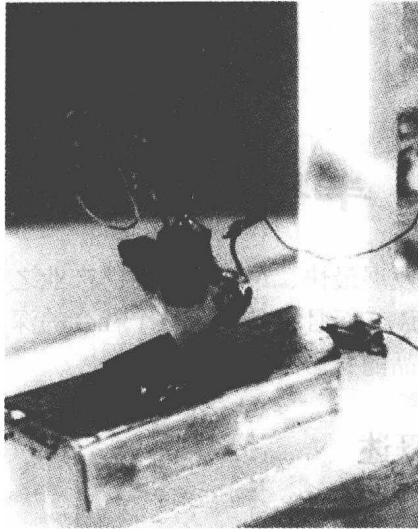


图 1.1 第一个晶体管

### 3. 集成电路的产生

晶体管的问世被誉为 20 世纪最伟大的发明之一，它解决了电子管存在的大部分问题。可是单个晶体管的出现，仍然不能满足电子技术飞速发展的需要。随着电子技术应用的不断推广和电子产品发展的日趋复杂，电子设备中应用的电子器件越来越多。例如，第二次世界大战末出现的 B29 轰炸机上装有 1 千个电子管和 1 万多个无线电元件；电子计算机就更不用说了，1960 年上市的通用型号计算机有 10 万个二极管和 2.5 万个晶体管。一个晶体管只能取代一个电子管，极为复杂的电子设备中就可能要用上百万个晶体管。一个晶体管有 3 只引脚，复杂一些的设备就可能有数百万个焊接点，稍有不慎，就极有可能出现故障。为确保设备的可靠性，缩小其重量和体积，人们迫切需要在电子技术领域来一次新的突破，这些都预示着集成电路技术的问世。集成电路是在一块极其微小的半导体晶片上，将成千上万的晶体管、电阻、电容及连接线做在一起，它是材料、元件、晶体管三位一体的有机结合。本质上，集成电路是最先进的晶体管——外延平面晶体制造工艺的延续。

1958 年 12 月，在美国德州仪器公司（TI）工作的基尔比成功地制作出世界上第一片集成电路，如图 1.2 所示。他使用一根半导体单晶硅制成了相移振荡器，这个振荡器所包含的 4 个元器件已不需要用金属导线相连，硅棒本身既作为电子元器件的材料，又构成使它们之间相连的通路。

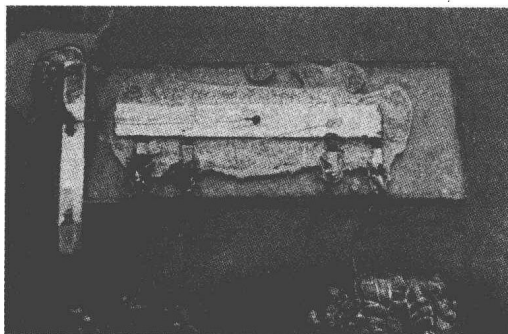


图 1.2 第一片集成电路

#### 4. 工艺发展趋势及摩尔定律 ( Moore's Law )

从 1947 年开始, 半导体工业呈现出在新工艺和工艺提高上的持续发展。工艺的提高使得具有更高集成度和可靠性的集成电路不断产生和发展, 从而推动了电子工业的革命。这些工艺的改进归为两大类: 工艺和结构。工艺的改进是指以更小的尺寸来制造器件和电路, 并使之具有更高的密度、更多的元器件数量和更高的可靠性; 结构的改进是指新器件设计上的发明使电路的性能更好, 实现更佳的能耗控制和更高的可靠性。

集成电路中器件的尺寸和数量是 IC 发展的两个共同标志。器件的尺寸是以设计中最小尺寸来表示的, 叫做特征图形尺寸, 通常用微米来表示。

英特尔 (Intel) 公司的创始人之一 Gordon Moore 在 1964 年预测了集成电路的发展趋势, 提出了集成电路的集成度会每十八个月翻一番, 即单个芯片上晶体管的数目每十八个月翻一番, 这个预言后来成为著名的摩尔定律并被证明十分准确。

摩尔分析了集成电路迅速发展的原因, 指出集成度的提高主要是三个方面的贡献: 一是特征尺寸不断缩小; 二是芯片面积不断增大; 三是集成电路结构的不断改进。在回顾半导体芯片业的进展并展望其未来时, “摩尔定律”对整个半导体世界意义深远。

## 1.2 半导体材料基础

### 1.2.1 半导体材料的基本性质

#### 1. 半导体的结构及特性

重要的半导体材料硅、锗等元素的原子最外层都具有四个价电子。大量的硅、锗原子组合成晶体靠的是共价键结合。这种结构的特点是: 每个原子周围有四个最近邻的原子组成一个正四面体结构。这四个原子分别处在正四面体的顶角上, 任意顶角上的原子和中心原子各贡献一个价电子为该两个原子所共有, 共有的电子在两个原子之间形成较大的电子云密度, 通过它们对原子的引力把两个原子结合在一起, 这就是共价键。这样, 每个原子和周围四个原子组成四个共价键。

在 20 世纪 50 年代初期, 锗曾经是最主要的半导体材料, 但自 60 年代初期以来, 硅已取而代之成为半导体制造的主要材料。现今人们使用硅的主要原因, 是因为硅器件工艺的突破, 硅平面工艺中, 二氧化硅的运用在其中起着决定性的作用, 经济上的考虑也是原因之一, 可用于制造器件等级的硅材料, 远比其他半导体材料价格低廉, 在二氧化硅及硅酸盐中硅的含量占地球的 25%, 仅次于氧。到目前为止, 硅可以说是元素周期表中被研究最多且技术最成熟的半导体元素。

半导体的导电能力介于导体和绝缘体之间, 半导体之所以得到广泛应用, 是因为它的导电能力受掺杂、温度和光照的影响十分显著。

(1) 半导体的电导率随温度升高而迅速增加。半导体对温度敏感, 体积又小, 热惯性也小, 寿命又长, 因此在无线电技术、远距离控制与测量、自动化等许多方面都有广泛的应用价值。

(2) 杂质对半导体材料导电能力的影响非常大。例如, 纯净硅在室温下的电阻率为  $2.14 \times 10^9$  欧姆·厘米, 若掺入百分之一的杂质 (如磷原子), 其电阻率就会降至 2000 欧姆·厘米。虽然此时硅的纯度仍旧很高, 但电阻率却降至原来的一百万分之一左右, 绝大多数半导体器件都利用了半导体的这一特性。

(3) 光照对半导体材料的导电能力也有很大的影响。例如，硫化镉薄膜的暗电阻为几十兆欧，然而受光照后，电阻降为几十千欧，阻值在受光照以后改变了几百倍。半导体的这种性质，使其成为自动化控制中的重要元件。

(4) 除温度、杂质、光照外，电场、磁场及其他外界因素（如外应力）的作用也会影响半导体材料的导电能力。

## 2. 掺杂半导体的导电性

纯净的不含杂质的半导体叫做本征半导体。半导体的导电性可以通过掺入微量的杂质（简称“掺杂”）来控制，这是半导体能够制成各种器件，从而获得广泛应用的一个重要原因。主要依靠电子导电的半导体叫做 N 型半导体，主要依靠空穴导电的半导体称为 P 型半导体。在一块半导体材料中，如果一部分是 N 型区，另一部分是 P 型区，在 N 型区和 P 型区的交界面处就形成 PN 结。

### 1.2.2 半导体材料分类

对半导体材料可从不同的角度进行分类。例如，根据其性能可分为高温半导体、磁性半导体、热电半导体；根据其晶体结构可分为金刚石型、闪锌矿型、纤锌矿型、黄铜矿型半导体；根据其结晶程度可分为晶体半导体、非晶半导体、微晶半导体，但比较通用且覆盖面较全的则是按其化学组成的分类，依此可分为：元素半导体、化合物半导体和固溶半导体三大类，如表 1.1 所示。在化合物半导体中，有机化合物半导体虽然种类不少，但至今仍处于研究探索阶段。

表 1.1 半导体材料分类及其开发情况

类别		化学通式	材料举例	开发程度
元素半导体			硅、锗	硅、锗、硒已大量应用
二元化合物*	III-V 族	$A^3B^5$	砷化镓	砷化镓、磷化镓已批量生产，其他也在开发中
	II-VI 族	$A^2B^6$	硫化镉	硫化镉、硒化镉、碲化镉已在少量应用
	IV-IV 族	$A^4B^4$	碳化硅	仅此一种，少量应用
	IV-VI 族	$A^4B^6$	碲化铅	少量应用
	V-VI 族	$A_2^5B_3^6$	碲化铋	批量生产
	III-VI 族	$A^3B^6$	碲化镓	尚未应用
	I-VI 族	$A_2^1B^6$	氧化亚铜	应用很少
三元化合物*	I-III-VI 族	$A^1B^3C_2^6$	$CuInSe_2$	$CuInSe_2$ 用于太阳能电池
	II-IV-V 族	$A^2B^4C_2^5$	$CdSnAs_2$	研究不多
四元化合物*			$Cu_2FeSnSe_4$	研究不多
固溶半导体* (x, y 均小于 1)	二元固溶体	$A_{1-x}B_x$	$Si_{1-x}Ge_x$	已获应用
	三元固溶体	$A_{1-x}A'_xB$	$Ga_{1-x}Al_xAs$	多种已获应用
	四元固溶体	$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y$	$In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$	几种已获应用
异族固溶体			$InAs-In_2Te_3$	研究不多

注：\* 此表所列子项只举其中重要者，并未完全列出。

### 1. 元素半导体

目前已知具有半导体性质的元素有 12 种，其中最为主要的元素半导体是硅和锗。处于

III-A 族的只有硼，其熔点高（2300℃），制备单晶困难，而且其载流子迁移率很低，对它的研究不多，未获实际应用。IV-A 族中第一个元素是碳，它的同素异形体之一——金刚石具有优良的半导体性质，但制备单晶困难，是目前研究的重点；石墨是碳的另一个同素异形体，系层状结构，难以获得单晶，故作为半导体材料未获得应用。IV-A 族中第二个元素是硅，具有优良的半导体性质，是现代最主要的半导体材料。再往下是锗，它具有良好的半导体性质，是重要的半导体材料之一。

锡在常温下的同素异形体为 $\beta$ -Sn，属六方晶系，但在 13.2℃以下可变为立方晶系灰锡（ $\alpha$ -Sn），灰锡具有半导体性质，但在从 $\beta$ -Sn 转化为 $\alpha$ -Sn 的过程中，体积增大并变成粉末，故难以在实际中应用。

在磷的同素异形体中，只有黑磷具有半导体性质，由于制备黑磷及其单晶的难度较大，所以未获工业应用。

砷的同素异形体之一的灰砷具有半导体性质，但由于制备单晶困难，且其迁移率较低，故未获应用。

硒的半导体性质发现得很早，现用于制作整流器、光电导器件等。

碲的半导体性质已有较多的研究，但因尚未找到 N 型掺杂剂等原因，未得到应用。

## 2. 化合物半导体

化合物半导体材料的种类繁多，性能各异，因此用途也就多种多样。化合物半导体按其构成的元素数量可分为二元、三元、四元等。按其构成元素在元素周期表中的位置可分为 III-V 族、II-IV 族等。目前还没有找到一个严密的公式可以毫无例外地确定某个化合物是否属于半导体，常用的方法是先找到一个已知的化合物半导体，然后按元素周期表的规律进行替换。例如，砷化镓（GaAs），它是半导体，如果用 Ga 下面的元素 In 替换 Ga，就变成 InAs，也是半导体，同样，如果把 As 换成 P 或 Sb，同样也是半导体。这种替换是垂直方向的，它服从周期表的规律，即从上往下金属性变强，从下往上非金属性变强，最后就不是半导体了。也可以在周期表中进行横向置换，仍以 GaAs 为例，Ga 向左移变成 Zn，As 向右移变成 Se，ZnSe 是半导体。这些置换都要注意原子价的平衡，在垂直移动时，原子价不发生变化，但在横向移动时，就要考虑两个元素同时平移了。同时，在原子价总和不变的前提下也可以用两个元素取代一个元素，例如，ZnSe，Zn 是二价，可以用其左右的 Cu 与 Ga 取代，即 CuGaSe<sub>2</sub> 也是半导体材料。

化合物半导体材料砷化镓和磷化铟（InP）是微电子和光电子的基础材料，其中，砷化镓是化合物半导体中最重要、用途最广泛的半导体材料，也是目前研究得最成熟、生产量最大的化合物半导体材料。

砷化镓是由 III-V 族元素化合而成的化合物，黑灰色固体，熔点为 1238℃。它在 600℃以下能在空气中稳定存在，并且不为非氧化性的酸侵蚀。由于砷化镓具有电子迁移率高（是硅的 5~6 倍）、禁带宽度大（砷化镓为 1.43eV，硅为 1.1eV）、本征载流子浓度低、光电特性好以及耐热、抗辐射性能好和对磁场敏感等优良特性，因此用砷化镓材料制作的器件频率响应好，速度快，工作温度高，能满足集成光电子的需要。砷化镓是目前最重要的光电子材料，也是继硅材料之后最重要的微电子材料，它适合于制造高频、高速的器件和电路。

砷化镓在半导体激光管、光电显示器、光电探测器、太阳能电池等领域被广泛应用。作为太阳能电池材料，砷化镓具有良好的光吸收系数。在波长 0.85 微米以下，砷化镓的光吸收系数可达  $10^4 \text{cm}^{-1}$  以上，比硅材料要高一个数量级，而这正是太阳光谱中最强的部分。因此，

对于砷化镓太阳能电池而言，只要厚度达到 3 微米，就可以吸收太阳光谱中约 95% 的能量。由于砷化镓材料的禁带宽度大，光谱响应特性好，太阳能光电转换理论效率较高，因此砷化镓太阳能电池的效率比硅太阳能电池高。

### 3. 固溶半导体

由两个或两个以上的元素构成的具有足够含量的固体溶液，如果具有半导体性质，就称为固溶半导体，简称固溶体或混晶。因为不可能做出绝对纯的物质，材料经提纯后总要残留一定数量的杂质，而且半导体材料还要有意地掺入一定的杂质，在这些情况下，杂质与本体材料也形成固溶体，但因这些杂质的含量较低，在半导体材料的分类中不属于固溶半导体。另一方面，固溶半导体又区别于化合物半导体，因后者是靠其价键按一定化学配比所构成的。固溶体则在其固溶度范围内，其组成元素的含量可连续变化，其半导体及有关性质也随之变化。固溶体增加了材料的多样性，为应用提供了更多的选择性。固溶半导体的组成方式多以一种半导体为主，再加入与其中一个或多个组元同族的元素相替代，例如，在 GaAs 中加入与镓同族的铝，成为  $Ga_{1-x}Al_xAs$  ( $x$  表示所占比例， $x$  小于 1)，也可以使两种半导体材料相溶，如  $Si_{1-x}Ge_x$  等。按元素的组成可分为二元、三元（如  $Ga_{1-x}Al_xAs$ ）、四元（如  $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$ ，其中， $x$  和  $y$  均小于 1）；如两种半导体材料属非同族，则称为异族固溶体，如  $InAs-In_2Te_3$  等。

固溶体的优点与特点之一就是可在一定范围内改变材料的电学、晶体学、光学、热学等方面的性质，从而得到广泛的应用。

### 1.2.3 晶体

固体材料是由大量的原子（或离子）按照一定的方式排列组成的，原子的排列方式称为固体材料的结构。固体材料按其结构可以分为晶体和非晶体两大类。

#### 1. 晶体的共性

不同种类的原子构成的晶体，具有不同的性质。晶体除了具有各自的特性以外，不同的晶体之间也存在某些共同的特征。

(1) 长程有序。长程有序是晶体最突出的特点。晶体中的原子都是按一定规则排列的，这种至少在微米数量级范围内的有序排列，称为长程有序。晶体分为单晶体和多晶体，多晶体由许许多多小单晶（晶粒）构成。对于单晶体，在整体范围内原子都是规则排列的。对于多晶体，在各晶粒范围内，原子是有序排列的。单晶体、多晶体和非晶体的原子排列如图 1.3 所示。

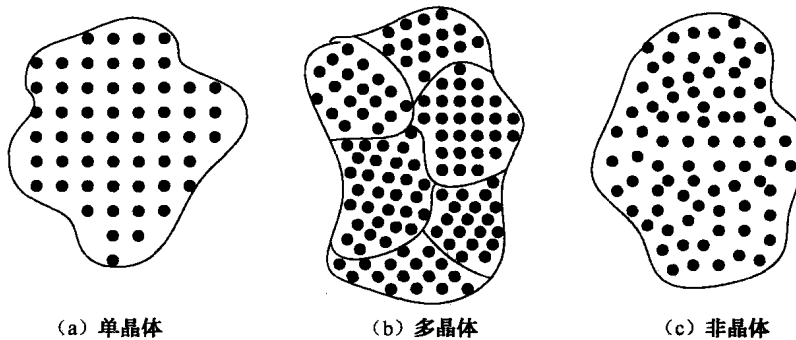


图 1.3 单晶体、多晶体和非晶体的原子排列

(2) 自限性。晶体具有自发地形成封闭几何多面体的特性，称为晶体的自限性。人类最早认识的晶体是一些天然矿物，如岩盐、水晶和明矾等，这些晶体都有规则的外形，如岩盐的外

形是立方体，如图 1.4 所示。晶体和这一特性是晶体内部的规则排列在晶体宏观形态上的反映。

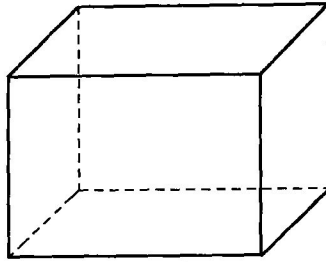
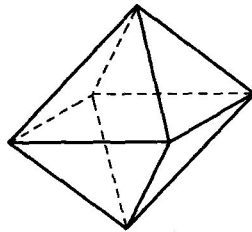
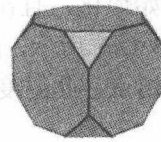


图 1.4 岩盐的立方体外形

不过，晶体的外形受生长条件限制，常常各有差异。例如，在含尿素溶液中生长的食盐晶体为八面体，在含硼酸的溶液中生长的食盐晶体则为立方体兼八面体，如图 1.5 所示。



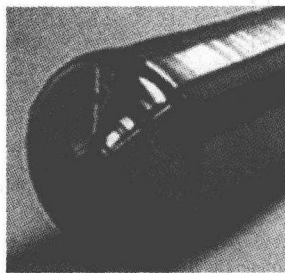
八面体



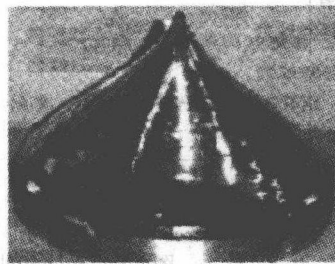
立方体兼八面体

图 1.5 不同生长环境的食盐晶体外形

人工生长的晶体，生长的条件不同，晶体的外形也有不同。如图 1.6 所示为用直拉单晶法沿不同晶向生长后的晶体外形。



$\langle 111 \rangle$ 晶向的单晶硅



$\langle 100 \rangle$ 晶向的单晶硅

图 1.6 不同晶向的单晶硅

非晶体，如玻璃、塑料、松香等，则没有规则的外形。

(3) 各向异性。晶体的物理性质随晶面的方向不同而不同，称为晶体的各向异性。比如，在一片薄的云母晶体片和玻璃片上分别涂上石蜡，分别用一个加热的金属针尖压在云母片和玻璃片上，可以发现，触点周围的石蜡逐渐熔化，玻璃片上是圆形的，而云母晶体片上却是椭圆形的，如图 1.7 所示，这说明玻璃片的导热性与方向无关，而云母片的导热性与方向有关。

晶体在不同方向上的力学性质、电学性质和光学性质是不同的，抗腐蚀、抗氧化的性质随着晶体方向的不同也不同。非晶体则不然，它们在各个方向上性质相同。晶体之所以具有各向异性，主要是晶体内部的原子或分子按一定规律周期性的排列构成空间点阵，不同的排



列规律，呈现不同的外形，导致它们各晶面的性质也不相同。正因为晶体的物理性质是各向异性的，因此对于晶体有些物理常数一般不能用一个数值来表示。

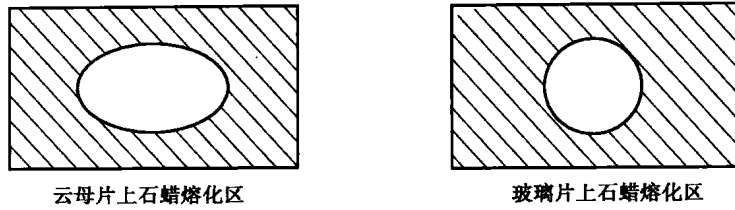


图 1.7 云母片和玻璃片的石蜡熔化实验

(4) 对称性。晶体在某几个特定的方向上所表现出的物理、化学性质完全相同。在晶体中，如果沿某些特定的方向原子排列的密度相同，则沿这些方向的性质相同。

(5) 固定的熔点。将晶体和非晶体逐渐加热，每隔一定时间测量一下它们的温度，一直到它们全部熔化或成为熔体，做出温度和时间关系的曲线。晶体在加热过程中，温度上升到某一特定值时，晶体才开始熔化，且在熔化过程中温度保持不变，直到晶体全部熔化后，温度才又开始上升，如图 1.8 (a) 所示，晶体熔化时，有一温度平台  $bc$ ，熔化时温度保持不变。这说明，晶体具有固定的熔点，此温度就是晶体的熔点。如石英晶体的熔点为  $1470^{\circ}\text{C}$ ，硅单晶的熔点为  $1420^{\circ}\text{C}$ 。

而玻璃等非晶体的加热过程则不同，如图 1.8 (b) 所示， $bc$  段很难说固态还是液态，而是一种软化状态，不具有流动性，温度继续升高就变成液体。整个加热过程，固体先变软，然后逐渐熔化成液体。它们没有确定的熔点，而只是在某一温度范围内发生软化。非晶体软化的温度范围称为软化区。

晶体有确定的熔点，而非晶体没有确定的熔点，这就是晶体和非晶体之间最明显的区别。

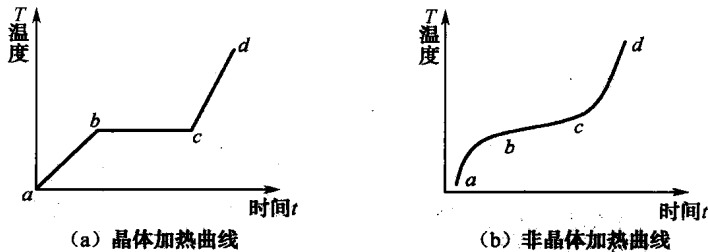


图 1.8 晶体和非晶体的加热曲线

## 2. 晶体的缺陷

晶体具有周期性结构，然而实际的晶体总是存在缺陷的。这里所说的缺陷是指晶体中原子的排列偏离完整晶体的周期性排列的区域。这些区域可能只有晶格常数的数量级那么大，例如杂质、空位等点缺陷；也可能大到能用肉眼观察的程度，如晶体的表面等。

晶体缺陷按缺陷的几何尺寸可分为点缺陷，如空位、间隙原子等；线缺陷，如位错等；面缺陷，如晶粒间界和堆垛层错等。晶体中形形色色的缺陷，影响着晶体的力学、热学、电学、光学等方面的性质。因此，在实际工作中，人们一方面尽量减少晶体中的有害缺陷，另一方面却利用缺陷来制造人们需要的材料。例如，在半导体中有控制地掺入杂质就能制成 PN 结、晶体管等。又如，红宝石是制造激光器的材料，它是由白宝石（三氧化二铝  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）的