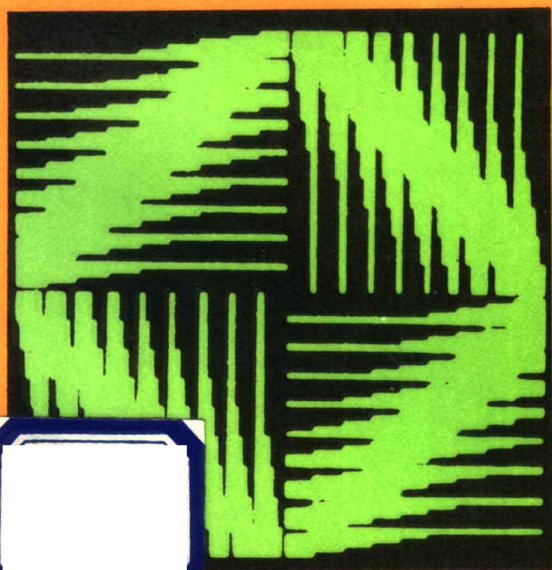


电子工业工人技术等级培训教材

● (半导体器件及集成电路)

半导体器件材料

● 刘锦春 张光远 孙 威 编



电子工业出版社

电子工业工人技术等级培训教材
(半导体器件及集成电路)

半导体器件材料

刘锦春 张光远 孙 威 编

电子工业出版社

(京)新登字 055 号

内 容 简 介

本书是电子工业部半导体与集成电路行业职工技术培训统编系列教材之一。

本教材较为全面系统地介绍了半导体材料、半导体器件结构材料及材料检测与分析的有关基础知识。教材内容分为各自相对独立的三篇。第一和第二篇分别介绍半导体芯片材料和半导体器件结构材料的基础知识、常用类型及其性能特点及主要制备技术。第三篇介绍材料常规检测分析的对象、内容、手段和方法。

本书内容较广,亦可作为有关专业大中专学生和本行业工程技术人员参考。

**电子工业工人技术等级培训教材
半导体器件材料
刘锦春 张光远 孙 威 编
责任编辑:郭延龄**

*

**电子工业出版社出版
北京市海淀区万寿路 173 信箱(100036)
电子工业出版社发行 各地新华书店经销
电子工业出版社计算机排版室排版
北京科技印刷厂印刷**

*

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:12.5 字数:270 千字

1995 年 4 月第一版 1995 年 4 月北京第一次印刷

印数:2000 册 定价:16.80 元

ISBN 7-5053-2727-5/G·206

出版说明

为了适应电子科学技术飞速发展,提高电子工业技术工人素质,劳动部与原机械电子工业部于一九九三年二月颁发了《电子工业工人技术等级标准》。根据新标准,电子工业部组织有关省市电子工业主管部门和企事业单位有关人员成立了“电子整机专业”,“家用电子产品维修专业”,“真空电子器件、接插件、继电器、绝缘介质专业”,“半导体器件及集成电路专业”,“计算机专业”,“磁性材料、电池专业”,“电子元件专业”共七个工人技术培训教材编审委员会。制定了19个专业、311个工种的教学计划、教学大纲。并根据计划大纲的要求,制定了1993~1995年培训教材编审出版规划。列入规划的教材78种和相应的教学录像带若干种。

这套教材的编写是按“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的要求,以文化课为专业课服务,专业课为提高工人实际操作和分析决定生产实际问题的能力服务为原则。教材既注重了电子工业技术工人要有一定专业理论知识的要求,又克服了以往工人培训教材片面强调理论的倾向;保证了必要的知识传授,又强调了技能培训和决定生产实际问题能力的培养。

这套教材在认真研究了311个工种的共性基础知识要求的基础上,编写了八种统编教材,供311个工种工人进行基础知识培训时选用;并以19个专业为基础,根据每个专业共性的专业知识、专业技能编写了70种教材供311个工种工人进行专业知识、专业技能培训时使用。

每种教材在反映初、中、高三级技术工人培训的不同要求的基础上,注意了基础知识、专业知识、专业技能培训的系统性。因此,多数教材是初、中、高三级合在一起的,更好地体现由浅入深、由低

及高的教学规律。

在教材编写上,针对工人培训的特点,突出教材的实用性、针对性,力求文字简练、通俗易懂。内容上紧密结合教学大纲要求,在讲授理论知识的同时还注意了对生产工艺和操作技能的要求,使教师易于施教,工人便于理解和操作。知识性强的教材,每章后配有练习题和思考题,以便巩固应掌握的知识。技能性强的教材,配有适当的技能训练课目,以便提高工人操作技能。在有关工艺和设备的教材中,主要介绍了通用性较强的内容和典型产品、设备,对于使用这类教材的工厂企业,由于各自的产品、设备不同可酌情自编相应的补充讲义与教材结合起来进行培训。另外,为适应技术发展、工艺改革、设备更新的需要,这套教材在编写中还注意了新技术、新工艺、新设备及其发展趋势,以拓宽工人的知识面。

参加这套教材编审工作的有北京、天津、上海、江苏、陕西五省市电子工业主管部门和河北、河南、山东、山西、辽宁、江西、四川、广东、湖南、湖北等十个省市的有关单位的专家、教师、技术人员等。在此谨向为此付出艰辛劳动的全体编审人员和各地、各单位支持这项工作的领导表示衷心感谢。

由于电子工业的迅速发展,这套教材的涉及面广、实用性强,加之编写时间仓促,教材中肯定有不妥之处,恳请使用单位提出宝贵意见,以便进一步修订,使之更加完善。

电子工业部
1993年7月

前 言

本书是根据电子工业部半导体与集成电路行业职工技术培训的教学要求而编写的。

本教材的编写目的是使职工了解和掌握一定的基础理论知识,以利于进一步提高操作技能和分析解决实际问题的能力。

教材内容的选取和编写,注意了行业的通用性、知识的基础性和实用性。根据本行业发展迅速的特点,也兼顾了内容的新颖性,适当介绍了一些新材料、新技术的有关进展情况。

本书主要编写人员有刘锦春、张光远、孙威,刘锦春为主编;本书主审为张国仁;责任编委为徐守淞。参加编审工作的还有杨丽娟、赵厚富、张明和谈敏等。

本书在编写过程中得到无锡中国华晶电子集团公司、天津致冷器厂、电子工业部南京五十五所和东南大学无锡分校等单位的支持和协助。编写过程中广泛参阅了有关书刊资料,因名目较多,恕不一一列举。

由于本书涉及内容广泛,加之编审人员水平所限,错误或不当之处难免,诚恳希望读者提出批评指正。

编者

目 录

第一篇 半导体芯片材料	(1)
第一章 半导体材料基本知识	(1)
第一节 半导体的基本特性	(1)
第二节 半导体能带	(2)
第三节 半导体的导电机构	(6)
第四节 半导体表面	(16)
复习思考题	(18)
第二章 半导体晶体结构	(19)
第一节 晶体基本概念	(19)
第二节 锗、硅和砷化镓的晶体结构	(21)
第三节 半导体晶体中的缺陷和杂质	(30)
复习思考题	(39)
第三章 常用半导体芯片材料	(40)
第一节 半导体芯片材料分类	(40)
第二节 元素半导体材料	(42)
第三节 化合物半导体材料	(43)
第四节 其它半导体材料	(50)
复习思考题	(55)
第四章 硅单晶材料	(56)
第一节 概述	(56)
第二节 多晶硅的制备和提纯	(60)
第三节 硅单晶拉制	(64)
第四节 硅单晶质量及其测评	(72)
第五节 硅单晶片制备	(77)
第六节 硅材料发展动态	(83)
复习思考题	(85)
第五章 硅外延片材料	(86)
第一节 概述	(86)

第二节	硅处延片制备	(88)
第三节	外延层质量控制	(97)
第四节	外延片质量参数及其检测	(102)
第五节	硅外延材料发展动态	(106)
复习思考题		(108)
第六章	锗材料	(110)
第一节	概述	(110)
第二节	锗单晶材料的制备	(119)
复习思考题		(123)
第七章	砷化镓材料	(124)
第一节	概述	(124)
第二节	砷化镓单晶材料的制备	(131)
第三节	砷化镓及Ⅲ-V族化合物半导体材料前景简介	(149)
复习思考题		(153)
第八章	半导体温差电致冷材料	(154)
第一节	概述	(154)
第二节	半导体温差电致冷材料制备	(160)
复习思考题		(167)
第二篇	半导体器件结构材料	(169)
第一章	结构材料基本知识	(169)
第一节	金属材料基本知识	(170)
第二节	绝缘材料基本知识	(178)
复习思考题		(192)
第二章	壳体材料	(193)
第一节	陶瓷壳体材料	(194)
第二节	塑料壳体材料	(204)
第三节	金属壳体材料	(208)
第四节	电极材料	(211)
第五节	气密封接材料	(215)
复习思考题		(219)
第三章	芯片装配材料	(220)
第一节	芯片与壳体结合材料	(220)
第二节	芯片电极与管壳外引线互连材料	(228)
复习思考题		(236)

第四章 涂敷材料	(237)
第一节 内涂敷材料	(237)
第二节 外涂敷材料	(241)
复习思考题	(242)
第五章 标记与包装材料	(243)
第一节 标记打印材料	(243)
第二节 包装材料	(244)
复习思考题	(244)
第六章 结构材料在封装中的应用	(245)
第一节 陶瓷-金属管壳封装	(246)
第二节 陶瓷-玻璃管壳封装	(249)
第三节 黑陶瓷低熔玻璃管壳封装	(251)
第四节 塑料封装	(251)
第五节 软封装	(252)
第六节 其它封装形式	(253)
复习思考题	(254)
第三篇 半导体材料的检测与分析	(255)
第一章 概述	(255)
复习思考题	(256)
第二章 半导体晶向测定	(257)
第一节 晶体的光学定向	(257)
第二节 X射线衍射定向	(260)
第三节 其它定向方法	(262)
复习思考题	(263)
第三章 红外光谱及其应用	(264)
第一节 红外吸收光谱法与仪器	(264)
第二节 硅单晶中氧含量的测定	(270)
第三节 硅单晶中碳含量的测定	(279)
第四节 硅单晶中其它杂质测定	(281)
第五节 重掺半导体载流子浓度测定	(284)
第六节 外延层厚度测量	(286)
复习思考题	(290)
第四章 半导体材料的电学测量	(291)
第一节 概述	(291)

第二节 热探针测导电类型	(292)
第三节 电阻率测量	(293)
第四节 C-V 测量	(303)
第五节 扩展电阻法测量及应用	(313)
第六节 少子寿命测量	(323)
复习思考题	(331)
第五章 半导体晶体缺陷分析	(332)
第一节 腐蚀金相法观测晶体缺陷	(332)
第二节 X 射线形貌技术	(336)
复习思考题	(338)
第六章 表面分析	(339)
第一节 概述	(339)
第二节 扫描电子显微镜及其应用	(340)
第三节 X 射线能谱仪及其应用	(351)
第四节 俄歇电子能谱仪及其应用	(361)
第五节 离子探针及其应用	(369)
第六节 图像分析仪	(383)
第七节 红外热像仪	(386)
复习思考题	(387)

第一篇 半导体芯片材料

第一章 半导体材料基本知识

第一节 半导体的基本特性

一、什么是半导体

自然界的物质,按其导电性强弱,一般可分为三大类,即导体、半导体和绝缘体。

容易导电的物质称为导体,如金、银、铜、铝等各种金属与合金都是良导体,它们的电阻率一般在 10^{-4} 欧姆·厘米以下;不容易导电的物质称为绝缘体,如橡胶、玻璃、陶瓷和塑料等,它们的电阻率在 10^9 欧姆·厘米以上。

半导体材料如锗、硅、砷化镓等是一种具有半导体性能,用于制作半导体器件的电子材料。它们的导电能力介于导体和绝缘体之间,其电阻率通常在 $10^{-4} \sim 10^9$ 欧姆·厘米范围内。重要的是,半导体材料有其独特性能,因而广泛用于制作各类电子器件。

二、半导体的特性

半导体材料有以下特性:

(1) 杂质影响半导体导电性能 加入微量杂质能显著改变半导体的导电能力。杂质含量改变引起载流子浓度变化,半导体电阻率随之发生很大变化。

另外,在同一种材料中掺入不同类型的杂质,可以得到不同导电类型的材料。

(2) 温度影响半导体材料导电性能 温度能显著改变半导体

的导电性能。一般说,半导体的导电能力随温度升高而迅速增加,也就是说,半导体的电阻率具有负温度系数。而金属的电阻率具有正温度系数,且其随温度的变化很慢。

对于掺杂半导体材料,其电阻率随温度的变化要做具体分析。不同温度范围温度系数不同。如图 1-1-1 所示,在高温区 a 和低温区 c 电阻率有负温度系数,而在中温区 b 中,电阻率温度系数为正。

(3) 其它外界条件对导电性能的影响 半导体的导电能力还会随光照而发生变化。例如一层淀积在绝缘基板上的硫化镉薄膜,其暗电阻为数十兆欧,当受光照后,其电阻可下降到数十千欧。这种现象也称作光电导效应。

此外,半导体的导电能力还会随电场、磁场、压力和环境气氛的作用而变化,具有其它特性和效应。

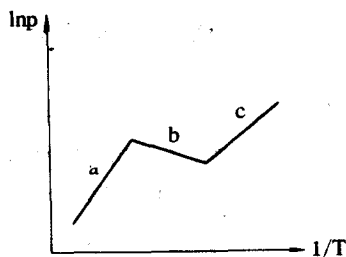


图 1-1-1 掺杂半导体电阻率与温度关系

第二节 半导体能带

半导体的导电特性归根结底决定于其内部导电机构,例如载流子的数量、类型及其运动状态等。

半导体内原子和电子是微观粒子,它们的运动状态不同于宏观物体。在半导体理论中用能带概念来说明微观粒子的运动规律和半导体的导电机构。

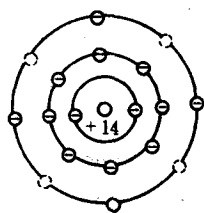
以下,我们从原子结构出发简要说明能级和能带的基本概念。

一、原子的基本结构

物质由原子组成,原子由一个带正电的原子核和一定数量的绕核运动带负电的电子组成。原子核的正电荷数与核外电子的负电荷数相等。不同元素的原子,其原子核质量与电子数不同,如硅在元素周期表中的原子序数为 14,其原子核有 14 个正电荷,核周围有 14 个电子。图 1-1-2 是硅原子结构平面示意图。

由图,核周围电子处在一些特定的轨道上运动,不同轨道上的电子数不同,且按一定规律分布。

从立体空间看,原子核外电子呈“壳层”结构分布,每一壳层有数量不等,形状不同(圆或椭圆),方位不同的轨道,每个轨道最多只有两个状态不同的电子 e (它们的自旋方向相反)。如硅原子的 14 个电子占有三个壳层,从里向外各壳层电子轨道数分别是 1、4、2,电子数依次为 2、8、4。



● 电子
○ 空位

图 1-1-2 硅原子结构示意图

不同轨道电子离原子核距离不同,受核引力不同,故能量不同。离核近的电子受束缚作用强,能量小;最外层轨道电子受束缚最弱,能量最大,故容易受外界作用挣脱束缚成为自由电子。这一层电子称为价电子,它们对半导体的导电性起重要作用。硅的最外层有 4 个价电子。

二、电子能级

我们把电子轨道能量用一些水平线表示,水平线的高低代表能量高低,这些水平线称为能级。图 1-1-3 是硅原子能级图。

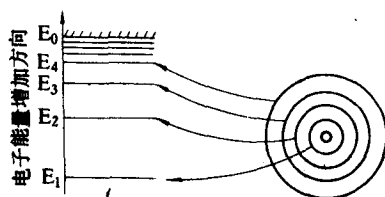


图 1-1-3 电子能级图

为简明起见,我们将每一壳层看作一个能级,则各壳层对应能级如图所示。最里层对应能量为 E_1 ,有两个状态(称作量子态)。其次层能量 E_2 ,有 8 个量子态。最外层对应能量 E_3 ,也有 8 个量子态。但硅最外层只有 4 个电子,故还有 4 个空量子态。再高的能级则是空的。空量子态或空能级的存在是说明一旦低层电子得到能量就可能跃迁到这些空态上去。 E_0 则对应自由电子能级。

三、晶体能带

(1) 电子的共有化运动 常用半导体大多是晶体,晶体由原子组成。大量原子有规则排列在一起,由于原子间距近,因此电子轨道相互交迭,电子受各相邻原子作用,可以在整个晶体中运动。电子的这种运动称为共有化运动。

电子轨道的交迭和共有化运动主要发生在外层价电子,内层电子轨道也有不同程度的交迭和共有化运动。

(2) 能带的形成 电子的共有化运动使 N 个孤立原子的 N 个相同能级,在晶体中变成(或说分裂成) N 个能量略有差别的不同能级,从而形成能带。各个能带同单个原子各个能级相对应。

如同空中的物体总是倾向于落在地面一样,由于原子核的作

用力,电子总是首先占据能量较低的能带和能级,所以,能量较低的能带常被电子填满。凡是被电子填满的能带称为满带。满带中能量最高的能带,即价电子填充的能带称为价带。价带之上的能带一般没有电子占据称为空带。空带中能量最低,即离价带最近的能带称为导带。各能带间存在的能带区域称为禁带。但我们常说的禁带一般是指导带底与价带顶之间的能量间隔。它们的能量差称为禁带宽度,用 E_g 表示。它反映了使电子从价带激发到导带所需要的能量。图 1-1-4 是能带结构和电子填充能带示意图。

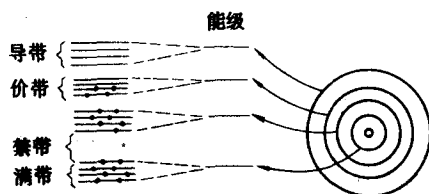


图 1-1-4 能带结构和电子填充能带示意图

四、导体、绝缘体与半导体的能带

导体、绝缘体与半导体导电能力的差别是因为它们的能带结构不同的缘故。导体、绝缘体和半导体的能带图如图 1-1-5 所示。

金属导体的价带与导带间没有禁带,两者或是重迭,或是价带能级没有被电子填满,而有许多空能级。所以,即使在常温下,靠热激发也有大量自由电子能参与导电。因此,电阻率很低。

绝缘体和半导体在低温下,它们的价带都填满电子,而导带都是空的,它们的价带与导带之间都有一个禁带。但是半导体的禁带宽度较窄,随着温度升高,价带顶附近的电子容易通过热激发跃迁到导带成为导电电子。所以,其电阻率虽高于金属导体,但比绝缘体要小,而且随温度升高而减小。

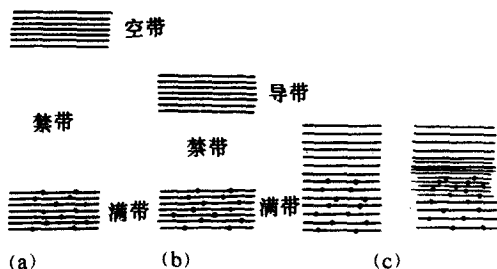


图 1-1-5 导体、绝缘体和半导体能带

(a) 绝缘体; (b) 半导体; (c) 导体

绝缘体的禁带宽度比半导体宽得多,所以一般情况下其导电电子极少,故绝缘体不导电。

五、半导体能带与共价键结构

在第二章中我们将讨论到,主要的半导体材料如锗、硅等大都 是共价键晶体,即其原子间靠共价键结合。

在硅晶体中,每个硅原子近邻有四个硅原子,每个硅原子最外层有四个价电子与近邻的四个原子相互共用,所以每个相邻原子间有一对电子,它们与两个相邻原子核间都有吸引作用构成“共价键”。正是共价键的作用使硅原子结合成晶体。

由化学知识知道,硅原子外层电子排列为八个时,形成稳定结构。共用电子的结果使每个硅原子的外层电子由四个变为八个。这意味着价电子受共价键束缚力很强。只有当价电子得到足够能量挣脱束缚成为自由电子,晶体才能导电。

从能带角度看,上述结构说明该晶体的价带是满带,满带电子不能导电。只有当满带上的价电子吸收超过禁带宽度的能量而激发到导带上去才能成为导电电子。

第三节 半导体的导电机构

本节中我们运用能带概念说明半导体的导电机理。

一、半导体中的载流子

与金属导体不同,半导体中有两种载流子即带负电的电子和带正电的空穴。它们所带的电量相等,符号相反。

由于导带中有大量空能级,导带电子能够改变运动状态,跃迁到空能级中去。因此,在电场作用下能够形成定向运动,产生电流。而满带中填满电子,没有空能级,满带电子处于共价键束缚中,所以不能导电。

但是,价带电子激发到导带,就在价带中留下空位。邻近能级的电子就可以跃迁入这些空位,从而在原来能级上留下新的空位。依此类推,将形成空位的运动。其实质是若干电子沿相反方向作填补空位运动的结果。我们把这样的空位称为空穴。从晶体结构看,共价键上的电子脱离束缚成为自由电子而留下空位,意味着原子失去一个电子带正电,所以空穴带正电。

由此得知,当价带电子激发到导带成为导电电子时,价带留下的空穴也成为可以导电的载流子。一个价电子的激发形成一对电子—空穴对。

二、本征半导体的导电机构

1. 本征激发和本征载流子浓度

本征半导体是指完全纯净、结构完整的半导体。

在一定温度下,晶体中的原子都要作热运动,温度越高,热运动能量越大。当价电子从原子热运动中得到足够能量时,就从价带激发到导带,产生载流子。这个过程称作热激发。在本征半导体中,热激发成对产生电子—空穴,所以又称为本征激发。

另一方面,电子与空穴在运动中相遇时,导带电子释放能量跳回到价带的空能级上去,使电子和空穴成对消失。这种现象称为“复合”。因此,任何时候,本征半导体中导带电子与价带空穴的数目总是相等。如果用 n 代表导带电子浓度(个/厘米³),用 p 表示价带空穴浓度,则有:

$$n = p = n_i \quad (1-1)$$