

常用电子材料

[日]御子柴宣夫 等编

袁健畴 译 崔庆宽 校



电子工业出版社

常用电子材料

〔日〕 御子柴宣夫 等编
袁健畴 译 崔庆宽 校

電子工業出版社

内 容 提 要

本书是一本系统介绍现代电子材料的制备、测试、应用及其发展的专业书。书中阐述了电子材料开发的重要性；详细介绍了集成电路与大规模集成电路所用材料及其工艺制造技术；介绍了存储器材料、化合物半导体材料、光电材料和奇异的电子材料；展望了电子材料的未来。

本书可供从事电子、电路、通信、系统等工作的科研、设计、生产人员阅读，也可作为大专院校有关专业的教学参考书。

HSLB

常用电子材料

〔日〕御子柴宣夫 等编

袁健畴 译

崔庆宽 校

责任编辑 詹善琼

电子工业出版社出版 (北京海淀区万寿路)

电子工业出版社出版 各地新华书店经销

北京科技印刷厂印刷

*

本书：850×1168毫米 1/32 印张：9.5 字数：245千字

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数：1—3500册 定价：4.50元

ISBN 7-5053-1319-3/TN·387

序　　言

电子材料的研究开发是电子工业发展的基础，其重要性越来越大。特别是最近，从日本的国际环境来看，紧迫的课题是日本独自研究开发新型电子材料技术，并促进其器件的发展。因此，不言而喻，对青年人寄予了很大希望。但为了进行具有独创性的研究开发，其前提是准确地了解材料科学技术领域的现状。

本书是为电子、通信和电工方面的大学研究院学生以及这些领域的新来研究人员和技术人员编写的参考书。它不仅适用于直接从事电子材料、器件研究开发人员，而且对于电路、系统等部门的技术人员了解基础知识也是一本很好的参考书。此外，还可供大学院系3~4年级有志的学生阅读。

本书第一章叙述了社会经济背景下的电子工业和支持这种工业的电子材料技术的地位。第二章是最重要的一章，它详细地阐述了应用最为广泛的集成电路（IC）、大规模集成电路（LSI）的材料及其制造技术。本章所叙述的材料技术，不仅对硅材料，而且对其他材料也大都是适用的。接着，第三章叙述了既在计算机中也在民用机器中大量采用的存储器材料。第四章初浅地叙述了除硅材料以外的较重要的化合物半导体。第五章较详细地叙述了近年来应用范围迅速扩大的光电材料。第六章介绍了现已实用的奇异的电子材料，并非常简要地叙述了二~五章中没有涉及到的材料、器件、以及将来有希望的材料、器件。这些都是值得详述的很有魅力的材料、器件，但限于篇幅，不得不简略叙述。最后，第七章试论了电子材料的未来。

电子材料技术的发展日新月异，而且本书从计划、执笔到出版经过了相当长的时间，因此，在内容新颖性方面稍有逊色，但

本书较详细地叙述了基本的材料技术。

本书由许多第一线的研究人员共同执笔，特别是官正夫、伊藤良一、権田俊一、格元宏四人，从制定计划开始一直共同努力工作。衷心希望年轻有为的学生、研究人员、技术人员阅读本书，并对诸位的具有独创性的研究开发工作有所帮助。

御子柴宣夫

1981年10月

目 录

第一章 电子材料开发的重要性

1.1 电子材料在电子工业中的作用	(1)
1.2 电子材料与需求的关系.....	(2)
1.3 电子材料开发的特点	(2)
1.4 重要的电子材料技术.....	(3)
参考文献.....	(4)

第二章 集成电路、大规模集成电路的材料技术

2.1 硅器件的历史	(5)
2.2 半导体集成电路的构成	(9)
2.2.1 高度集成化的要求.....	(9)
2.2.2 双极集成电路与MOS 集成电路.....	(9)
2.2.3 器件结构的微细化与材料、工艺技术.....	(14)
2.3 各种工艺技术概论	(17)
2.3.1 高纯度材料的制备技术	(17)
2.3.2 单晶制备技术	(19)
2.3.3 外延技术	(26)
2.3.4 薄膜制备技术	(32)
2.3.5 掺杂技术	(42)
2.3.6 表面处理技术	(53)
2.3.7 超微细加工技术	(60)
2.4 分析、测量与评价技术	(80)
2.4.1 光学法	(81)
2.4.2 电气法	(81)
2.4.3 物理分析仪器法.....	(82)

2.4.4 硅器件工艺问题与分析功能复合化	(102)
参考文献	(105)

第三章 存储器材料

3.1 存储器的变迁	(110)
3.1.1 第一时期 (1955年前后)	(111)
3.1.2 第二时期 (1963年前后)	(112)
3.1.3 第三时期 (1970年前后)	(113)
3.1.4 第四时期 (至今)	(113)
3.2 存储器的功能与特性	(114)
3.3 半导体存储器 (集成电路存储器)	(118)
3.3.1 半导体存储器的构成	(119)
3.3.2 MOS静态存储器	(120)
3.3.3. MOS动态存储器	(121)
3.3.4 双极存储器	(124)
3.3.5 非易失性存储器	(127)
3.3.6 半导体存储器的未来	(128)
3.4 磁盘存储器	(129)
3.4.1 磁盘存储器的概要	(129)
3.4.2 数字磁记录的原理与理论	(133)
3.4.3 磁盘	(138)
3.4.4 磁头	(141)
3.5 磁泡器件	(148)
3.5.1 磁泡器件的工作原理	(148)
3.5.2 磁泡器件的特性与材料的各种磁常数	(150)
3.5.3 磁泡材料	(157)
3.5.4 磁泡器件的芯片构成	(160)
参考文献	(164)

第四章 化合物半导体

4.1 化合物半导体的特点	(168)
---------------	---------

4.2 化合物半导体的晶体生长	(172)
4.2.1 块状晶体生长.....	(172)
4.2.2 外延生长	(173)
参考文献.....	(176)

第五章 光电子材料

5.1 概论	(177)
5.2 发光二极管	(181)
5.2.1 显示用可见发光二极管.....	(184)
5.2.2 红外发光二极管 (IRED)	(188)
5.3 半导体激光器	(193)
5.3.1 原理.....	(193)
5.3.2 条形激光器	(197)
5.3.3 制作方法.....	(198)
5.3.4 特性	(199)
5.3.5 可靠性	(201)
5.3.6 双异质结半 导体激光器材料.....	(203)
5.3.7 应用	(24)
5.4 光检测器	(205)
5.4.1 半导体光电二极管	(205)
5.4.2 光电导检测器.....	(213)
5.4.3 光电倍增管	(214)
5.5 光纤	(215)
5.5.1 光纤材料与制法	(217)
5.5.2 光纤的特性	(222)
5.6 集成光器件	(225)
5.6.1 集成用薄膜光器件.....	(226)
5.6.2 光集成化	(234)
5.7 摄像器件	(236)
5.7.1 光电导摄像管	(236)

5.7.2 增强型摄像管	(239)
5.7.3 固体摄像器件	(240)
5.8 平板显示器	(245)
5.8.1 液晶显示器	(245)
5.8.2 气体放电显示器	(245)
参考文献	(262)

第六章 奇异的电子材料

6.1 高频器件材料（化合物半导体）	(267)
6.1.1 耿氏效应器件	(267)
6.1.2 场效应晶体管(FET)	(268)
6.1.3 GaAs集成电路	(270)
6.1.4 超晶格器件	(271)
6.2 声表面波材料	(272)
6.3 传感器材料	(274)
6.3.1 温度传感器	(274)
6.3.2 光（电磁波）传感器	(274)
6.3.3 磁传感器	(276)
6.3.4 压力传感器	(276)
6.3.5 气体、温度传感器	(276)
6.4 能源有关材料	(277)
6.4.1 光电变换材料	(277)
6.4.2 光热变换材料	(278)
6.4.3 固体电解质	(279)
6.5 超导材料	(280)
6.6. 非晶材料	(281)
6.6.1 非晶硫硒碲化合物半导体	(281)
6.6.2 非晶硅	(282)
6.6.3 非晶光电导体	(283)
6.6.4 非晶磁性体	(283)

6.7	陶瓷材料	(284)
6.7.1	何谓陶瓷	(284)
6.7.2	陶瓷磁性体	(284)
6.7.3	陶瓷介质、压电体	(284)
6.7.4	陶瓷导体	(285)
6.8	有机电子材料	(285)
6.8.1	高分子绝缘材料	(286)
6.8.2	抗蚀剂材料	(286)
6.8.3	液晶	(286)
6.8.4	光电导体	(287)
6.8.5	高分子驻极体	(287)
6.8.6	光电子材料	(287)
	参考文献	(288)

第七章 电子材料的未来

7.1	现在材料的未来	(289)
7.2	新材料	(290)

第一章 电子材料开发的重要性

1.1 电子材料在电子工业中的作用

在二十世纪，技术革新的爆炸性展开，不仅对产业、社会结构的变革，而且对国际政治、经济等各个方面都产生了重大的影响。据说，到本世纪末，技术革新将停滞不前，然而电子工业部门却将继续向二十一世纪进展，并将得到更新的发展。

当今，为了适应国际化、信息化、系统化、软件化的时代，世界各国的社会结构将发生巨大的变化。在这种激烈动荡的国际环境中，资源缺乏的日本，为了能继续健康地发展而必须解决很多问题。因此，产业必须有一个明确的方向，这就是高度的知识密集，电子工业就是适应这种要求的核心工业。例如，在通信、信息处理、节能、省力、能源输送与控制、交通控制、医用、教育、环境保护等方面，电子技术所起的作用将会越来越大。

因此，作为随着社会发展的电子工业的原动力，电子材料开发的重要性是不可估量的。通常所说，硬件能发挥所需的某种功能，指的就是巧妙地利用构成这种硬件的材料所具有的许多性质。

例如，由于采用半导体材料的晶体管、集成电路(IC)、大规模集成电路(LSI)的出现，无论在社会上还是在产业中都开始采用各种重要的设备、系统。从历史上可以了解，不仅限于半导体材料，其他新型电子材料的开发，也能促进利用材料性质的许多电子元件和器件的发展，从而创造了适应各种各样需求的条件。

因此，作为电子学基础技术的电子材料技术，其影响是非常大的，并且可望今后还会扩大新的应用领域。

1.2 电子材料与需求的关系

就电子材料来说，本来就能恰好适合于电子技术的某一特定利用目的的材料，已经很少存在了。在多数情况下，是有了具体的需求之后才去寻求能满足这种需求的具有某种规格条件和性质的材料。而且，为了满足需求，还必须努力改变材料的性质。这就是面向需求的研究开发。

此外，在致力于这种开发的过程中，往往会偶然地发现具有新性质和新现象的材料。此时必须考虑利用其新性质和新现象去研制新元件和新器件的可能性。另外，利用这种性质也可能显著地改善已有元件和器件所具备的性能。寻求这种可能性和改善的措施属于面向利用的研究问题。

若脱离需求，而凭着兴趣自以为是地研究，在一直达不到结果的时候，其研究是徒劳无益的。不管采用哪一种途径，有关材料的基础科学领域的许多概念与现象，技术人员必须具有广泛而深刻的理解；为了与现实的研究成果结合起来，制造技术与有关技术不能分离开来，必须平行地进行开发。

1.3 电子材料开发的特点

电子材料的开发与设备和系统等的开发不同，它存在以下几个固有的问题。

第一，电子材料的开发耗费时间较多。设备、系统或器件等的具体需求的出现时期与材料研究开发的开始时期，一般有很长的间隔，而且在材料达到实用化之前，在任何阶段都要进行鉴定，以确定是否满足所要求的许多条件。为此，需要几年之久的时间，有时也许最后不能实现产品化，这种冒险性是经常存在的。

第二，仅仅研制电子材料的技术人员，不能决定符合目标的

功能和性能。应按照系统和器件的要求进行研制，但其要求本身往往含有不确定的因素，多数情况是属于预测的，关于必要的性能和实现的时间，往往象追逐海市蜃楼那样可望而不可及。

第三，仅仅通过电子材料的开发不可能获得直接的投资效果，要在器件和元件中产生附加价值后才能进行评价。另外，由于电子材料的开发需要长期投入人才、测定许多特性所用的最新设备和试验设备等，这需要巨额的研究开发投资，所以，经济效益很低。

因此，要求从事电子材料开发的技术人员，在解决这些问题的同时，还要逐次突破技术上的障碍，把需求与利用紧密地结合起来，发挥坚忍不拔的精神与深刻的洞察力。

1.4 重要的电子材料技术

现在和不久的将来，电子工业需要什么电子材料呢？

如上所述，社会上有各种不同水平的需求，在电子产品满足这些需求的过程中，电子材料起着重要的作用。

若展望一下八十年代电子学领域的动向，则可看出有几种较大的需求。首先，在最近出现的高度信息化时代，光电子机器、系统与计算机起着主要的作用。在光电子学领域方面，主要致力于研制图像、数据的大容量传送、显示、记录、模式识别等光通信系统和输入输出终端设备等。例如，对于低损耗光纤、红外检测器件、化合物半导体激光器等和传真、硬复制、大屏幕显示等，电子材料的开发是关键。在计算机领域中，正在进行高速与大容量存储器的研究开发。硅半导体集成电路存储器的研究与磁盘和磁泡存储器的研制并行进行，超大规模集成电路的实现也为期不远了。大规模集成电路的出现不仅影响计算机，而且对各种产品领域都有极大的影响。

目前，在世界范围内，最大的问题是能源和资源问题。由于缺乏资源而不得不大部分依靠进口的日本，今后必须从节省资源

和能源的观点出发来改革产业的结构。因此，在材料领域中，正在大力开展转换效率高而经济合算的太阳电池的研制、新型代替能量的产生及贮存用材料的研究开发等工作。

日本，从第二次世界大战后的国土复兴到七十年代前半期，经过了经济的高度增长，现在已进入稳定增长的时代。现在，日本作为发达国家的一员，在国际上必然起着重要的作用。一方面，在高度增长的时代所产生的各种各样的畸形，在国内各个方面都表现出来了，这就迫切要求对此加以考虑并采取根本的解决措施。特别是维持健康的文化生活所需的社会环境，急需加以整顿，因此，在防止公害和危险等用的机器、系统和医用电子学方面需要进行技术革新。各种传感器技术、医用检测技术、交通控制系统和无公害代替材料的研制等都是非常重要的。

此外，在教育、食品工业、余暇利用等方面，电子学所起的作用也会越来越大。

电子材料的技术革新，预计将一面适应上述的需求一面进展。在以下各章中，根据这种需求，重点和详细地叙述了有关集成电路、大规模集成电路材料、存储器材料、化合物半导体材料、光电材料等技术。而且进一步涉及到其它奇异材料和全部电子材料的未来。

参 考 文 献

- 1) 電子材料に関する調査研究、電子材料委員会報告書、48-M-84, 49-M-94, (社)日本電子工業振興協会(この委員会は昭和47年度から現在に至るまで継続して電子材料に関する種々の詳細な調査研究を行っており、それらの結果については毎年報告書が発行されている)

第二章 集成电路、大规模 集成电路的材料技术

2.1 硅器件的历史

现在，硅被称为第二种铁。这是因为，硅首先用于微处理器和存储器等大规模集成电路，许多种硅器件在通信、信息处理、测量、控制，特别是在家用电器中也都得到了应用，对现在的社会、经济以及文化产生了重大的影响。因此，硅已成为我们生活中不可缺少的一种材料。硅器件已取得了惊人的发展，下面我们就来回顾一下它的发展历史。

硅是地球上大量存在的元素之一，它的发现可追溯到1823年。早在1870年人们就已经知道，若在PbS和FeS₂等半导体中置入细金属针，则在其接触部分产生整流性，最初使用硅的器件就是利用这种性质的矿石检波器。二十世纪初，随着无线电通信的发展，希望有性能良好的检波器。但是，由于弗莱明发明的二极真空管（1904年）和德福雷斯特发明的三极真空管（1906年）的实际应用，这种矿石检波器被搁置了很久也未能得到应用。进入二十年代后，在远距离通信方面利用高频，特别是三十年代，为了增大通信容量，盛行利用甚高频和超高频，在这种频率范围内，要求采用比真空管性能优越的半导体器件来制作检波器的呼声高涨起来。二次世界大战中，由于雷达应用的微波技术的进步，硅检波器才逐渐出现。

在二十至三十年代，德布罗格利、海深伯格、施罗丁格等人创立了量子力学，威尔逊研制了半导体模型，达维多提出了pn结概念等。这对半导体的物理性质的理解和关心加深了，它也促进

了半导体材料和器件的迅速改进与发展。欧利等人对检波器硅材料的研究(1935年)及杜邦公司研制的高纯度硅材料(1939年),被认为 是今日硅器件发展的第一步。

以后,对半导体材料的研究稳步地向前发展。如杜邦公司进行的高纯度($\geq 99.9\%$)硅的制造(1942年),添加微量($\cong 0.001\%$)硼来改进检波器的特性(1943年,特乌勒),以及在硅、锗中添加Ⅲ、V族元素制备p型和n型半导体和利用分凝形成pn结(1941年,斯卡特),等等。

在研究检波器整流理论的同时,莫特、肖特基的扩散理论(1939年)及贝蒂的二极管理论(1942年)也发表了。而且,弄清了理论与实验不一致的原因,接触半导体的金属针的种类几乎不影响整流特性。在这种情况下,研究人员的注意力转移到半导体表面的研究。

1948年,贝尔实验室肖特基、巴登、布拉顿三人,在半导体表面的研究过程中发现了晶体管作用。众所周知,对于这三人的半导体研究的成果和晶体管作用的发现,在1956年授与了诺贝尔物理学奖金。

结型晶体管的成功,使得人们预料到电子学未来的革命。因此,在这之后,各公司和企业集中了许多研究人员,大力开展了研究与技术开发,使得半导体技术迅速进展,研制出了各种各样的半导体器件。

晶体管使用的材料要求纯度极高(活性杂质浓度 $\leq 10^{-10}$)和完美性较高的晶体,锗和硅是有希望的材料。硅和锗的熔点较高,但熔融硅的化学性质极不稳定,其提纯更加困难。因此,硅晶体管的应用比锗晶体管较晚,直到1954年才被正式使用。结型晶体管的性能以高频化、高输出化以及高可靠性化为目标得到了迅速改进。其结构也随着新技术的开发,从初期的合金型经过生长型、扩散基极型、台面型、平面型向现在的典型结构硅外延平面型发展,其工作频率达到了微波领域的 要求。实现硅外延平面型晶体管

的主要技术，除上述的块状晶体生长技术外，还有外延晶体生长技术（1960年），晶体中杂质扩散技术（1956年），光刻技术以及硅的固有平面技术（1960年）。特别是硅平面技术可按照许多目的灵活地利用晶体表面上形成的 SiO_2 薄膜，这种 SiO_2 薄膜有以下三种用途：i) 用作为杂质的扩散掩模，从而可进行选择性掺杂，ii) 利用晶体表面的惰性获得器件的高可靠性，iii) 用作为表面绝缘膜，可在器件表面上利用蒸发金属膜形成电极和布线等。现在，在硅器件的制造中几乎全都采用硅平面技术，这种技术是现在的集成电路、大规模集成电路的主要制造技术。

由于对以pn结与金属氧化物半导体(MOS)为基本结构的半导体器件物理的了解以及晶体管技术的进展，出现了多种功能的器件。

首先，pn结由于其良好的整流性，直接代替了以前的金属整流器，而且利用pn结光电特性制作太阳电池的见解也早就提出来了（1954年，皮尔逊）。到目前为止，硅太阳电池已用来作为无人的灯塔、微波中继器以及宇宙机器等的电源，随着地球上石油资源的枯竭，要重新估计作为新能源的太阳光发电，在这方面现在正进行着降低成本的技术开发。

在利用pn结反向击穿特性的稳压二极管中和在pnpn结构中发现了负电阻，由此获得了开关特性（1956年，莫尔），再加上一个栅电极，便可制成半导体可控整流器（SCR：semiconductor controlled rectifier），并获得了实用器件。

场效应晶体管是与双极晶体管匹敌的主要半导体器件，其结构有结型（结型场效应晶体管，1952年肖克莱），绝缘栅型（MOS场效应晶体管，1930年莉连费尔德，1960年卡恩和阿塔拉）及肖特基栅型（MES场效应晶体管，金属半导体场效应晶体管，1966年米德）等。场效应晶体管具有输入阻抗高、失真低等特点，除单个器件外，也可用作为集成电路器件。特别是MOS场效应晶体管，用作为下面将谈到的超大规模集成电路器件是非常重要的。此外，