

稀有金属知识

半导体材料

冶金工业出版社

304
721

稀有金属知识

半导体材料

刘凤伟 编

冶金工业出版社

稀有金属知识
半导体材料
刘凤伟 编

冶金工业出版社出版
(北京东厂胡同74号)

新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 4 5/8 字数 100 千字
1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷
印数00,001~5,000 册
统一书号: 15062·3697 定价0.35元

出 版 说 明

为适应冶金工业发展的需要，我们组织编写了《稀有金属知识》，供有关领导、工人和管理人员参考。

全书分成九个分册：《锂铷铯》，《钛》，《铍》，《锆与铪》，《钽与铌》，《钒》，《稀土金属》，《稀散金属》和《半导体材料》。书中主要介绍各种稀有金属及半导体材料的生产发展概况，它们的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。

此分册是《半导体材料》部分，由上海第二冶炼厂刘凤伟同志编写。

由于我们水平有限，书中缺点错误在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

在本书编写过程中，承蒙林兰英、邹元熾、周秋敏、吴文海、宋大有、汪光裕及上海第二冶炼厂有关同志的热情帮助和指导，在此一并深表谢意。

目 录

第一章 半导体材料综述	1
一、半导体材料在科学技术现代化中的地位.....	1
二、半导体材料的种类和特点.....	2
三、半导体材料的主要用途.....	3
四、半导体材料的性能及其与器件的关系.....	7
五、半导体器件对材料的要求及材料的选用原则.....	10
六、化合物半导体砷化镓的特性.....	11
七、半导体材料的发展概况.....	12
八、半导体材料的生产现状、水平和发展趋向.....	14
第二章 半导体材料硅的生产	22
一、超纯多晶硅的制备.....	22
二、直拉法制备单晶硅.....	46
三、区熔法制备单晶硅.....	65
四、硅片的加工.....	77
五、硅外延生长.....	86
六、硅材料的检验和分析.....	95
第三章 化合物半导体材料砷化镓的制备	110
一、砷化镓材料的制备方法、特点和要求.....	110
二、砷化镓体单晶的制备.....	111
三、砷化镓外延生长.....	125

第一章 半导体材料综述

一、半导体材料在科学技术现代化中的地位

电子技术是科学技术现代化的基础之一。以原子能利用、电子计算技术和空间科学技术为主要标志的现代科学技术，都离不开电子技术的支持。近代科学技术的一个显著特征是电子技术化，电子技术渗透到国民经济各个领域。电子工业的兴起，引起了国民经济各部门广泛而深刻的技术革新和技术革命。电子工业发展的速度和技术水平，直接影响着工业、农业、国防和科学技术现代化的进程，也直接关系到人民的物质生活与文化生活。

电子技术是科学的“千里眼、顺风耳”。有了它，就能使“全自动化船”漂洋过海，无人驾驶飞机冉冉上升，原子弹、氢弹、核武器在预定目标爆炸；有了它，就能使快速火箭刺破长空，人造卫星、宇宙飞船在茫茫太空中自由飞翔；有了它，就能使变化莫测的现象一目了然，遥隔万里的人们互通音讯；有了它，就能使千百台机器有条不紊地自动运行，每秒亿万次速算技术得以实现；有了它，人们就能阅历人间沧桑，探索自然奥秘，穷究神话般的世界……。

人们不禁要问，电子技术如此神通广大，其中是什么东西在起关键作用呢？起关键作用的是电子设备和仪表的“心脏”——用半导体材料晶片所制成的元件。这些元件包括诸如晶体管、集成电路等半导体器件。

现代电子工业的显著特征是半导体化。半导体材料是电

子工业的基础，它是电子工业最重要的原材料。半导体材料的研制和不断发展，为各种各样半导体器件的出现和不断完善创造了条件，并因此而引起了电子工业革命。由此可见，半导体材料在科学技术现代化中起着何等重大的作用，处于何等重要的地位！

二、半导体材料的种类和特点

半导体材料种类繁多，按其组成和结构不同，可分为元素半导体、化合物半导体、非晶半导体和有机半导体等。目前各种半导体材料都处在不同程度的发展过程中，在生产和应用方面最主要的是硅、锗和砷化镓。它们的主要物化性质列入表1。其中尤以硅应用最广、产量最大。硅与其它半导体材料相比具有许多优良特性，如禁带宽度适中、本征电阻率高、易于表面钝化，硅器件具有效率高、寿命长、体积小、可靠性好、热传导好、耐高温和耐反向电压等。而且硅资源丰富，易制备和提纯。目前大多数半导体器件是用半导体硅制备的。

由于锗的载流子迁移率较硅大这一特点，使锗在高频和超高频领域，如在低噪声器件和高速集成电路制备中，仍占有一定地位。

化合物半导体种类最多，包括二元、三元和多元化合物、固溶体、异质结等晶态无机化合物半导体。其中主要的是Ⅲ-V族和Ⅱ-VI族二元化合物，尤以砷化镓为最重要，近年来进展很快。但是由于制备和提纯等方面的困难，砷化镓材料的制备和应用还远不及元素半导体硅。然而半导体器件正向超小型、耐高温、耐辐射、高速、高频、大功率化的方向发展，化合物半导体将以其独特的性能成为半导体材料队伍

中的一支新生力量。

半导体材料锗已在这套丛书《稀散金属》一册中介绍过了，故本书侧重介绍半导体材料硅，并以适当章节介绍化合物半导体砷化镓。

三、半导体材料的主要用途

半导体材料的用途繁多，举不胜举。硅和砷化镓的主要用途如图 1 所示，现分述如下。



图 1 半导体材料硅和砷化镓主要用途的示意图

1. 硅的主要用途

① 整流器。小容量整流器取代真空管和硒整流器，用于收音机、电视机、通讯设备及各种电子仪表的直流供电装置。大容量电力整流器取代直流发电机组、水银和硒整流

器，用于电气铁道机车、有色金属冶炼、钢铁延压和各种机床控制部分的整流设备上。可控硅是大容量整流器，用于可控整流、无触点开关、变频等方面。目前绝大多数硅单晶用作整流器和可控整流器，它们具有工作效率高、工作温度高、反向电压高等优点。

表 1 硅、锗、砷化镓主要物化性质 (25°C)

性能项目	单位	硅	锗	砷化镓
化学符号		Si	Ge	GaAs
原子量(分子量)		28.09	72.60	144.63
熔点	°C	1417	958.5	1238
比热	卡/克度	0.171	0.074	0.086
熔化热	卡/克分子	9450	8300	10500
线膨胀系数	°C ⁻¹	4.2×10^{-6}	6.1×10^{-6}	5.0×10^{-6}
热导率	卡/厘米·秒·度	0.20	0.15	0.083
密度	克/厘米 ³	2.33	5.32	5.307
表面张力	达因/厘米	720 (Ar) 860 (H ₂)	600	450
显微硬度	千克/毫米 ²	1100~1400	770~880	750 ± 40
介电常数		11.6	16.1	11.1
禁带宽度	电子伏	1.08	0.66	1.40
电子迁移率	厘米 ² /伏特·秒	1200	3900	10000
空穴迁移率	厘米 ² /伏特·秒	500	1900	450
电子扩散系数	厘米 ² /秒	38	90	310
空穴扩散系数	厘米 ² /秒	13	45	11.5
本征载流子浓度	个/厘米 ³	1.4×10^{10}	2.5×10^{13}	1.4×10^6
本征电阻率	欧姆·厘米	2.3×10^5	47	3.7×10^8
器件最高工作温度	°C	~250	~100	~450

② 晶体二极管。它既能检波又能整流，用于电气测定仪器、电子计算机、载波与微波通讯等装置。

③ 晶体三极管。它具有对信号起放大和开关作用，用

于各种无线电装置、电讯设备、自动控制系统、载波装置、电子计算机等，用以代替真空管。在各种无线电装置中作为放大器和振荡器。晶体管较真空管具有体积小、重量轻、寿命长、坚固耐振、耐冲击、启动快、效率高、可靠性好等优点。

④ 集成电路。这是将成千上万个分立的晶体管、电阻、电容等元件，采用掩蔽、光刻、扩散等工艺，把它们“雕刻”在一个或几个尺寸很小的晶片上集结成一个或几个完整的电路。与散装电路相比，大大减小了体积、重量、引出线和焊接点数目，并提高了电路性能和可靠性，同时降低了成本，便于批量生产，为各种计测仪器、通讯、遥控、遥测等设备的可靠性、稳定性和超小型化开辟了广阔前景。集成电路的出现可算是半导体技术发展中的一个飞跃。

⑤ 光学材料。这是硅材料，特别是大直径硅单晶近年来的新的应用领域。利用超纯硅对1~7微米红外光透过率高达90~95%这一特性，制作红外聚焦透镜，用以对红外辐射目标进行夜视跟踪、照像、追击等。

⑥ 高纯材料。利用半导体硅特有的高纯度，目前已扩大到电子器件工艺中，用作理想的高纯材料、器皿。如外延、氧化和扩散等工艺所用的硅管炉、基座、溅射靶等。

⑦ 太阳能电池。这是利用太阳光照射在半导体晶片p-n结上，产生光生伏特效应，直接将太阳能转化为电能的装置。宇宙飞船、人造卫星、无人灯塔、携带通讯设备、晶体管收音机等，均可用它作电源。美国的空间实验室在其翼上装了23平方米的硅太阳能电池，就能供全部实验用的电能。我国研制的太阳能航标灯，屹立在吴淞口，导引各国巨轮出入黄浦江。

2. 砷化镓的主要用途

① 电子转移振荡二极管。砷化镓耿氏二极管及用它制成的振荡器、微波器等相继涌现。耿氏二极管不仅使历来的微波设备小型轻量化，而且兼具许多优良特性，开辟了用历来调速管难以实现的微波应用领域。除耿氏振荡器外，高脉冲功率的微波振荡器，具有大功率、高频率、低噪声等特点。微波振荡体效应器件是砷化镓材料应用的一个重要方面，它促使了微波通讯和雷达工艺的技术革命。

② 发光二极管。它是通过p-n结引起电子激发，电子-空穴对复合时放出光子而导致发光。发光二极管具有发光效率高、低电压、小电流、低功耗、高速响应和高亮度等特性，易与晶体管和集成电路相匹配，用作固体显示管、讯号显示、文字数字显示等器件。目前绝大多数砷化镓材料用于发光器件。

③ 激光二极管。激光是本世纪六十年代出现的新技术。激光是基于物质受激辐射产生一种高强度相干光。砷化镓激光器具有体积小、重量轻、结构紧凑坚固、寿命长、成本低等特点。一般气体或固体激光器长度达几厘米至几百米，而半导体激光器长度不到1毫米，制管后重量不超过2克。激光二极管用于激光通讯、空间导航、飞机上激光测距仪、宇宙飞船上激光雷达等方面。

④ 微波二极管与场效应二极管。由于砷化镓电子迁移率高、介电常数低，二极管截止频率可高达700兆赫以上，故它们用于通讯卫星、毫米波通讯和雷达中。肖特基势垒二极管具有低噪声电平和高灵敏度，用于微波探测和混频等方面。砷化镓隧道二极管具有高迁移率和短寿命等特性，用于计算机开关时，速度快、时间短。砷化镓是制备场效应晶体管最合

造的材料，振荡频率目前已达40千兆赫以上，主要用于微波及毫米波放大、振荡、调制和高速逻辑电路等方面。

目前正在发展其它多种优异性能的二化砷器件，主要有微波集成电路、光通讯、光集成电路和太阳能电池等。这些器件将成为二化砷材料新的重要应用领域。

四、半导体材料的性能及其与器件的关系

半导体器件的性能、成品率和可靠性，主要取决于半导体材料的性能与质量。器件的制作，实质上就是有控制地局部改变材料的性能。随着器件发展的需要，促进材料质量的不断提高，并确定材料的发展方向。材料质量提高之后，反过来又推动器件进一步发展，两者总是息息相关、密切配合。

下面仅以硅为例，来介绍半导体材料的特性及其与器件的关系。

(1) 高纯度

众所周知，微量杂质对半导体材料性能影响巨大，作用灵敏。微量导电杂质的种类，决定材料的导电型号；净导电杂质的数量，决定材料的电阻率。例如在几乎不含杂质的本征硅中，掺入仅为硅原子十亿分之一的磷原子，就可以使硅的电阻率由本征值(23万欧姆·厘米)降低成为n型50欧姆·厘米。由此可见，杂质对半导体材料的电学性能起着决定性作用。硅中杂质主要有受主、施主、重金属、碱金属及非金属杂质等，它们对器件具有各种各样的影响。硼、磷分别为硅中受主与施主电活性杂质，既是器件要求掺入的导电杂质，又是异型材料中有害的补偿杂质，它们决定材料型号、电阻率、补偿度等电学性能。铜、铁等重金属杂质是硅中快

扩散、深能级杂质，其溶解度随温度剧变，使单晶硅寿命降低、电阻率变化并与缺陷相互作用。硅中的氧在热处理时产生热施主，使材料电阻率改变甚至变型，并与重金属杂质结合形成材料的假寿命，致使器件放大系数减小、噪声系数增大、击穿电压降低、漏电流增大，出现低软击穿等现象。

由上可知，在半导体材料硅的生产中要求除去各种杂质，制备成超纯状态的多晶硅。为此，必须使用“半导体纯”的原料、原材料、辅助材料和设备，在“超纯”的环境中制备，才能得到具有所希望的电学性能的硅单晶。

(2) 导电型号

硅原子在晶体中呈四价共价键结合，当掺入Ⅴ族元素磷、砷、锑时，因价电子过剩使硅导电型号成为电子型，即 n 型；当以Ⅲ族元素硼作掺杂剂时，因电子不足产生带正电的空位（空穴）而使之成为空穴导电型，即 p 型。在实际硅单晶中，电子和空穴总是以某种比例而共存，其导电类型则由某一方占优势而决定。

(3) 电阻率

杂质、温度和光照对半导体的电阻率产生显著的影响。因此半导体电阻率的可靠性和均匀性，始终是人们所关注的重要电学参数。电阻率可靠性与掺杂技术，补偿度，氧、氢含量和检测技术等有关。

所谓补偿度，如对 n 型材料而言，是指施主与受主杂质浓度百分比。电阻率不能反映互补杂质含量， n 型材料中 p 型杂质愈多，补偿度愈大，电阻率反映的杂质与晶体中实际杂质含量偏差愈大，电阻率数据愈不可靠。这在热处理时将引起电阻率变化，使器件难以达到预期的设计指标：参数分散，反向电流增大，耐压降低，伏安特性蠕动，负阻现象严

重等。

电阻率均匀性包括纵向、横向及微区电阻率均匀度。它直接影响到器件参数的一致性、击穿特性和成品率。大规模集成电路对电阻率的均匀性，特别是微区的均匀性要求更高。

(4) 寿命

非平衡少数载流子寿命，简称寿命，是反映单晶中重金属杂质和缺陷对载流子作用的一个重要参数，还与电阻率、补偿度等有关。一般说来，有害杂质愈少，寿命愈长。寿命与器件放大系数、反向电流、正向电压、频率和开关特性密切相关。

(5) 晶体完整性

实际控制的单晶总不象理想晶体那样在三维空间作规则周期的点阵排列。由于种种原因使局部晶格点阵遭到破坏而产生各种晶体缺陷。晶体缺陷有宏观和微观两类，分体、面、线、点型缺陷。包括双晶、裂缝、夹杂、位错、位错排、小角度晶界、层错、微缺陷、空位团和微沉积等。其中位错是各种半导体材料的最主要缺陷。

位错是原子在晶格点阵中错排而产生的微观线性缺陷。晶体中部分原子受应力作用发生滑移，已滑移和未滑移区域的边界线称为位错线。位错线上原子排列的错乱，使附近晶格发生畸变，位错中心畸变最大。严格说来，位错是一条有一定宽度的管道。在管道内部和附近，有甚大的应力集中，从而形成一个应力场，这里的原子平均能量比其它地区大得多而不稳定，易被杂质原子取代。位错处非饱和悬空键形成杂质富集区，使化学活性增强，易与腐蚀剂作用。位错集中，引起杂质不规则扩散或反常增速扩散，并提供杂质聚集和沉积的核心，引起掺入杂质的不均匀分布。位错本身作为

深受主能级，对载流子起复合中心和散射中心作用，使少数载流子寿命和迁移率下降，从而使器件结构不规则、漏电流增大，放大系数降低，击穿特性退化。

综上所述，纯度、均匀性和完整性是衡量材料性能的一些基本参数。目前生产中惯用导电型号、电阻率、寿命、位错密度及硼、磷杂质含量等常规参数来检测单晶质量。材料性能和影响其质量的因素是多方面的，但归根结蒂，半导体材料的生产工艺始终是紧紧围绕着如何控制杂质和缺陷而发展的。

五、半导体器件对材料的要求及材料的选用原则

半导体器件对材料的要求及选用原则如下：

① 禁带宽度适中。一般器件选用禁带宽度在 $0.5\sim 1.5$ 电子伏的材料，特殊器件要求更高或更低些。

② 载流子迁移率高。一般要求在 $1000\sim 5000$ 厘米²/秒·伏，特殊器件要求更高。

③ 材料纯度高。人为掺入一定种类和数量的施主或受主杂质制成n型或p型无（低）补偿的单晶体。

④ 电阻率可靠、均匀。不同器件对电阻率及其均匀性要求不同，一般要求在 $0.001\sim 100000$ 欧姆·厘米间，大面积器件要求更高。

⑤ 晶体完整性。要求无位错、低位错，特别是无位错排和小角度晶界。没有或极少其它缺陷，特别是微缺陷。

⑥ 寿命。不同器件要求不同的寿命，一般要求在几至几千微秒，晶体管要求长寿命，开关器件要求短寿命。

⑦ 一定晶向。硅器件大多要求 $\langle 111 \rangle$ 晶向单晶，也有要求 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 晶向的。

⑧ 要求一定直径和均匀性。硅片加工精度高，并能给出主、次定位面等。

六、化合物半导体砷化镓的特性

化合物半导体有如下一些主要特性：

① 禁带宽度大。砷化镓的化学键和能带结构与硅、锗不同，前者以极性混合键结合，总键能增加，其禁带宽度比后者都大。它的本征激发更困难，因此器件能在更高的温度下工作； $p-n$ 结反向电压高、反向饱和电流低，适用于制作大功率器件。此外，它能引入深能级杂质，制成较硅、锗高三个数量级以上的半绝缘高阻材料，用作集成电路衬底、红外探测器和 γ 光子探测器等。

② 电子迁移率高。迁移率是在单位电场作用下载流子运动的平均速度。在 n 型材料中，电子迁移率高能显著提高多数载流子在器件高频范围内的工作特性。电子迁移率高，则扩散系数大，结型器件串联电阻小，从而进一步提高了器件的高温特性。

③ 电子有效质量小。砷化镓的电子有效质量在硅、锗的 $1/3$ 以下，从而使杂质电离能减小，在极低温度下仍可电离。这就保证砷化镓器件能在极低温度下工作，并使噪声减小。因此砷化镓变容和肖特基二极管等，都是低温低噪声的良好器件。此外，电子有效质量小的材料能在低掺杂浓度下制成简并半导体，这种半导体材料用于制备隧道二极管和激光器元件。

④ 特殊能带结构。砷化镓具有双能谷导带，在外电场下电子在能谷中跃迁，迁移率变化，电子转移后电流随电场增大而减小，产生“负阻效应”，用以制造电子转移器件——

体效应器件。

⑤ 介电常数小。由于砷化镓介电常数小，所以导致器件结电容减小。如平面型肖特基二极管结电容能作到零点几微微法，从而能使器件在更高频率下工作。

⑥ 特性综合指数高。

上述列举种种特性，就其中某一单项而言，在整个半导体材料领域内，并非都是最好的。但总的看来，砷化镓在几方面的指标都比较高，是一种特性比较全面兼具多方面优点的材料。

然而砷化镓并非是一种完美无缺的半导体材料，它的寿命很短，用以制作一般晶体管时其放大倍数受到限制；砷化镓热导性差，不适宜用来制作大功率器件。由此可见，砷化镓等化合物半导体不可能取代硅、锗半导体，但可以填补硅、锗之不足，从而充实和扩大半导体材料的应用领域。

七、半导体材料的发展概况

世界各国研制半导体材料的历史并不很长，而工业化生产也不过是近二、三十年的事。人们最初利用氧化铜、硒半导体制作整流器，本世纪四十年代才开始用硅材料作晶体检波器，那时的硅材料纯度低又非单晶体。1948年人们发明了锗晶体管，使第一代半导体材料开始广泛应用。1950年世界上第一只硅晶体管的问世，引起了人们广泛注意。当时提纯与结晶技术都不够完善，晶体管是从多晶上切下的小单晶制作的。1951年四氯化硅锌还原法开始建厂投产，第二年用直拉法成功地拉出世界上第一根硅单晶。“单晶婴儿”是在低频炉中诞生的，显得十分弱小，重量仅100克、直径20毫米、P型，电阻率只有30~100欧姆·厘米。锌还原法难免引进沾污