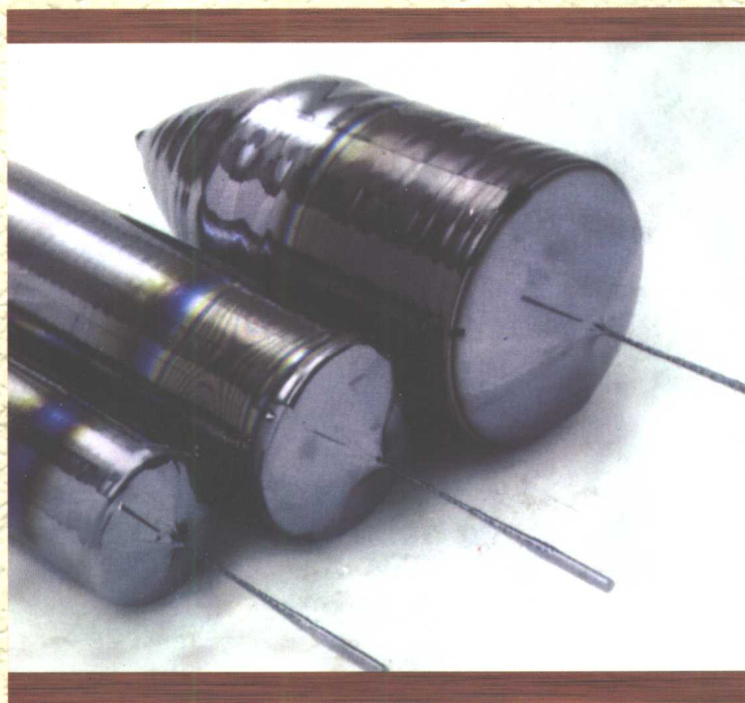


材料科学与工程丛书

电子材料

(根据教育部最新颁布本科专业目录编写)

贾德昌 等编著
周 玉 审



哈尔滨工业大学出版社

电 子 材 料

贾德昌 等编著

周 玉 主审

哈尔滨工业大学出版社

2000·哈尔滨

内 容 简 介

本书是为适应教育部最新调整后的专业设置和教学改革需要编写的。书中较系统地讲述了电阻材料、触点材料、介电材料、半导体材料、超导材料、光电子材料、光导纤维材料、信息记录与存储材料集成电路与混合微电路用附属材料、压电材料以及敏感材料等典型电子材料的发展、分类、特性、制备工艺及其应用情况。在内容安排上兼顾金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料共性与个性的统一,注意分支学科之间的交叉与融合。全书有 241 个插图和 185 个数据表格,可作为高等学校材料学科相关专业的本科生和研究生教材或教学参考书,也可供从事这方面研究、生产及科技管理人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

电子材料/贾德昌编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2000. 11

ISBN 7-5603-1567-X/TG·57

I. 电... II. 贾... III. 电子材料 IV. TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 56587 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451—6414749

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 21.25 字数 488 千字

版 次 2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1564-X/TG·57

印 数 1~2 000

定 价 26.80 元

前 言

能源、信息和材料是当代文明的三大支柱,而材料又是能源与信息的载体及依托,没有它就无法进行能量和信息的转换、传输与利用。电子材料(或称电子信息材料)作为整个材料学科与产业中一支朝气蓬勃的生力军,在当今信息和知识经济时代已成为世界诸多国家重要的经济增长点,推动着全球经济蓬勃向前。我国以电子材料为基础的电子信息产业发展迅猛,仅 1998 年的生产总值就超过了前 10 年的总和,2000 年的总产值已突破 1 万亿元而一跃成为龙头产业,预计 2010 年的总产值将高达 6 万亿元。

电子材料不仅应用于航空、航天和航海等国防尖端工业领域,还广泛用于民用工业和日常生活方面,如通讯和家庭电子类消费产品,以满足人们日益增长的对信息、娱乐和医疗保健等的需求。它已成为衡量一个国家科学技术水平乃至综合国力的重要指标之一。我国电子材料研究及其产业的发展虽然较快,但整体水平同世界发达国家相比仍有很大差距。因此,亟待普及电子材料的有关知识和加强相关专业技术及管理人才的培养。

哈尔滨工业大学于 1998 年为材料科学系本科生开设了“电子材料”课程。但国内适合本科生的教材为数甚少,且内容因电子材料的飞速发展而显老化。同时,为适应国家教育部最新调整后的学科专业设置,满足教学改革的需要,编写一本电子材料方面的新教材实乃当务之急。

本书是对原内部教材《电子材料》进行修改、调整和补充之后编撰而成,力求贯彻“加强基础、拓宽专业面”的原则。全书讲述了电阻材料、触点材料、介电材料、半导体材料、超导材料、光电子材料、光导纤维材料、信息记录与存储材料、集成电路及混合微电路用附属材料、压电材料和敏感材料等典型的电子材料的相关知识。各章均以材料发展概况、材料的分类和特性、制备工艺及其应用为线索,同时提供必要的相关基础知识,并力求反映新近代表性的研究成果,每章后还附有复习思考题,以便于学习归纳。

全书共计 12 章,第 3 章由周劲松编写,第 9 章中 9.2 节由王文编写,第 12 章由宋桂明编写,其余各章节均由贾德昌编写。全书由贾德昌统稿定稿,由哈尔滨工业大学周玉教授审阅。此外,中国工程院院士雷廷权教授和哈尔滨工业大学王晓敏教授对本书提出了宝贵意见,在此表示衷心感谢。

由于学识和经验所限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请批评指正。

编著者

2000 年 10 月

于哈尔滨工业大学

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 电子材料的界定与分类	1
1.2 电子材料与工艺技术发展历史回顾	3
1.3 电子材料的特点	5
1.4 电子材料与技术发展趋势展望	7
复习思考题	9
第2章 电阻材料	10
2.1 电阻材料发展概况	10
2.2 线绕电阻材料	11
2.3 非线绕电阻材料	18
2.4 电阻材料发展动向	32
复习思考题	34
第3章 触点材料	35
3.1 电接触的分类和基本概念	35
3.2 常见电触点材料	37
3.3 触点材料制备方法	45
3.4 触点材料的作用和新型触点材料的设计思想	47
复习思考题	48
第4章 介电材料	49
4.1 电容器介电材料的工作原理及其特性参数	49
4.2 电容器介电材料的分类及结构特性	51
4.3 气体介电材料	57
4.4 云母	60
4.5 介电陶瓷材料	66
4.6 电解电容器及其材料	85
4.7 微波介质材料	86
复习思考题	99
第5章 半导体材料	100
5.1 半导体材料的物理基础	100
5.2 半导体材料的分类	105

5.3 半导体材料的制备工艺方法	112
5.4 半导体材料的应用	122
复习思考题	129
第6章 超导材料	130
6.1 超导性及超导研究历史回顾	130
6.2 超导材料的分类	132
6.3 超导材料的类型、特点及制备工艺	133
6.4 超导材料的特性	151
6.5 超导材料的应用	153
复习思考题	160
第7章 光电子材料	161
7.1 激光器基质材料	161
7.2 光电显示材料	173
7.3 摄像材料	180
复习思考题	182
第8章 光导纤维材料	183
8.1 概述	183
8.2 光纤通讯原理及特点	184
8.3 光纤的种类	187
8.4 光纤的制备工艺	191
复习思考题	197
第9章 信息记录与存储材料	198
9.1 磁性记录与存储材料	198
9.2 铁电存储薄膜材料	213
9.3 光记录介质材料	222
复习思考题	227
第10章 集成电路与混合微电路用附属材料	228
10.1 厚膜电子浆料	228
10.2 引线框架和引线材料	232
10.3 封装及封装材料	234
10.4 集成电路基片衬底材料	235
复习思考题	247
第11章 压电材料	248
11.1 压电效应及其产生机理	248

11.2 压电材料研究的历史回顾	249
11.3 压电材料的特性参数	250
11.4 压电材料的分类	255
11.5 压电材料的制备方法	270
11.6 压电材料的应用	274
复习思考题	279
第 12 章 敏感材料	280
12.1 力敏材料	280
12.2 热敏材料	285
12.3 光敏材料	296
12.4 压敏材料	298
12.5 气敏材料	303
12.6 湿敏陶瓷	309
12.7 磁敏材料	314
复习思考题	318
附 录	319
附录 1 本书常用单位	319
附录 2 符号与缩语表	320
附录 3 电子材料大事年表	323
参考文献	329

第 1 章 绪 论

本章主要介绍了电子材料的概念和分类,以半导体材料为代表回顾了电子材料与工艺技术的发展历程,总结了电子材料的特点,并展望了电子材料与技术的未来。

1.1 电子材料的界定与分类

传统的材料分类法基本上可归结为三种:(1) 基于材料的物质性的分类,即按材料化学键、化学成分分类;(2) 基于材料的功能性分类,即按材料的力学、物理、化学、生物学及其相互转换等特性功能来分类;(3) 按材料服役的技术领域分类。电子材料则是在考虑其功能特性的基础上,按上述最后一种分类法划分的一类材料。

1.1.1 电子材料的界定

所谓电子材料,是以发挥其物理性能(如电、磁、光、声、热等)或物理与物理性能之间、力学与物理性能之间、化学与物理性能之间相互转换的特性为主而用于电子信息工业的材料。对照功能材料的定义(凡具有优良的物理性能、化学和生物学功能及其相互转换特性,而被用于非单纯结构目的的材料,即功能材料),不难断定,电子材料属于功能材料的范畴。因此,判别给定材料是否属于电子材料时要注意两个方面,即首先要看其所利用的功能是否指单纯力学、单纯化学和生物学特性以外的功能。此外,还应注意其应用的指向性,即电子信息工业。

另外,根据电子材料在器件中所起的作用,还可将其定义为:凡具有能量与信息的发射、吸收、转换、传输、存储、控制与处理功能特性之一或者是直接参与保障这些功能特性顺利发挥而用于电子信息工业的材料。

1.1.2 电子材料的分类

电子材料的种类繁多,其中技术要求较高的,据有关部门统计就达 2 000 余种。从形态上分,有固体、液体、气体;从晶态上分,有多晶、单晶、非晶;从成分上分则包括金属、非金属、单质、化合物,而化合物又分无机和有机化合物等。下面就是根据目前工作中惯用的一些概念进行的分类:

- | | |
|----------------|----------------|
| (1) 半导体材料; | (2) 高纯物质; |
| (3) 混合集成电路用材料; | (4) 封装引线材料; |
| (5) 电容器材料; | (6) 电阻材料; |
| (7) 光电材料; | (8) 敏感材料; |
| (9) 磁性及记录材料; | (10) 触点材料; |
| (11) 钎焊材料; | (12) 电子级化学试剂气; |

(13) 电子用工程塑料;

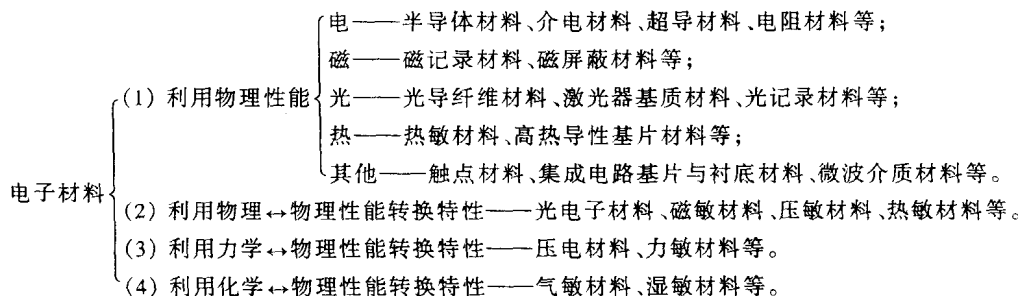
(14) 电子用树脂;

(15) 光刻用材料;

(16) 电子陶瓷材料。

上述列举的电子材料,由于分类标准不一致,相互之间有的仍存在着重叠与交叉。这是由于电子材料本身涉及的范围非常广泛,且材料本身兼有多种功能特性,所以,电子材料无论采用哪种分类标准,各类之间存在相互重叠与交叉均是难免的。即使如此,上述惯用的分类法,仍显得凌乱,不利于学习参考。

根据电子材料的第一种定义方式,可将电子材料按其所依托的基础功能特性划分为四个类别,其中,各个类别的代表性电子材料分别为:



根据电子材料的第二种定义方式,可将电子材料分类如下:

- | | |
|---|--|
| { | (1) 能量与信息的发射材料——热电子发射材料、微波发射材料、激光器基质材料等。 |
| | (2) 能量与信息的吸收材料——磁屏蔽材料、微波吸收材料等。 |
| | (3) 能量与信息的转换材料——光电显示材料、光电转换材料、压电材料、敏感材料等。 |
| | (4) 能量与信息的传输材料——超导材料、光导纤维材料等。 |
| | (5) 能量与信息的存储材料——电容器介质材料、信息记录与存储材料(包括磁、铁、电与光记录与存储材料)等。 |
| | (6) 能量与信息的处理材料——半导体微处理器材料。 |
| | (7) 为上述功能特性顺利发挥起辅助性作用的材料——电阻材料、触点材料、集成电路基片与衬底材料、电子元器件封装及引线材料等。 |

另外,根据电子材料所应用的具体场合,还可将其分为电真空器件用材料、电阻器和电位器材料、电容器材料、微波器件材料、存储器材料、激光器用材料、光电显示器件材料、光电耦合器件材料、集成电路及混合微电路用材料、传感器用材料和敏感器件用材料等。本书即是依据材料的功能特性,并结合其具体的应用场合来安排各个章次的(见目录)。

由于实际中通常根据所应用材料最主要的功能特性来划分类别,而且某些材料本身具有功能多样性,因此,难免导致有些类别的电子材料之间存在重叠,学习时应注意不要受此框框的限制。值得指出的是,随着材料科学与制备加工技术和电子信息技术的飞速发展,一些新型的电子材料还在不断问世,其特性和应用场合可能会与现有电子材料存在很大差别。所以说,电子材料本身是一个开放的体系,其类别的划分也会随之逐步走向完善。

1.2 电子材料与工艺技术发展历史回顾

电子材料的发展史是从硅(Si)的发现与应用开始的。硅是首先用于微处理器和存储器等大规模集成电路的材料,目前,在集成电路中95%为硅集成电路,且直到21世纪下半叶仍将占据主导地位。毫不夸张地说,硅作为电子材料的鼻祖,仍然充满着勃勃生机与活力。因此,这里就以硅为代表的半导体材料、器件及其相关技术为主线回顾一下电子材料及工艺技术的发展历程,其他各类电子材料的发展情况将在相应的章节中予以介绍,欲了解电子材料研究与发展具体事件,请参阅电子材料大事年表(见附录3)。

硅是地球上大量存在的元素之一,它的发现可追溯到1823年。到了1870年,人们就已经知道,若在PbS和FeS₂半导体中置入细金属针,则在其接触的部分产生整流性。最先使用硅的器件就是利用这种性质的矿石检波器。

1904年,费莱明发明了真空二极管,1906年德福雷斯特发明了真空三极管,由于二者的实际应用,上述的矿石检波器暂时被搁置下来。在那个时代,出现了以电子管为有源元件的电子设备与工业。而电子材料则是为这些元器件及配套的部件服务的,如灯丝、磁性材料、电阻材料、电容器材料、弹性材料、接插触点材料等等。开始,这些材料大部分是由电力工业所需材料转移过来的,但随着电子工业的发展,对真空管与元器件有了越来越明确的要求。电子材料也随之起了相应变化,专用性越来越强。

20世纪20~30年代,为了满足远距离通讯方面利用高频、甚高频和超高频来增大通讯容量的需求,采用比真空管性能优越的半导体器件制作检波器的呼声高涨起来。德布罗格利、海深伯格、施罗丁格创立的量子力学、威尔逊提出的半导体模型和达维多提出的p-n结概念,进一步促进了半导体材料和器件的发展。1935年,欧利等人对检波器材料的研究和1939年杜邦公司研制出的高纯硅被认为是硅器件发展的第一步,后来半导体材料的研究便稳步地向前发展。

1941年,在硅、锗中添加Ⅲ、Ⅴ族元素制备p、n型半导体,斯卡特利用分凝形成p-n结。1942年,杜邦公司制造出高纯硅($\geq 99.9\%$)。1943年,特乌勒在硅中添加微量(≈ 0.001)硼改进了硅器件的检波特性。1947年12月,Bardeen和Brattain发明了硅点接触晶体管,两个月后Shockly发明了p-n结晶体管(三人也因发现晶体管作用而分享了1956年诺贝尔物理奖)。1954年,硅晶体管正式使用(比锗晶体管晚)。

由于对以p-n结和MOS—Metal Oxide Semiconductor为基本结构的半导体器件物理性能的了解以及晶体管技术的进展,导致了多功能器件的出现。首先,p-n结由于其良好的整流性,直接代替了以前的金属整流器。另外,在利用p-n结反向击穿特性的稳压二极管中和p-n-p-n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年肖克莱发明)、绝缘栅型(MOS场效应晶体管,1960年莉连费尔德,1960年卡

恩和阿塔拉发明)及肖特基栅型(MES—Metal Semiconductor)场效应晶体管(1966年米德发明)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,也可用作集成电路器件。特别是MOS场效应晶体管,它是甚大规模集成电路(VLSIC—Very Large Scale Integrated Circuit,集成度 $>10^5$ 个元件/ cm^2)和特大规模集成电路(ULSIC—Ultra Large Scale Integrated Circuit,集成度 $>10^7$ 个元件/ cm^2)中最重要的一种器件。此外,使用GaAs化合物半导体的肖特基栅型场效应晶体管,作为微波晶体管正在代替以前的硅双极晶体管。

在微波器件方面,一直到50年代中期,微波真空管占主要地位,而半导体器件不过是采用了点接触型二极管。1957年开始研制变容二极管器件。利用高频高输出晶体管和变容二极管的频率倍增器,作为参量放大器等的微波源已经实用化,但是,仍迫切需要从直流源以更高效率直接产生微波的器件。1958年,里德在硅p-n-i-p结构的二极管中利用载流子雪崩倍增和渡越时间延迟的办法,产生了交流负电阻,并提出了微波振荡的可能性。1965年,德洛奇等人又在一般的p-n结二极管中用实验证实了利用这种工作机理可以产生微波振荡。这种器件称为IMPATT—Impact Avalanche Transit Time (Diode)(碰撞电离雪崩渡越时间二极管)。随着GaAs甘氏二极管(1963年,甘恩发明)及硅隧道二极管(1958年,江崎发明)的出现,固体微波器件得到了实际应用。

50年代后期,Teal和Little发展了直拉生长单晶的技术。1956年,晶体中的杂质扩散技术有了进一步发展,使硅多晶的浅施主杂质和浅受主杂质的含量可控制到十亿分之几。60年代初期,采用Dash的缩颈生长技术,制备出了无位错的硅单晶。之后,Theurer发展了无坩埚区熔法提纯及制备硅单晶,使硅单晶的制造与提纯技术又上了一个新台阶。1959及1960年是半导体器件发展的转折点。在这个时期突破了一些材料技术难关,包括硅外延平面型晶体管生长技术、光刻技术以及硅的固有平面技术等,导致全新器件的问世,例如平面晶体管、外延晶体管、MOS晶体管以及双极集成电路等。结型晶体管的高频化、高输出化以及性能的高可靠性得到了迅速改进,其结构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的外延平面型发展。特别是硅平面技术的问世,其实际意义之巨大更是史无前例。因为它可按照许多目的灵活地利用晶体表面上形成的 SiO_2 薄膜,这种薄膜有三种用途:(1)用作杂质的扩散掩膜,从而可进行选择性掺杂;(2)利用晶体表面的惰性获得器件的高可靠性;(3)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。

正是随着硅平面技术的发展,半导体器件进入了集成化时代。现在,硅器件的制造几乎全部采用硅平面技术,它现在仍是集成电路(IC)和大规模集成电路(LSI)的主要制造技术。半导体集成电路大致可分为双极集成电路和MOS集成电路。在MOS场效应晶体管研制初期,由于污染物碱离子在 SiO_2 膜中移动,导致硅表面电位发生变化。从这种表面电位稳定性的研究中,得到了具有非易失性存储器功能的MNOS(Metal Nitride Oxide Semiconductor)器件。1970年博伊尔等人发明了利用MOS结构的表面反型层形成过渡响应和MOS阵列间反型层电荷转移的电荷耦合器件(CCD—Charge Coupled Device),这种器件已用于移位寄存器、存储器和摄像器件,从而扩大了MOS器件的应用范围。

真空管向半导体器件的发展,使电子机器的小型化、低功率化、高速化及高可靠性化成为可能。而半导体分立元件向硅集成电路、大规模集成电路发展,不仅进一步推进上述

各项性能的改进,而且使以前不能实现的高度功能设备、系统有可能实现了。集成电路从1960年开始向大规模、超大规模集成电路(VLSI)和超高速集成电路(VHSIC)不断迈进,无止境地向高度集成化、高速化发展。

众所周知,光电子材料过去一直是以 III-V 族和 II-VI 族化合物为主,而作为微电子的支柱材料之一的硅则显得黯然失色。为了使硅也在光电子这一关键信息领域占有一席之地,从 70 年代末期开始,人们便一直致力于使硅发光的研究工作。非晶硅的出现和它在光电转换效率的提高上所预示的单晶硅所无法比拟的优越性,使人们看到硅的“闪光”。非晶硅位于近红外波段发光带的出现,尽管发光强度较弱的红外荧光肉眼无法看见,但确实证明了灰色的硅由于原子状态的改变是可以“闪光”的。

1990 年,日本佳能公司首次在室温下,6nm 大小的硅颗粒试样中观察到波长为 800nm 附近有一强的发光带,随着尺寸减小到 4nm,发光带短波侧已延伸到可见光范围,淡淡的红光使人们长期追求硅发光的努力成为现实。Canham 在多孔硅中也观察到了可见光范围发红光的现象,这是到目前为止硅家族中具有发强光的重要硅材料。尽管多孔硅发光机理尚有争论,但是有一点是可以肯定的,这就是随多孔硅孔隙率增加,硅在多孔硅中是以纳米尺度的量子线存在。可以这样说,多孔硅的发光与纳米尺度的量子线有密切关系,即使强调多孔硅的表面效应,表面的硅量子点也可能是其发光的原因之一。不管怎样,这一发现有可能使硅应用于新一代光子集成计算机、显示器、发光器件或传感器件等,成为有重要应用前景的新一代光电子材料。

1.3 电子材料的特点

众所周知,电子信息产业是知识密集型、技术密集型和资金密集型的一类新兴产业。电子信息产业的这些特点,在作为其物质载体的电子材料本身上得到明显体现,所以,电子材料的特点可归纳为:

1. 多学科交叉性:电子材料尤其是新型电子材料的出现是多种学科之间相互交叉、互相渗透、彼此融合的结果,它反映了固体物理、固体化学、有机化学、冶金学、陶瓷学和微电子学等多种学科的新成就,这是电子信息产业知识密集的一个主要反映之一。

2. 对先进技术的依赖性:电子材料的诞生与发展是与材料制备、加工和检测技术的突破密不可分的。无论是新型电子材料的合成与制造,还是材料及元器件的制备与加工,往往需要利用极端条件或技术作为必要的手段,如超高压、超高温、超高真空、超低温、超高速冷却及超高纯、超精细加工等等。以半导体材料及器件为例,在每实现一次技术上的突破,如高纯、超高纯晶体提纯技术、高完整性单晶的制备技术、硅外延平面技术和硅固有平面技术等等,都会迎来一次半导体材料与器件的飞跃。另外,从对电子材料的测试和分析来看,所要求的技术条件也越来越苛刻,要求精确测量超微量杂质、原子级缺陷、电子迁移以及材料对环境(温度、湿度、气氛、声音及外力等)微小变化的反应。

3. 种类繁多、更新换代快、性能价格比不断改善:电子材料的这一特点是其上述两个特点的必然结果,也是电子材料最直观、最典型的特色。随着各个学科的发展、相互交叉

与融合,随着材料制备工艺技术、设备的完善和更新,更多的新型电子材料将不断涌现,性能将不断改善。

图 1.1 表明了集成电路自 1958 年问世以来总的发展趋势。可以看出,到 90 年代中期,器件尺寸缩小了 100 万倍,单位价格也随之下落了 100 万倍,这是因为单晶硅片直径增加、线宽变小、收得率提高的结果。80 年代末期以前,国际上单晶硅的直径几乎是每 4 年增大 25.4mm,先后制造出直径为 80mm、100mm、150mm、200mm、250mm、300mm 和 350mm 的硅单晶,预计 2010 年单晶硅的直径将达到 400~450mm。目前,直径为 300mm 的多晶硅已开始小批量生产。硅单晶直径的增大,随之而来的是对硅单晶质量包括表面微观粗糙度、缺陷数目、缺陷尺寸、杂质含量等的要求越来越高,如表 1.1 所示。

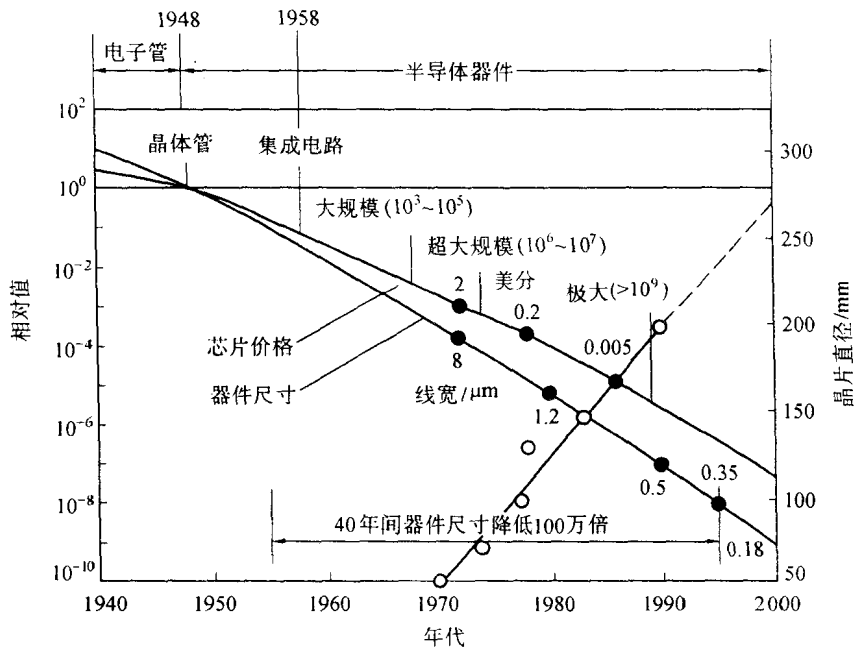


图 1.1 集成电路的发展历程

表 1.1 硅单晶片发展趋势及要求

特 性	1995 年	1998 年	2001 年
DRAM(动态随机存储器)容量/Mbits	64	256	1×10^3
设计线宽/ μm	0.35	0.25	0.18
晶片直径/mm	200	200~300	> 300
表面微观粗糙度/nm	< 0.5	< 0.3	< 0.2
表面玷污与缺陷亮点/每片数目	≤ 10	≤ 1	≤ 1
缺陷尺寸/ μm	≤ 0.12	≤ 0.05	≤ 0.03
表面金属原子/(原子数 $\cdot\text{cm}^{-2}$)	10^{10}	10^9	10^8
氧含量/ $\%$	0.0029 ± 0.0004	0.0026 ± 0.0002	0.0023 ± 0.0002

除了上述特点之外,电子材料还具有高附加值、质量决定性因素和生产的国际化等其他一些附属特点,这里不再赘述。

1.4 电子材料与技术发展趋势展望

电子材料在历经了近几十年的快速发展后,仍然保持着强劲的发展势头,尤其是在先进的材料制备技术(如半导体材料的大尺寸晶片技术)层出不穷并且不断完善的情况下,电子材料发展的深度与广度是历史上任何一个时期都无法比拟的。同时,在超精加工技术(如深亚微米加工技术)的推动下,电子材料及其元器件产品正不断向高性能化、多样化和多功能化方向发展,使产品的容量、集成度和速度进一步提高,并且功耗和工作电压性能得到明显改善。以此为依托的电子信息与微电子技术也必将向着大容量、高速度、高密度、高频率、低功耗及多功能方向继续迈进。

随着 GaAs 制备与加工工艺的日趋成熟, GaAs 器件在超高速、微波和毫米波领域的重要地位越来越突出。目前,其片子直径全面转向 100mm,并开始向 150mm 过渡,设计线宽正向 $0.5\mu\text{m}$ 推进。同时,以 GaN 和 SiC 等为代表的宽禁带半导体也都从材料研究阶段进入器件研究的阶段。GaN 在光电器件、高频和高温器件等方面倍受青睐,现今高亮度的氮化镓 LED 在 10GHz 工作频率下功率增益为 8.5dB,效率达 45.5% 的 GaN 场效应晶体管也已经研制成功。SiC 在高温半导体中深受重视,由于其原子位移能大、抗辐射性能好,特别适用于制作军事和空间应用的器件。目前, 500°C 下能正常工作的碳化硅 IC 和击穿电压高达 880V 的场效应晶体管也已研制成功。

此外,最近发展了硅锗(SiGe)技术,它是在 Si 技术基础上制作器件,其工艺与 Si 工艺兼容,且材料成本低;它还兼有 Ge 器件的高速性能,通过控制 Ge 含量可调制其电学和光学性能,所以被认为是一种可与砷化镓竞争的技术,是第二代硅的新技术。它的发展和应用可望把现有的微电子、光电子技术推进到新的阶段。

在半导体存储器领域,以 DRAM 为代表,1995 年以前,市场的主流是 16Mbits 产品,1995 年后,64Mbits 产品的产量也迅速增加,1998 年出现了 256Mbits 产品,预计 2001 年,1Gbits 产品将大量进入市场,4Gbits 和 64Gbits 产品将分别于 2005 和 2010 年前后面市。

微处理器(MPU)领域,几年之前,市场上大批量的还是 200~300MHz 产品,而目前,500~600MHz 产品成为主流,今后不久又将提高到 1GHz,届时每片集成晶体管数将从以前的约 1 000 万个提高到 2 000~5 000 万个,甚至上亿个。

门阵列是 ASIC 的一种主要产品,目前集成门数已超过 100 万门,门延迟达 0.2ns,2000 年可分别达到 1 000 万门和 0.1ns,可使之实现多种数据的高速处理。

1998 年批量生产的 IC 最小设计线宽为 $0.25\mu\text{m}$,2001 年将达到 $0.18\sim 0.13\mu\text{m}$,到 2010 年将达到 $0.1\mu\text{m}$,甚至 $0.07\mu\text{m}$ 的水平。而用于 IC 生产的单晶硅晶片尺寸在 2000 年已全面从 200mm 转向 300mm,2005~2010 年又将转向 400~450mm。

图 1.2 显示了集成电路复杂程度随着年代的发展变化。MOSFET 电路的复杂程度最高;双极型电路仍有一定的发展势头,但进入 90 年代后逐步达到饱和;MESFET 和 MOD-

FET(调制掺杂场效应晶体管)还处在发展初期阶段,但其发展的潜力很大,将来或许能与 MOSFET 相抗衡。

为了适应技术的发展,极限紫外、X 射线、准分子激光等超微细图形曝光技术和化合物半导体的超薄层外延等将成为今后几十年的主要工艺技术而获得较大发展及更广泛的使用,表 1.2 列出了用于未来的特大规模集成电路和各种可能的低温工艺技术。另外,先进的集群式全自动智能化综合加工系统将作为新一代的 IC 制造设备。

硅工艺技术特别是硅微机技术的发展也开创了许多新的应用领域,如微真空器件、微电子机械系统等等。

已经开发出了各种新型的传感器、换能器、制动器,甚至包括一些新型的场致发射器件,例如场发射显示器以及采用场致发射原理的大功率分布式微波真空管三极管阵列。至少在可以预计的将来,硅器件仍将继续保持主流半导体器件的地位。

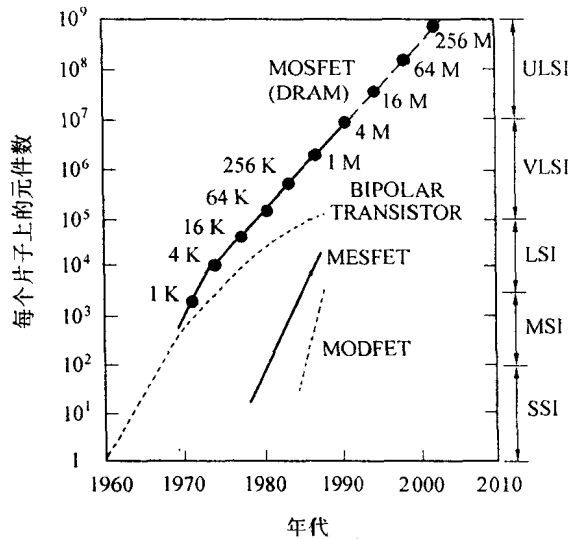


图 1.2 集成电路复杂性的进展

表 1.2 可用于未来 ULSI 电路的各种可能的低温工艺技术

内 容	工 艺 技 术
外延硅或多晶硅、SiGe	UHV(超高真空)/CVD、MBE、LRP(限制反应过程)、LPCVD(低压化学气相沉积)
氧化物和界面	离子化处理、UV(紫外线)、Ozone(臭氧)、HIPOX(高压氧化)
氮化物	CVD-PECVD(等离子增强化学气相沉积)、Photo-CVD、LPCVD
金属(和硅化物)	Sputtering CVD
接触	Non-alloy、LT-EPI(低温外延)、RTA(快速热退火)
连结	TRP、RTA、LT-EPI

在传统的微电子技术持续发展的同时,新的领域也将随着技术的进步以及理论研究的深入而相继出现。据预测,基于纳米(nm)级尺度加工的纳米技术,基于真空电子器件电子运输原理和半导体微细加工技术的真空微电子技术,以及通过半导体微细加工技术和特殊的工艺在半导体芯片上制造微型或超微型机械部件的微型电子机械系统(MEMS)技术将成为面向 21 世纪的新型微电子技术。

1991 年,IBM 的科学家制造出速度为 5×10^{-12} s 的氦原子开关。专家们预计,这一突破性的纳米新技术将可能使美国国会图书馆的全部藏书存储在一个直径仅为 0.3m 的硅片上。随着纳米技术的发展,基于量子效应的单电子器件和高密度的量子 IC 将成为今后半导体器件一个新的发展方向;以 Josephson 结为基础的超导电子器件和超导计算机在实验上的初步成功,也将预示着在电子器件的低功耗、超高速和高灵敏化方面将取得重大突

破,而作为电子科学和生物科学结合的产物——生物芯片的研究开发亦将取得明显的进展。

据日本科学技术厅第6次技术预测调查显示,在今后二十几年内,有关电子信息技术领域较重要的技术项目及实现时间分列如下:

- (1) 2013 年,最小尺寸为 10nm 的图形批量加工技术实用化;
- (2) 2013 年,开发出 1 000G 半导体存储器;
- (3) 2014 年,256G 以上的半导体存储器实用化;
- (4) 2014 年,开发出 10GIPS、耗电 10mW 以下的处理器 LSI;
- (5) 2014 年,数十万门以上高性能 LSI 全自动设计的虚拟工厂技术实用化;
- (6) 2015 年,开关速度为 1ps 以下的 LSI 实用化;
- (7) 2015 年,当给定设计数据后,LSI 芯片就可自动进行生产的生产系统实用化;
- (8) 2015 年,存储密度为目前半导体存储器(1Gbits/cm²)1 000 倍(1 000Gbits/cm²)的生物芯片实用化;
- (9) 2015 年,单电子晶体管 LSI 实用化;
- (10) 2015 年,100 ~ 1 000GHz 高频宽带固态放大器实用化;
- (11) 2017 年,100G 以上的可改写非易失性半导体随机存储器实用化;
- (12) 2018 年,TIPS 级微处理器实用化;
- (13) 2022 年,开发出 1 个原子或 1 个分子存储 1 位信息的存储系统。

以往取得的巨大发展成就及其光明的发展前景,使人们更加坚信,电子材料与技术必将在未来人类社会文明发展的进程中起到更大的推动作用。

复习思考题

1. 举例说明何谓电子材料?
2. 电子材料有哪些类别?
3. 了解以半导体材料为代表的电子材料的发展历史。
4. 简答电子材料的特点。
5. 查阅相关文献,展望电子材料与技术的未来发展趋势。

第2章 电阻材料

广义上讲,凡是利用物质固有电阻特性来制造不同功能电阻元件的材料均称电阻材料。如制作发热体的电热材料、绕制标准电阻器的精密电阻材料以及制作力敏、热敏传感器用的应变电阻材料和热敏电阻材料等。电阻材料是制作电子仪器、测量仪表及其他工业装置中电阻元件的一种基础材料,本章主要介绍电阻器用线绕电阻材料和非线绕电阻材料。

2.1 电阻材料发展概况

电阻材料发展至今大约已有 100 年的历史了。被称为“德银”(Cu - Ni - Zn)的合金是最古老的电阻材料。但由于其电学性能较差,逐渐被淘汰。

1888 ~ 1892 年,对锰铜、Pt - Ir、Pt - Ag 和康铜等电阻合金在生产、性能和应用方面都有大量报导。德国迪伦堡的 Isabellen 冶金公司及时地利用这些成果生产了精密电阻合金。当时,欧美等国制造的标准器均采用该公司生产的锰加宁合金。

1910 年,美国的 Thomas 提出了 Therlo 合金,1919 年制出满意的镍锰铜合金。日本在 1921 ~ 1922 年报导了锰铜合金的研究情况。

1930 ~ 1940 年,若干新的精密电阻合金已趋于完善,并有康铜、Isabelleen、新康铜合金、Au - Co、Au - Cr、Ag - Mn 和 Ag - Mn - Sn 等合金相继问世。

由于仪器仪表向小型化、精密化方向发展,1940 年,各国对 Ni - Cr 型精密高电阻合金开始进行研究。1948 年,美国 W. B. Driver 公司将 Al、Fe 和 Cu 等合金元素加入到镍铬电热合金中,大大地改善了合金在 20 ~ 300℃ 范围内的电学性能,从而得到了 Karma、E-vanohm 型精密高电阻合金。随后,美国 C. C. Jelliff 将 Mo、Mn 加入镍铬合金中,制出“Jelliff800”合金。这些在镍铬合金基础上的改良合金不仅电阻率高(为锰铜合金的 3 倍),且电阻温度系数大大降低。目前,已发展成为品种繁多的镍铬系改良型精密高阻合金。其他高电阻合金如 Fe - Cr - Al 合金、Mn 基合金和 Ti 基合金等也随之得到了发展。

同时,更精密的锰铜型电阻合金也获得了迅速发展。1948 年, Schulze 发现在锰铜系合金中添加少量的 Ge 可使合金性能大大改善,此后发展了硅锰铜和锗锰铜精密电阻合金系列。如 60 年代末和 70 年代初,联邦德国 Isabellen 公司生产的宽温域低电阻温度系数锗锰铜合金、苏联计量研究所研究的 0 ~ 170℃ 宽温域含 Ga 的“马尔加林”合金。

20 世纪 50 年代以来,由于电子计算机和航天技术的出现和发展,贵金属精密电阻合金也相应得到了发展,主要有两个方向:一是向高电阻率、低电阻温度系数方向发展,如 Pd 基和 Au - Pd 基高电阻合金;一是有机气氛对 Pt 族金属电阻合金的有害影响,促使人们去寻找综合性能更加优越而资源更丰富的新合金,如 Au 基精密电阻合金。目前,贵金属合金系列主要有:Ag 基、Au 基、Pt 基和 Pd 基等,并向多元合金发展。