



成功大學

光電科技導論(通識中心課程)

Chapter 3

我把光電元件變小了——
光電半導體及製造技術簡介



光電系

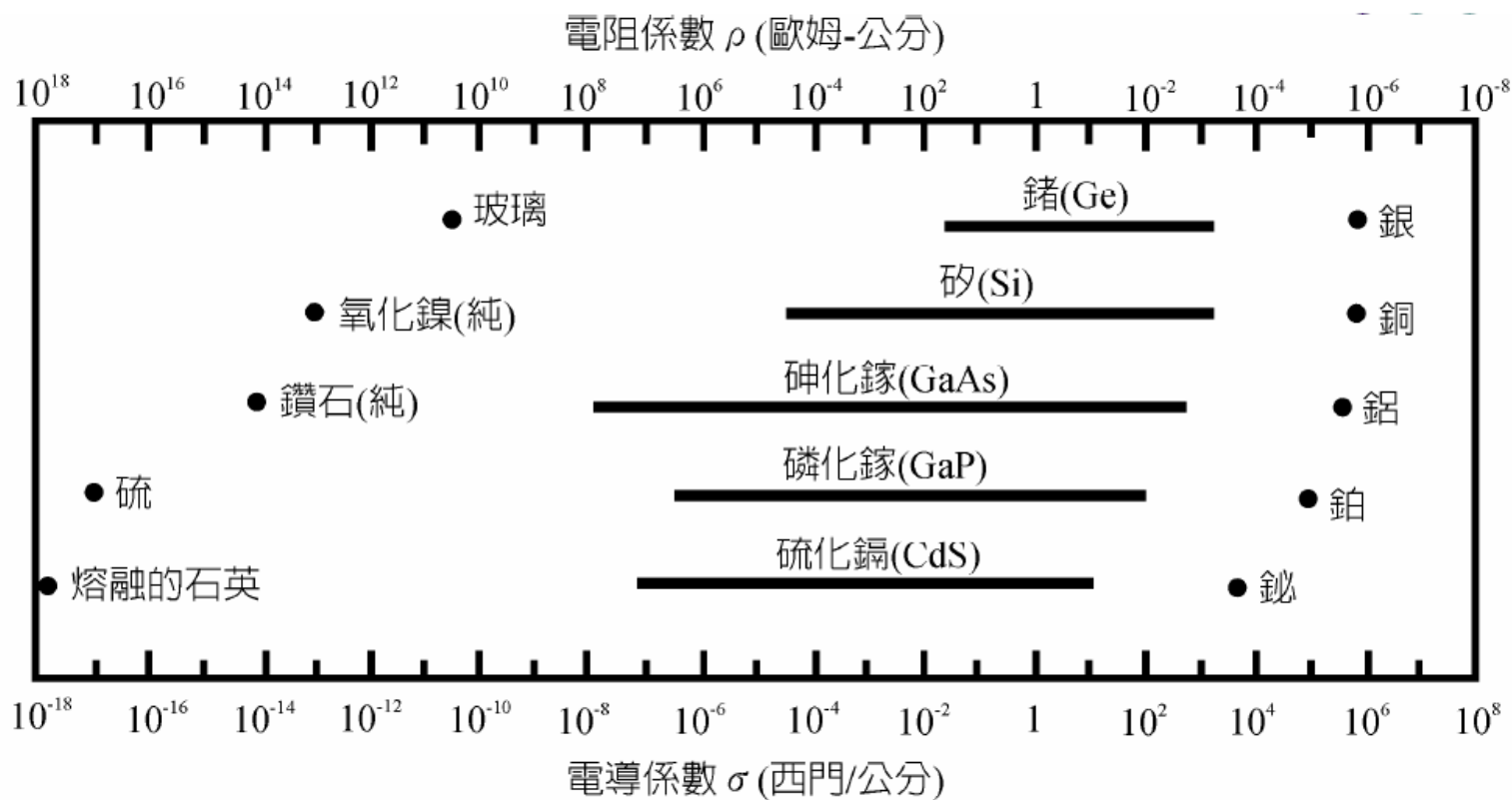
大綱

- 光電半導體是什麼？
- 半導體晶體結構及基本原理
- 半導體磊晶技術



半導體是什麼？

半導體是傳導性介於金屬與絕緣體之間的材料



絕緣體

半導體

導體

半導體的分類

- 元素半導體(elemental semiconductors)
 - 週期表中的IV族元素。
- 化合物半導體(compound semiconductors)
 - III族與V族元素的結合
 - II族與VI族元素的結合

Periodic Table of the Elements

1 IA	2 IIA																	18 VIIIA
1 H	2 He																	18 He
3 Li	4 Be																	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 ----- VIII	9 -----	10 -----	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	
Lanthanoids		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinoids		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

IV族元素半導體

III-V族化合物半導體

II-VI族化合物半導體

IV族元素半導體

III-V族化合物半導體

II-VI族化合物半導體



▣ 半導體材料的種類

◆ 元素半導體：碳(C)、矽(Si) ...

⇒ 不會發光的半導體材料，多用來做『運算元件』

⇒ 間接能隙(Indirect Energy Gap)

外加能量使電子由價電帶跳到導電帶，

電子只能由導電帶『間接』跳回價電帶，故不發光

<實例> CPU、DRAM、Flash RAM.....

◆ 化合物半導體：砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP) ...

⇒ 會發光的半導體材料，多用來做『發光元件』

⇒ 直接能隙(Direct Energy Gap)

外加能量使電子由價電帶跳到導電帶，

電子可以由導電帶『直接』跳回價電帶而發光

<實例> 發光二極體(LED)、雷射二極體(LD).....

常見的元素半導體與化合物半導體

Elemental semiconductors

Si	Silicon 矽
Ge	Germanium 鍺

Compound semiconductors

AlP	Aluminum phosphide	磷化鋁
AlAs	Aluminum arsenide	砷化鋁
GaP	Gallium phosphide	磷化鎵
GaAs	Gallium arsenide	砷化鎵
InP	Indium phosphide	磷化銦



化合物半導體

- 二元素(二元)化合物(binary compounds)

- Ex. GaAs, GaP

- 三元素(三元)化合物 (ternary compounds)

- Ex. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

- x - 較低原子序的元素的比率



為什麼用半導體電路常選用矽？

- 豐度高，價格不貴
- 容易在熱氧化過程中成長一層二氧化矽。
- 容易藉由摻雜來改變電性。
- 熱穩定性。
- 二氧化矽具強介電質及相對容易生成二氧化矽可以做為擴散摻雜的遮蓋。

積體電路半導體另一種選擇-砷化鎵 (高頻通訊元件)

	砷化鎵	矽
最大頻率範圍	2~300GHz	1GHz以下
最大操作溫度	攝氏200度	攝氏120度
電子遷移率	高	低
抗輻射性	高	低
具光能	是	否
高頻下使用	雜訊少	雜訊多，不易克服
功率耗損	小	高
元件大小	小	大
元件績效（線性、效率、功率密度）	高	低
元件整合性	低	高



為什麼用光電半導體不選用矽？

直接 (direct) 與 間接 (indirect) 能隙半導體

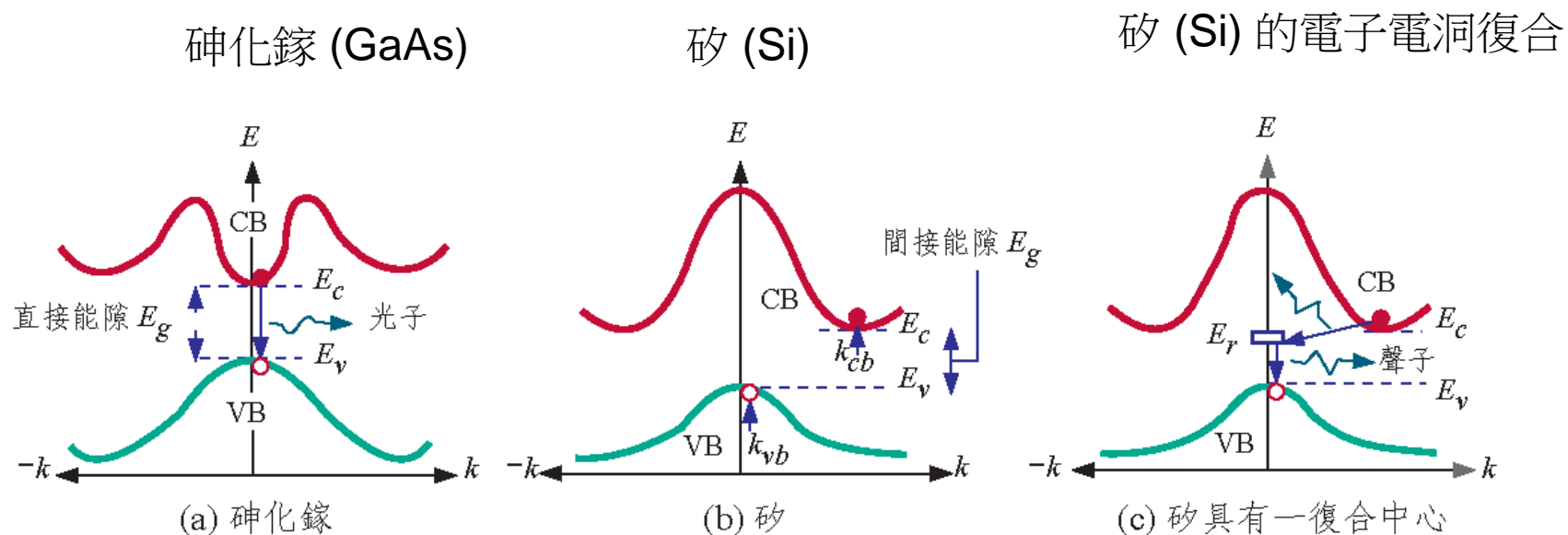


圖 1.18 (a) 在 GaAs，導電帶的最小處和價電帶最大處有相同的 k 值，因此 GaAs 為一直接能隙半導體。(b) 矽為一間接能隙半導體，其導電帶的最小處和價電帶的最大處錯開。(c) 矽中電子和電洞復合會牽涉到一復合中心。

半導體的晶體結構



固體的種類

- 非晶體(amorphous)
- 晶體(crystal)
 - 多晶(polycrystalline)
 - 單晶(single crystal)

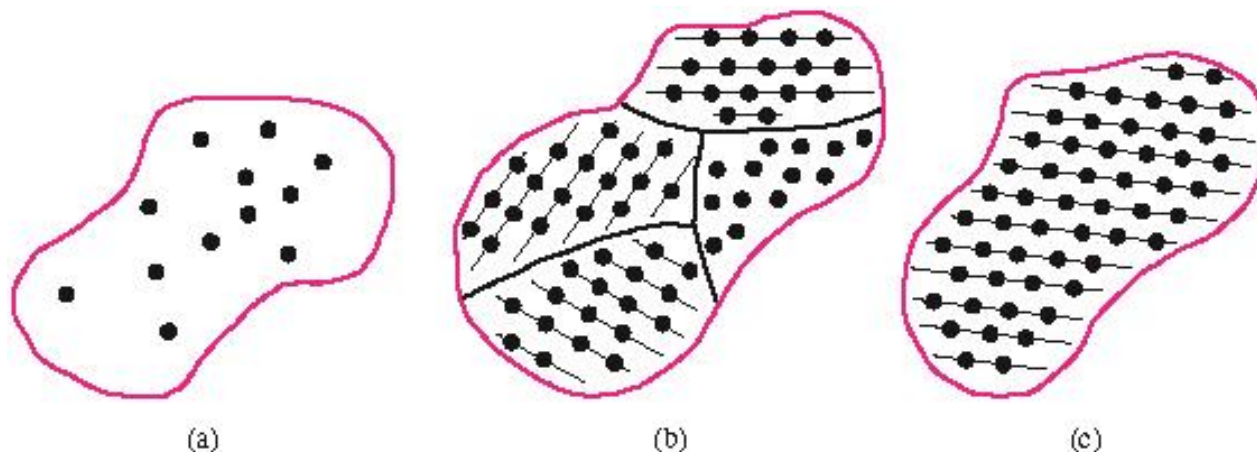
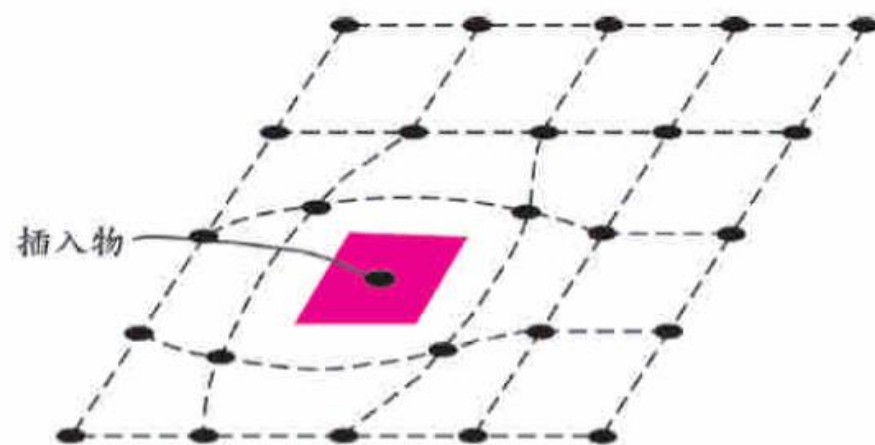
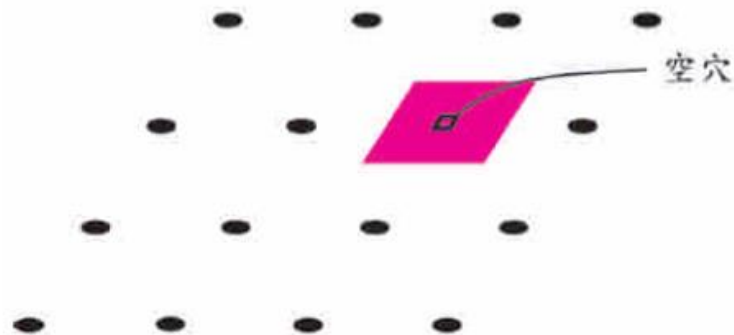
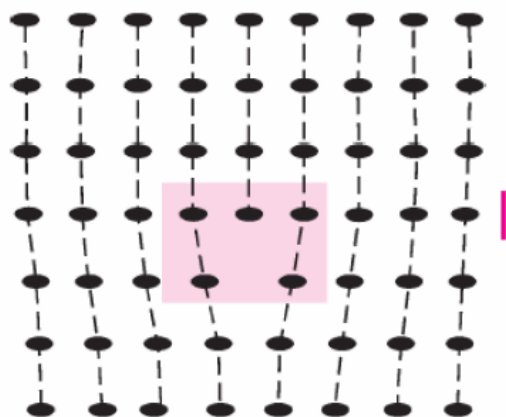


Figure 1.1 | Schematics of three general types of crystals: (a) amorphous, (b) polycrystalline, (c) single crystal.

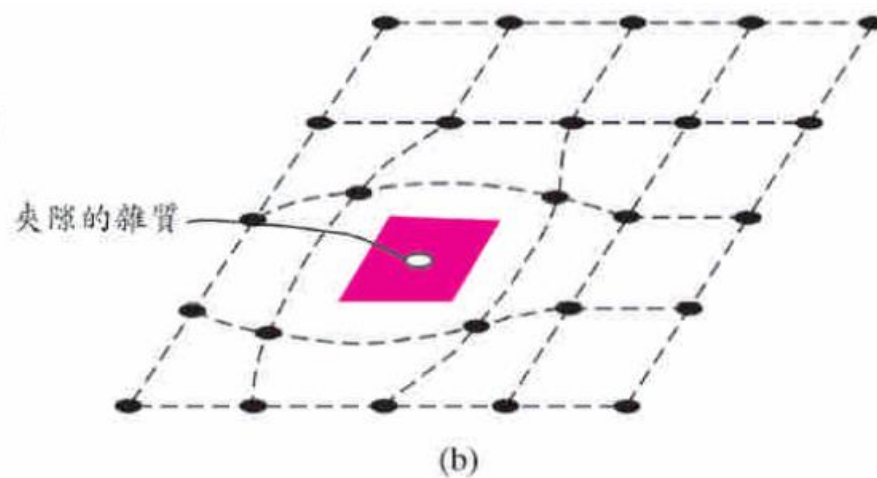
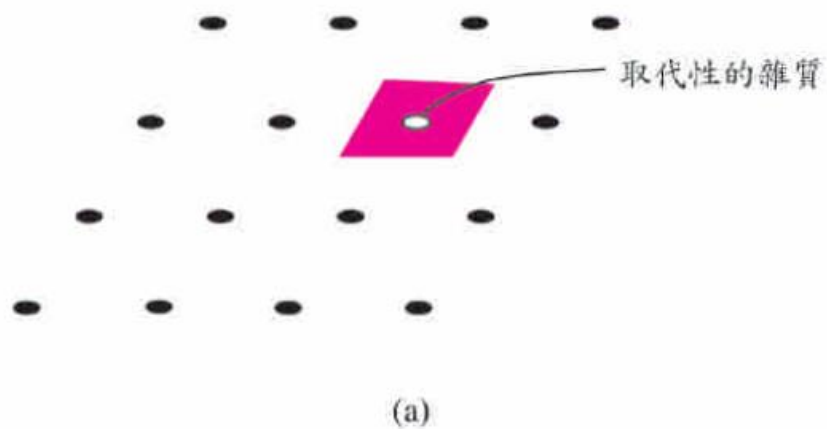
固體中的缺陷與雜質

固體中的缺陷





線差排的二維表示。



二維表示單晶晶格的：(a)替代性雜質；(b)插入型雜質。

半導體的晶體結構

- 多數半導體以結晶形式存在
- 常見的半導體晶體結構
 - 鑽石結構(Diamond structure)
 - 閃鋅礦結構(Zincblende structure)

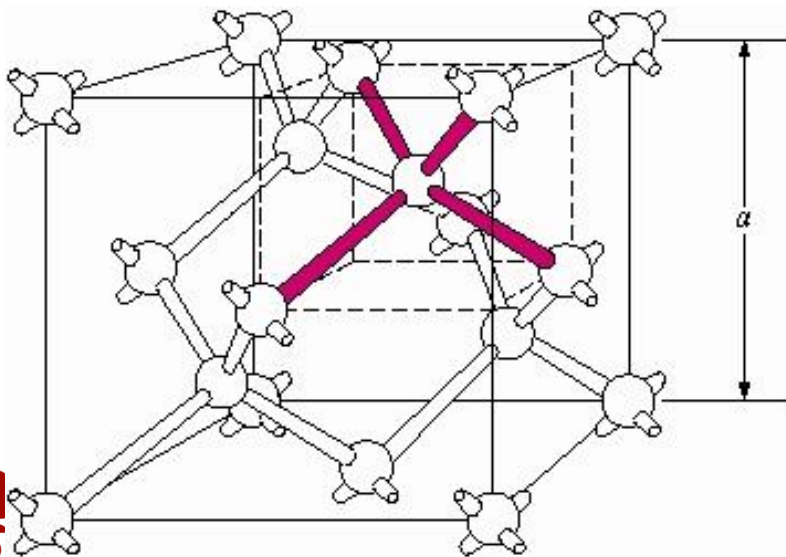


Figure 1.10 | The diamond structure.

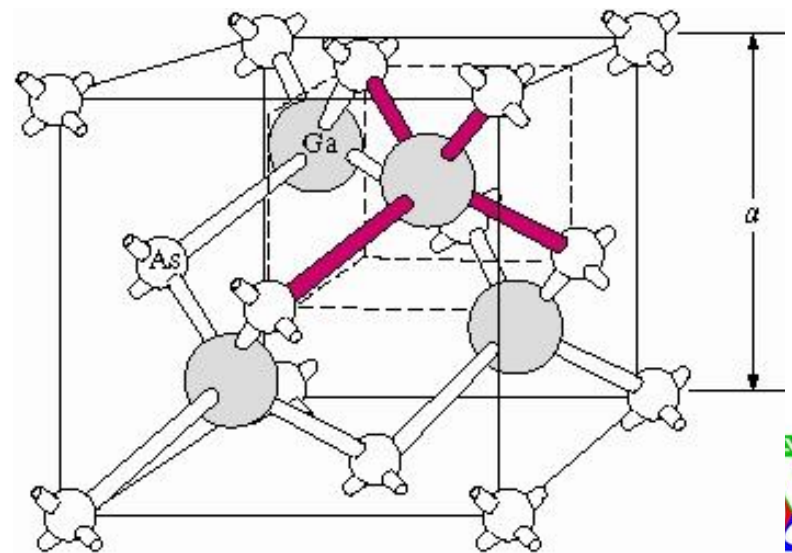


Figure 1.13 | The zincblende (sphalerite) lattice of GaAs.

能帶理論——固態物理學的基本理

1. 固體之原子間距離很接近，因此原子裡的電子會受到其他原子的影響。
2. 外層電子由於軌道較先發生重疊，受其他原子影響，較內層的電子在原子間距更小時才會受影響。
3. 上述之電子能接擴展成能帶，有一定的寬度。
4. 電子不具有的能量區域，稱為能隙(Energy Gap)。

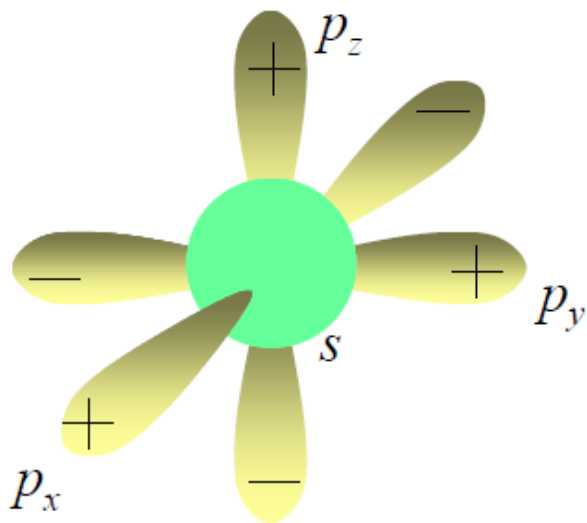
導電帶(conduction band)與價電帶(valence band)

---半導體中電子能階結構

Bonds & Bands

Bonding鍵結---簡易化學

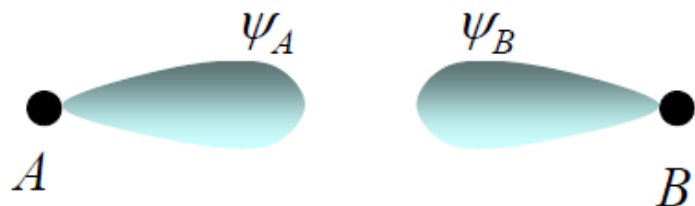
1 atom



電子佔據不同的軌域(orbitals)，各有各的能階(energy levels)

最外層之電子稱為價電子。

2 atoms



separated



close

兩有重合部分的軌域，若具有接近的能階，會重新做線性組合形成兩個新的軌域。能量低的稱為鍵(bonding orbital)，能量高的稱為反鍵(antibonding orbital)。



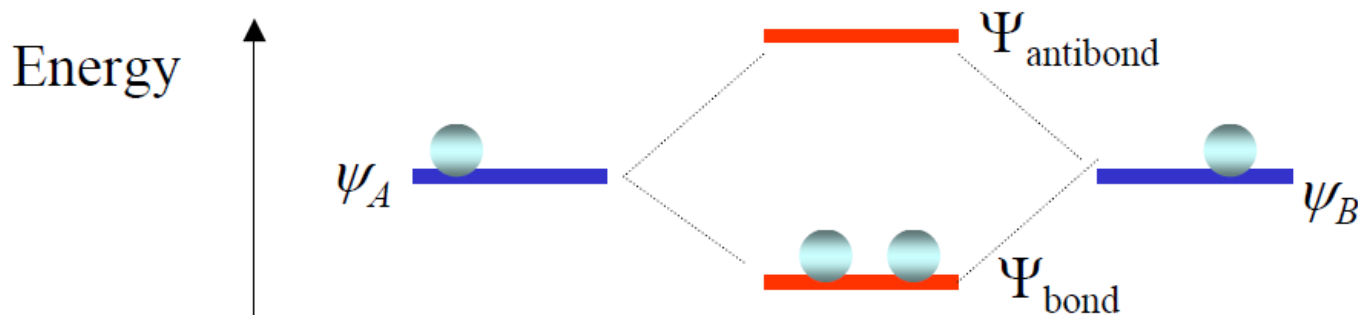
$$\Psi_{\text{bond}} = \frac{\psi_A + \psi_B}{\sqrt{2}}$$

bonding orbital



$$\Psi_{\text{antibond}} = \frac{\psi_A - \psi_B}{\sqrt{2}}$$

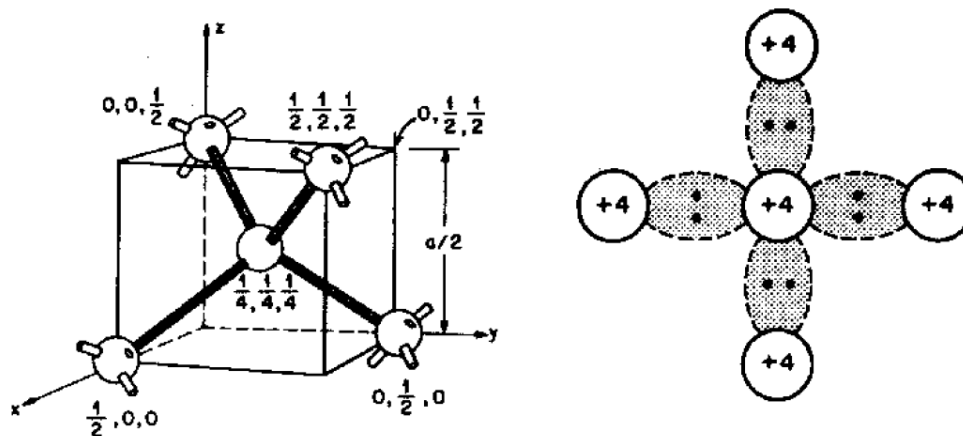
antibonding orbital



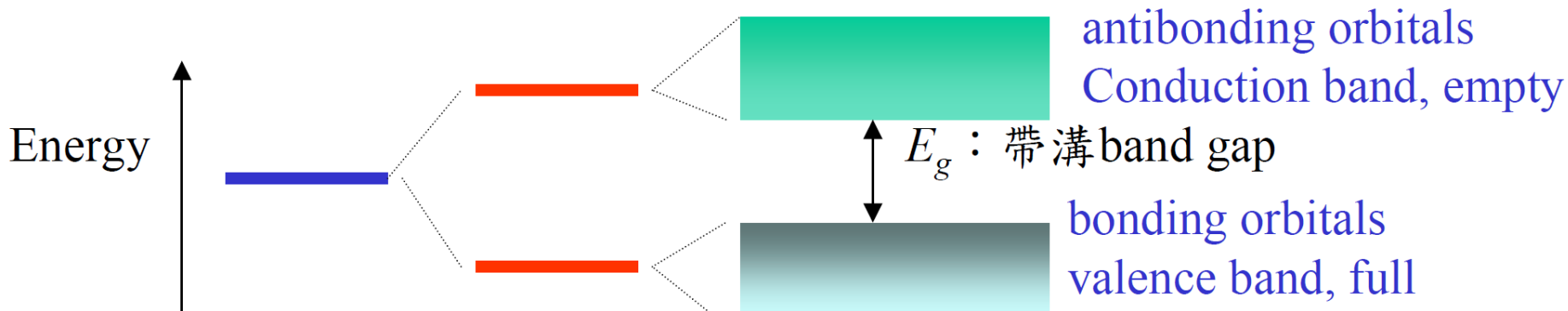
假如原A、B之軌域各僅有一電子（即半滿），此時兩個電子會都佔據新的bonding orbital，系統能量降低，形成共價鍵(covalent bond)。
Antibonding orbital是空的，沒有電子佔據。

Bands 能帶

以矽和鍺為例，原子最外層有四個價電子，若最鄰近原子數為4，則原子間的鍵結形式為所謂的 sp^3 混成軌道形成之共價鍵，所形成的晶格結構和鑽石相同。



當很多鍵靠近時，他們會互相影響，使原來的bonding & antibonding orbitals產生些變形，使能量和原能階有些不同，原本之能階各自散成一個能帶(energy band)。

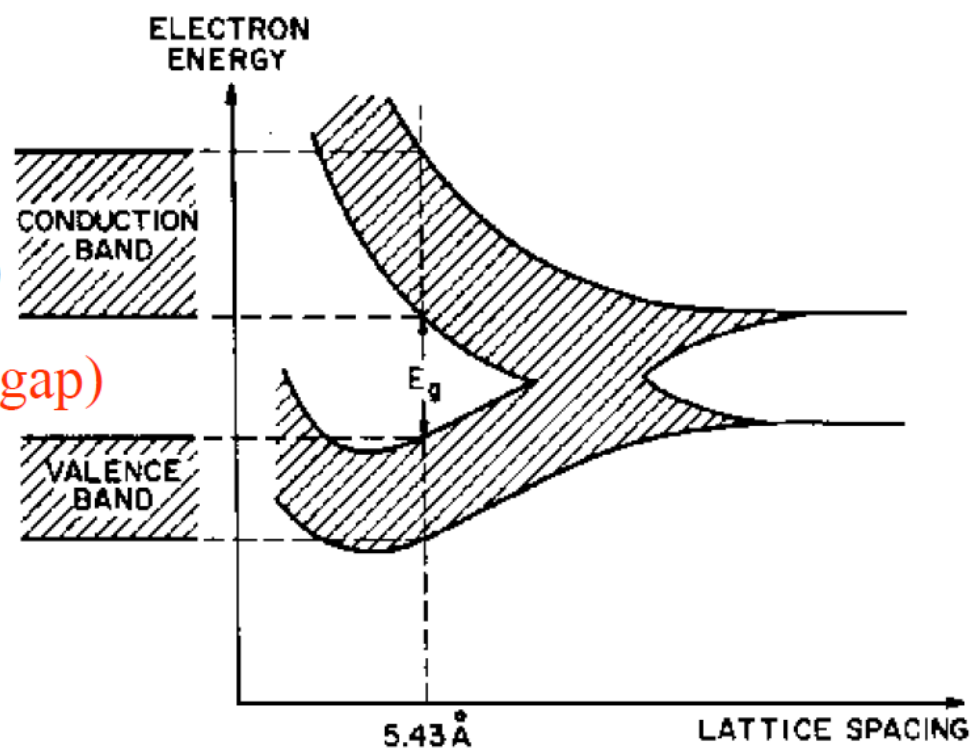


能帶

empty
導電帶(conduction band)

帶溝(band gap)

價電帶(valence band)
full



什麼是半導體 (II)?

- 半導體是能隙(energy gap)大於0但小於4eV*的固體。
。如此的能隙可使半導體在室溫時具有適度的傳導性與載子*密度。

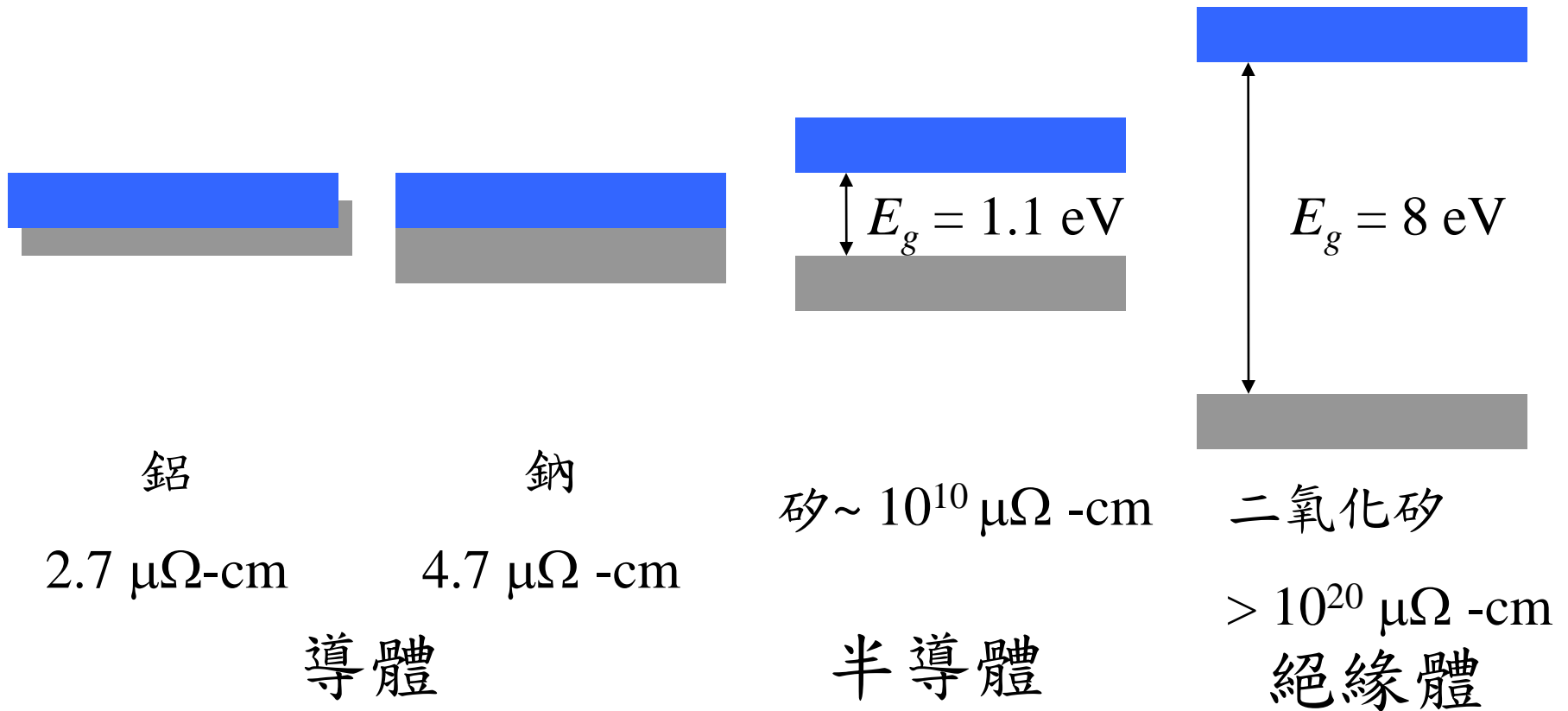
*1 eV = 1.6×10^{-19} 焦耳(joule) = 電子通過一伏特電壓差所獲得的能量

*載子：固體中帶有電荷，可擔任電流傳遞工作的粒子，如電子及電洞。

Table 1.2. Classification of solids according to their energy gap E_G and carrier density n at room temperature.

Type of solid	E_G (eV)	n (cm ⁻³)
Metal	no energy gap	10^{22}
Semimetal	$E_G \leq 0$	$10^{17} - 10^{21}$
Semiconductor	$0 < E_G < 4$	$< 10^{17}$
Insulator	$E_G \geq 4$	$\ll 1$

能帶、能隙和電阻係數



▣ 半導體的發光原理

◇ 半導體的電子分布

⇒ 固體中有極多個原子 (1公克 $\sim 10^{23}$ 個原子)

⇒ 極多個內層能階匯合成價電帶

一般狀況電子都在價電帶，能量低較安全

⇒ 極多個外層能階匯合成導電帶

外加能量(光或電)後電子從價電帶跳到導電帶，能量高較危險

⇒ 能帶間隙(能隙 Energy Gap)

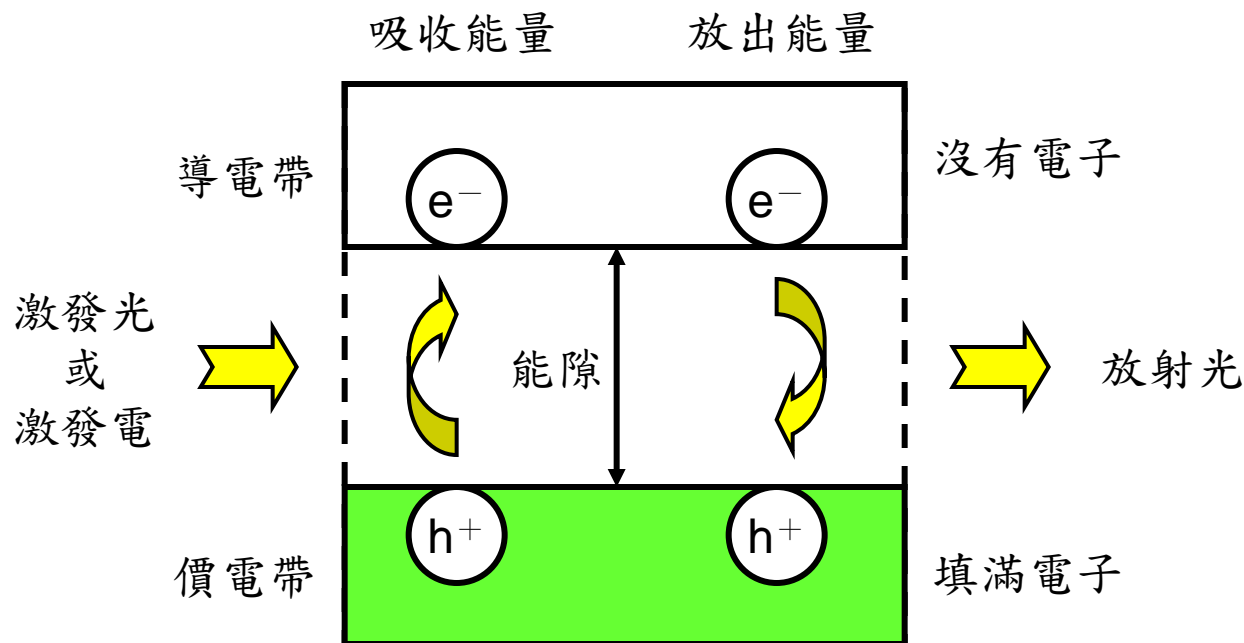
價電帶與導電帶之間沒有電子存在的區域

<實例>發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)

半導體的發光原理

◆ 半導體的能帶與發光(能量守恒定律)

- ⇒ 外加能量(光或電)可以使電子由價電帶跳到導電帶
在原來價電帶的位置產生一個帶正電的電洞(hole)
- ⇒ 當電子由導電帶跳回價電帶時，電子與電洞結合
將能量以光能的型式放出



▣ 半導體的發光特性

◆ 不同的半導體材料發光顏色不同

⇒ 不同的半導體材料，價電帶與導電帶的距離(能隙)不同，
放射光的能量不同(頻率不同、波長不同、顏色不同)

▶ 能隙小 → 發光能量小 → 發出紅光(波長長)

▶ 能隙大 → 發光能量大 → 發光藍光(波長短)

◆ 必須用能量大的光，去激發能量小的光

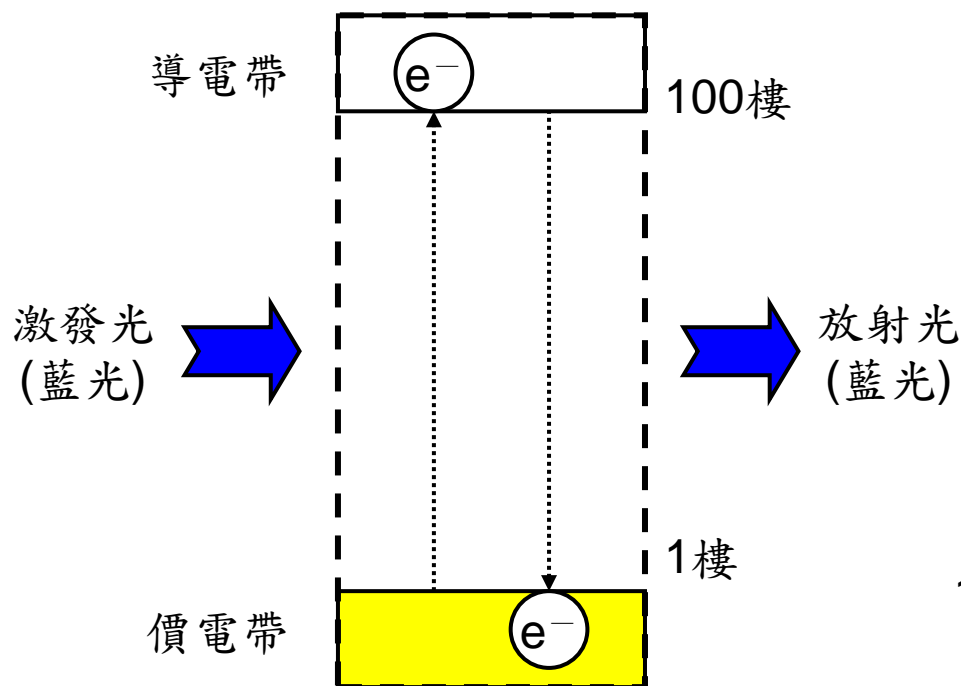
⇒ 激發光(或激發電)的能量必須大於放射光的能量，
才能使價電帶的電子跳到導電帶

▶ 必須用能量大的光(波長短)，去激發能量小的光(波長長)

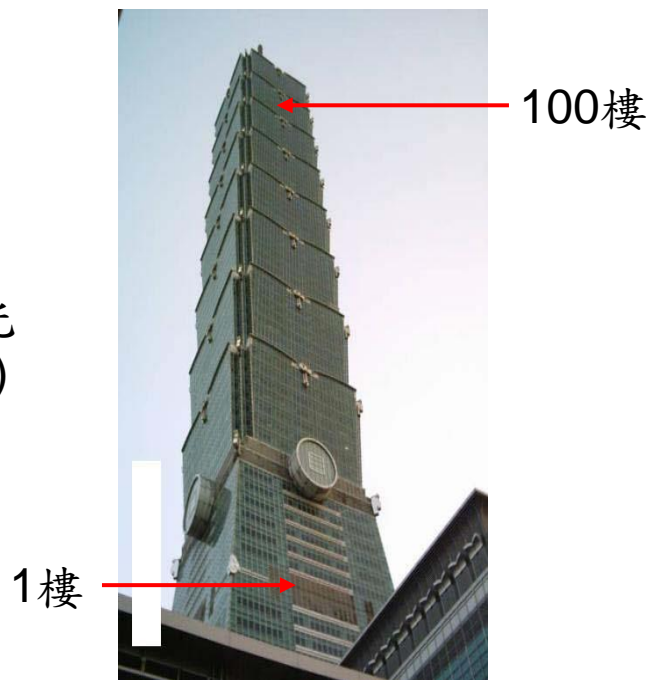
▶ 必須用能量大的光(藍光)，去激發能量小的光(紅光)

半導體的發光特性

氮化鎵固體的能隙較大、發光的能量較大(波長較短，例如：藍光)，相當於氮化鎵大樓的一樓到頂樓(100樓)



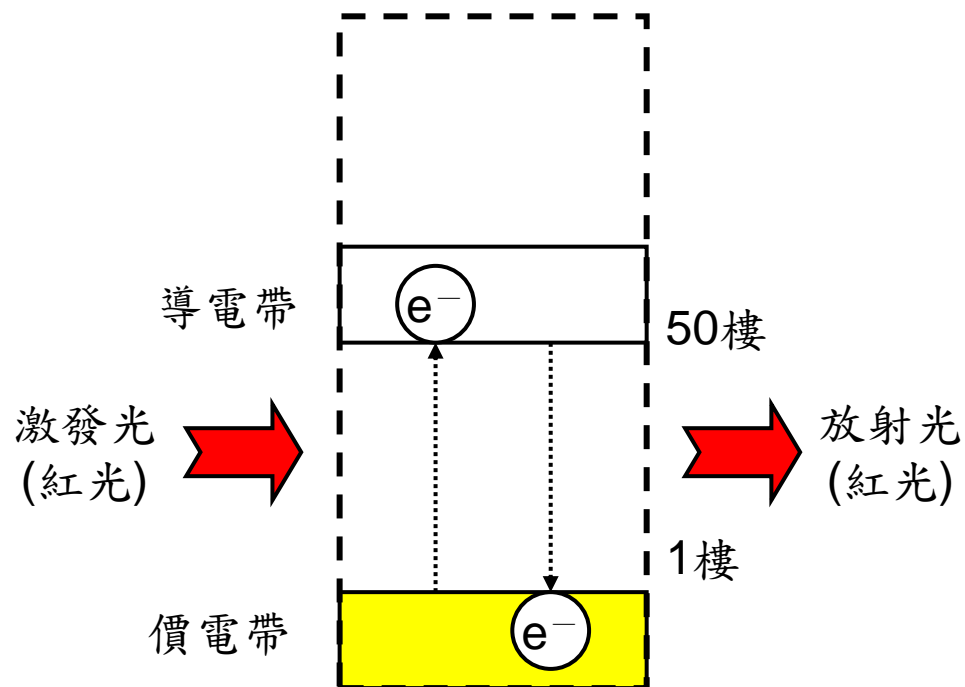
氮化鎵固體



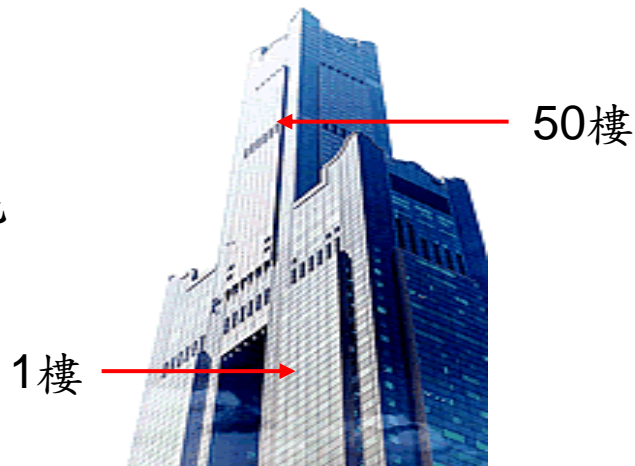
氮化鎵大樓

□ 半導體的發光特性

砷化鎵固體的能隙較小、發光的能量較小(波長較長，例如：紅光)，相當於砷化鎵大樓的一樓到頂樓(50樓)。



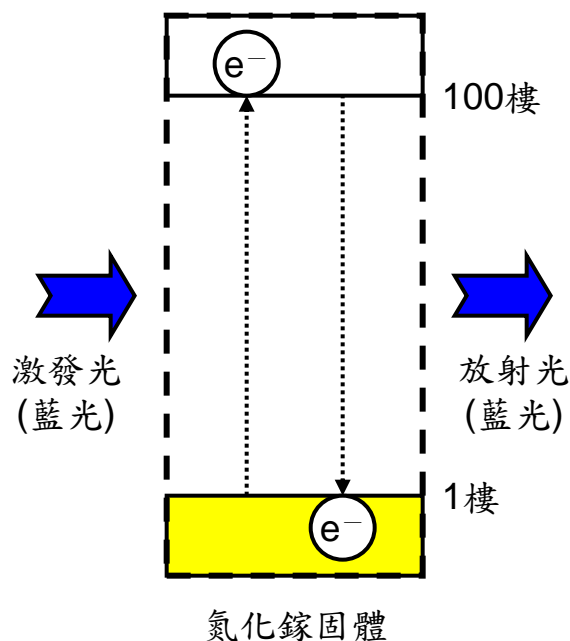
砷化鎵固體



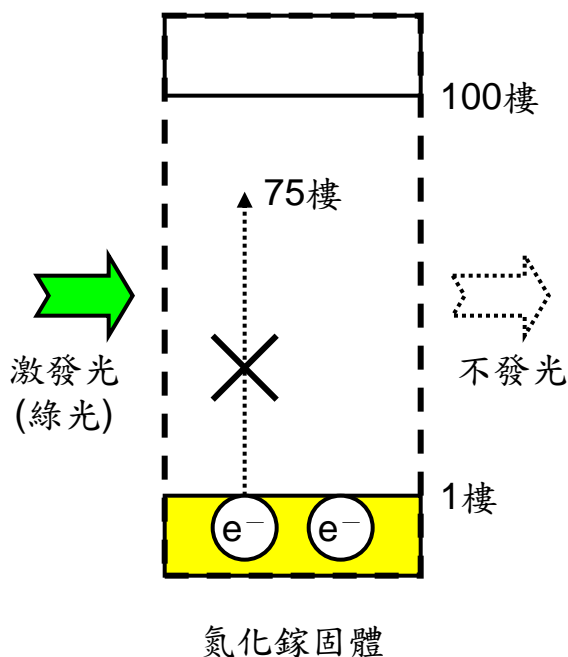
砷化鎵大樓

半導體的發光特性

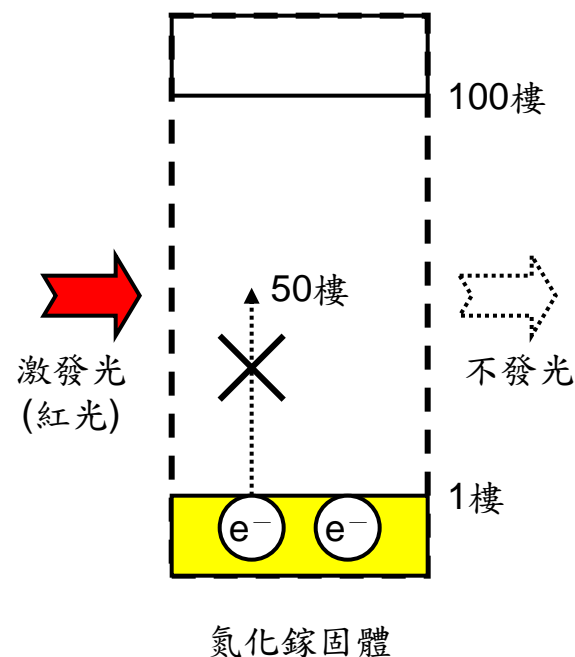
以藍光激發氮化鎵發出藍光



以綠光激發氮化鎵不發光

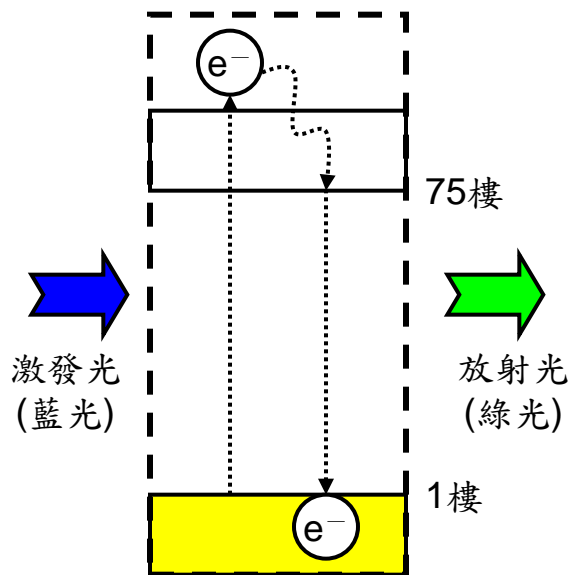


以紅光激發氮化鎵不發光



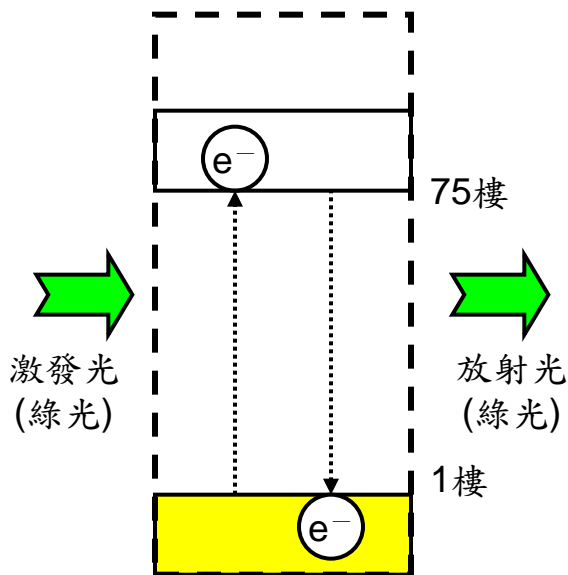
半導體的發光特性

以藍光激發磷化鋁發出綠光



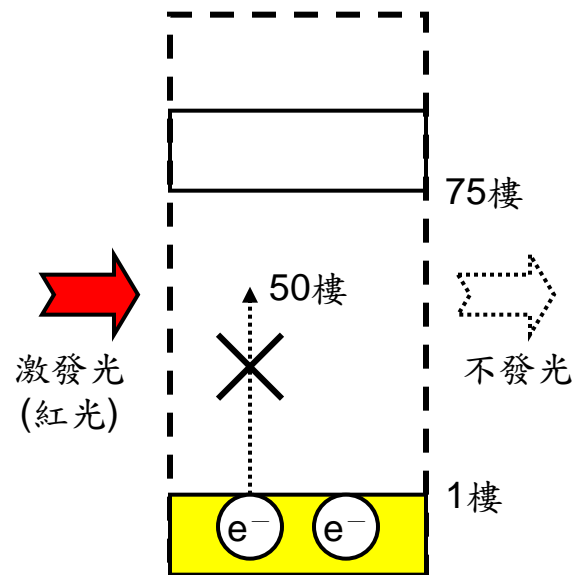
磷化鋁固體

以綠光激發磷化鋁發出綠光



磷化鋁固體

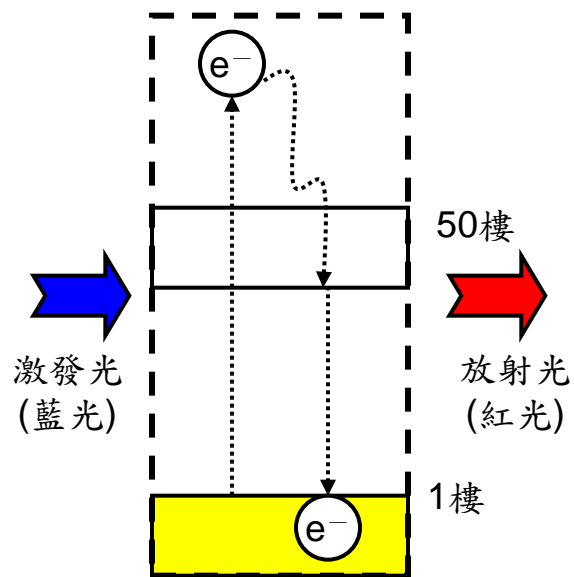
以紅光激發磷化鋁不發光



磷化鋁固體

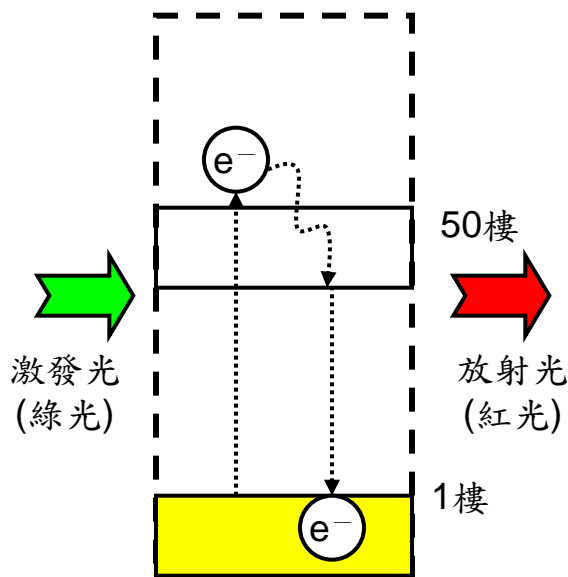
半導體的發光特性

以藍光激發砷化鎵發出紅光



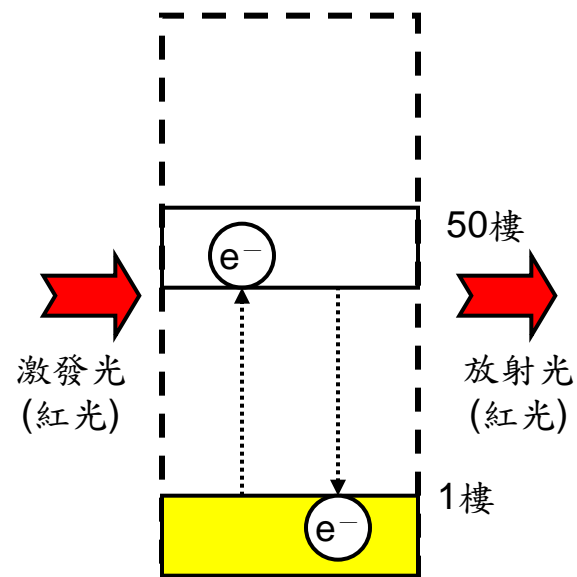
砷化鎵固體

以綠光激發砷化鎵發出紅光



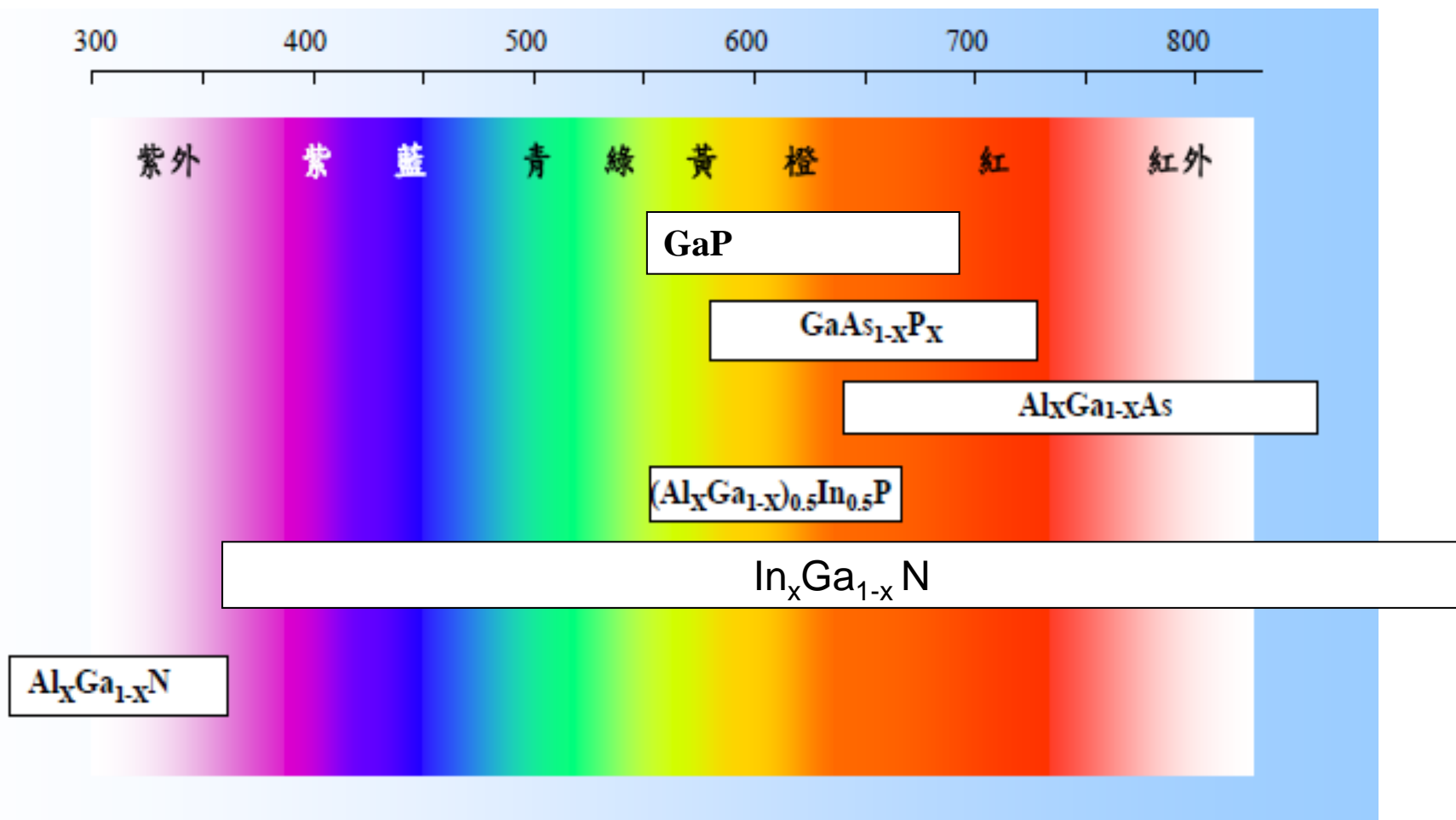
砷化鎵固體

以紅光激發砷化鎵發出紅光



砷化鎵固體

常用光電半導體發光波長



發光二極體磊晶技術介紹



液相磊晶法 (**Liquid Phase Epitaxy, LPE**)

氣相磊晶法 (**Vapor Phase Epitaxy, VPE**)

分子束磊晶 (**Molecular Beam Epitaxy, MBE**)

發光二極體磊晶技術介紹

- 一般發光二極體是由不同化合物材料間的有序排列成長起來的，也就是我們常稱的磊晶（epitaxy），如圖 3.3 所示；這個字本身就是由希臘字epi（意思為在……之上）與 taxis（意思為排列）得來的。

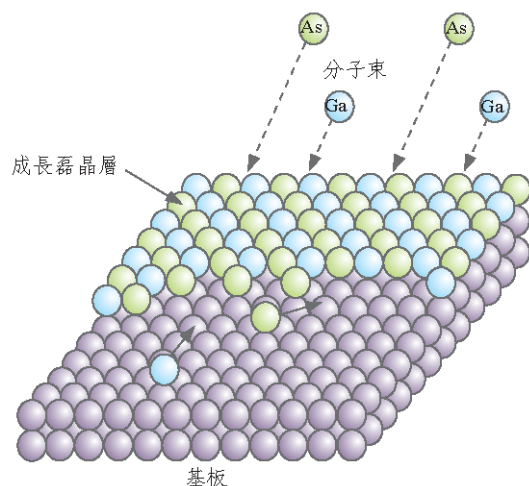
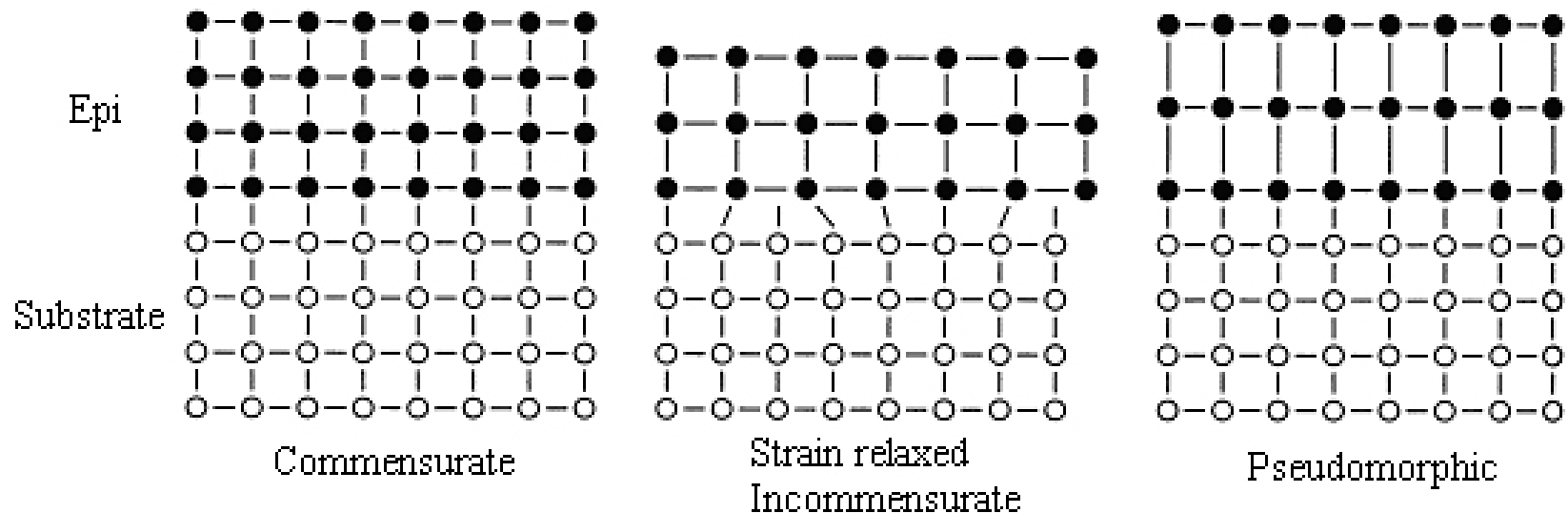


圖 3.3 磊晶成長示意圖

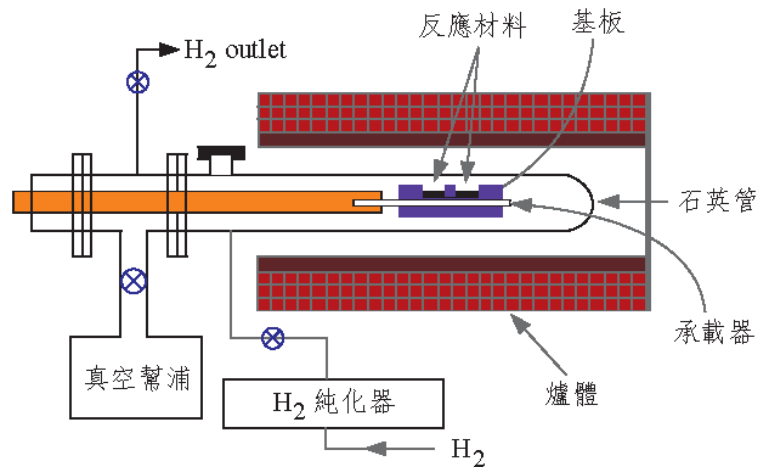
Epi/Substrate

- Lattice match between epilayer and substrate 磊晶薄膜與基板的晶格匹配關係

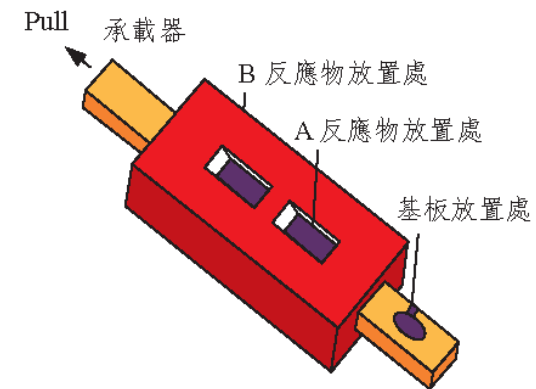


3.1 液相磊晶法 (Liquid Phase Epitaxy, LPE)

- 液相磊晶技術早在 1963 年就被開發並應用在 III-V 族半導體光電元件開發上 (如圖 3.4 所示)。



(a) LPE 系統反應器剖面圖

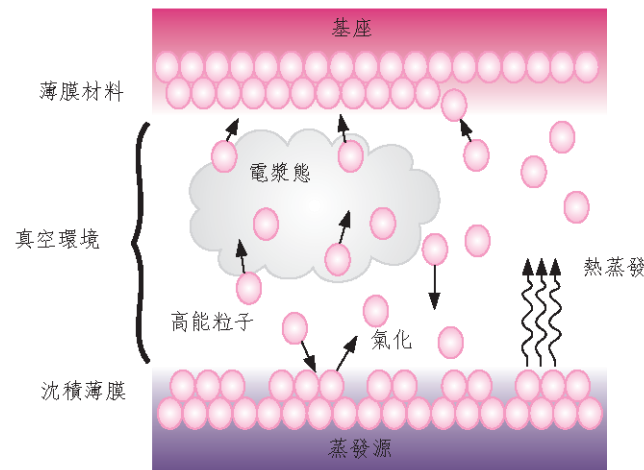


(b) 承載器的放大圖

以熔融態的液體材料直接和基板接觸而沉積晶膜。其優點為操作簡單、磊晶成長速度快以及可大量量產

3.2 氣相磊晶法 (Vapor Phase Epitaxy, VPE)

- 物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD) 主要是藉物理現象而後者則主要是以化學反應的方式，來進行薄膜的沉積。如圖 3.6 所示，PVD 法是在真空環境中，藉由熱蒸發或離子撞擊的方式，使蒸發源產生的原子或分子氣體於基板上沉積而形成薄膜的方法。



3.2 氣相磊晶法 (Vapor Phase Epitaxy, VPE)

- 化學氣相沉積法是將化學氣體注入反應室內，在維持一定高溫的基板表面上，藉由熱分解與化學反應進行磊晶薄膜成長。如圖 3.7 所示，這個過程大致上可分為質量傳輸製程、中間氣相形成、表面反應、吸附和脫附等機制。

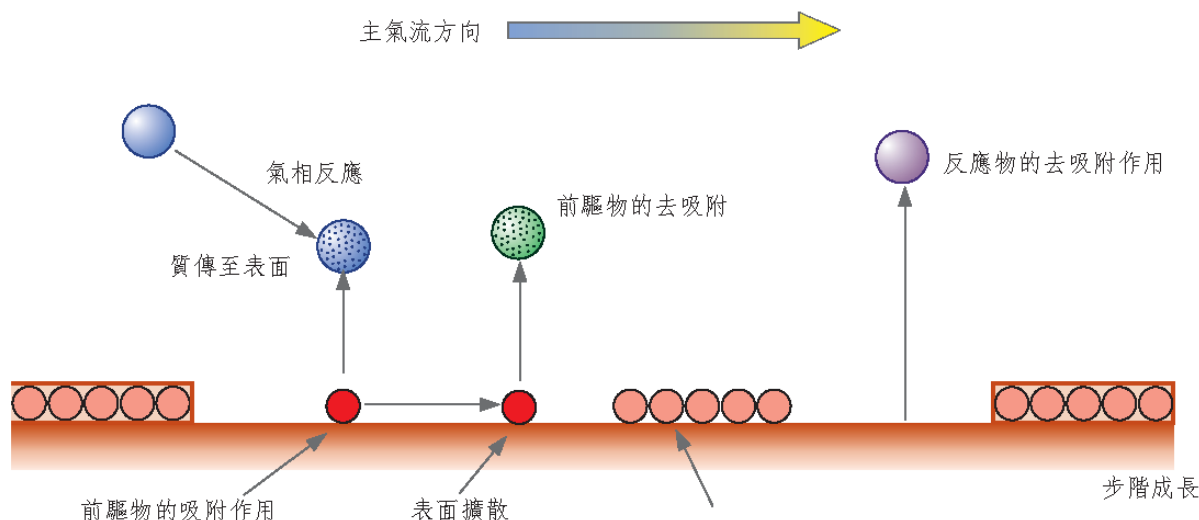


圖 3.7 化學汽相沉積機制示意圖

3.2 氣相磊晶法 (Vapor Phase Epitaxy, VPE)

■ 有機金屬化學氣相沉積 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)

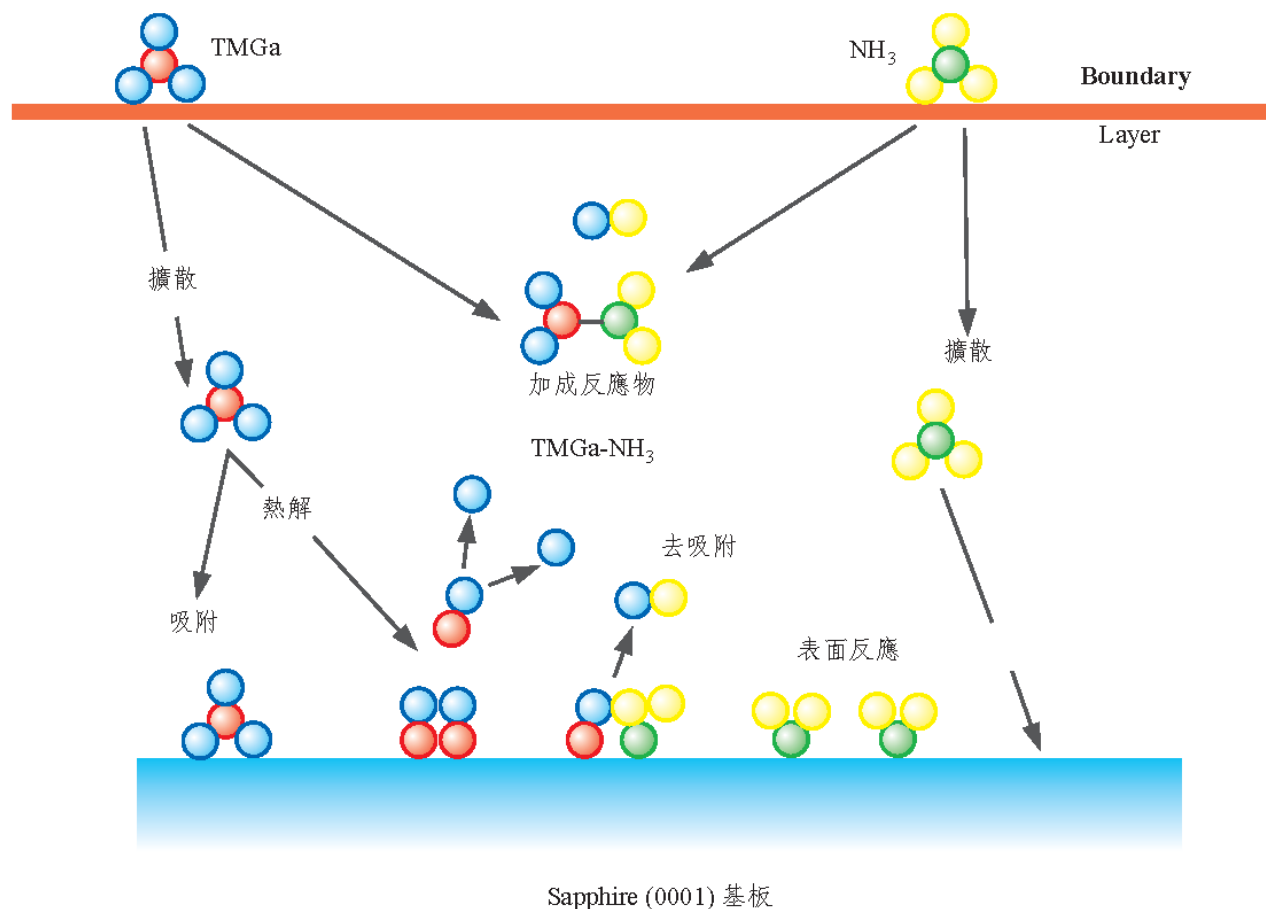


圖 3.13 MOCVD 法成長 GaN 示意圖

3.2 氣相磊晶法 (Vapor Phase Epitaxy, VPE)

□ 圖 3.14 所示為兩階段磊晶成長法。

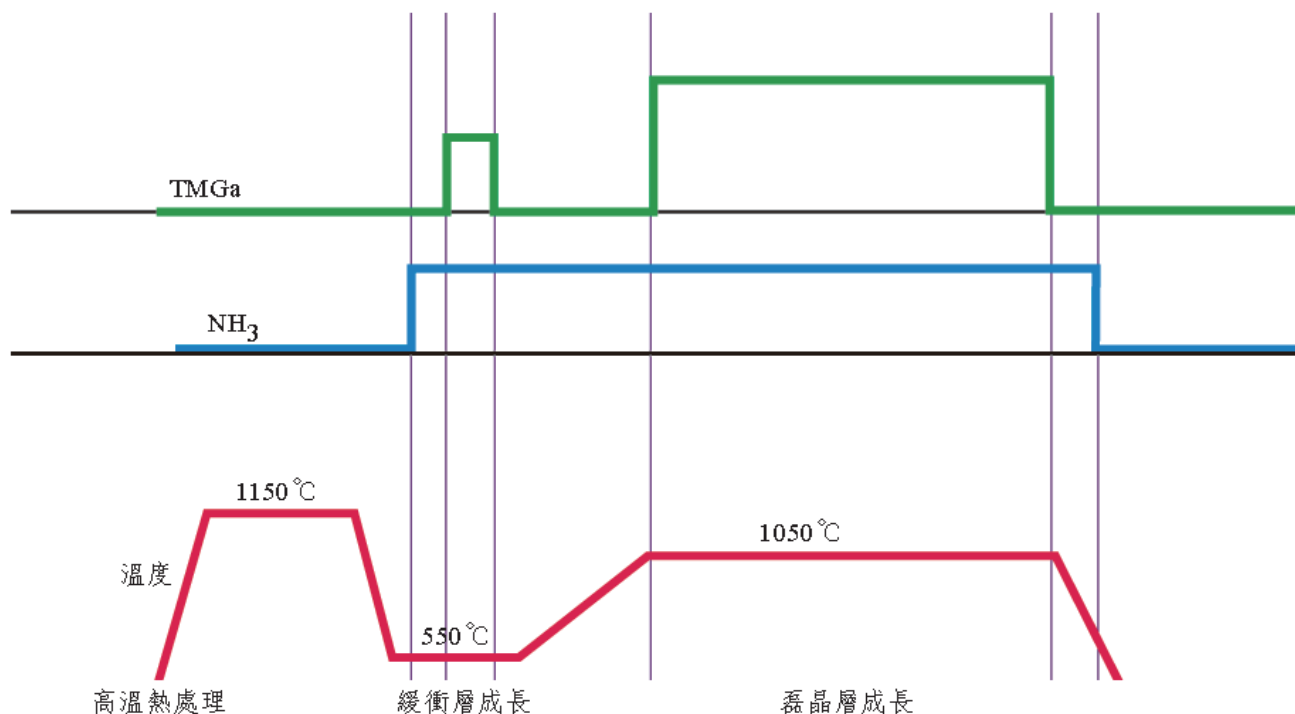


圖 3.14 兩階段磊晶成長法

3.2 氣相磊晶法 (Vapor Phase Epitaxy, VPE)

- 關於 MOCVD 反應爐的設計，特別值得一提的是 1991 年 9 月 Nakamura 所提出的雙流 MOCVD 系統（圖 3.15），這個創新改良將原本不被看好的 GaN 材料系列其設計的概念是利用兩個不同方向的氣流夾帶反應物到基板上作用。

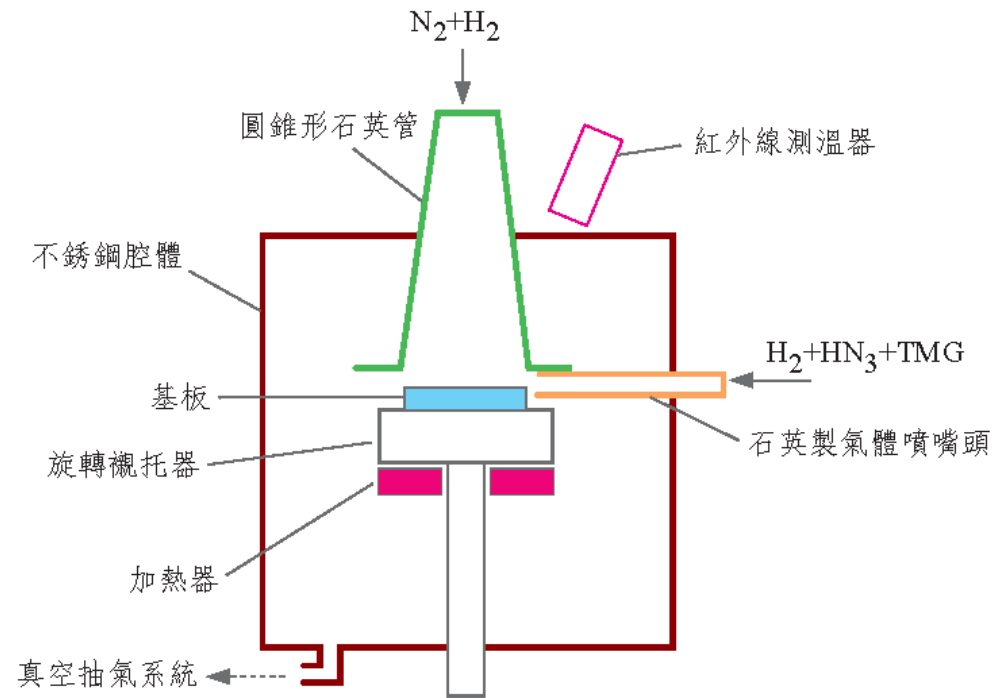


圖 3.15 雙流 MOCVD 系統的示意圖

3.3 分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, VPE)

- 分子束磊晶術 (molecular-beam epitaxy, MBE)，是在 1970 年代由 Arthur 與中研院卓以和院士等人研發之磊晶成長法。
- 如圖 3.16 所示，MBE 系統主要構造包括：成長腔體 (growth chamber)、緩衝腔體 (buffer or load-lock chamber)、高低真空各式幫浦 (cryopump、turbo pump、mechanic pump)、分子束源、反射式高能電子繞射裝置 (Reflective High Energy Electron Diffraction, RHEED (圖 3.17)) 與磁性推桿。

3.3 分子束磊晶 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

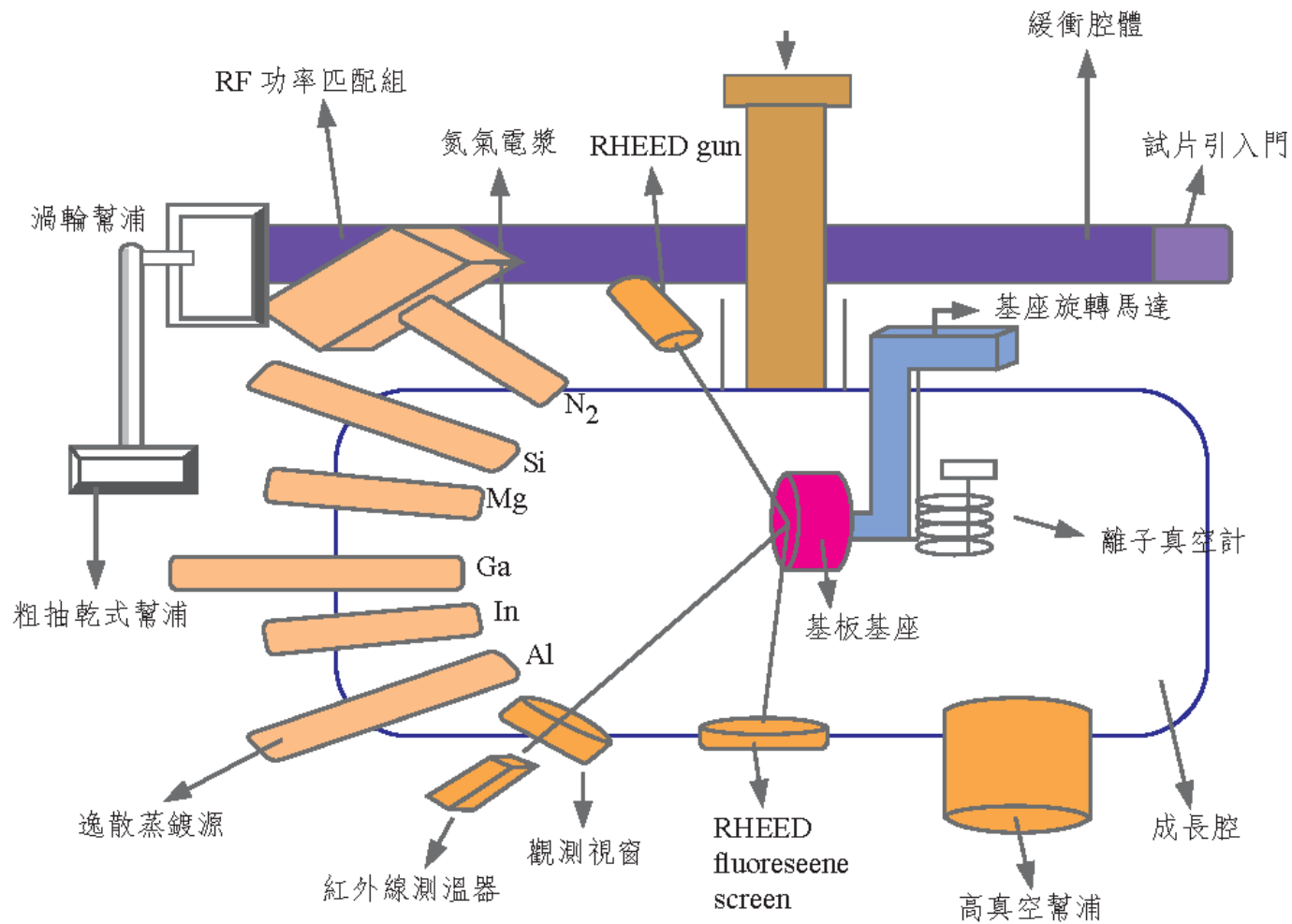


圖 3.16 MBE 系統結構示意圖

光電半導體磊晶生成法比較

	液相磊晶 (LPE)	氣相磊晶 (VPE)	分子束磊晶 (MBE)	有機金屬氣相磊晶 (MOCVD)
技術層次	低	中	中高	高
量產能力	高	中高	低	中
磊晶成長速度	高	中	中、低	中
成長極薄磊晶	難	不容易	容易	容易
磊晶純度	高	高	高	高
磊晶平整度	差	中	好	好