

半导体材料手册



第四机械工业部第四研究所

1965

U33044/2 TN30/19

说 明

一、为适应无线电产品小型化、半导体化形势发展的需要，我所特将半导体生产及试制中常用材料的技术条件选编成册，以供有关单位的工作人员参考。

二、由于半导体生产中用到的材料比较广泛，不可能将所有的材料一一列入手册中，故只选编了如下几部分：锗、硅半导体；化合物半导体；高纯金属；高纯掺杂剂；金属材料；表面保护和封装剂；高纯腐蚀和清洗剂；其它辅助材料。

三、资料主要是来源于部属厂、所现行的技术条件，並参考了有关的资料，在可能的条件下，我们补充了国内生产的实际指标。

四、由于编写人员水平有限，加之半导体所用材料要求较为特殊，至使很多材料目前尚无正式技术条件，所以手册内容还不全面，形式也不够统一。请大家阅后提出改正意见。

目 录

一、锗、硅半导体材料

1. 锗材料简介	1
2. 锗技术条件	2
3. 纯锗锭技术条件	4
4. 锗单晶技术条件	7
5. 硅材料简介	11
6. 高纯硅(多晶)技术条件	12
7. 硅单晶技术条件	14
8. 硅外延片技术要求	19

二、化合物半导体

9. 砷化镓单晶体	20
10. 铋化铟单晶体	21

三、高纯金属及其常用合金

11. 高纯硼技术条件	22
12. 高纯铝丝技术条件	24
13. 高纯镓技术条件	26
14. 高纯铟技术条件	29
15. 高纯铊技术条件	32
16. 高纯磷技术条件	35
17. 高纯砷技术条件	37
18. 高纯锡技术条件	40
19. 高纯铋技术条件	43

20. 高纯锌技术条件	46
21. 高纯镉技术条件	48
22. 高纯硒技术条件	51
23. 高纯碲技术条件	54
24. 高纯银技术条件	57
25. 高纯金技术条件	60
26. 高纯锡技术条件	63
27. 高纯镍丝技术条件	66
28. 常用合金技术条件	68

四、高纯掺杂剂

29. 高纯五氧化二磷技术条件	72
30. 光谱纯三氯化磷技术条件	74
31. 高纯三氧化二硼技术条件	76
32. 高纯三氯化硼技术条件	78
33. 高纯硼酸技术条件	80
34. 高纯三氧化硅技术条件	82
35. 光谱纯氧化钙技术条件	83

五、金属材料

36. 镍丝技术要求	84
37. 镍带技术要求	86
38. 镀铜铁镍合金丝(原称杜镁丝)技术条件	88
39. 可伐合金 $\text{Ni}_{29}\text{Co}_{18}$ 技术条件	91
40. 《MB》元氧铜技术要求	94
41. 优良碳素结构钢(08 [#] 、10 [#])	96
42. 银铜焊料(丝、片)技术条件	98

六、表面保护和封装剂

43. 分子筛	100
44. 硅脂(仿英国MS-5)技术条件	102
45. 活性氧化铝技术条件	104
46. 硅胶技术条件	105
47. B中胶液技术条件	108
48. 聚三氟氯乙烯树脂	110
49. 聚三氟氯乙烯悬浮液	111
50. 聚乙烯咪唑技术要求	112

七、高纯腐蚀和清洗剂

51. 乙醇技术要求	113
52. 丙酮技术要求	114
53. 特纯乙酸技术要求	116
54. 高纯双氧水技术条件	117
55. 特纯氢氟酸技术条件	118
56. 特纯硝酸技术条件	119
57. 特纯硫酸技术条件	120
58. 特纯盐酸技术条件	121
59. 米吐尔	122
60. 米氏铜	123
61. 聚乙稀醇桂皮酸酯	124

八、其他辅助材料

62. 3C-4玻璃技术条件	125
63. 3C-8玻璃技术条件	128

64. 高纯度石英制品技术条件	129
65. 石墨技术条件	130
66. 3404 环氧树脂基绝缘漆技术条件	132
67. 2085 中黑色磁漆技术条件	134
68. 2086 中黑色磁漆技术条件	135
69. 磁胶技术条件	137
70. 氧化铝微粉技术条件	138
71. 磁粉技术条件	139
72. 李普曼感光版条件	140

锗材料简介

锗是半导体器件的主要材料之一。锗材料无论从纯度、晶体完整性，单晶的制备方法以及材料的特性研究等都极为深入广泛，而且已稳定地投入大量生产。

锗是银白色的脆性金属，金刚石型立方结晶。

锗在空气中很稳定，在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时迅速氧化生成二氧化锗。

锗可溶于过氧化氢的碱性液和王水中。

锗不生成碳化物，故可在石墨坩埚中溶化。

锗为地壳中分布极为分散的稀有金属，其含量约为百万分之二。

冶金部所属北京有色研究院建立有较完整的锗生产车间。锗的一般性质见下表：

原子序数	32
原子量	72.60
晶格常数 (25°C)	5.66 埃
比重 (25°C)	5.32 克/厘米 ³
熔点	936°C
热导率	0.14 卡/秒·厘米·度
比热 ($0\sim 100^{\circ}\text{C}$)	0.74 卡/克·度
线膨胀系数 (在 20°C)	$6.1\times 10^{-6}/\text{度}$
体弹性模量	1.3×10^{12} 达因/厘米
介电常数	16
禁带宽度 (OK)	0.75 电子伏
本征载流子密度 (27°C)	$2.4\times 10^{13}/\text{厘米}^3$
本征电阻率 (27°C)	50 欧姆·厘米

锗技术条件

一、定义与用途：本技术条件所规定的金属锗为经过化学精制的锗，用于铸锗锭供区域提纯。

二、技术要求：

1. 金属锗必须制成锗锭，每个锗锭的重量规定为0.5Kg、1Kg、2Kg三种。

2. 锗锭表面应具有银灰色的光泽。表面有污物时，必须腐蚀除去，腐蚀办法可采用含15% H_2O_2 和3—5% $NaOH$ 的混合物煮沸，腐蚀液残留物需用蒸馏水洗涤。

3. 金属锗分一级、二级二种其化学成分规定如下：

化学成分	一级(%)	二级(%)
锗(Ge)	99.999	99.99
砷(As)	0.00005	0.0005
硅(Si)	0.0001	0.001
铁(Fe)	0.00005	0.0005
铝(Al)	0.00005	0.0005
镁(Mg)	0.00005	0.0005
硼(B)	0.0001	0.001
镓(Ga)	0.00005	0.0005
铜(Cu)	0.00001	0.0001
$(Sb+Ti+Tn+Ca+Mo+Ni+Zn) \leq 0.00054$		≤ 0.0054
其电阻率为：	级别	电阻率($\Omega-cm$)
	一级	≥ 3
	二级	≥ 0.1

三、验收规则及检验方法：

4. 分析检验方法：化学分析和化学光谱分析或物理测试两者任选其一均可。

5. 用四探针方法测定金属锆的电阻率。

四、包装与运输：

6. 包装：金属锆需用塑料袋包好，每5或10个锭为一批，批重为2.5公斤、5公斤、10公斤装入木箱内，锆锭周围用木屑填满，把木箱封牢。

7. 木箱上应标明：产品名称、生产单位和出厂日期，批号。

8. 每批产品需附产品说明书和检验单，注明产品名称、生产单位、出厂日期、批号、检验者、包装负责人、一式三份，交使用单位。

纯锺铟技术条件

一、定义与用途：本技术条件所规定的锺铟为经区域提纯得到的锺铟，用作拉制锺单晶之原料。

二、技术要求：

1. 锺铟呈银白色，表面光洁，无外表夹杂物。锺铟长度不限。

2. 锺铟电阻率在室温下 (25°C) 应大于 50 欧姆—厘米。

3. 锺铟的化学成分规定见下表：

化学成分	技术要求	国内生产达到的实际值	国外参考资料		
			要 求	分析灵敏度	拟定制得
锗(Ge)	>99.999999	经区域提			
铝(Al)	1×10^{-7}	纯后, 测电	1×10^{-7}	5×10^{-6}	1×10^{-7}
硼(B)	1×10^{-7}	阻率为50	1×10^{-6}	2×10^{-5}	1×10^{-6}
镓(Ga)	1×10^{-7}	$\Omega\text{-cm}$, 推	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$	2×10^{-6}	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$
铁(Fe)	1×10^{-8}	出纯度达10	1×10^{-7}	5×10^{-6}	1×10^{-7}
钙(Ca)	1×10^{-7}	个9左右,	1×10^{-6}	5×10^{-5}	1×10^{-6}
硅(Si)	1×10^{-7}	即本征锗。	4×10^{-5}	4×10^{-5}	—
镁(Mg)	1×10^{-7}		5×10^{-6}	5×10^{-6}	—
锰(Mn)	1×10^{-8}		1×10^{-7}	—	1×10^{-7}
铜(Cu)	1×10^{-9}		1×10^{-8}	5×10^{-6}	1×10^{-8}
钼(Mo)	1×10^{-7}		1×10^{-5}	1×10^{-5}	—
铅(Pb)	1×10^{-7}		1×10^{-7}	5×10^{-6}	1×10^{-7}
银(Ag)	1×10^{-7}		1×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
硫(S)	1×10^{-7}		1×10^{-7}	2×10^{-5}	1×10^{-7}
钛(Ti)	1×10^{-7}		1×10^{-6}	—	1×10^{-6}
磷(P)	1×10^{-7}		5×10^{-6}	5×10^{-6}	—
铬(Cr)	1×10^{-7}		3×10^{-6}	3×10^{-6}	—
钠(Na)	1×10^{-8}		1×10^{-7}	—	1×10^{-7}
锌(Zn)	1×10^{-8}		1×10^{-7}	5×10^{-5}	1×10^{-7}
氮(N ₂)			1×10^{-3}	—	1×10^{-3}
氩(Ar)			1×10^{-3}	—	1×10^{-3}
氢(H ₂)			1×10^{-4}	—	1×10^{-4}
氦(He)			1×10^{-3}	—	1×10^{-3}
氧(O ₂)			1×10^{-3}	—	1×10^{-3}
氯(Cl ₂)			1×10^{-6}	1×10^{-4}	1×10^{-6}

三、验收规则：

4. 对第 1、2 条必须 100% 检验，从每批中 5 公斤以下抽取任意两块，每块重 0.5 克进行第 3 条分析。

5. 符合要求的锺铈可以直接用来拉单晶，不符合者重作区域提纯的原料。

四、验收方法：

6. 化学成分用光谱分析方法进行定量分析，分析结果不符合第二节第 3 条规定者，全批锺铈作为区域提纯原料或退回。

7. 电阻率用四探针方法进行测定，沿着铈的轴线方向每隔 15 毫米测一点，取其合格部分。

五、包装与标志：

8. 锺铈用塑料口袋包好后，装在用硬纸板制成的圆筒(或方箱)中，每筒一条，以防锺铈互相撞击而粉碎。

9. 每筒应附硬纸的标签，注明材料名称、牌号、电阻率分布、化学成分、材料的净重、生产批号、出厂日期及制造厂名、检验员代号及检验合格印。

锗单晶技术条件

一、用途:

- 1、本标准适用于制造晶体二、三极管用的锗单晶。

二、分类:

- 2、锗单晶按导电类型可分为:

- (1) 电子导电性锗单晶 [N型];
- (2) 空穴导电性锗单晶 [P型]。

- 3、锗单晶牌号按电阻率及少数载流子寿命的数值分类。

- (1) 第一个字母 Z 表示锗材料;
- (2) 第二个字母用 N 或 P 表示导电类型;
- (3) 第三第四个字母用元素符号表示掺杂元素;
- (4) 分子表示电阻率的数值 ($\Omega \cdot \text{cm}$), 分母表示少数载流子寿命值 (μs)。

- 4、根据导电类型、电阻率、寿命和位错密度生产下列各种牌号的锗单晶。

上海元件五厂厂订牌号表:

牌 号	电阻率范围 $\Omega \cdot \text{cm}$	少数载流子 寿命 μs	平均位错 密度 cm^{-2}	晶向 [111] 允许 偏离角度
ZP _{Ga} 0.7/0.2	0.7~0.9	≤ 0.2	≤ 2000	2°
ZP _{Ga} 1/50	1 ± 0.2	≥ 50	≤ 8000	2°
ZP _{Ga} 1.2/60	1.2~2.5	≥ 60	≤ 8000	2°
ZP _{Ga} 2/0.2	2.0~3.5	0.2~0.7	≤ 3000	3°~5°
ZP _{Ga} 3/60	3 ± 1	≥ 60	≤ 6000	2°
ZP _{Ga} 3/60	3.0~5.0	≥ 60	≤ 3000	3°~5°

牌 号	电阻率范围 $\Omega\text{-cm}$	少数载流子 寿命 μs	平均位错 密度 cm^{-2}	晶向 [111] 允许 偏离角度
ZNsb 0.75/50	0.25~4	≥ 50		2°
ZNsb 13/125	19 ± 3	≥ 125		2°
ZNsb 14/90	1.4 ± 0.4	≥ 90	≤ 6000	2°
ZNsb 2/90	2 ± 0.7	≥ 90	≤ 6000	2°
ZNsb 4/110	4 ± 1	≥ 110	≤ 6000	2°
ZNsb 5/80	3 ± 1	≥ 80	≤ 8000	2°
ZNsb 3/90	3 ± 1	≥ 90	≤ 8000	2°
ZNsb 3/110	3 ± 1	≥ 110	≤ 8000	2°
ZNsb 12/100	12~13	> 100	< 6000	

北京电子管厂厂订牌号表:

牌 号	导电 类型	电阻率范围 $\Omega\text{-cm}$	扩散长度 mm	截面上平均位 错密度 cm^{-2}	晶向与 [111] 允 许偏离角度
ZD 1.5/0.6	N	1.2~1.8	≥ 0.6	< 6000	2°
ZD 2/0.5	N	2 ± 0.4	≥ 0.5	< 8000	2°
ZD 2.5/0.65	N	2.5 ± 0.3	≥ 0.65	< 6000	2°
ZD 3/0.6	N	3 ± 0.6	≥ 0.6	< 8000	2°
ZD 3/0.7	N	3 ± 0.5	≥ 0.7	< 6000	2°
ZD 4/0.7	N	3.5 ± 5	≥ 0.7	< 8000	2°
ZD 6/0.7	N	6 ± 1	≥ 0.7	< 8000	2°
ZD 10/1.0	N	10 ± 2	≥ 1.0	< 8000	2°
ZD 10/0.8	N	10~27	≥ 0.8		2°
ZD 27/1.5	N	24~30	≥ 1.5	< 8000	2°
ZD 30/0.8	N	30 ± 6	≥ 0.8		

牌 号	导电 类型	电阻率范围 $\Omega \cdot \text{cm}$	扩散长度 mm	截面上平均位 错密度 cm^{-2}	晶向与(111)允许 偏离度数
ZK 1/0.6	P	1 ± 0.2	≥ 0.6	< 8000	2°
ZK 2/0.6	P	2 ± 0.4	≥ 0.6	< 8000	2°
ZK 2.5/0.6	P	2.5 ± 0.5	≥ 0.6	< 8000	2°
ZK 4/0.7	P	4 ± 1	≥ 0.7	< 8000	2°
ZK 15/0.6	P	1.5 ± 0.3	≥ 0.6	< 8000	2°
附 注	各厂牌号差别很大，表示方法也不相同，举出两个作例。				

三、技术要求：

- 5、制成的锗锭应全部为单晶体。
- 6、全部单晶体皆采用以晶轴方向为[111]的籽晶拉制。
- 7、锗锭的重量不应小于40克，其成品部分横断面内切圆的直径不应小于30毫米。
- 8、对高电阻率单晶外表皮和横断面的导电类型应一致。
- 9、锗锭的横截面上的电阻率九个定点中七个以上的定点与标准值的偏差不应超过 $\pm 10\%$ 。
- 10、锗锭端面上的寿命九个定点中7个定点的寿命符合标准值，其它2个定点的寿命不得低于5%。
- 11、用来制造三极管的锗，必须采用晶轴方向为[111]的籽晶拉制单晶的晶轴与[111]轴的偏差须 $\leq 2^\circ$ 。
- 12、用来制造三极管的锗单晶应取20%制成品测定其[111]面上的位错密度。

四、验收规则与试验方法：

- 13、每个单晶体应由承制单位技术监督部门检验下列参数：
 - (1) 导电类型；

(2) 电阻率；

(3) 少数载流子寿命；

(4) 平均位错密度；

(5) 晶轴方向。

14. 用热探针法检验导电类型。

15. 用四探针法沿锗锭的轴线与两端面检验电阻率，每二点之间的距离不小于10 mm。

16. 用点接触电导调制的双脉冲方法测少数载流子寿命。

17. 用数腐蚀坑方法观测低电阻率横截面上位错密度，同一个截面上测量腐蚀坑最多及最小两处；求两者之平均得平均位错密度。

18. 用光反射法测晶体之取向。

19. 如果第13条中之四个参数，即使有一个参数与表中所规定数值不符合时，则锗锭作废品处理。

五、包装与标志：

20. 每个锗锭用软纸和棉花包好，放于塑料盒或硬纸盒内，每个锗锭应附有一份说明书，其上注明：

(1) 制造单位名称；

(2) 材料名称与牌号；

(3) 锗锭编号；

(4) 锗锭重量；

(5) 晶轴方向；

(6) 导电类型；

(7) 锗锭轴线和截面上的电阻率；

(8) 少数载流子寿命；

(9) 位错密度；

(10) 参数测量记录单编号；

(11) 制造日期。

硅 材 料 简 介

硅是半导体器件的主要材料之一，硅材料无论从纯度，晶体完整性，单晶的制备方法以及材料的特性研究等都极为深入广泛，而且已稳定地投入大量生产。

硅是深灰色的硬而脆的金属，单晶呈金刚石型立方结构。

硅不活泼，几乎不溶于所有的酸，包括氢氟酸在内。熔融的硅具有很高的化学活泼性。

硅在凝固时，体积膨胀达10%（比石英大得多）。

SiCl_4 是制取纯硅的主要化学产物。

硅的资源很丰富，约佔地壳的20%。

冶金部所属北京有色院，上海有色所及上海901厂都可生产硅。

硅的一般性质见下表：

原子序数	14
原子量	28.08
晶格常数 (25°C)	5.43 埃
比重 (25°C)	2.33 克/厘米 ³
熔 点	1420°C
热导率	0.20 卡/秒·厘米·度
比 热 (0~100°C)	0.181 卡
线膨胀系数 (在20°C)	4.2×10^{-6} /度
体弹性模量	1.67×10^{12} 达因/厘米 ²
介电常数	11.7
禁带宽度 (°K)	1.21 电子伏
本征载流子密度 (27°C)	1.5×10^{10} /厘米 ³
本征电阻率 (27°C)	3×10^5 欧姆—厘米