

半导体技术普及读物

锗晶体管用材料和零件的制备

上海无线电七厂编



半导体技术普及读物

锗晶体管用材料和零件的制备

(内部读物 注意保存)



上海无线电七厂编

1968

本书简介

本书着重叙述锗合金型晶体管和合金扩散型晶体管所用的各种材料和零件的制备工艺。书中以较多的篇幅讨论了锗的提纯、锗单晶的制备、检验和测试以及各种晶片的加工方法。书中还介绍了合金球及其它各种玻璃零件和金属零件的制备工艺。本书叙述时既提供制造方法亦简要地阐明原理。

本书第一章由丁冬青执笔,第二章由赵建中执笔,第三章由孙鸿、吴祈光执笔,第四章由沈德重、周涤尘、徐寿颐 and 曹明福执笔,第五章由沈德重执笔,第六章由吴伯仁和徐绍余执笔。

锗晶体管用材料和零件的制备

上海无线电七厂编

上海无线电七厂出版发行

上海红卫印刷厂印刷

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ 印张 $5 \frac{1}{2}$ 排版字数 117,234

1968年6月第一版 1969年6月第二次印刷

印数: 3501~6500

内部发行 定价: 0.50 元

序

“人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。”如果说，由蒸汽机的出现而爆发的工业革命把人类社会向前大大推进一步的话，那末现代化电子工业的发展将是在我国进行人类历史上一次新的工业革命的出发点。

发展现代化电子工业不仅是国防工业的需要，而且是一切工业、交通部门的需要，因此在我国大力发展现代化电子工业是一项具有重大战略意义的决策。

作为无线电电子技术的基础，从本世纪的初期直至五十年代初是真空器件，然而自从二十年前半导体三极管的发明，以及其后其它各种半导体器件的大量涌现，乃至固体电路和各种微电子电路的问世之后，在许多领域，电子管都已黯然失色。可以说，现代电子工业的特征就是半导体化。

我国的半导体工业是在毛泽东思想光辉照耀下诞生和发展起来的，但是以中国赫鲁晓夫为首的党内一小撮走资本主义道路的当权派疯狂抵制毛主席的无产阶级革命路线，竭力推行奴隶主义、爬行主义、取消主义的修正主义路线，致使我国半导体工业的发展受到了阻碍。在毛主席亲自发动和领导的、史无前例的无产阶级文化大革命中，中国赫鲁晓夫的修正主义路线在各方面都彻底破了产。今天是我们彻底清算他们的罪行和肃清他们流毒的时候了。

伟大的导师毛主席教导我们：“要把一个落后的农业的中国改变成为一个先进的工业化的中国，我们面前的工作是很

艰苦的，我们的经验是很不够的。因此，必须善于学习。”我厂广大工人和革命职工深感自己肩负着的任务的重大，觉得自己非常需要学习。他们不但非常希望把自己生产实践中的经验体会总结出来，使感性认识上升为理性认识，而且也非常希望学一些理论知识使经验带上条理性、综合性。然而，现有的图书资料，或内容艰深，不易入门，或泛泛而谈，隔靴搔痒，都在不同程度上满足不了广大工人和干部阅读学习的要求。在这场震撼全球的无产阶级文化大革命中，我厂广大工人和革命技术人员在战无不胜的毛泽东思想伟大红旗指引下，彻底批判了修正主义的工业路线、科研路线以及教育路线，他们以科学文化的主人的姿态，发扬敢于革命，敢于实践的精神，拿起笔来总结经验，编写半导体技术的普及读物。经过一年的时间，已有三种付印。应该指出，这套读物在选题、拟目、定调、编写、绘图、讨论、修改定稿时，无不集中了集体的智慧，书中每个字，每幅图都是集体劳动的结晶，而这套读物本身就是无产阶级文化大革命的一项有意义的成果。

这些读物的初稿都经过许多工人同志试读，广泛征求了意见，并由有关同志对初稿作了多次的不同程度的增删修改。这套读物可供从事半导体器件制造的工人和干部阅读，然而书中可能还存在不少缺点，希望工人同志和各方面的读者批评指正。

这套读物目前出三种，以后根据需要在可能还可以出下去。

上海无线电七厂革命委员会

一九六八年五月

目 录

序	i
第一章 锆的化学制备和区域提纯	1
1.1 锆的来源、富集及其理化性质	1
1.2 锆的化学提纯	3
1.3 分凝现象和正常凝固	4
1.4 区域提纯原理	8
1.5 区域提纯的设备	12
1.6 区域提纯的操作工艺	15
第二章 锆单晶的生长	22
2.1 引论	22
2.2 从液相中生长单晶的过程和理论	27
2.3 单晶炉直拉法制备锆单晶	32
2.4 横拉法制备锆单晶	45
2.5 单晶中的位错	49
2.6 锆中的杂质和掺杂	53
2.7 影响单晶生长的各种因素	65
2.8 特殊单晶的生长	72
第三章 半导体材料的测量	77
3.1 单晶晶向的测定	77
3.2 导电类型的测定	82
3.3 电阻率的测量	83
3.4 寿命的测量	89
3.5 位错密度的测定	96

第四章 晶体薄片的加工	99
4.1 晶体大片的切割	99
4.2 晶体大片的研磨	109
4.3 晶体小片的切割	119
第五章 合金球的制备	129
5.1 合金的基本知识	129
5.2 器件对合金材料的基本要求	131
5.3 合金的制备工艺	133
5.4 合金球的制备	141
第六章 晶体管其它零部件的制备	148
6.1 引线	148
6.2 玻璃制件	151
6.3 金属冲制件	156
6.4 芯柱	163

第一章 锗的化学制备和区域提纯

1.1 锗的来源、富集及其理化性质

1.1.1 锗的来源

在地壳中，锗的含量约占百万分之二，并不比锌和铅少，可是因为它的分布极为分散，以往开采制备得不多，因此人们常称它为稀有元素。

锗的来源主要有三方面：

1. 在煤和烟灰中常含有微量的锗，一般每吨煤中含有几克锗，含量高的可达几千克。锗通常作为副产品来提取。
2. 在一些金属矿物，如闪锌矿、铁矿等中也有微量的锗，含量约为 0.01~0.1%，一般也作为副产品来提取。
3. 有些地区（主要在非洲，南美洲）发现有含锗较多的矿，如硫银锗($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$)矿中含锗达 6%；在锗石($7\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$)矿中含锗量达 10%。这些都是最重要的锗矿，但都很罕见。

1.1.2 锗的富集

由于锗元素如此分散，通常须经过下列三种方法进行富集：

1. 对液体原料常用沉淀剂单宁酸或硫化氢等使其沉淀，过滤后高温灼烧得到锗的氧化物。

2. 对气体原料常用氨水等反复洗气, 使锗溶入。

3. 对固体原料常用热浓硫酸溶解锗, 或使锗与碳酸钠共熔, 以生成可溶性钠盐, 然后用水浸出。

富集的过程是得到锗的整个过程中较为重要的一步。富集后锗含量的多少直接决定以后加工过程中的生产效率。

1.1.3 锗的理化性质

1. 锗的化学性质

(1) 锗在空气中的氧化情况

锗在干燥和潮湿的空气中都很稳定。空气中的氧对锗没有影响, 锗和氧只有加热到 400°C 以上才能相互作用。

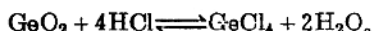
(2) 锗与酸硷的作用

水与锗不发生作用。盐酸与稀硫酸对锗不起作用, 锗能溶于热的浓硫酸和王水中, 并发生化学反应。强硷溶液对于锗不起作用, 例如 50% 的氢氧化钠溶液, 甚至于在 90°C 时都不与锗起反应。

(3) 锗在电位序中的位置

在电位序中, 锗位于铜与银之间, 所以锗能容易地被许多金属(例如锌)从它的盐中取代出来。

(4) 二氧化锗在盐酸溶液中形成下列水解平衡:



从这溶液中可以将容易挥发的四氯化锗蒸馏出来。这在制备和分析化学上都很重要。

2. 锗的物理性质

锗是一种灰白色的具有金属光泽的很脆的半金属, 在结晶状态时形成金刚石型晶格, 锗蒸汽在冷却表面(如岩盐表面)冷凝时可以得到锗的无定形态。

1.2 锗的化学提纯

富集以后，用化学方法从矿物或烟灰中的 GeO_2 中制取锗的生产流程如图 1.1 所示。这个过程就是锗的化学提纯过程。

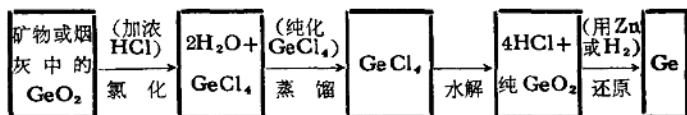


图 1.1 从矿物或烟灰中的 GeO_2 化学制取锗的生产流程

1. 锗的氯化精馏处理

将富集后的锗灼烧或加入氧化剂(如双氧水，硝酸等)，使它变成氧化物后，再进行氯化处理。氯化剂可用盐酸，反应方程式如下：

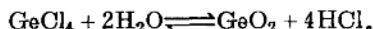


这样制得的四氯化锗内含有大量的砷，还要用强氧化法或盐酸萃取法除去杂质砷。

氧化后的纯度还是不够高的，要用精馏法进一步纯化。精馏就是多次地运用部分冷凝的方法使混合液分离成纯组分。精馏的效率还是较高的，如在精馏前每吨有 10 克砷，则精馏后每吨只有 0.1 克了。

2. 二氧化锗的制备

经过氯化精馏处理的四氯化锗，用去离子水(电阻率大于 5 兆欧·厘米)进行水解，即可得到二氧化锗。反应式如下：



以上过程中所用一切容器必须高度清洁，才能保证高纯二氧化锗的获得。

3. 金属锗的制取

氧化锗还原成锗的还原剂可用碳、氢或锌。由于碳和锌的纯度不易保证，且设备复杂，所以实用上多采用氢还原法。氢还原法制取锗的过程如下：

将二氧化锗装入石英舟或石墨舟，再放到石英管中，通入纯的氢气，在 $600\sim 650^\circ\text{C}$ 下还原。反应式如下：



反应的终止与否，以是否还继续产生水为标志。一般这段时间约需 5 小时左右。还原完毕后，再在 850°C 高温下灼烧半小时，以后慢慢冷却，直到室温时停止通氢气，即可得到暗灰色的粉末状锗，纯度可以达到 4~5 个“9”。这纯度远远不能满足半导体器件的要求，因而还必须将这些经过化学提纯的材料进行区域提纯。

1.3 分凝现象和正常凝固

高纯度的锗材料对制造晶体管有很大意义。要制造晶体管，就要能够控制所用半导体材料的电阻率和少数载流子的寿命等，而这首先要求有超高纯度的原材料，然后掺进一定杂质来控制电导率和寿命。化学提纯方法得到的锗材料的纯度可以达到光谱纯(4~5个“9”)，但这种纯度的锗材料对一般半导体器件还是不符合要求的，必须再进行物理方法的提纯，即所谓区域提纯。在谈锗的区域提纯之前，先叙述一下分凝现象和正常凝固。

1.3.1 分凝现象

二元系(例如锗和某种杂质组成的二元系)的凝固过程如图 1.2 所示。

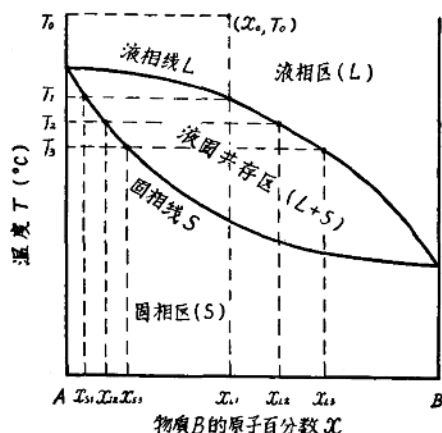


图 1.2 一个二元系的凝固过程在相图上的表示

处于固液两相平衡状态时，固液两相中杂质浓度不同。凝固之后，在固体中各部分杂质浓度不同，这种现象就是分凝现象。

组元 A 和 B 组成的系统处于固液两相平衡时，固相与液相中成份不同，现在引进一个物理量

$$k = \frac{x_s}{x_L}, \quad (1.1)$$

它表示 B 在 A 中的分凝系数，式中 x_s 是固相中物质 B 的原子百分数， x_L 是液相中物质 B 的原子百分数。

$$\text{经过转换得到} \quad k = \frac{C_S}{C_L}, \quad (1.2)$$

其中 C_S 是固相中物质 B 的浓度, C_L 是液相中物质 B 的浓度。

$k > 1$ 说明固相中杂质 B 的浓度比液相中大, 即熔化的锺凝固后, 杂质 B 集中到开始凝固的那一端, 而在后凝的部分杂质 B 的浓度小了。

$k < 1$ 则说明固相中杂质 B 的浓度比液相中小。即杂质集中在后凝固的部分。

对于 $k = 1$, 液、固两相中杂质 B 的浓度相同, 熔化凝固后杂质浓度不变。实验表明, 一般 k 值不等于 1。

由此可见, 利用分凝现象可以把物质中的杂质集中到一端, 也就是把物质的另一端提纯了, 对于 k 值与 1 相差很多的杂质较易除去。锺中杂质的分凝系数如表 1.1 所示。

表 1.1 锺中杂质元素的分凝系数

元素名称	元素符号	分凝系数	元素名称	元素符号	分凝系数
硼	B	17	锡	Sn	0.02
铝	Al	0.1	铜	Cu	1.5×10^{-5}
镓	Ga	0.1	银	Ag	$10^{-4} \sim 10^{-6}$
铟	In	0.001	金	Au	3×10^{-5}
铊	Tl	4×10^{-5}	镍	Ni	5×10^{-6}
磷	P	0.12	钴	Co	$\sim 10^{-6}$
砷	As	0.04	铁	Fe	$10^{-5} \sim 10^{-6}$
锑	Sb	0.003	锂	Li	> 0.01
铋	Bi	4×10^{-5}	锌	Zn	0.01

1.3.2 正常凝固

把锗锭全部熔化后,从一端开始沿锭长方向凝固,这种过程叫正常凝固。凝固后,锗锭中 k 大于1的杂质在锭的首端浓度较大;而 k 小于1的杂质在锭尾浓度较大。下一章将要介绍的拉单晶过程也是一种正常凝固过程。

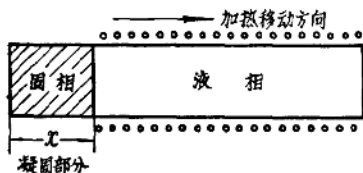


图 1.3 正常凝固示意图

图 1.3 是移动加热器发生正常凝固的示意图。

经过正常凝固后,固体中杂质浓度沿锭长变化的关系式为:

$$C_s = k C_0 (1-x)^{-(1-k)} \quad (1.3)$$

其中 x 是全长的几分之几, C_0 是锗锭原来的杂质浓度。

实际上由于固液界面的移动速度比杂质在液相中的扩散速度大,在界面附近的液相中发生杂质积累。这样,分凝系数就与无杂质积累时的平衡分凝系数不同,我们就称它为有效分凝系数 $k_{\text{有效}}$ 。对于不同分凝系数 k , 正常凝固的分布曲线如图 1.4 所示。

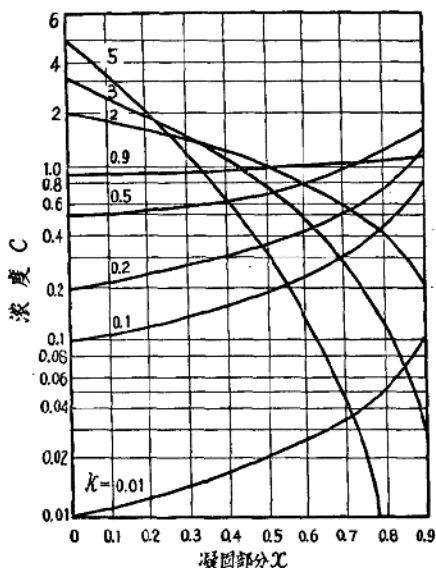


图 1.4 对不同分凝系数 k , 正常凝固的浓度分布曲线

1.4 区域提纯原理

1.4.1 引言

正常凝固提纯不能重复进行, 因为第二次提纯必须首先使整个锺锭全部熔化, 这样锺锭中杂质重新达到均匀分布, 这就破坏了第一次提纯的效果, 因此, 重复这个过程并不能进一步提高锺锭的纯度。这使我们想到若要克服这个困难可以把熔区长 L 变小(熔区就是锺锭处于熔融状态的区域), 也就是第二次熔化时, 采用高温区短的炉子, 不使整个锺锭熔化, 这样, 锺锭的熔区也就短了, 相对于锺锭以一个均匀速度去移动炉子, 则锺锭的熔区也随着移动。因此液固界面也随着炉子而移动, 在移动过程中保持熔区长度 L 不变。这样由于有分凝作用, $k < 1$ 的杂质也随着集中到后端, 前面部分得到了提纯, 这就是区域提纯法。区域提纯方法能反复提纯, 这就很好地克服了正常凝固提纯的缺点。

1.4.2 区域提纯后的杂质分布

1. 一次区域提纯

根据在锺锭中杂质原子总数不变的原理, 可以推算出经过一次区域提纯后杂质浓度分布的公式:

$$C_s(x) = C_0 [1 - (1 - k)e^{-\frac{kx}{L}}]. \quad (1.4)$$

其中 x 是锺锭上某点坐标与锺锭总长的比值, 相应于锺锭上各点的位置, C_0 是区域熔化以前锭的平均杂质浓度, L 是熔区长度。

2. 多次区域提纯

单就一次区域提纯效果而论，正常凝固提纯比区域提纯效果还高，实际工作中要求锆的纯度极高，一次提纯显然不能满足要求，所以我们进行多次提纯。在多次提纯过程中，就显示出区域提纯的优越性。因为它不必截去锭的尾端，而是使熔区一次又一次地通过锆锭，逐渐使一端纯化，把杂质赶到另一端，而得到高纯度的锆。用这种方法一般可以得到8个“9”的纯度。区域提纯方法不仅克服了用正常凝固法进行多次提纯时的困难，而且由于其熔区小可以用多个有一定间隔的熔区同时通过锆，从而大量节省了时间。见图1.5。

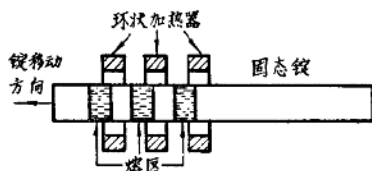


图 1.5 多次区域提纯示意图 (三个熔区)

经过多次提纯后，最后的杂质浓度 C 分布的关系式如下：

$$C = Ae^{Bx}, \quad (1.5)$$

其中系数 A 和 B 满足

$$A = \frac{C_0 B}{e^B - 1}, \quad (1.6)$$

$$k = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1}, \quad (1.7)$$

其中 l 是熔区长 L 与锭长 T 之比。

使用此公式时要注意，这个公式在锭末端处的一熔区长

范围内并不成立，因为这时熔区逐渐变小，变为正常凝固过程了。

从以上三个公式可考虑到：一次又一次的提纯，并不能够无限地提高纯度，最后会趋于一定的极限分布情况，纵使再提纯一次，这杂质浓度分布也不会有所变化。这时，某熔区内杂质浓度等于熔融前该熔区固体中杂质总数，达到最后分布。达到最后分布所需的提纯次数

$$n = (1 - 1.5) \frac{T}{L} \quad (1.8)$$

最终杂质浓度分布曲线如图 1.6 所示。

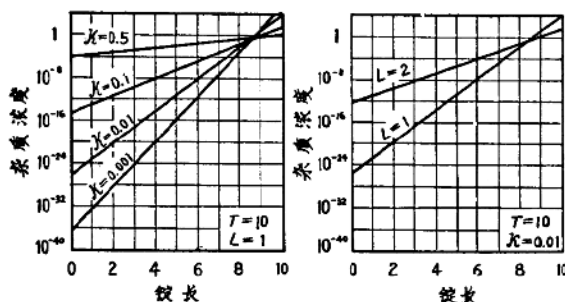


图 1.6 区域提纯后浓度最终分布图

从公式(1.5)和(1.6)可以看出，最终分布与 C_0 有关，如果 C_0 太大则最后杂质浓度也大，可以经过几次提纯之后，切去尾部，把较纯的部分熔成锭再进行区域提纯。

在熔区不变时，锭长 T 越大，则在某 x 处的地方就要纯些。若熔区 L 不变，则提纯次数就要增多，所以要在经验中找出一个适宜的锭长和熔区之比，一般 $T/L \approx 10$ 为宜。

从图 1.6 可以看出，熔区 L 小对浓度最终分布有利。从