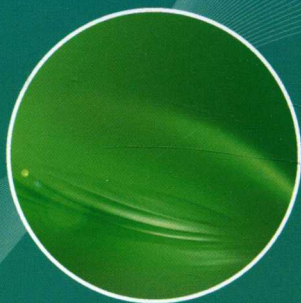


现代高纯气体

制取、分析与安全使用

尹恩华 著

99.99999... %



99.99999... %



科学出版社

现代高纯气体

制取、分析与安全使用

尹恩华 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书从高纯气体与集成电路等的关系说明气体纯度的重要性。集成电路的制造包括成膜、刻蚀、掺杂和注入、平衡及清洗等,无不需各种高纯气体。高纯气体的制取是本书的核心。本书介绍国内外最新文献,包括吸附、精馏、离子液体、金属有机骨架材料、贮氢材料、钯扩散、熔体合金、膜分离、吸杂剂、多级离心和制备色谱等新技术。除了气相色谱是高纯气体分析的主体外,书中介绍最新光谱、质谱和纳米技术在高纯气体杂质分析中的应用。考虑高纯气体绝大部分都是易燃易爆和剧毒气体,使用的安全措施尤为重要,故本书还介绍了容器、介质、传感器和废气的节能减排等相关知识。

本书可供从事高纯气体制备、分析与应用的研发人员、生产及管理人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

现代高纯气体:制取、分析与安全使用/尹恩华著. —北京:科学出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-03-044967-2

I. ①现… II. ①尹… III. ①气体-化工生产 IV. ①TQ116

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 129340 号

责任编辑:贾 超 李明楠 / 责任校对:张小霞
责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 7 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 7 月第一次印刷 印张:21 1/2

字数:400 000

定价:108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

这本书是我从事了 30 多年高纯(电子)气体分析的总结。当大规模集成电路线宽进入到 32/10nm 时,作为集成电路的重要原材料——气体越来越显重要。

气体是物质的气、液、固三态之一。十几年前,在国内的几乎所有著作中,还没有把“气体分析”作为一章或一节写入“仪器分析”方面的书籍,仪器分析所讲到的分析基本都是以固态和液态分析为主。尽管气相色谱分析中包括了气体分析的大部分内容,但是除了气相色谱外很少有与气体分析有关的仪器,这也是气体“仪器分析”难写的最重要原因。

近代的电子工业、生命科学和能源科学等领域的发展,离不开气体。这些看不见、摸不着的物质与固体、液体(包括物质的另外一种状态超临界流体)一样,将越来越被人们所看见、所认识、所重视。没有气体,就做不了集成电路、太阳能电池、光纤;气体不纯,就做不好半导体。

最早对人的新陈代谢研究也是从分析呼气中的氢气和甲烷的含量开始的,不同种类气体及其含量的排出反映着人身体的健康情况。以一氧化氮为例,它是一种极不稳定的生物自由基,是一种具有脂溶性的还原性气体。一氧化氮广泛分布于生物体内各组织中,特别是神经组织中。它是一种新型生物信使分子,1992 年被美国《科学》杂志评选为明星分子。由于发现一氧化氮的奇异作用,美国 F. Murad 等三人于 1998 年获得了生理学/医学诺贝尔奖。

物理学家为制备完美、无缺陷的“准”晶体,要求化学家提供“最纯”气体。现代的气体分析技术又为 6N~8N(气体纯度的一种表示方法,6N 即 99.9999%,6 个 9;8N 即 99.999999%,8 个 9,以此类推)及以上“最纯”气体制备保驾护航。

高纯气体的制取是本书的核心。在制取高纯气体方面,本书收集国内外最新专利文献,包括:吸附(各种吸附剂)、精馏、离子液体、金属骨架材料、贮氢材料、钨扩散、熔体合金、膜分离、吸杂剂(getter)、多级离心(centrifuga cascade)和制备色谱技术。

高纯气体的分析是关键,没有分析,纯度无从谈起。除了气相色谱是气体分析的主体外,最新的色谱-质谱尽管分析文献少有报道,但是已经是色谱以外的主要仪器了。近代光谱用于气体分析最近日显角色,考虑价格因素,光谱将会是质谱的强而有力的对手。

40 年前的气相色谱开拓了现代的气体分析技术,为石油工业和化学科学的发展奠定了基础,现代光学技术的发展则把气体分析的灵敏度提到新的高度,而质谱

又进一步把灵敏度提到最新高度。光腔衰荡光谱(cavity ring down spectroscopy, CRDS)、光腔增强拉曼光谱(cavity-enhanced Raman spectroscopy, CERS)、光表面波检测器(或谐振检测器)以及新型“耦合”分析仪器对痕量气体的灵敏度,甚至到 ppb(10^{-9})级,气相色谱与多种仪器联用技术提高了气体分析的选择性。这些新型分析仪器和分析方法不仅为高纯气体的研制打开了新途径,还为生命科学、环保、光伏、光纤、核能等研究领域开拓了新的研究方向。

气体分析一直在纵深发展,无论是灵敏度还是仪器的小型化、微型化,而器件向纳米化的发展从来就没有停止过。微流体器件对生命科学的检测就是一个很好的例子,这种微流体器件用于分析身体内的一氧化氮,所用的体液(血液等)量最低到 $1\mu\text{L}$,而制造微流体的工艺就是依赖于半导体工艺。随着 MEMS(微米机电系统)向 NEMS(纳米机电系统)的过渡,分析技术已经进入到测试灵敏度为 $10^{-18} \sim 10^{-21}\text{g}$ (甚至到称量分子的程度)的时代。

气体不被人们认识,还有一个重要原因:安全问题。书中介绍的近几十种常用的电子气体绝大多数是易燃、易爆、剧毒气体,为此本书在第四、第五章就国内外最新容器、介质、储存(含纯化)、检测和节能减排作了简单介绍。

在本书撰写过程中,所引用的专利文献占整体引用文献的约 38%,其中第二章所引用的专利文献占全章总文献的 59%,这一点在情理之中。使我感到困惑的是,在我所见的以往有关科技出版的书籍中,所引用的文献中专利文献是比较少的,希望以后读者能更多地重视专利文献。

尹恩华

2015 年 3 月

目 录

前言

第一章 高纯气体与电子学的关系	1
第一节 高纯气的分类和应用	1
一、引言	1
二、根据半导体工艺用气的分类	11
第二节 气体纯度对半导体器件(光伏、光纤……)的影响	15
一、高纯气体在半导体中的具体应用分类	15
二、气体纯度和杂质及其表示方法	15
三、气体中的杂质分类	16
四、大规模集成电路对气体纯度的要求	16
五、气体中杂质对半导体器件(光伏、光纤、电光源……)的影响	17
参考文献	19
第二章 气体纯化	20
第一节 吸附与吸附剂	20
一、吸附分离	20
二、吸附剂的物理性质	22
三、吸附剂及其他纯化材料和性能	26
四、气-固表面吸附平衡	35
五、吸附剂的具体应用	41
六、分子筛的其他应用	48
七、吸附树脂	50
第二节 精馏	51
一、蒸馏与精馏	52
二、气-液相平衡及计算	53
三、相平衡常数及计算	54
四、简单蒸馏	56
五、精馏	57
六、精馏塔	60
第三节 其他纯化气体方法	62
一、膜分离技术	62

二、催化剂	65
三、吸杂剂	66
四、熔体合金	67
五、钯合金扩散净化	67
六、贮氢材料	68
七、离子液体	69
第四节 现代电子气体的制造和纯化	70
一、新型的吸附(催化)剂	70
二、周期表 I A 族金属吸附剂(scavenger)	72
三、电子用特气的脱除痕量水	72
四、超低发射(ultra low emission, ULE)碳	75
五、终端低温纯化器	77
六、各种电子气的纯化	81
七、电化学制备砷烷气体	101
八、三氟化氮萃取精馏纯化	102
九、六氟化钨的合成和纯化	105
十、六氟化钼的制备和纯化	107
十一、六氟化硫的合成和纯化	108
十二、氯气等卤化物气体纯化	111
十三、金属烷基化合物的制备和纯化	112
十四、三甲基硼的特点及纯化技术指标	113
十五、多级离心分离技术应用于气体纯化	114
十六、制备色谱	115
第五节 混合气的配制和纯化	117
一、常用集成电路混合气	117
二、电光源用混合气	119
三、激光混合气	120
四、电子混合气的典型浓度和技术指标	121
五、电子混合气配制精度	122
六、混合气的纯化——镍-磷催化剂制备	123
参考文献	124
附录	127
第三章 高纯气体分析	131
第一节 气相色谱分析	131
一、气相色谱法分析的对象	131

二、气相色谱分析仪器简介和方法	132
三、色谱术语和色谱峰	133
四、色谱的基本理论	134
五、色谱仪的构成	139
六、气相色谱痕量分析	176
第二节 痕量水、氧的分析	179
一、痕量水分析	179
二、痕量氧分析	185
第三节 粒子分析	187
一、引言	187
二、微粒(金属杂质)对电子工业的重要性	188
三、大气尘的粒度分布	190
四、粒径	191
五、测定方法	192
第四节 现代高纯气体中痕量杂质分析	197
一、GC-MS 测定砷烷中杂质	197
二、GC-ICP-MS 锗烷中磷烷分析	199
三、GC-GC... 多维色谱技术	200
四、浓缩(富集)法分析高纯气体中杂质实例	203
五、分析仪器小型化	205
六、其他的痕量气体分析仪器和分析方法	216
参考文献	222
第四章 压力容器——气瓶	226
第一节 气瓶	226
一、定义	226
二、气瓶的安全监督和管理	226
三、按安全管理需要分类	226
四、气瓶命名规则	227
五、气瓶标志	228
第二节 气瓶附件	235
一、气瓶阀	235
二、气瓶压力泄放装置和回火防止器	237
第三节 低温液体贮运设备及其附件	238
一、引言	238
二、低温液体的特性和应用	238

第四节 气体安全和安全技术	238
一、燃烧和火灾事故	239
二、爆炸事故及防爆	240
三、气体毒物	242
第五节 现代气体贮存介质和容器	246
一、引言	246
二、离子液体	246
三、氟金属骨架材料	251
四、P-P(polymerized polymeric)和 POP(porous organic polymer)	252
参考文献	255
附录	256
附图	262
第五章 危险性气体的检测和节能减排	263
第一节 气敏传感器	263
一、引言	263
二、常见气敏元件的分类	263
三、质量传感器	268
四、气敏传感器的应用	273
五、基于新材料和 MEMS 的传感技术	277
六、选择性的气敏传感器	279
第二节 节能减排实例	281
一、节能减排实例一	281
二、节能减排实例二	283
三、节能减排实例三	284
四、节能减排实例四	286
五、节能减排实例五	287
六、节能减排实例六	287
七、节能减排实例七	289
参考文献	289
附录	292
附录 1: 常见电子气体国家标准(GB/T)、行业标准(HG)编号列表(部分)	292
附录 2: 国外电子气体标准(部分)	296
附录 3: 常用气相色谱图	311

第一章 高纯气体与电子学的关系

第一节 高纯气的分类和应用

一、引言

不同的国家和地区在界定气体的外界条件时,由于科学技术发展状况不同,历史渊源的差异,以及研究的目的、出发点相异,很难求得统一,至今各国还没有一个统一的标准。在压力为 1.013bar(1bar=1×10⁵Pa),温度为 20℃时,或者在 50℃时蒸气压超过 3bar 时的任何物质,这是 ISO/FDIS 11622:2005 对气体的界定。用温度和压力两个状态参数就可确定物质的相态,尽管不同国家和地区对气体的界定温度不同,但压力基本相同。

气体作为重要产品,只有到了 20 世纪 60~70 年代后(以集成电路出现为准),才初显其重要性,那时的半导体物理学家要求化学家提供特纯气体,一句话——越纯越好,这就是说分析检测的灵敏度要到“极限”,按目前说法是 7N 以上的纯度,或更高。

大规模集成电路已经进入到 32/10nm 时代^①。现在微米芯片和亚微米芯片生产已经成熟,准纳米芯片(quasi-nanochip)的生产和研究正在加速前进。摩尔(Moore)定律将远远超过纯硅 CMOS 时代,继续支配纳米芯片和亚纳米芯片(sub-nanoscale integrated, SNSI)的发展。半导体的特征尺寸完全遵守摩尔定律(每 18 个月性能提高一倍,价格降低一半,特征尺寸每 3 年缩小 1/2)的发展,目前对这个时间可以估计到 2022 年^[1,2]。

图 1.1 为摩尔定律从 1900 年的机械到集成电路关于计算运算速度(次/秒)再到 2022 年的预测,相应的集成电路(2010~2022 年)的线宽发展预测见表 1.1,与此对应的光刻发展蓝图见图 1.2。

表 1.1 集成电路(2010~2022 年)的线宽发展的预测

2010~2013 年	2013~2016 年	2016~2019 年	2019~2022 年
45/32nm	32/22nm	22/16nm	16/11nm

① 杉本达也等专利“高纯氟碳化合物、等离子体刻蚀气和等离子体刻蚀法”(WO 064550/2015)

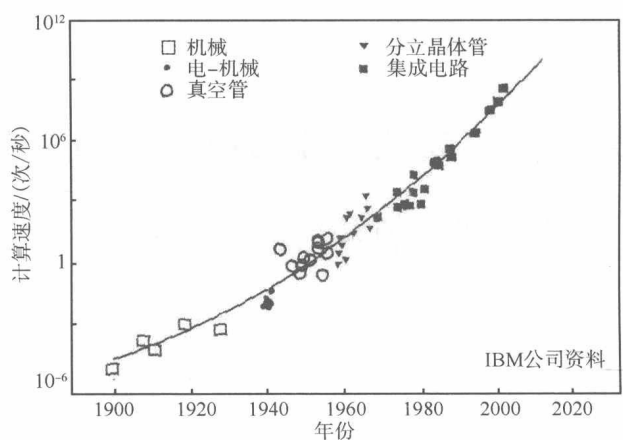


图 1.1 摩尔定律例证^[2]

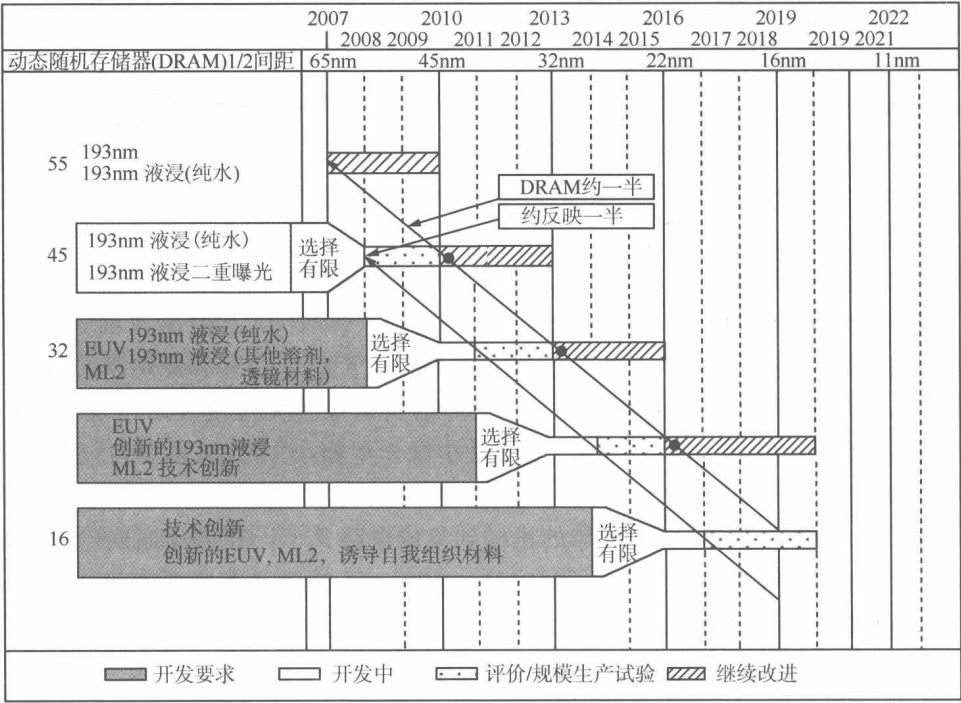


图 1.2 对应的光刻路线到 2022 年的发展蓝图^[1]

电子(集成电路)、能源(光伏)、信息工业(光纤)等产业到 2022 年,在材料类型、器件结构和芯片制造技术的选择上将面临更大挑战性。

芯片制造中涉及周期表内大部分元素(表 1.2)。

20 世纪 80~90 年代的集成电路线宽 $<1\mu\text{m}$;电子元件的二氧化硅保护层厚度

0.5 μm ;光致刻蚀层厚度 0.2 μm ;Ta 膜深度 0.1 μm ;Cr 层只有 0.03 μm 。

表 1.2 芯片制造中一般元素特性^[2]

族	元素	特性	
I A	H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr	◆只有一个价电子,容易失去 ◆低负电性 ◆容易形成污染 ◆高度不稳定	◆形成离子键 ◆高度不稳定 ◆非常活泼,易爆炸 ◆颗粒中大量存在 Na 污染
II A	Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra	◆有两个价电子 ◆相当活泼,有爆炸性 ◆颗粒中大量存在 Mg、Ca 污染	◆有些不稳定 ◆要避免使用该族元素
III A	B、Al、Ga、In、Tl	◆有三个价电子; ◆作为芯片中半导体器件的掺杂元素(B); ◆重要的半导体材料(Ga、In); ◆Al 是微米芯片的导体材料	◆颗粒中多量存在 Al
IV A	C、Si、Ge、Sn、Pb	◆有四个价电子 ◆颗粒中多量存在 Si 污染	◆重要的半导体材料(Si) ◆大气中存在 C(CO₂)的污染
V A	N、P、As、Sb、Bi	◆有五个价电子 ◆作为芯片中半导体器件的掺杂元素(P、As) ◆大气中存在 N 的污染(特殊情况)	◆重要的半导体材料(P、As...)
VI A	O、S、Se、Te、Po	◆有六个价电子 ◆O 与金属(Al、Nb)和半导体 Si 形成的氧化物是器件的主要绝缘材料 ◆大气中 O₂ 的存在,是半导体器件中的主要污染源	
VII A	F、Cl、Br、I、At	◆有七个价电子 ◆强腐蚀性 ◆易形成离子键	◆容易接受电子;高电负性 ◆很活泼 ◆用于芯片的刻蚀和清洗
0	He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn	◆没有价电子 ◆用作保护气	◆稳定;不活泼
I B	Cu、Ag、Au	◆最好的金属导体 ◆进入亚微米和纳米芯片后,Cu 将代替 Al 作为互连导体材料	
IV B	Ti、Zr、Hf	◆难熔金属 ◆与硅有良好反应,能形成良好导电性能的 Si 化物(Ti)	◆用于芯片制造中改善金属化
V B	V、Nb、Ta	◆难熔金属 ◆与硅有良好反应,能形成良好导电性能的 Si 化物(Ta)	◆用于芯片制造中改善金属化

续表

族	元素	特性
ⅥB	Cr、Mo、W	◆难熔金属 ◆与硅有良好反应,都能形成良好导电性能的 Si 化物

注:其他如ⅡB族的 Zn、Cd、Hg; ⅢB族的 Sc、Y、La 系-Lu 元素;ⅤB族的 Mn; Ⅷ族的 Fe、Co、Ni; 铂系贵金属等原作者未提到,随着技术进步,将包括上述元素

以上这些金属非金属在一定条件下大部分在有机络合物情况下都能形成气体。如乙酰丙酮、1,5-环辛二烯、六氟乙酐丙酮等气态化合物。

气体种类繁多,按组分或用途分类,已经达到 250~300 种:有永久气体(氢、氧、氮、氩、氦……)、高压液化气体(硅烷、磷烷、砷烷……)、低压液化气体(硒化氢、锑化氢、丙烷……)、大宗液化气体(空气、液化石油气、煤气……)、MO 源气体(三甲基镓、三甲基铟、三甲基铝、三乙基铝……)和特种气体(包括电子气、焊接气、标准气、医用气、激光气、杀菌、杀虫和混合气)^[3,4]。特种气体又泛指电子气、高纯气体,而高纯气体主要指应用于电子(光伏、光纤……)工业,这样统称电子气,常用电子气体达几十种(表 1.3,表 1.4)。

最新的电子信息技术已经进入到纳米时代,超大规模集成电路芯片的最小平均线宽已经到 10~32nm。而目前芯片薄膜、光伏电池、光纤等的制造原材料主要就是高纯气体。除了氢、氧、氮、氩、氦等吹扫或背景辅助气体以外,就是硅烷、磷烷、硼烷、砷烷、三甲基硼、气态氟化物、气态氯化物等反应成膜、刻蚀气体。所有这些气体都要求纯度为 5 个 9(5N,99.999%),甚至 6 个 9(6N,99.9999%)或 7 个 9(7N,99.99999%)的超高纯度气体。为了满足生产 6N、7N 纯度电子气体的要求,必须建立一系列测试各种有害杂质到 0.0001~0.1ppm(0.1~100ppb)灵敏度的分析方法,否则将影响信息技术和能源工业的发展。

表 1.3 按成分电子气分类^[3,4]

分类	气体名称
单质气体	Ar、H ₂ 、O ₂ 、O ₃ 、He、N ₂ 、Cl ₂ 、F ₂
化合物气体	SiH ₄ 、PH ₃ 、AsH ₃ 、B ₂ H ₆ 、GeH ₄ 、SiF ₄ 、SF ₆ 、HCl、H ₂ S、NH ₃ 、GeH ₄ 、H ₂ Se、SiCl ₄ 、SiHCl ₃ 、CF ₄ 、CH ₃ F、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈ 、C ₅ F ₁₂ …
混合物气体	①SiH ₄ +稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂);②PH ₃ +稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂); ③AsH ₃ +稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂);④B ₂ H ₆ +稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂); ⑤HCl+稀释气(Ar、He、O ₂ 、N ₂);⑥H ₂ S+稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂); ⑦NH ₃ +稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂);⑧Cl ₂ +稀释气(Ar、He、N ₂); ⑨CO+SF ₆ ⑩H ₂ Se+稀释气(Ar、He、H ₂ 、N ₂);…

表 1.4 按用途电子气分类^[3,4]

分类	气体名称
晶体薄膜生长用气	SiH ₄ 、SiH ₂ Cl ₂ 、SiHCl ₃ 、SiCl ₄ 、Si ₂ H ₆ 、B ₂ H ₆ 、BBr ₃ 、BCl ₃ 、AsH ₃ 、PH ₃ 、GeH ₄ 、SiCl ₄ 、(CH ₃) ₃ Al、(CH ₃) ₃ As、(C ₂ H ₅) ₃ As、(CH ₃) ₂ Hg、(CH ₃) ₃ P、HCl、(C ₂ H ₅) ₃ P、SnCl ₄ 、SbCl ₃ 、AlCl ₃ 、GeCl ₄ 、NH ₃ 、B(CH ₃) ₃ 、MO 源* …
刻蚀用气	SiF ₄ 、CF ₄ 、C ₂ F ₆ 、CHF ₃ 、C ₃ F ₈ 、CClF ₃ 、O ₂ 、O ₃ 、C ₂ ClF ₅ 、NF ₃ 、SF ₆ 、BCl ₃ 、COS、CFHCl ₂ 、HCl、HF、HBr、BBr ₃ …
注入和掺杂气	AsH ₃ 、PH ₃ 、GeH ₄ 、B ₂ H ₆ 、AsCl ₃ 、AsF ₃ 、PF ₃ 、SiF ₄ 、SF ₆ 、H ₂ S、BF ₃ 、BCl ₃ 、H ₂ Se、SbH ₃ 、(CH ₃) ₂ Te、(CH ₃) ₂ Cd、(C ₂ H ₅) ₂ Cd、PCl ₃ 、(C ₂ H ₅) ₂ Te、B(CH ₃) ₃ …
平衡和清洗气	N ₂ 、Ar、He、H ₂ 、CO ₂ 、N ₂ O、O ₂

* MO 源包括三甲基镓、三乙基镓、三甲基砷、三甲基锑、三乙基锑、三乙基磷、三甲基铝、三乙基铝……

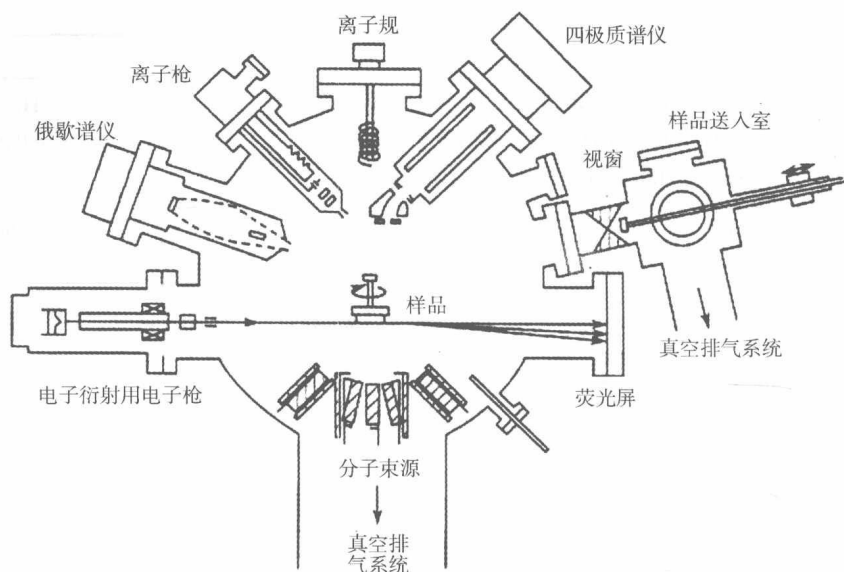
晶体生长用气主要是以薄膜形式进行制造。这是因为在硅基衬底上多次反复制备各种性质的薄膜。薄膜能产生表面散射效应,以及薄膜具有较高的杂质和缺陷浓度,因此要求原材料气体的纯度高之又高。不是一般所提到的 4N、5N,而是 6N、7N……

半导体气相沉积有物理气相沉积(PVD),PVD 包括蒸镀、溅镀和离子镀。此外有分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)^①等几种生长晶体方法。这几种研制半导体薄膜的方法中,化学气相沉积具有比前几种物理方法沉积温度低、薄膜成分和厚度易于控制、均匀性和重复性好、台阶覆盖优良、适用范围广和设备简单等一系列特点。这几种方法几乎可以沉积集成电路所需要的各种薄膜。例如掺杂或不掺杂的二氧化硅、氮化硅、多晶硅、非晶硅和难熔金属硅化物。现代的高频等离子驱动的化学气相沉积(PECVD)和金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)^[5]又和上述物理方法互相渗透和影响。下面就主要与气体有关的三种工艺 MBE、MOCVD 和 ALD 介绍如下。

在比较理想的表面净化和超高真空条件下,分子束外延(MBE)是可以在比较低的温度下外延生长,如硅可以在 200℃ 以下的低温生长。该装置包含外延真空室、分子束源、超高真空系统,以及俄歇谱仪、四极质谱仪、电子衍射能谱仪和微观、表面分析监控仪器等多种分析仪器,这些分析仪器能实时控制薄膜生长的情况,见图 1.3。

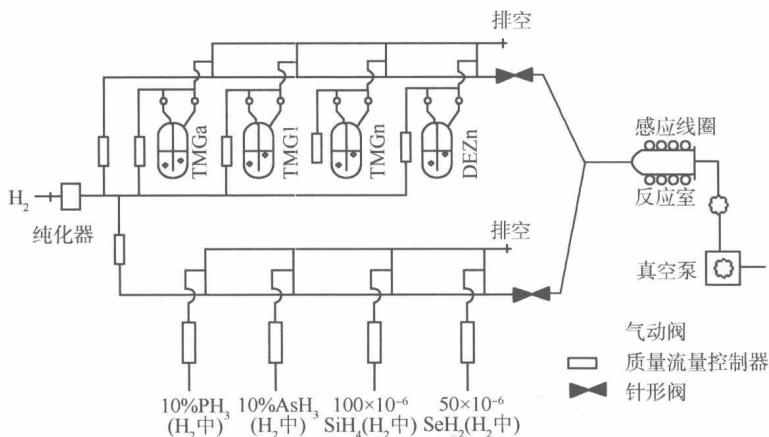
MBE 快速发展于 20 世纪 90 年代初,其最大应用是制造砷化镓异质结构,这种方法具有生长出半导体器件级质量膜的能力,生长厚度有原子层级精度。MBE 系统要求超高真空(接近 10^{-10} Torr(1 Torr=1.333 22×10² Pa)),因此 MBE 系统(包括垫圈)要求在 150~250℃ 条件烘烤,就是为了降低痕量水的污染。当系统在

① ALD 为最新薄膜制造方法,介于 PVD、CVD 之间的一种。

图 1.3 分子束外延生长装置原理图^[5]

空气中暴露时，系统必须经过近一周时间的烘烤。

MOCVD 工艺发展几乎与 MBE 同一时间，它的关键是 MO 源镓、铟、铝（ⅢA 族）的烷基化合物和砷烷（ⅤA 族）气体的纯度。其中砷烷是典型的ⅤA 族氢化物源，代替砷烷的是叔丁基砷烷（Tertiary Butyl Arsine, TBA），其毒性与砷烷接近，不过它是以液态存储，相对比较安全（图 1.4 为 MOCVD 生长系统流程图）。

图 1.4 MOCVD 生长系统流程图^[5]

MOCVD 的特点是使用蒸汽压较高的ⅢA 族元素的金属烷基化合物的蒸气来向基片上输送 Al、Ga、In 等金属原子；使用ⅤA 族元素 As、P 的氢化物，通过化学

反应,生成ⅢA-V A 化合物。图 1.4 中上端为ⅢA和ⅡB 族元素;下端为ⅣA、V A 和ⅥA 族元素。

除 MBE 和 MOCVD 延伸的“沉积”方法外,还有原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)方法。原子层沉积是 21 世纪初发展起来,由芬兰和美国科学家最先提出和研发的制膜技术。通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器并在沉积基体上化学吸附并反应而形成沉积膜的一种方法(技术)。当气相前驱体到达沉积基体表面,它们会在其表面化学吸附并发生表面反应。在前驱体脉冲之间需要用惰性气体对原子层沉积反应器进行清洗。由此可知沉积反应前驱体物质能否在被沉积材料表面化学吸附是实现原子层沉积的关键。从气相物质在原子层沉积基体材料的表面吸附特征可以看出,任何气相物质在材料表面都可以进行物理吸附,但是要实现在材料表面的化学吸附必须具有一定的活化能,图 1.5 为 ALD 成膜仪器结构示意图。

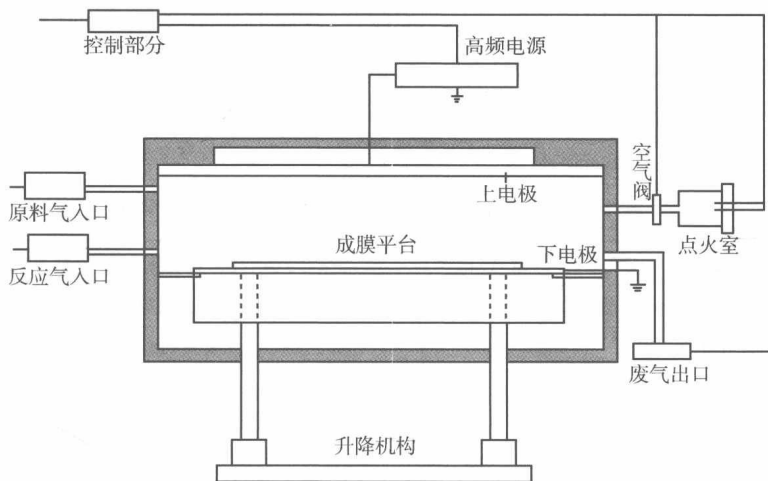


图 1.5 ALD 成膜仪器结构示意图^[6]

能否实现原子层沉积,选择合适的反应前驱体物质是很重要的。原子层沉积的表面反应具有自限制(self-limiting)性质,实际上这种自限制性特征正是原子层沉积技术的基础。不断重复这种自限制反应就形成所需要的薄膜。

原子层沉积的自限制特征:根据沉积前驱体和基体材料的不同,原子层沉积有两种不同的自限制机制,即化学吸附自限制(CS)和顺次反应自限制(RS)过程。

化学吸附自限制沉积过程中,第一种反应前驱体输入到基体材料表面并通过化学吸附(饱和吸附)保持在表面。当第二种前驱体通入反应器,就会与已吸附于基体材料表面的第一前驱体发生反应。两个前驱体之间会发生置换反应并产生相应的副产物,直到表面的第一前驱体完全消耗,反应会自动停止并形成需要的原子层。因此这是一种自限制过程,而且不断重复这种反应而形成薄膜。与化学吸附

自限制过程不同,顺次反应自限制原子层沉积过程是通过活性前驱体物质与活性基体材料表面化学反应来驱动的。

这里需要说明的是前驱体能够在基体材料表面快速形成稳定的化学吸附层是化学吸附自限制原子沉积过程的必要条件。对于顺次反应自限制过程,一方面基体材料表面必须先经过表面活化,另一方面,这种沉积反应是两种过程的组合。每个半反应完成后材料表面的功能基团都会发生变化,并且一个原子层沉积完成时,材料表面要恢复到最初的活化基团状态。这种恢复特点以及材料表面原始活性状态是区分上述两种不同的自限制反应沉积过程的主要因素。ALD 工艺所用的前驱体气源见表 1.5,从表 1.5 可以看到,根据沉积薄膜的不同,需要不同的气态化合物,特别是第一种气(液)体前驱体。

随着气相外延技术向超高真空发展,以及 MBE 晶体生长技术开始使用气态源,气相外延和物理技术之间的区别变得模糊起来。根据具体过程的不同,还衍生出化学束外延(chemical beam epitaxy,CBE)、金属有机分子束外延(metal organic molecular beam epitaxy,MOMBE)、气态源分子束外延(gas source molecular beam epitaxy,GSMBE)。在这些情况下,都必须以很低的流速向超高真空环境中注入气体。

表 1.5 原子层沉积(ALD)金属和金属氧化物所需用的气体分类*

薄膜	第一种气(液)体前驱体	第二种气(液)体前驱体
Al ₂ O ₃	三甲基铝、三(二乙酰胺)铝	水、氧、臭氧
	三(乙甲酰胺)铝	笑气(氧化亚氮)、二氧化氮
	二乙基乙氧基铝、仲丁基氧化铝、氯化铝、溴化铝	五氧化二氮、过氧化氢
HfO ₂	四(二甲酰胺)铪(IV)	水、氧、臭氧
	四(乙甲酰胺)铪(IV)	笑气、二氧化氮
	氯化铪、叔丁基氧化铪(IV)、四(二乙胺)铪	五氧化二氮、过氧化氢
ZrO ₂	四(二乙酰胺)锆(IV)	水、氧、臭氧
	四(二甲酰胺)锆(IV)	笑气、二氧化氮
	四(乙甲酰胺)锆、四-2,2,6,6-四甲基-3,5-癸烷锆(IV)	五氧化二氮、过氧化氢
TiO ₂	TiCl ₄ 、TiBr ₄ 、TiI ₄ 、异丙基氧化钛(IV)	水、氧、臭氧
	双(二乙胺)双(二异丙胺)钛(IV)	笑气、二氧化氮
	四(二乙酰胺)钛(IV)、四(二甲酰胺)钛(IV),四(乙甲酰胺)钛(IV)	五氧化二氮、过氧化氢
Ta ₂ O ₅	TaF ₅ 、TaI ₅ 、五(二甲胺基)钽	水、氧、臭氧、笑气、二氧化氮
	三(二乙酰胺)(三-丁酰胺)钽	五氧化二氮、过氧化氢