

目 录

第一章 气体净化

- 第一节 常用气体及气体净化的意义
- 第二节 气体净化的基础知识
- 第三节 气体净化剂
- 第四节 气体净化方法

第二章 低温获得

- 第一节 概 述
- 第二节 冰盐制冷
- 第三节 干冰制冷
- 第四节 机械制冷
- 第五节 半导体制冷
- 第六节 液态气体制冷

第三章 高温的获得

- 第一节 获得高温的一般方法
- 第二节 电阻加热法
- 第三节 高频感应加热

第四章 真空技术

- 第一节 概 述
- 第二节 真空系统的抽气过程
- 第三节 真空泵
- 第四节 真空测量
- 第五节 真空系统的设计和使用
- 第六节 真空器材

第五章 常用显微镜

- 第一节 几何光学的基本原理
- 第二节 常用显微镜
- 第三节 显微照像

第一章 气体净化

第一节 常用气体及气体净化的意义

1~1 常用气体

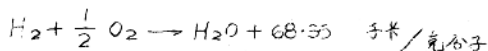
一、气体的种类及简单性质

在半导体工业中，常用的气体有氢气、氮气、氧气等。几种常用气体的简单性质见表1~1。

在常用气体中，氢气是最常用的一种气体。在自然界中，氢气主要以化合状态存在着，它是一种无色无味，无味的气体。分子量为2.016，位于元素周期表中第一位，比一切元素都轻，比空气轻14.38倍。氢气能被金属吸收，透过炽热的铁、铂等。在240°C时能透过纸，常温下能透过橡皮和带孔物质，不能透过玻璃。氢气在水中的溶解度很小，在0°C时，一个体积的水仅溶解0.02体积的氢气。氢气在镍、钨和铂内溶解度大，一个体积的钨能溶解几百体积的氢气。氢气具有较大的扩散速度和很高的导热性。导热性比空气大7倍。

氢气能自燃，但不助燃，在常温时不活泼，但在高温或有催化剂存在时，则十分活泼，能燃烧，易爆炸。氢与氧混合（比例2:1）称为爆鸣气。近火或在700°C高温时产生爆炸，产生大量热。

爆炸反应：



二、气体的安全使用

表1~1 几种常用气体的简单性质

气体名称	分子式	分子量	在0°C及 760毫米汞 柱下的密度 克/升	比重 (对空气)	在0°C及 760毫米汞 柱下的克分 子体积升	760毫米 汞柱下的沸 点	液态的密度	
							温度 °C	密度 千克/升
氢气	H ₂	2.016	0.0899	0.06952	22.43	-252.7	-252	0.0709
氮气	N ₂	28.016	1.2507	0.9673	22.4	-195.8	-196	0.808
氩气	Ar	39.944	1.784	1.3799	22.39	-185.7	-185	1.402
氧气	O ₂	32.000	1.429	1.1053	22.39	-182.97	-183	1.140
空气		28.95	1.293	1	22.66	-192.0*	-192	0.86
						-195.0**		

* 空气的冷凝温度

** 组成相同的气体态空气的沸点

(一)、气瓶标记

为了安全的使用和更快的识别气体,对于不同的气体,所用气瓶的类型以及气瓶的输气管道的标记也不同,其规定见表1~2。

表1-2 几种气体的气瓶类型及气瓶管道标记

气体名称	气瓶及输气管道颜色	字样及字样颜色		线条颜色	气瓶类型
		字 样	字样颜色		
氢气	深 绿	氢	红	—	甲
氨气	黑	氨	黄	棕	甲
工业氧气 纯氧气	黑 灰	工业氧 纯 氧	天兰 绿	白	甲
氧气	天 兰	氧	黑	—	甲
空气(压缩)	黑	空气	白	—	甲
二氧化碳	黑	二氧化碳	黄	—	乙

(二)、气瓶的存放与使用

1. 气瓶的存放

对于装有相互接触时能够引起燃烧或爆炸的气体的气瓶(如氢气、氧气瓶)。必须分别存放在单独房间内;严禁在存放气瓶处附近堆放易燃物及使用火源;在夏季时,不应将气瓶放在日光下曝晒。温度不宜超过 35°C ;存放气瓶处不应有大的振动。

2. 气瓶的使用

使用气瓶之前,必须装好氧气表(或氢气表),使气体通过表而输送到使用地方;气瓶上不应粘涂油脂;应站在表的侧面用专用扳手开关气瓶,瓶内气体不应用完,剩余气体的压力至少为 0.5 公斤/厘米²。

(三)、氢气的安全使用

氢气与其它一些气体按一定比例混合会发生爆炸。爆炸极限(数字为氢气体积百分比)见表1-3

表1-3 氢气的爆炸极限

爆炸极限	空 气	氧 气	一氧化碳	一氧化氮
下 限	4	4	52	13.5
上 限	75	95	80	4.9

此外,氢气与氧气混合(1:1)遇光即爆炸。氢与氧化合会产生爆炸。(甚至在阴暗处也会爆炸)。

由上看出,氢气是易燃易爆气体,氢更为危险。因此,氢气瓶与氧气瓶是不能混用,不能放在一起的。使用氢气时注意以下几点:

1. 使用设备与氢气瓶间需要安装防止回火的装置;
2. 通氢气前,先用保护气体(如氮气)赶走设备中的空气,并检查是否漏气,不漏气时,才可通氢气;
3. 当操作完毕时,应先通保护气体,后关闭氢气,当设备中的氢气赶走之后,关闭保护气体。

1~2 气体净化的意义

在硅多晶和硅单晶生产中,最常用的气体是氢气,氮气和氧气。市售的氮气有工业氮和纯氮。与工业氮相比,纯氮的纯度是比較高的,一般在五个“9”以上。其中含氧量小于0.5 ppm,含氮量小于10 ppm,露点低于-70°C。在硅单晶生产中,多采用纯氮作保护性气氛,可以满足生产的要求,通常不再进行净化。需要净化的主要是氢气,其次是氮气。

用三氯氢硅和四氯化硅氢还原法生产的多晶硅的质量优劣,一个重要因素是取决于氢气的纯度,而单晶硅质量的优劣,很大程度

上取决于多晶硅的纯度。在多晶硅的生产过程中，作为还原剂和载流气体的氢气，不仅需要量大，而且对它的纯度要求也很高（一般为99.999%以上），熔点为 -50°C 以下，含氧量少于5 ppm）。硅外延生长中，对氢气纯度要求则更高。当前，工业氢气的纯度比较低，杂质比较多，用电解食盐水法生产的氢气纯度约为98%以上。含有水、氧、二氧化碳、一氧化碳、氯气等杂质。用电解水法生产的氢气纯度较高约为99.5~99.9%。含有水、氧、二氧化碳、微量氮、等杂质。

用电解水和电解食盐水制得的氢气杂质分析，结果见表1-4和表1-5。

表1-4 电解水制得的氢气中杂质及其含量

杂质种类	H ₂ O	O ₂	CO ₂	N ₂	Ar	CH ₄
杂质含量 (PPM)	过饱和	>500	5~10	170~2600	45	7~11

表1-5 电解食盐水制得的氢气中杂质及其含量

杂质种类	H ₂ O	O ₂	CO ₂	CO	Cl ₂	B	P	As
杂质含量 (PPM)	过饱和	>500	600~800	10~20	0.08	0.40	2.24	0.56

氢气中的各种杂质对硅外延层的影响是很大的，某些研究分析表明：氢气中含氧量为75 ppm时，生长出质地低劣的多坑外延层。其空穴层错密度高达 $10^5/\text{cm}^2$ ，而氢中存在100 ppm的水量，将使外延层生长多晶材料。

CO₂、CO会使衬底氧化，硅在氧化的衬底上沉积生成或多晶硅。

微量的甲烷在硅外延生长的高温条件下生成碳化硅微粒或引入碳原子。碳沾污能引起外延层中的星形缺陷。导致外延层结构完整性的破坏。

微量Ⅲ、Ⅴ族元素及金属盐类或金属微粒引入反应系统，将降低 SiCl_4 的纯度，直接影响硅外延层的电阻率，作为快扩散杂质的金属引入外延层将导致制管工艺中结特性变坏。Ⅲ、Ⅴ族元素及金属杂质的存在也是形成夹层的原因之一。

在 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 生长体系中，较大量氮气的存在，可以生成 Si_3N_4 针状结构。但电解 H_2 中微量 N_2 的存在，对外延生长并无显著影响。

微量氧气的存在不影响外延生长。因为反应本身也有氧原子存在。微量的惰性气体氩对外延生长无影响。

在硅材料生产中，常用氨气作载带气体和还原气体，工业氨气的纯度比较低（约为二个“9”），其中的杂质有水分和二氧化硅。这两种杂质会造成硅材料氧化。

由上所述，气体净化对于提高半导体硅材料的产量有着十分重要的意义。

第二节 气体净化的基本知识

在气体净化技术中，经常综合地运用以下几个方面的知识。

一、用吸湿性液体干燥剂（液碱、硫酸等）进行吸收；

二、用固体干燥剂 KOH 、 NaOH 、 CuSO_4 、 CaCl_2 过筛、筛网等进行物理吸收；

三、用催化剂（105 催化剂等）进行化学催化。

四、用冷媒或制冷剂（液态气体）进行低温冷冻。例如，在半导体材料硅生产中常用的氢气，水和氧是其中的主要杂质，其次是二氧化碳。水的去除常用吸附和低温冷冻的方法，氧的去除常用化学催化的方法，二氧化碳的去除常用吸收和吸附的方法。

下面概要介绍吸收、吸附、化学催化的一些基本知识。

2~1 吸 收

吸收多系指被吸收的物质从气相转入液相，以物理溶解于液体中或与液体起化学反应。

一些化工厂在氢气净化中，常采用液碱或硫酸作为吸湿性液体。液碱用于吸收酸性气体（如 CO_2 、 CO 、 Cl_2 ）硫酸用于吸收水分。

一般认为，用硫酸来吸收氢气中的水分是不合适的，因为硫酸不仅严重的腐蚀管道，而且它还能发出 SO_2 ，增加气体中的杂质，这种含S杂质会造成分子筛、105催化剂的中毒。

2~2 吸 附

一、吸附现象及本质

吸附一般是指较稀疏的物质被吸附剂（多半为固体）的表面所吸收的现象。吸附一般为放热过程，该热量称为吸附热。

对于吸附现象可作如下解释：固体表面与原子和固体内部原子的处境不同，内部原子所受之力是对称的，表面原子所受之力是不对称的。表面原子上的力是不饱和的。因而有剩余力，气体分子碰撞固体表面时，受到这种力的影响而停留，就产生吸附。

二、吸附的分类和比较

按作用力的性质，气体的吸附可分为两类：

（一）物理吸附：

物理吸附即无选择性吸附（有的称它为范德华吸附），任何固

体皆可吸附任何气体。吸附量会因吸附剂及被吸附物质的种类的不同而相差很多。易于液化的气体(高沸点)易被吸附,吸附可以是单分子,或多分子层地,吸附也容易。吸附热与液化热数值相近,这类吸附与气体液化相似,可以看作表面凝聚。此外,吸附速度大,且不受温度影响,吸附不需要活化能,没有电子转移、化学键的生成与破坏、原子的重排等。产生吸附的只是范德华力。

(二) 化学吸附

化学吸附即有选择性吸附(有时称之为活性吸附),一些吸附剂只对某些气体有吸附作用。吸附热数值很大(>10 千卡/克分子),和化学反应热差不多。这类吸附总是单分子层的,且不易脱附。由此可见,它与化学反应相似,可以看成表面的化学反应。它的吸附速度较小,温度升高吸附速度增加,这就是说,这类吸附和化学反应一样,需要一定的活化能。因此,这类吸附实质上是化学反应,气体分子与吸附剂表面间的力和化合物中原子间的力相似。

物理吸附和化学吸附的比较,见表1-6。

表1-6 物理吸附和化学吸附的比较

	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小,近似于液化热	较大,近似于化学反应热
选择性	无选择性	有选择性
分子层	单或多分子层	单分子层
吸附速度	较快,不受温度影响, 不需活化能	较慢,温度升高,反应加快, 故需活化能

三、吸附剂

一切物件都有吸附作用,但不是均可作吸附剂。目前,在我国

表1-7 各种去除H₂O方法比较

干燥剂	方法	化学反应	每小时干燥每1平方公尺 与空气接触母干燥剂吸 与干燥剂接触空气体积之 比	干燥剂 耗量 g/100g	气体形成温度	
					g/100g	温度 t, °C
硅胶 Al ₂ O ₃ (活性) 分子筛	物理 吸附				0.006 0.001	< -50 < -50 达 -100
3A09 型吸附剂						
CuSO ₄ (无晶体)		CuSO ₄ + 5H ₂ O = CuSO ₄ · 5H ₂ O	30 ~ 50	0.45 ~ 0.70	28	-6
CaCl ₂ (粒状)		CaCl ₂ + xH ₂ O = CaCl ₂ · xH ₂ O	66 ~ 165	6.1 ~ 24.2	1.5	-14
CaCl ₂ (工业级)		CaCl ₂ + xH ₂ O = CaCl ₂ · xH ₂ O	115 ~ 150	4.0 ~ 5.8	1.25	0.135 ~ 10.5
BaCl ₂ (粒状)		BaCl ₂ + xH ₂ O = BaCl ₂ · xH ₂ O	28 ~ 36	2.2 ~ 3.7	0.85	0.10 ~ 20
NaOH	化学 吸附	NaOH + H ₂ O = NaOH · H ₂ O	75 ~ 170	2.3 ~ 8.9	0.89	0.10 ~ 50
CaCl ₂ (无晶体)		CaCl ₂ + xH ₂ O = CaCl ₂ · xH ₂ O	75 ~ 24.0	1.5 ~ 2.5	0.28	-29
Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O + 3H ₂ O =		Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O + 3H ₂ O =				
Mg(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O		Mg(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	60 ~ 65	10.0 ~ 10.5	0.054	< -60
KOH		KOH + H ₂ O = KOH · H ₂ O	65 ~ 85	10.0 ~ 10.5	0.054	< -60
CaO	化学 吸附	CaO + H ₂ O = Ca(OH) ₂	60 ~ 90	7.6 ~ 10.1	0.005	< -50
Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O		Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O = Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O	43 ~ 53	5.8 ~ 5.9	0.005	< -50
BaO		BaO + H ₂ O = Ba(OH) ₂	65 ~ 66	10.6 ~ 25.0	0.0066	< -50
P ₂ O ₅		P ₂ O ₅ + 3H ₂ O = 2H ₃ PO ₄				< -50
H ₂ SO ₄ (98%)		H ₂ SO ₄ + xH ₂ O = H ₂ SO ₄ · xH ₂ O				< -50
液体 N ₂ 雪	物理 吸附				0.004	< -50

表1-8 常用的干燥吸附剂性能

性能		硅胶	活性氧化铝 (Al_2O_3)	4 Å, 5 Å分子筛
比重 g/cm^3	木2	1200	1600	1100
堆积密度 g/cm^3	木3	600 ~ 700	800 ~ 900	550 ~ 750
比热 $cal/g \cdot ^\circ C$		0.22	0.24	0.2 ~ 0.25
导热系数 $W/m \cdot ^\circ C$	木4	0.7	0.7	0.5
机械强度 %		> 90	> 93	> 70
颗粒形状		粒状	粒状	条状
粒度范围		3 ~ 7	3 ~ 7	ϕ 3 ~ 5
潮湿器 干耗/g·h		与吸附剂含水量有关, 可采用 15 ~ 20 用于二级吸附的第一级时采用 15		
工作温度 $^\circ C$		常压	常压	常压
再生温度 $^\circ C$		120 ~ 200	250 ~ 370	150 ~ 320
干燥速度* 克/克湿土时 $^\circ C$		-60 -90	-60 -40	-50 -60
注: 木5 木6				

1. 干燥速度, 指在
 $PH = 5 \sim 11$
2. 干燥速度, 指在
 $PH = 5 \sim 11$
3. 干燥速度, 指在
 $PH = 5 \sim 11$

* 干燥速度: 无特殊说明时指达到饱和点
* 完全再生: 吸附器在再生时完全再生

半导体工业中，最广泛应用的吸附剂是硅胶和分子筛。

吸附剂的用途不同，对吸附剂表面性质的要求也就不同。单凭成分的成分不能断定它的性质，还必须看其表面积的大小及单位面积的活性。活性是吸附剂的一个重要性质。表面积大小的改变与单位面积的活性改变是相互联系的，二者的作用是不易区分的，例如当固体压碎时，面积将增加，结构也变了，单位面积的孔隙也增加了，活性也增加了。

吸附剂使用之前，须经过特殊处理，增加它的活性。这种处理称为活化。经过活化的吸附剂，不但增加了单位面积的活性，而且增加了表面积。最常用的活化方法是加热，这是因为在加热过程中，吸附剂表面上的杂质过热时常可以气化，将其驱走，从而露出干净表面。

决定吸附剂活性的因素是很多的，如表面大小，表面结构，孔隙大小，形状、分布、表面干净程度、这些因素决定于吸附剂的制备方法和活化方法。

2-3 化学催化

一、催化反应

存在于气体中的有害杂质，有时不能靠物理方法从气体中除去，而是借助于催化剂的作用。使气体中的杂质，被吸附在催化剂的表面，使杂质与气体中的其它组分相互起化学反应，转化为无害的化合物。因而可以留在气体中；或者转化为比原来存在的杂质更易予除去的化合物。

在催化反应中，催化剂的作用是控制反应速度，或者使反应沿着特定的途径进行。

催化过程包括均相催化（催化剂与反应物处在同一相中）与非均相催化（催化剂与反应物处在不同相中）。气体催化净化过程常

表1-9 干燥器附器设计推荐数据

项 目 \ 品 种		硅 胶	活性氧化铝	A 型分子筛
再生温度	°C	180 ~ 250	250 ~ 370	150 ~ 320
吸附容量	%	5 ~ 8	4 ~ 6	7 ~ 12
空塔流速	米/秒	2.1 ~ 4.3	0.7 ~ 3.3	< 0.06
塔板高度	秒	5 ~ 15	5 ~ 15	5 ~ 15
静压头		< 1:27	< 1:27	< 1:27
吸附层厚度	毫米	1.5	1.5	0.75 1.5
进口气体温度	°C	< 25	< 35	< 40
吸附过程要求		恒温	恒温	恒温

表1-10 露点、水蒸气压力、含水量关系

温度 (°C)	水蒸气压力 (毫米汞柱)	含水量 (克/米 ³)	温度 (°C)	水蒸气压力 (毫米汞柱)	含水量 (克/米 ³)
100	760	559	3	5.69	5.80
95	633.9	505	2	5.23	5.6
90	525.8	424	1	4.93	5.22
85	433.6	354	0	4.58	4.84
80	355.1	293	-1	4.22	4.47
75	289.1	242	-2	3.88	4.13
70	233.7	198	-3	3.57	3.81
65	187.5	161	-4	3.28	3.51
60	149.4	130	-5	3.01	3.24
55	118	104.3	-6	2.78	2.99
50	93.5	83	-7	2.53	2.76
45	71.88	64	-8	2.32	2.54
40	55.92	51.2	-9	2.16	2.39
39	52.64	48.7	-10	1.95	2.14
38	49.69	46.3	-11	1.78	1.96
37	47.07	44	-12	1.63	1.80
36	44.56	41.8	-13	1.49	1.65
35	42.18	39.6	-14	1.36	1.51
34	39.9	37.6	-15	1.24	1.38
33	37.73	35.7	-16	1.13	1.27
32	35.68	33.9	-17	1.03	1.15
31	33.7	32.1	-18	0.94	1.05
30	31.82	30.3	-19	0.85	0.96
29	30.04	28.7	-20	0.77	0.88
28	28.35	27.2	-21	0.7	0.80
27	26.74	25.8	-22	0.64	0.72
26	25.21	24.4	-23	0.58	0.64
25	23.76	23.1	-24	0.53	0.60
24	22.38	21.8	-25	0.47	0.55
23	21.07	20.6	-26	0.43	0.51
22	19.83	19.4	-27	0.38	0.46
21	18.65	18.3	-28	0.35	0.41
20	17.54	17.3	-29	0.31	0.37
19	16.48	16.3	-30	0.28	0.33
18	15.43	15.4	-31	0.25	0.27
17	14.53	14.5	-32	0.23	0.226
16	13.63	13.6	-33	0.187	0.184
15	12.79	12.7	-34	0.151	0.143
14	11.99	11.9	-35	0.121	0.12
13	11.23	11.4	-36	0.097	0.094
12	10.52	10.7	-37	0.077	0.077
11	9.84	9.9	-38	0.061	0.061
10	9.21	9.4	-39	0.048	0.048
9	8.61	8.8	-40	0.038	0.045
8	8.05	8.3	-41	0.029	0.038
7	7.51	7.8	-42	0.023	0.03
6	7.01	7.4	-43	0.018	0.024
5	6.54	6.9	-44	0.014	0.018
4		6.4	-45	0.011	0.014
		6.1	-46	0.008	0.011

表1-11 脱氧催化剂的主要性能

品种 性能	105型	651型	活性氧化铝凝胶
成份		德铬载体多孔物填上	同上
粒度		中 5×5毫米	
堆比重, 公斤/升	8~20, 20~30, 30~60目	1.1~1.2	
工作温度, °C	0.7 常温	80	> 45
空载速度, 时 ⁻¹	10000	5000~10000	4000~8000
脱氧效率	0.25 PPM, 原料气为氧	5 PPM	0.15 PPM
机械强度, 公斤/厘米 ²			
注意事项	1. 硫化物, CO及NH ₃ (大量)使本剂中毒。 2. 原料气必须经干燥	活化层的催化剂应保存在水中或惰性气体或氢气中, 遇空气要燃烧	
活化要求	含氧量1% 先于360°C±10°C, 750毫米汞柱下减压脱氧2小时, 待冷却至常温后, 用H ₂ 以10000时 ⁻¹ 空载速度, 常温下进行还原活化1小时。	原料气中含氧量达3%, 用H ₂ 在260°C以下以3000~5000时 ⁻¹ 的空载速度进行活化还原4~5小时。	原料气中含氧量达3%, 用干燥H ₂ 以10000时 ⁻¹ 的空载速度在2小时内慢加温到400~500°C, 并以此温度保持2小时。

用固体催化剂，故涉及的是非均相催化。

在非均相催化中，催化反应是在催化剂的表面进行的，反应产物被吸附在催化剂的表面。对吸附能力特别高的局部地区，有的称此地区为“活性中心”。

二、催化剂：

用于气体净化的催化剂都是使用固体催化剂。催化剂的表面是催化反应的场所。此表面的数据与反应场所的大小直接有关。一般增加催化剂的表面积可以提高反应速度。因此，多用表面积大或海绵状的催化剂。这种催化剂有很好的吸附性。

绝大多数气体净化过程中所用的催化剂为金属盐类或金属。通常载在具有巨大表面积的惰性载体上。但是没有载体的催化剂也常被采用。典型的载体为氧化铝、硅胶、硅藻土、石棉、陶土、活性炭和金属丝等。

催化剂性质在理论上可以无限期使用。然而实际上绝大多数催化剂在操作中会损坏或失去活性，必须更换或周期性的再生。

催化剂的损坏可以有物理原因或化学原因。物理损坏可能是由于机械摩擦，或过热与烧结而引起。化学损坏主要是催化剂和气体中物质间的化学反应并生产稳定的产物的结果。在这两种情况下，催化剂表面上“活性中心”数目就减少，催化剂的活性就降低。由于存在于气流中的杂质作用而引起的失活现象。通常称为催化剂中毒。

对催化剂的要求是具有一定的活性和抗催化剂中毒能力，还必须足够坚固。其次，催化剂的形状和尺寸应当使通过床层的压力降为最小。