

高纯 气体



的性质、制造和应用

刘秀喜 林明喜 薛成山 编著



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

URL: <http://www.phei.co.cn>

高纯气体的性质、制造和应用

刘秀喜 林明喜 薛成山 编著

電子工業出版社
Publishing House of Electronics Industry

内 容 简 介

全书系统地介绍了常用气体和特种气体的物理和化学性质、制造方法、应用技术、单位及计算、纯度及其影响、纯化剂、催化剂、纯化装置、净化工艺,以及气体的输运、控制、检测和分析,并结合实际阐述了气体的危害、防护措施,废气处理和安全使用等。

本书内容丰富,通俗易懂,应用面广,实用性强,数据查阅方便。可供制气、电子、化工、冶金、机械、石油、航天、环保、潜水、玻璃、陶瓷、医疗、焊接和食品等工业部门的工程技术人员和管理人员使用;也可供大专院校有关专业的师生参考。

书 名:高纯气体的性质、制造和应用

著 者:刘秀喜 林明喜 薛成山 编著

责任编辑:郭延龄

印 刷 者:北京牛山世兴印刷厂

装 订 者:三河市路通装订厂

出版发行:电子工业出版社出版、发行 UPL:<http://www.phei.co.cn>

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编100036 发行部电话68214070

经 销:各地新华书店经销

开 本:850×1168毫米 1/32 印张:23.625 字数:633千字

版 次:1997年6月第一版 1997年6月第一次印刷

印 数:2000册

书 号: ISBN 7-5053-4040-9
Z · 301

定 价:32.00元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换
版权所有·翻印必究

前 言

气体的应用范围很广,在电子、化工、石油、冶金、机械、航天、军工、玻璃、陶瓷、医药医疗、光纤、激光、潜水、环保、切割焊接和食品加工等工业部门,均使用大量的常用气体或特种气体。因此,气体工业是国民经济中的一个重要组成部分。随着国民经济和高科技的迅速发展,尤其是随着大规模和超大规模集成电路制造技术的发展,气体的应用范围不断扩大,用量不断增加,新产品不断出现,纯度不断提高,并研制开发低毒或无毒的特种气体及超纯气体,从而促进了气体工业的快速发展。在西方工业国中,气体工业产值约占国民生产总值的 1.5~2%。但气体工业的增长速度却远远超过国民生产总值的增长速度,前者约为后者的 2~2.5 倍。

近年来,高纯气体的制造技术不断地提高,变压吸附气体分离技术(PSA),气体膜分离技术,以及低温—膜、低温—PSA、膜—PSA—化学催化反应联合气体工艺,显著地改变了气体工业的技术面貌。高性能吸附剂的研究和应用,高选择性长效催化剂的开发,金属氢化物纯化器、组合吸附剂、树脂涂覆化合物和高精度气体终端纯化器的使用等,这些新技术和新产品的开发和应用,为制备高纯气体创造了良好的条件。电子气体已由普通纯、高纯,而发展到超纯。为了适应兆位集成电路发展对气体的需求,国外跨国气体公司超前开发出 ULSI(特大规模集成电路)级气体。在 VLSI 和 ULSI 生产中,气体中的灰尘粒径控制在 0.05 微米以下,重金属和过渡金属杂质含量控制在 PPb 级,气体纯度达到 99.99999% 以上。Boiston 公司研制的 75—31 型和 75—33 型氢气发生器,采用钯膜新技术,可提供 7N 级的超纯氢气;Airco 公司已推出了可在用户现场生产超高纯(8N 级)氮气的装置;IBM 在 16MDRAM 制造中已使用超高纯 8N 级的氮气;日本氧气公司和 Shinyo 氧气公司,采用双级精馏装置,生产 6~9N 级液氮供应用户,利用同样装

置也能生产纯度为 6~7 级液氧。

为了减少气体运输成本,防止气瓶在充灌和使用过程导致气体的污染,国外有一些大型企业,在半导体工业集中地区采用了“长途”管道供气技术。为保证供气质量,对管路材质、内壁处理、管路安装和供气管理等问题要求很高,如 IBM 公司在法国工厂中供气管路长 12 公里,全部采用电化学抛光的不锈钢管道,并在使用前利用 5.6N 级氮气吹洗。国外气体公司开发了综合供气系统,如 PA 公司在莫托罗拉公司 IMDRAM 工厂中安装了超净供气系统,能供应超纯氢、氧、氮和氩及 30 种特种气体。马特森公司建立了一体化气体供应系统(TGSS),如有散装气体电化抛光存储器、现场净化器、有毒气体洗涤器、自动吹洗装置、钢瓶柜、超净气体管路、ULTRALINE 钢瓶、计算机气体监测系统和管理设施等构成。日本神户制钢所已研制成超洁净管道,管内壁粗糙度不超过 0.1 微米,经过电化学抛光成镜面后,再进行氧化处理,使管内壁具有不吸附杂质、也不产生杂质的特征,保证了超纯气体的供应,已用于 16MDRAM 和 64MDRAM 生产线供气管路。

气体包装是一项能否保持气体高纯的关键技术。为保证气体质量,气瓶内壁采取了特殊处理,如抛光、电镀、钝化、加热抽空、涂层等。美国 Airco 公司在充装 VLSI 级含卤素气体,钢瓶内表面涂布氟树脂,而充装非腐蚀性气体要用铝合金瓶,并且瓶的内壁进行了阳极氧化特殊处理。美国液体炭素公司研制的 Liquipure 碳钢瓶,经粒子逸出试验表明,它优于 316L 电化学抛光瓶和铝合金瓶。马特森公司推出 ULTRALINE 钢瓶,清除内壁氢键,无粒子脱落。英国 BOC 电子气公司研制的特殊处理气瓶有铝质光谱密封瓶、光谱钢质瓶、镍质瓶和不锈钢瓶。

为了将气体中的尘埃及杂质降到最低水平,已采用现场过滤净化系统。大多数厂家采取层层把关,即在气体贮罐出口处设置后台净化器,在关键工艺入口处设置近台净化器,最后在工艺设备入口处设置使用点净化器,采取这些措施后,防止了工艺气体间的交叉污染和扩散污染。美国 SemiGassystem 公司生产的 Nochem 纯

化过滤器,采用有机金属树脂的不可逆化学吸附,可将气体中的杂质 CO 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O 降到 1PPb 以下,并用 0.01 微米筛网过滤掉出口气体中的尘粒。马特森公司的 611OULTRALINE 系列陶瓷过滤器,内表面抛光到 10RMS,可滤除 0.01 微米粒子,无粒子脱落。该公司在 1992 年 SEMICON/WEST 大会上推出氟树脂过滤器,能过滤去除直径为 0.001 微米的尘埃。

近年来,开发出一些特种气体新产品,如四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲基环四硅氧烷(TMCTS)和二乙基硅烷等,这些材料毒性小、不自燃、无腐蚀性。美国腈氨公司研制成特丁基砷(TBA)和特丁基磷(TBP),可作为砷烷(AsH_3)和磷烷(PH_3)的替代品,该材料毒性低、安全。今后研究和开发低毒和无毒气体新产品是一个方向。

气体的分析检测技术是监督保证生产工艺用气质量的重要手段。目前已有许多先进的仪器设备,用于高纯气体的检测。例如, Panametrics 公司研制的 Deitaf 扩散式电化学氧分析器,可用于检测气体中的 0.01PPm 的氧; TraceAnalytical 公司开发的 RGA₃ 型还原性气体检测器,可检测气体中 5PPb 的 H_2 和 1PPb 的 CO 、 C_2H_2 ; Panametrics 公司研制的 Al_2O_3 湿度计,用于测定气体中 1PPb~1PPm 的水; AP 公司的 Kelkar 等人,采用 API/ms 法对气体进行检测,灵敏度很高,检测极限: O_2 为 50PPt, CO_2 为 13PPt, CH_4 为 6PPt, H_2O 为 37PPt。

半导体和化工等工业生产上用的气体,多数具有毒性、腐蚀性、可燃性、爆炸性、助燃性,还有一些气体有窒息性和恶臭性。因此,在制气、科研和生产中,从事气体的供应、工艺操作、检测、分析、应用、运输和管理等方面的人员,必须掌握气体的性质、操作规程、防灾措施、废气和毒气处理、事故处理和安全使用;还要掌握气体的检测手段、分析方法,用气设备或系统的设计和使用。

为了达到提高产品质量和科研精确的目的,要使用高纯或超纯气体,故需要掌握先进的制气技术,了解纯化剂和纯化装置的性能及其作用,掌握气体净化工艺和提纯方法,还必须有洁净的气体

容器、良好的气体传输系统和控制装置等先进的设备和技术。

作者根据科研、生产和教学等方面对气体的要求,结合自己长期使用气体的实际经验,并参考有关书籍和资料编写成书,以供读者参考,从中取得益处。

该书在编著过程中,曾得到中科院院士、北京大学教授王阳元,中科院微电子中心研究员卢文豪,中科院半导体所研究员张一心,北京整流器厂高级工程师高大江、青岛大学教授陆大荣,山东大学教授王家俭、马洪磊,山东师范大学教授张庆刚,山东济宁硅元件厂高级工程师陈刚等同志的指导、支持;山东化工研究院工程师李敏参与氢气发生器部分的编写;书稿由山东师范大学教授周瑞龄和研究员赵富贤进行了审阅,并提出了指导性意见。在此,谨向这些同志深表谢意。

由于水平所限,该书难免有缺点,甚至错误,敬请读者批评、指正。

作 者

一九九六年一月

目 录

第一章 氧气	(1)
§ 1.1 氧分子结构	(1)
§ 1.2 氧气的物理性质	(2)
§ 1.3 氧气的化学性质	(11)
§ 1.4 氧气的制法	(14)
§ 1.5 氧气的应用	(17)
第二章 氮气	(23)
§ 2.1 氮分子结构	(23)
§ 2.2 氮气的物理性质	(24)
§ 2.3 氮气的化学性质	(31)
§ 2.4 氮气的制法	(33)
§ 2.5 氮气的应用	(34)
第三章 氢气	(36)
§ 3.1 氢分子结构	(36)
§ 3.2 氢气的物理性质	(37)
§ 3.3 氢气的化学性质	(44)
§ 3.4 氢气的制法	(49)
§ 3.5 氢气的应用	(55)
第四章 一氧化碳和二氧化碳	(62)
§ 4.1 一氧化碳	(62)
§ 4.2 二氧化碳	(72)
第五章 氮化物气体	(85)
§ 5.1 氨	(85)
§ 5.2 氧化二氮	(95)
§ 5.3 一氧化氮	(100)
§ 5.4 二氧化氮	(105)
第六章 稀有气体	(109)
§ 6.1 稀有气体的概况	(109)

§ 6.2	氦气	(114)
§ 6.3	氖气	(123)
§ 6.4	氩气	(129)
§ 6.5	氪气	(139)
§ 6.6	氙气	(145)
§ 6.7	氡气	(163)
第七章 硼化物气体		(168)
§ 7.1	乙硼烷	(168)
§ 7.2	三氯化硼	(172)
§ 7.3	三氟化硼	(176)
§ 7.4	三溴化硼	(176)
第八章 磷化物气体		(182)
§ 8.1	磷烷	(182)
§ 8.2	三氯化磷	(186)
§ 8.3	三氟化磷	(189)
§ 8.4	五氟化磷	(191)
§ 8.5	三氯氧磷	(193)
§ 8.6	三溴化磷	(195)
第九章 砷化物气体		(197)
§ 9.1	砷烷	(197)
§ 9.2	三氯化砷	(202)
§ 9.3	三氟化砷	(206)
§ 9.4	五氟化砷	(209)
第十章 氯及氯化物气体		(211)
§ 10.1	氯气	(211)
§ 10.2	氯化氢	(219)
§ 10.3	四氯化硅	(224)
§ 10.4	三氯氢硅	(228)
§ 10.5	二氯氢硅	(232)
§ 10.6	四氯化碳	(235)
§ 10.7	四氯化钛	(237)
§ 10.8	四氯化锡	(239)

§ 10.9	四氯化锗	(241)
第十一章	氢化物气体	(243)
§ 11.1	硅烷	(243)
§ 11.2	乙硅烷	(248)
§ 11.3	锗烷	(250)
§ 11.4	硒烷	(252)
§ 11.5	氢化碲	(256)
§ 11.6	氢化铋	(257)
§ 11.7	溴化氢	(258)
§ 11.8	硫化氢	(262)
第十二章	氟化物气体	(270)
§ 12.1	四氟化碳	(270)
§ 12.2	四氟化硅	(274)
§ 12.3	六氟乙烷	(278)
§ 12.4	八氟丙烷	(280)
§ 12.5	氟化氢	(282)
§ 12.6	六氟化硫	(285)
§ 12.7	三氟化氮	(286)
第十三章	卤化碳气体	(287)
§ 13.1	三氟甲烷	(287)
§ 13.2	五氟氯乙烷	(290)
§ 13.3	二氟二氯甲烷	(292)
§ 13.4	一氟三氯甲烷	(295)
§ 13.5	三氟一氯甲烷	(296)
第十四章	有机化合物气体	(301)
§ 14.1	三甲基镓和三乙基镓	(301)
§ 14.2	三甲基铝、三乙基铝和三丁基铝	(302)
§ 14.3	二甲基锌和二乙基锌	(304)
§ 14.4	二甲基镉和二乙基镉	(305)
§ 14.5	三甲基铟和三乙基铟	(306)
§ 14.6	三甲基铋和三乙基铋	(306)
§ 14.7	甲烷	(308)

§ 14.8	乙烷	(313)
§ 14.9	乙炔	(317)
§ 14.10	乙烯	(321)
第十五章	气体的一般换算	(327)
§ 15.1	气体体积换算成标准状况	(327)
§ 15.2	气体的重量与体积的计算	(329)
§ 15.3	气体混合物比重和气体容量分析中的基本计算	(330)
§ 15.4	气体的几种浓度表示法	(332)
§ 15.5	体积浓度之间的换算	(335)
§ 15.6	例题计算	(337)
§ 15.7	常用物理量及其换算	(345)
第十六章	气体的纯度及其对产品质量的影响	(358)
§ 16.1	气体的纯度及其表示法	(358)
§ 16.2	气体中的杂质	(359)
§ 16.3	集成电路对气体纯度的要求	(360)
§ 16.4	我国半导体工业用气体产品	(369)
§ 16.5	国外半导体工业用气体品种及技术指标	(374)
§ 16.6	气体来自容器的杂质沾污及防污染措施	(389)
第十七章	气体的纯化剂、纯化装置及净化方法	(392)
§ 17.1	气体的纯化剂	(392)
§ 17.2	气体纯化装置	(437)
§ 17.3	气体的净化方式及操作要点	(457)
第十八章	气体的传输要求及控制装置	(479)
§ 18.1	气体来自传输过程中的杂质污染	(479)
§ 18.2	气体输运过程中的气密性	(485)
§ 18.3	气体传输系统金属化及洁净处理	(487)
§ 18.4	气体传输系统中的接头	(490)
§ 18.5	气体传输系统中的阀门	(492)
§ 18.6	气体传输系统的检漏与净化处理	(494)
§ 18.7	阀门和容器阀门	(496)
§ 18.8	减压器	(501)
§ 18.9	气体压力表	(507)

§ 18.10	过流控制器	(509)
§ 18.11	质量流量控制器	(510)
§ 18.12	微型转子气体流量计	(514)
§ 18.13	吹洗装置	(521)
第十九章 气体的监测及分析		(525)
§ 19.1	气体监测和分析的重要性	(525)
§ 19.2	工艺气体的控制	(526)
§ 19.3	工艺气体的监测	(529)
§ 19.4	气体分析方法及分析仪器	(532)
§ 19.5	气相色谱法	(535)
§ 19.6	质谱仪分析法	(540)
§ 19.7	微量水的测定方法	(555)
§ 19.8	微量氧的测定方法	(559)
§ 19.9	光谱法	(561)
§ 19.10	气体中金属离子的分析	(564)
§ 19.11	气体中灰尘的测量	(565)
§ 19.12	高纯气体分析中的几个关键	(567)
§ 19.13	标准气体的配制	(570)
§ 19.14	气体检测试纸、检气管和有毒气体的测定方法	(574)
第二十章 气体灾害及安全使用		(598)
§ 20.1	可燃气体或蒸气	(598)
§ 20.2	气体灾害的分类	(604)
§ 20.3	高压气体容器引起的灾害	(606)
§ 20.4	高压气体设备的灾害	(609)
§ 20.5	高压氧气管道的燃烧事故	(611)
§ 20.6	钢瓶充气应注意的事项	(616)
§ 20.7	充气容器的贮存注意事项	(618)
§ 20.8	气体容器的搬运注意事项	(619)
§ 20.9	高压气体的使用安全	(621)
§ 20.10	输氧管道的防灾措施	(627)
§ 20.11	气体操作室和用气设备的注意事项	(628)
§ 20.12	气体泄漏处理的注意事项	(629)
§ 20.13	废气处理应注意事项	(631)

§ 20.14	火灾时的紧急处理	(638)
§ 20.15	中毒时的紧急处理	(639)
§ 20.16	排毒与通风	(648)
附录		(656)
附表-1	共价单键的键矩	(656)
附表-2	在气相中分子的偶极矩	(657)
附表-3	标准状况下,气体的粘性系数和分子直径	(658)
附表-4	一些气态物质(在1个大气压时)的摩尔热容 C_p	(659)
附表-5	各种气体的介电常数(在一个大气压下)	(660)
附表-6	无机液态气体的介电常数	(661)
附表-7	一些气态物质(1个大气压,298.2K时)的热力学函数	(662)
附表-8	一些气态物质的自由能函数 $-(G^\circ - H^\circ_0)/T$ 和 ΔH°	(664)
附表-9	不同温度下某些气体在水中的亨利常数 ($K_x \times 10^{-7}$)	(665)
附表-10	气体和固体反应的速率常数 k	(666)
附表-11	某些气体反应的平衡常数	(670)
附表-12	气体一些自由基反应的速率常数	(673)
附表-13	气-固催化反应	(675)
附表-14	气相光化学反应	(683)
附表-15	气相快速反应	(684)
附表-16	真实气体的逸度系数 f 值	(686)
附表-17	元素与气体和液体的反应	(689)
附表-18	气体系统在化学气相淀积无机涂层材料中的应用	(707)
附表-19	半导体气敏材料用于检测气体的种类	(710)
附表-20	空气的物理化学常数	(712)
附表-21	干燥空气平均成分	(713)
附表-22	不同温度下空气的密度(1个大气压下)	(714)
附表-23	使空气饱和的水蒸气含量	(715)
附表-24	露点温度与含水量对照表	(717)
附表-25	露点和含水量(PPm)	(719)
附表-26	空气在水中的溶解度	(719)
附表-27	空气的导热系数	(720)
附表-28	空气的粘度	(720)

附表-29	空气的比热和热容比	(721)
附表-30	空气中微粒的分类	(722)
附表-31	微尘的种类和粒径	(724)
附表-32	空气中含有的生物微粒	(724)
附表-33	生物微粒标准的参考值	(725)
附表-34	一部分国家大气尘标准	(726)
附表-35	美国某公司集成电路生产的环境指标	(727)
附表-36	美国联邦标准(FS209E)	(728)
附表-37	国际空气洁净度标准(草案)	(729)
附表-38	《空气洁净技术措施》的空气洁净度级别	(729)
附表-39	美国宇航标准中的洁净度级别	(729)
附表-40	空气过滤器分类、性能和用途	(730)
附表-41	高压气瓶的漆色和标志	(731)
附表-42	气体容器的材质及规格	(734)
附表-43	常用压缩气体和液化气体的设计压力	(735)
附表-44	液化气的充填常数	(736)
附图 1	压缩因子图	(738)
附图 2	气体的焓与对比温度 and 对比压力的关系	(740)

第一章 氧 气

1773 年瑞典的舍勒(Scheele)在分解硝酸盐、用浓硫酸与二氧化锰作用时发现了氧;1774 年英国的普利斯特里(Priestley)在玻璃容器中加热氧化汞也发现氧。当时法国的拉瓦斯命名时取意“成酸的要素”。

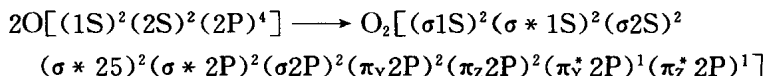
§ 1.1 氧分子结构

氧原子(O)中含有二个未成对的电子。氧原子的电子层构型是 $1S^2 2S^2 2P^4$ 。对氧分子结构的认识有两种方法,即电子配对法和分子轨道法。

按照电子配对法,氧分子(O_2)应该以双键($:\ddot{O}=\ddot{O}:$)结合。它所含有的电子应当是成对的,即氧分子应是一个抗磁性分子,它的电子自旋量子数的总和等于零,即不含有自旋未成对电子的分子。

通过对 O_2 的光谱研究,了解到它含有两个自旋平行的电子,对 O_2 分子磁性的测定,证明氧是个顺磁性分子。顺磁性分子,是指自旋量子数的总和不等零的分子。这样的分子含有自旋不成对的电子。由此,对于氧分子来讲,根据光谱测定和磁性测定,均充分说明它含有自旋不成对电子,也就是说它含有两个自旋平行的电子。

对于上述问题,用电子配对法是无法解释的,但按电子轨道法可得到满意地解释。按照分子轨道法由两个氧原子组成的氧分子 O_2 的形成过程如下:



氧分子的分子轨道能级图如图 1-1 所示。成键的 $(\sigma 1S)^2$ 和

$(\sigma 2S)^2$ 与反键的 $(\sigma^* 1S)^2$ 、 $(\sigma^* 2S)^2$ 大致互相抵消,实际上有成键作用的是, $(\sigma 2P)^2$ 形成 O_2 分子中的一个 σ 键; $(\pi_y 2P)^2$ 与 $(\pi_y^* 2P)^1$ 构成一个三电子 π 键, $(\pi_z 2P)^2$ 与 $(\pi_z^* 2P)^1$ 构成另一个三电子 π 键。由于 O_2 分子中有两个 π 电子分别占 $(\pi_y^* 2P)$ 和 $(\pi_z^* 2P)$ 轨道,并且自旋平行。因此,就圆满地解释氧分子的顺磁性和光谱。

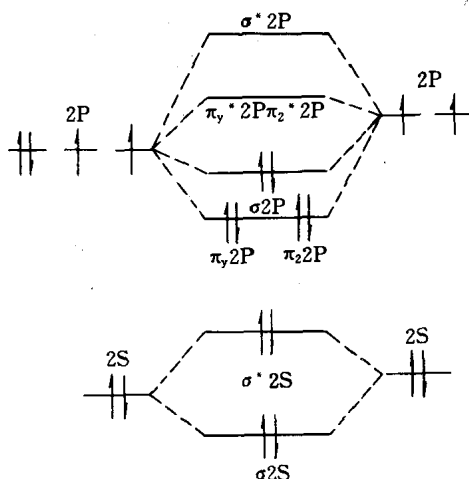
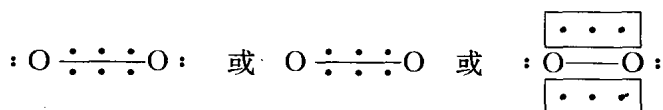


图 1-1 氧分子的分子轨道能级图

氧分子 O_2 的价键结构可表示如下:



其中两端 4 点表示 $(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2S)^2$ (实际上是未成键的电子), 横划表示 σ 键, $\cdot \cdot \cdot$ 或 $\boxed{\cdot \cdot \cdot}$ 表示三电子 π 键。

§ 1.2 氧气的物理性质

氧元素位于周期表第六族, 原子序数为 8, 原子量(O)为 16, 分子量(O_2)为 32。在通常情况下, 氧是无色、无味和无毒的气体。空气中含有自由状态的氧, 按体积氧的含量约占 21%, 按质量约

占 23%。在标准状况下,1 升氧气的质量为 1.429 克,它比空气稍重。当温度降到 -183°C 时,气态氧变成淡蓝色的液体;当温度降到 -218.8°C 时,液氧就会变成雪花状的淡蓝色固体。

氧是自然界中含量最多的元素,分布很广,占地壳中各元素总量的 47%,占水成分的 89%,占地壳中岩石、矿物成分的 46.6%。

给氧以适当能量可转化为臭氧,但不能用加热法提供能量,这是由于臭氧不稳定,受热易分解。在紫外光照射下,氧分子吸收短波长紫外光辐射能转变成臭氧,但臭氧在波长较长的紫外光照射下,又能重新转化为氧。由于大气上层中这种氧与臭氧的不断转化,而吸收了大量太阳辐射中的紫外线,使地面上的生物不致于因过量紫外线的照射而受到伤害。

氧在自然界不断地循环着,同时能量也不断地积蓄和释放。氧在自然界对人类和动物的生存有着重要意义,人们并以氧为原料而用于生产。

1.2.1 氧的物理常数

氧的物理常数详见表 1-1。

表 1-1 氧的物理常数

序 号	性 质	条件或符号	单 位	数 据
1	原子序数			8
2	原 子 量	O		16
3	分 子 量	O ₂		32
4	颜色、味道	通常情况下		无色无味
5	原子半径		皮米	66
6	共价半径		皮米	74
7	离子半径	电荷数-2	皮米	140
		电荷数-1	皮米	176
		电荷数+1	皮米	22
		电荷数+6	皮米	9
8	范德华半径		皮米	140
9	气体密度		克/厘米 ³	0.001331