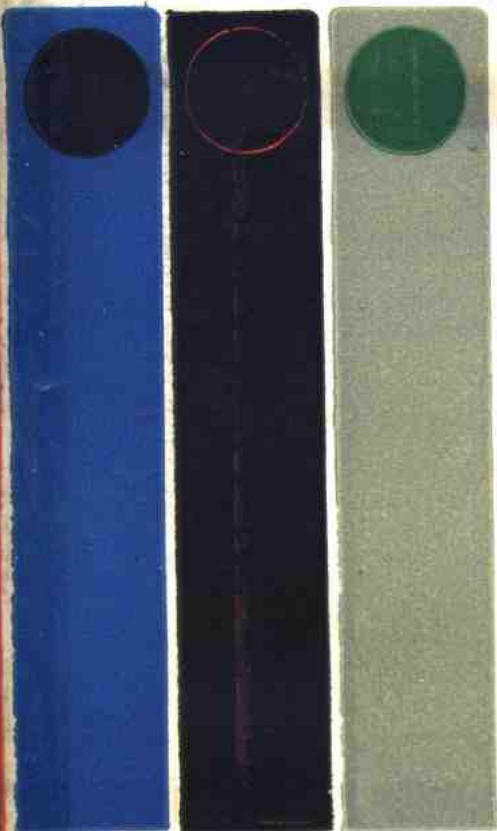




GAOCHUNQITI
DE
ZHIBEI
SHUSONGHE
JIANCE



高纯气体的制备、输送和检测

单长赴 编著

江苏科学技术出版社



高纯气体的制备

输送和检测

单长赴 编著

福州大学图
书馆藏书印



高纯气体的制备、输送与检测

单 长 赴 编著

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：南京大学印刷厂

开本787×1092毫米1/32印张10.375插 字数225,000

1985年6月第1版 1985年6月 1次印刷

印数1—3,800册

书号：15196·157 定价：2.35

特约编辑 柏树恒

责任编辑 沃国强

前 言

为提高半导体器件与电真空器件的生产质量，对其基础材料（环境洁净、高纯水、高纯气、高纯化学试剂）的要求，将越来越高。根据近年来国内外有关资料的报道证实，要生产质量好、成品率高、难度大的器件，如果没有高纯度的气体，则不可能做出合格的器件来。

自1979年电子工业部（原四机部）在苏州召开全国第一次高纯气体会议以来，几乎每年都举行一次会议进行探讨。这项工作已经得到了全国有关部门的高度重视，特别是全国器件生产厂家与器件科研部门的广大工程技术人员与工人同志的重视。他们都急需对本单位的气质状况进行改进与提高（包括高纯气的制备、输送系统的改造、测试手段的完善等）。本人根据历次高纯气体会议的精神与要求，并综合了全国重点器件生产厂所的生产实践与自己工作的体会，编写了这本书。

本人曾以书稿的部分或全部内容，分别在南京、武汉、杭州、昆山等地讲过课，重点章节还在全国性的专业会议上作了介绍。1982年年底，江苏省电子局为了提高全省器件厂的气体质量，在季庆生工程师的主持下，用本书作为教材，举办了全省高纯气体培训班。1984年，浙江省电子局也用本书作教材，办了同样性质的学习班。这一次本人又进行了修改与补充，并请中国科学院大连化物所研究员唐学渊、南京化

学工业公司高级工程师向德辉、副总工程师王训坚、刘必武、南京分析仪器厂高级工程师杜汝照以及南京半导体器件总厂总工程师顾文照等同志对本书进行了审阅和修改。同时请张翔与丁士伟两同志对本书的文字和插图进行了整理工作。上述同志为本书作了可贵的努力，在此谨表衷心的感谢。

编 著 者

1985年6月于南京

目 录

第一章 高纯气体纯度与电子器件质量的关系 1

§ 1-1 氧气纯度对氧化工艺的影响 1

§ 1-2 表面钝化工艺对气体纯度的要求 3

§ 1-3 高纯气体纯度对外延质量的影响 4

§ 1-4 氮的纯度对器件可靠性的影响 6

第二章 器件生产常用气体的物理性质与化学

性质 8

§ 2-1 氧 8

2-1-1 氧的物理性质 8

2-1-2 氧的化学性质 10

2-1-3 氧的其它性质 10

§ 2-2 氢 11

2-2-1 氢的物理性质 11

2-2-2 氢的化学性质 12

2-2-3 氢的用途 13

2-2-4 氢气的安全技术 14

§ 2-3 氮 16

2-3-1 氮气的物理化学性质 16

2-3-2 氮的用途 18

§ 2-4 氨 18

2-4-1 氨的性质 18

2-4-2 氨的氧化反应 19

2-4-3 氨气的安全技术 19

§ 2-5	二氧化碳	19
§ 2-6	硅烷气、四氯化硅和三氯氢硅	20
2-6-1	硅烷气	20
2-6-2	四氯化硅和三氯氢硅	22
§ 2-7	氩气、氮气与氦气	24
2-7-1	稀有气体的基本性质	24
2-7-2	稀有气体的用途	25
第三章 高纯气制备的几种方法		27
§ 3-1	低温精馏法	27
§ 3-2	吸附干燥法	27
§ 3-3	催化纯化法	29
§ 3-4	金属吸气剂法	29
§ 3-5	钯膜分离技术	29
第四章 吸附与干燥		32
§ 4-1	固体表面的吸附现象	32
§ 4-2	固体的表面与孔	33
§ 4-3	吸附量与哪些因素有关	34
§ 4-4	吸附剂与干燥剂的种类	35
§ 4-5	分子筛概述	36
§ 4-6	沸石分子筛的种类与性质	39
4-6-1	天然沸石	39
4-6-2	人工合成沸石	39
§ 4-7	几种主要沸石的结构	41
4-7-1	A型沸石	41
4-7-2	X型和Y型沸石	43

4-7-3 丝光沸石	44
§ 4-8 沸石的物理性质与化学性质	44
4-8-1 沸石的物理性质	44
4-8-2 沸石的离子交换性质	48
4-8-3 沸石的吸附性质	54
4-8-4 沸石的吸水性	58
4-8-5 吸附量、吸附曲线与吸附热	67
§ 4-9 硅胶	79
§ 4-10 活性炭	80
4-10-1 活性炭的性质	80
4-10-2 活性炭的种类与用途	83
4-10-3 活性炭的吸附性质	85
4-10-4 活性炭的再生	88

第五章 常用脱氧剂的种类与性质

§ 5-1 催化反应脱氧和化学吸收脱氧	89
5-1-1 催化反应脱氧	89
5-1-2 化学吸收脱氧	91
5-1-3 脱氧剂去 H_2	92
§ 5-2 催化剂的一些特性	92
5-2-1 活性	93
5-2-2 选择性	95
5-2-3 机械强度	95
5-2-4 耐热及抗毒稳定性	96
5-2-5 催化剂的使用时限	98
§ 5-3 BH型(暂定)脱氧催化剂	99
5-3-1 BH型脱氧催化剂的物理性能	99
5-3-2 BH型脱氧催化剂的脱氧机理	100

5-3-3	BH 型脱氧催化剂的用途	100
5-3-4	BH 型脱氧催化剂的显著特点	100
5-3-5	推荐的脱氧流程	101
5-3-6	BH 型脱氧催化剂的活化、再生	101
§ 5-4	105 催 化 剂	102
§ 5-5	钨石棉	104
§ 5-6	201 银 X 催 化 剂	105
5-6-1	AgX 型催化剂脱氧机理	105
5-6-2	使用流程及装置	106
5-6-3	活化	107
5-6-4	还原	109
5-6-5	201 AgX 催化剂对脱氧纯化条件的选择	112
5-6-6	脱氧温度的影响	112
5-6-7	脱氧与空速的影响	114
5-6-8	还原再生与灼烧活化	115
5-6-9	银交换度对脱氧的影响	115
§ 5-7	碳纤维脱氧催化剂	117
5-7-1	原理	118
5-7-2	碳纤维的性质	117
5-7-3	活化与再生	118
§ 5-8	活性氧化铝镀钨催化剂	119
§ 5-9	401 锰型脱氧催化剂	120
5-9-1	概述	120
5-9-2	性质	122
5-9-3	活化、再生及其它	126
§ 5-10	0603 活性铜	128
§ 5-11	催化脱氧剂的选择使用	129
第六章 国内外气体纯化设备结构简介		134

§ 6-1 气质要求与设备结构的关系	134
§ 6-2 纯氢设备	137
6-2-1 催化除氧和吸附干燥的纯氢方法	137
6-2-2 钯膜纯氢器	142
6-2-3 变压吸附法	143
§ 6-3 纯氮设备	148
§ 6-4 纯氧设备	160
§ 6-5 纯氩工艺	167

第七章 高纯气体的输送.....169

§ 7-1 概述	169
§ 7-2 输送系统的质量与高纯气体纯度 的关系	170
§ 7-3 输气系统的总和及评价	174
7-3-1 什么叫符合质量要求的钢瓶	176
7-3-2 纯化设备的进气方式	177
7-3-3 集中纯化设备	181
7-3-4 管道材质的选择原则	207
7-3-5 管径的计算	208
7-3-6 气体管道的合理布局与施工	221
7-3-7 分气包	226
7-3-8 管道及附件的清洗与处理	230
7-3-9 炉前气路装置——炉前气体终端纯化器与炉 前气路装置及配管	266
7-3-10 气体管道与钢瓶的颜色标志	262
7-3-11 集中纯化站与使用点的信号联系	234
§ 7-4 关于液态气体输送的若干技术问题	267
7-4-1 气体输送的三种方式	267

7-4-2 高纯气体采用液态输送的优点分析	269
7-4-3 液体输送的几种形式和设备	271
第八章 高纯气体参数的测试	273
§ 8-1 气体的湿度及其测量方法	273
8-1-1 气体湿度的表示方法	274
8-1-2 湿度测定的几种仪器	274
§ 8-2 气体中含氧及其测量方法	284
8-2-1 热化学式氧分析仪器	284
8-2-2 磁性氧分析仪器	284
8-2-3 氧化锆氧分析仪器	285
8-2-4 黄磷发光法	286
8-2-5 电化学式氧分析仪器	287
§ 8-3 气相色谱仪	294
第九章 世界主要国家气质状况介绍	303
第十章 提高气质的途径	312
§ 10-1 采用新的纯化原理与先进的设备	312
§ 10-2 利用钢瓶势能, 增加系统压力来 提高气质	313
§ 10-3 研制与选用合适的材料	317
§ 10-4 研制先进的纯化设备与流程	317
第十一章 高纯气体的管理	318

第一章 高纯气体纯度与电子器件质量的关系

高纯气体是半导体工业的基础材料之一。对其纯度的要求现在虽然已引起国内外有关人员的重视，可是，人们对这个问题的认识，还是有一个过程的。日本生产半导体器件的初期(60年代)，曾用纯度不高的氮气生产锗半导体器件，结果成品率只达到20%~30%。后来改用高纯氮气，结果成品率就成倍地增长。特别是近几年来，半导体微波器件和大规模集成电路的迅速发展，使人们进一步认识到作为半导体电子工业用的基础材料——气体，也和水、试剂一样，只有是高纯级的，才能满足生产的需要。半导体工业所需要的高纯气体主要有：作为携带气体和稀释气体的 H_2 、 N_2 、 Ar 、 He 和原料气 O_2 、 NH_3 、 SiH_4 和 AsH_3 等。一般工业气体的纯度是很低的，它必须经过纯化处理后，才能用于器件生产的各个工艺之中。

§ 1-1 氧气纯度对氧化工艺的影响

氧化工艺是半导体器件生产中的重要环节。氧化质量的好坏，对产品的成品率和可靠性均有很大的影响。因此国内外生产厂家对氧化工艺十分重视，在气体纯度上下工夫是不惜代价的。

一次氧化工艺，要求 SiO_2 层纯净，尽量减少金属钠离

子 Na^+ 沾污, 表面要求光亮、平整。目前国内在 SiO_2 层中的 Na^+ 离子数, 最好的厂家, 可以控制在 10^{11} 个/ cm^3 , 一般厂家, 控制在 10^{12} 个/ cm^3 。这就说明: 在平面工艺过程中, Na^+ 离子沾污是一个十分重要的问题。要减少沾污的途径, 除外界 (如空气、环境、试剂等原因) 因素外, 气体纯度对氧化质量的高低也是一个主要的原因。纯度越高, 氧化层质量就越好。例如: 在一次氧化时, 使用普 N_2 、普 O_2 , 进行氧化、进行 C-V 曲线测量的结果是 Na^+ 离子数可达 1×10^{12} 个/ $\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{12}$ 个/ cm^3 。由此可见, 由于气体没有进行提纯处理, 因而造成氧化严重沾污, 使产品大批报废, 降低了产品的成品率。表 1 介绍了某厂采用不同纯度的 O_2 、 N_2 得到不同成品率的情况。

表1 气体纯度与成品率

气体纯度级 别	应用何 种工艺	成品率	Na^+ 离子沾污数	备 注
普 O_2 、普 N_2	一次氧化	60~70%	5×10^{12} 个/ cm^3	1. 使用 C-V 测试法进行测量
纯 O_2 、 N_2	一次氧化	70~75%	1×10^{12} 个/ cm^3	2. Na^+ 离子概念: 包括所有金属
高纯 O_2 、 N_2	一次氧化	85~95%	10^{11} 个/ cm^3	离子及碳离子

由上表可知, 由于气体不纯所造成氧化层的沾污是十分严重的。因此, 要做好一次氧化工艺, 必须首先对 N_2 、 O_2 进行纯度分析, 即采取纯化措施后再使用。运用高纯氧, 氧化速度慢, 因此, 氧化层结构致密, 层内正电荷少, 耐压高, 针孔少, 这对 MOS 集成电路是很重要的。一般要求 O_2 纯度

为99.995%，露点为 -70°C 。

§ 1-2 表面钝化工艺对气体纯度的要求

在半导体器件生产中不可避免地要沾污大量的有害金属 Na^+ 离子，而这些 Na^+ 离子是引起器件漏电大和击穿特性变坏以及造成器件早期失效的重要原因。因此，近几年来国内外器件工业的表面钝化工艺发展很快。国内比较多的厂家使用了PSG（磷硅玻璃）、 Al_2O_3 （三氧化二铝）及 Si_3N_4 （氮化硅）等表面钝化工艺。它们的主要用途是将 SiO_2 层中沾污的 Na^+ 离子提取或固定，不使其引起有害作用。这样，既起到了提高产品成品率的作用，又使得器件的寿命大大延长。但无论使用什么样的钝化工艺，其使用的气体纯度是一个十分关键的问题。表面钝化对气体纯度具体要求是：

Si_3N_4 工艺使用气体是氮气、硅烷、液氮。对气质要求是： N_2 ——高纯氮（ $\text{O}_2 \leq 1\text{ppm}$ ，露点 $\leq -70^{\circ}\text{C}$ ）；硅烷——用高纯氮稀释；液氮——经纯化系统达到纯氮级。

以上三种气体的纯化程度，是 Si_3N_4 膜生长好坏的主要原因。

某些单位先将 N_2 气进行三级纯化（热阱处理、负温吸附、 3A 常温吸附）处理，并在反应时，使用全密闭生长系统，这样做能收到较好的效果。（液氮的纯化亦如此）

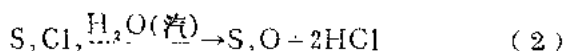
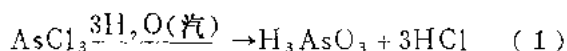
气体通过上述的纯化以后再使用，可使形成的 Si_3N_4 膜的质量有较大的提高。如果用普通 N_2 （或普 O_2 ）做表面钝化膜，那么，生长的 Si_3N_4 膜质量是较差的（折射率大多数在 $1.80 \sim 1.85$ 范围内）。如果经过纯化系统后使

用的是高纯 N_2 (或高纯 O_2)，那么生长的 Si_3N_4 膜质量将有较大提高(折射率大多数在1.92~1.98范围内)。由此可见，气体纯度的好坏，对表面钝化工艺影响是很大的。如果气体中含 H_2O 、 O_2 量和杂质量过高， Si_3N_4 膜表面就会出现斑点，那么，表面钝化效果就差，严重时反而会使表面 Na^+ 离子增多。经纯化后的气体，由于露点低，所以杂质量减到最低限度。因此，当气体参加反应时，生长的 Si_3N_4 膜纯度就较高，对提取或固定 Na^+ 离子作用才会明显。

§ 1-3 高纯气体纯度对外延质量的影响

(一) 砷化镓外延

砷化镓外延工艺的稳定和材料质量的提高与氢(氮、氩)的纯度有密切的关系。在砷化镓气相外延 $Ga-AsCl_3-H_2$ 工艺中，(氮、氩)高纯气是作为 $AsCl_3$ 和掺杂液(S_2Cl_2)的携带气体，它将两者带入反应区，进行外延生长。实践证明：当 $H_2(N_2、Ar)$ 的纯度低于99.9999%，含 $O_2 > 5ppm$ 、露点 $> -70^\circ C$ 时，外延生长的结构较差，能使材料的电特性变坏。由于气体中的微量水存在，导致掺杂剂水解：



从上面反应式(3)(4)中可见：随着次数的增加，硫不断

析出，使掺杂液由原来的无色透明，逐渐变成黄色混浊液，其浓度也逐渐变低，从而使外延层的掺杂浓度渐渐下降。这样就无法生长一定浓度的有源层和欧姆接触层，因而影响了外延工艺的稳定性。

（二）硅外延

SiCl_4 氢还原法硅外延生长中，氢气既是携带气体，又直接参与还原反应。如若氢气中含有微量氧气，将会使硅片产生氧化反应，并能在一定条件下生成 SiO 或 SiO_2 。这样轻则导致外延层产生硅氧体等微缺陷和堆垛层错，重则使外延层出现各种大小亮点的结构缺陷，从而破坏了外延层结构的完整性和参数的稳定性。严重时，甚至能使外延层全部变成多晶或出现白雾状。当然，如若氢气严重不纯，混杂大量氧气，就可能产生爆炸事故，这是必须严加注意的。

微量水汽具有和微量氧气相类似的作用。除出现上述各种弊病外，水汽还会使 SiCl_4 分解成硅胶粉末。当这些粉末被带进反应区掉在硅片上时，外延层就会生长出许多大小颗粒点，这同样破坏了外延层的表面质量。此外，氢气中如果含有微量碳或有机物，也会使外延层出现棱锥、乳突、花雾等缺陷。因此，氢气纯度的高低，直接影响了外延层内在和表面质量的优劣。

对于不同的硅外延沉积试剂，由于它们的反应温度不同，所以对氢气中的氧化剂敏感程度也不同， SiCl_4 氢还原反应温度最高。因此，允许的氧含量可略高一些， SiH_4 热分解的温度最低，因此，对氢气纯度的要求应该更严格一些。表 2 列出了不同沉积试剂允许的最高氧含量。

表2 不同沉积试剂与允许的最高氧含量

沉 积 试 剂	沉积温度	最高允许氧含量
SiCl_4	1150~1250℃	5~10 PPM
SiHCl_3	1100~1200℃	5~10 PPM
SiH_2Cl_2	1050~1150℃	< 5 PPM
SiH_4	950~1050℃	< 2 ppm

(三) 在 MOS 器件中

H_2 作为硅烷的稀释气体应用于 MOS 器件工艺中，MOS 工艺对 H_2 (Ar 、 N_2) 气的纯度要求不亚于外延工艺，只有稀释气体的纯度达到99.9999%时，才能生长出满足硅栅工艺要求的表面结构致密的多晶硅薄膜。实践证明：当稀释气体中有微量水和氧时，就会生成氧化硅，而夹杂于多晶硅薄膜中，这样就影响了薄膜质量，严重时会造成生长工艺的不稳定。

§1-4 氨的纯度对器件可靠性的影响

硅器件和集成电路在大发展的进程中，其可靠性的重要则更为突出，而导致失效的原因之一是 Na^+ 离子。硬质 Si_3N_4 薄膜具有抑制 Na^+ 离子沾污能力，这种性能优良的