

稀有气体在电子行业的应用

—— 气体世界中的贵族

稀有 / 软黄金气体含量不到地球大气总量的百分之一，在电子制造领域发挥着至关重要的作用。这些化学元素在元素周期表的第十八列，其中包括氦气 (He)，氖气 (Ne)，氩气 (Ar)，氙气 (Kr)，氡气 (Xe) 和钫气 (Rn)。“稀有”代表有别于氧气，而“气体中的软黄金”类似于金属中的贵金属，如金和铂。

稀有气体位于元素周期表的最右一列，因为它们的外层完全充满电子。这使得它们几乎不具备反应性，意味着它们在环境条件下是作为气体存在，稀有气体的独特属性，这使得它们在电子制造工艺中不可或缺。在本文中我们将揭示它们的历史，属性和应用，生产和供应链，以及市场。

历史

在把希腊语中的氦气，氖气，氩

气和氙气直接翻译过来，意思就是太阳神，新的，懒惰的，隐藏的，陌生的，这表明出这些元素自被发现起就是难以捉摸的。由于它们具备难以被发现的特质（惰性的，无形的，气态的，稀有的）稀有气体在 18 世纪和 19 世纪的化学启蒙阶段很长一段时间未被发现。事实上，直到 1868 年从氦气在阳光下光谱放电中才第一次识别到稀有气体。

然而，技术迅速推动了人们的理解过程（图 1）。在早期制冷的研发和商业成功的基础上，Carl von Linde 开发了第一台液化空气装置，并在 1895 年获得了专利。在保持商业利益的同时，Linde 也意识到了这项技术的科学影响，他将早期的技术原型给予到欧洲的几个主要学术中心。在技术突破的 10 年内，五种稀有气体都被分离并识别出，最终在 1904 年

得了好几项诺贝尔奖。此外，他们的发现对于 Dimitri Mendeleev 制定元素周期表以及建立现代原子理论也至关重要。

属性和应用

属性。稀有气体完整的外层电子层不仅是周期表的组织命名，而且也是与这些分子相关的关键性质的物理来源的基础。基本上与电子类似，稀有气体通过它们的质量的不同而将它们自己与彼此区分开。在这里，我们要描述支持电子制造的四个重要性质。

- **惰性：**在稀有气体的性质中最重要的是它们对化学反应的惰性。这就是为什么早期的研究人员发现它们类似贵金属是因为它们在极端条件下极少氧化。完整的电子壳意味着这些分子已经处于最低的化学能势，且不会与其他原子发生反应，

林德技术发现

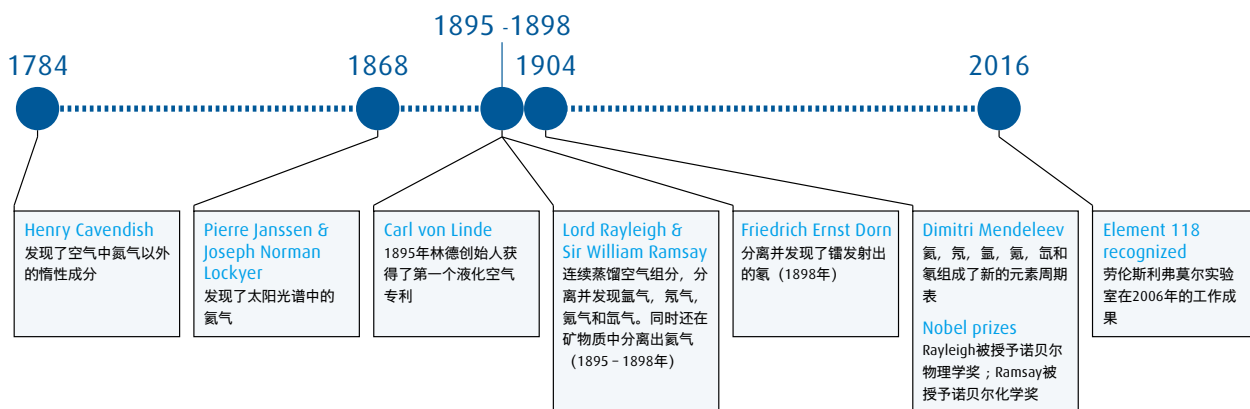


图1. 卡尔·冯·林德 (Carl von Linde) 的空气液化技术的发展促进了稀有气体的发现，最终组成了门德列夫的周期表，并被授予了两项诺贝尔奖。

作者：Sahir Khan, 林德电子全球产品经理；Paul Stockman, 林德电子市场开发总监

应用和性质

应用	气体					性质			
	氦气	氖气	氩气	氪气	氙气	惰性	电离电位	热系数	质量
背部晶片冷却	●					●		●	
加载互锁冷却	●					●		●	
运载气体	●	●				●			
等离子体	●	●				●	●		
硅烷生产		●				●			
低温清洗		●				●			
准分子激光		●	●	●	●	●	●		
溅射		●		●	●	●			●
蚀刻					●		●		

图2. 稀有气体的特殊和极端的性质奠定其在电子应用中重要位置。

改变其能量状态。由于电子制造中的许多应用都是高能量的，稀有气体被用作为用于质量，热和光的电导的惰性介质。

- **电离电位**：电离是将电子电荷去除或添加到原子或分子上；电离电位是完成负载所需的能量。相对于类似质量的原子，稀有气体由于其完整的电子壳而具有非常高的电离电位。这使得它们能够有效地将电荷负载到其他原子和分子上。氦气是任何原子或分子中电离电位最高的物质。
- **导热系数**：原子和分子具有不同的速率，在这些速率下，它们传导热能，这是通过它们的热导率来量化的。氦气和氩气在气体中具有最高的导热系数，这是由于其质量较低。由于许多电子制造反应都是高能量反应，高导热率与惰性的组合意味着氦气通常用于快速改变物体的温度。

空气的成分

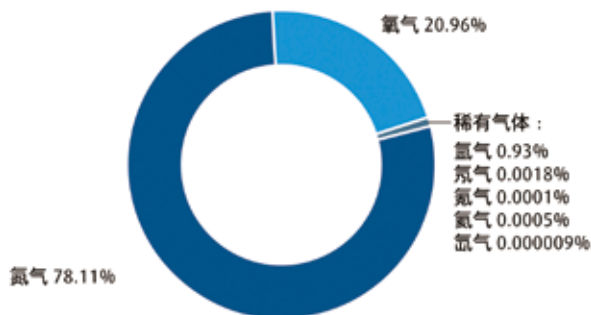


图3. 稀有气体是大气中很小的一部分。

- **质量**：质量本身是稀有气体的重要属性。将稀有气体的质量与某些物理使用的应用相匹配，再次伴随其惰性，意味着选择特定的稀有气体可以优化其产出。

应用。在整个晶片基板和器件制造工艺链中都要使用稀有气体。图2简要展示稀有气体的常见应用，单个稀有气体及其相关属性。

- **背部晶片冷却**：氦气通常用于控制晶片的温度，有时用于制造显示器的玻璃基板。随着热敏，低温沉积和刻蚀工艺的应用，氦气变得越来越重要。

- **加载互锁冷却**：同样地，氦气还用于工艺步骤之间冷却晶片。

- **载气**：氦气（有时是氩气）被用于将较不易挥发的化学物质（环境条件下通常是液体）输送到反应室中。
- **等离子体**：氦气，有时是氩气，由于其高电离电位和惰性而被用于沉积和刻蚀工艺中的等离子体应用。
- **硅烷生产**：氦气在 1414°C 的熔点下可与硅反应，因此可以使用氦气来使熔融硅和新形成的铸块的表面惰性化。
- **低温清洗**：现已发现液态氦气的微观气溶胶可用于清洁先进的半导体制造中的微细的高纵横比结构。
- **准分子激光光刻**：深紫外激光光刻在大容量半导体制造中已经使用了 20 年，用于模式化器件的关键层。激光气体是 98 + % 的氦气与其他稀有气体（氩气，氖气，氙气）和卤素（通常为氟气）的混合物。

沸点

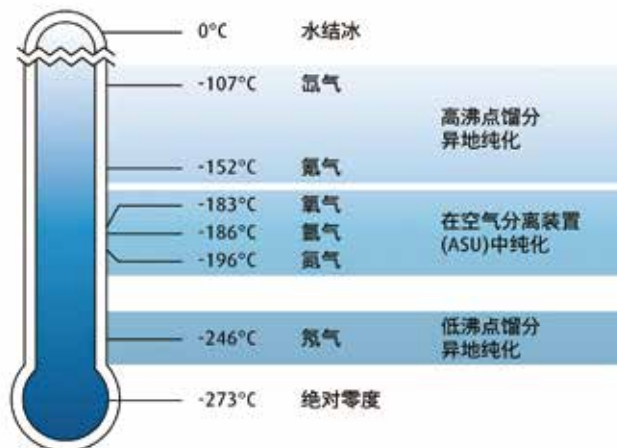


图4. 萃取稀有气体需要将大量的空气进行低温蒸馏。

- **溅射**：溅射是直接或间接去除材料的沉积。该过程是由气相原子或分子在固体表面上进行物理冲击所引发的。通过选择类似质量的稀有气体，可以优化溅射产率。
- **刻蚀**：稀有气体用于刻蚀反应。特别地，氩气在某些高纵横比刻蚀应用中运用其电离电位和化学惰性的组合来调节刻蚀反应中的电荷分布。

生产和供应

低温蒸馏

稀有气体的生产和供应是 130 多年前由 Carl von Linde 率先开发出来的，与低温蒸馏分离空气的方式相同。空气中组分的相对丰度（图 3）和沸点（图 4）显示了生产成本和供应纯度为 99.999+ % 的主要材料的可用性。

氩气

氩气是地球大气中第四多的气体。它是通过空气分离装置（ASU）分离氧气和氮气制造的，也就是说它是通过二次蒸馏液氧得到的，而不是蒸馏初级空气制得。因为氩气的沸点在氮气和氧气的沸点之间，所以要从蒸馏塔中心附近的井中取出富氩混合物，再进行进一步的低温分离。也可在氩气工厂吹扫气流中回收氩气，这也可以作为氮气的初始原料处理非常大的空气流。

氖气、氦气和氙气

氖气、氦气、氙气也可以作为氮气和氧气的副产物得到。由于它们在空气中的含量非常小，因此只有大型的空气分离装置（ASU）才能获得转化商业价值数量的粗产品：每天（tpd）至少需要 1000 吨的氧气量。

氦气的沸点比氮气和氧气的沸

包装

	气体			液体		
	钢瓶	MCP (集装格)	导弹车	杜瓦瓶	集装箱	大宗液体槽车
氦气	●	●	●	●	●	
氖气	●		●			
氩气	●	●		●	●	●
氪气	●					
氙气	●					

图5. 稀有气体通过广泛的气体和液体包装供应。

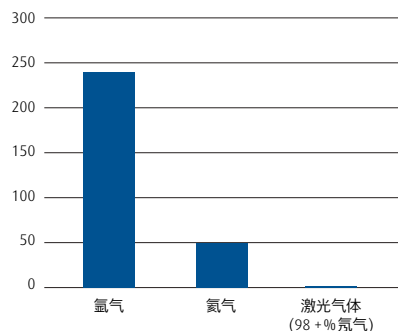
点低得多，因此不能通过氮气蒸馏塔液化得到。这种“轻的”气流将被压缩并输送到次级现场进一步净化和包装。

相反地，氦气和氙气的沸点高得多，它们作为“重的废料”被氧气蒸馏塔排除。它们要在现场进行精化以去除大部分的氧气，再被输送到次级现场进行进一步纯化 – 包括彼此分离，以及包装。

氦气

氦气是除氢气外在宇宙中发现的最丰富的元素，但它在地球上相对较少。由于地壳中钍和铀的放射性衰变，使得地球上形成氦气。氦气通过地质裂缝的升高，与天然气堆积在相同的岩层中。然而，只有某些沉积物具有足够高的浓度才能在商业上可行，但它们比空气蒸馏成本低。

在典型的半导体工厂中稀有气体的相对使用量



稀有气体相对价格

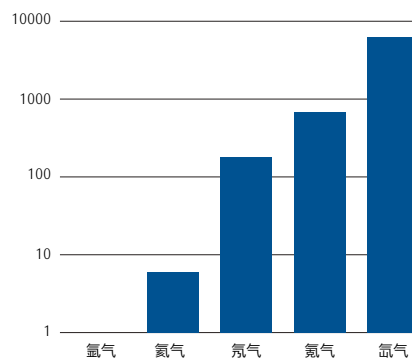


图6. 稀有气体的使用量和价格成反比。

回收

由于稀有气体的惰性性质，在电子制造过程中，在化学变化或将其并入成品中时，不会有所消耗。因此它们可以从工厂的废液中回收，尽管是被高度稀释和污染的。回收这些材料的技术是简单的，可以将回收的产物用于电子或其他应用中。

然而，与大多数回收工艺一样，回收还是采用新材料的选择取决于整个供应链的相对成本。只有非常大的使用的应用中才会进行成功的商业回收。

供应模式

稀有气体可使用各种气体和液体包装，如图 5 所示。这些包装的范围从小到几升气体容量的钢瓶大到通过道路运输的大宗液体槽罐车和通过海上运输的可容纳几百万升气体产品的 ISO 储罐。

从商业角度来说，与大多数原材料一样，运输成本直接与材料的价值相关（图 6）。由于大多数稀有气体都是稀缺资源，所以它们通常散布在全球范围，并且每种气源通常独立在一个地理位置处。相对便宜的氩气是个例外，它可以在许多地方的大型空气分离装置（ASU）中生产。但是，由于供应不平衡，所以它仅可以在区域内运输。

市场

由于电子和非电子市场的新的应用，所以稀有气体的过去几十年来需求大幅增长。虽然对这些材料的整体需求已经呈现或多或少稳定的上升趋势，但潜在的基础应用却发生了巨大变化。例如，LED 照明的开发和迅速采用已经很快地消除了卤素照明和显示标识的市场。还有等离子显示屏作为阴极射线管电视的继承者，其市场

也因 LCD 技术的引入而昙花一现。

下面我们简单介绍一下电子市场的需求，以及非常重要的非电子的应用。让我们用图 7 总结市场份额。

电子需求总数量

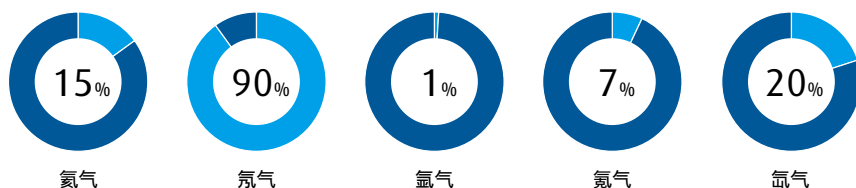


图7. 各种稀有气体在电子应用需求总市场中的不同占比。

氦气

- **电子：**电子应用中氦气需求量原本不到全球需求量 1%，如今这个使用量成倍增长，已经占到当前市场需求的 15% 以上。一个工厂的氦气总需求量每年可能超过 200,000 m³。
- **非电子：**非电子应用包括金属生产中的冷却和 MRI 扫描仪的应用，气超导磁体需要液氦来作为制冷剂。光纤制造业可使用氦气来作为冷却剂来加速制造工艺。

氖气

- **电子：**由于 DUV 激光平板印刷占据主导地位，随着尖端芯片设计的复杂性推动而采用了多图案平板印刷技术，out-scale 晶片的使用使用率正在持续增长。新型显示技术的激光退火和 lift-off 工艺将进一步加快需求。

- **非电子：**引导标识应用的减少使得氖气的非电子应用需求减少，从而降低了电子产品的供应。

氩气

- **电子：**氩气是工厂中主要使用的惰性气体，因为其供应成本相对较低廉。随着工艺的复杂化，气使用量有持续增长的趋势。当大的晶片或铸块工厂建造在一些缺乏

ASU 密集性行业（如钢铁和化学生产）的区域时，有时会出现地理供应失衡的现象。

- **非电子：**广泛用于高温材料加工

的惰性化（如不锈钢制造和用于焊接的等离子体气体）使用。

氩气

- **电子：**电子应用中的用途是作为 DUV 准分子激光器和溅射中的共反应物，是需求量相对较小的气体。
- **非电子：**在非电子应用中，氩气被用作于玻璃窗之间的绝缘体。

氮气

- **电子：**氩气作为高纵横比刻蚀增长剂长久以来在研发中被广泛应用，氩气还被大量商业化用于新型 3D 半导体结构中的刻蚀工艺中。
- **非电子：**LED 的应用减少了卤素照明中氩气的使用量，比过去三年减少了三分之一。然而，作为非军事发射中的太空卫星推进剂的使用正在迅速增长，这正在替代照明作为需求的驱动力。

结论

很久以来稀有气体一直在空气中环绕着我们但未被我们察觉。直到 Carl von Linde 发明了液化空气后，很快就发现了稀有气体。生产这些大宗气体需要先进的技术是稀有气体的资源采集和生产属于专业尖端领域。空气分离装置（ASU）规模越来越大，从商业盈利的角度可以实现稀有气体

供应扩大。同时，还可以通过地质源勘探和开发扩大氦气资源。

从半导体加工开始，稀有气体的惰性性质显得至关重要。随着行业在技术复杂性上的发展，稀有气体填补

了不断扩大的基本应用的矩阵。现在，除了氦气之外，电子应用在所有这些领域的市场需求中占有很大的份额。

林德是提供这些所需气体技术的供应商的领导者。林德利用世界上最大

的自由生产工厂资源以及第三方生产商的合同，管理稀有气体的全部供应链，以满足电子客户对数量和质量的需求。林德将通过继续成为其领域的创新者，来满足客户持续发展的需求。◆

新一代远程尘埃颗粒传感器APS3

CyberOptics 公司推出新一代 300mm 远程尘埃颗粒传感器 (Airborne Particle Sensor, APS3) 技术。这种 WaferSense APS3 可通过实时无线检测，识别和监测空气中的微粒，有助于加快半导体工厂的设备设置并提高长期收益率。WaferSense APS3 已是一种广为人知的方法，与传统的晶圆表面扫描法相比，已被证实可节省时间高达 90%、节省成本 95%，以及高达 20 倍的产量。

APS3 测量设备现在更轻薄，可轻松地穿过半导体工具，同时提供业界领先的精度和灵敏度，已被全球的设备和工艺工程师所重视。

CyberOptics 总裁兼首席执行官 Subodh Kulkarni 博士表示，全球



半导体工厂和 OEM 设备厂商都依靠我们经过验证的 WaferSense APS3 技术来显著提高产量。现在 APS3 测量设备变得更薄更轻，并将其与 ParticleSpectrum 软件包结合在一起，该软件拥有一个全新的具有触摸功能的界面，用户友好，可实时读取、记录和反复检查从小到大的气体颗粒数

据，进一步简化了工程师的工作。

WaferSense 测量产品包括自动调平系统 (ALS)、自动凝视系统 (AGS)、自动振动系统 (AVS)、自动教学系统 (ATS)，APS3 和新型自动多传感器 (AMS)，这些将根据不同尺寸晶圆提供相应货源，包括 150mm，200mm 和 300mm。

上接第26页

地的供应加上临近的供应预案，为客户提供完整的供应链。

我们的许多产品，其中包括掺杂剂和光刻气体，都是高精度的混合气体。在今年的展台上，我们将介绍这些已经扩展的产品能力，以及材料混合、罐装准备和分析所需的技术。客户依赖我们的流程精度来实现高产出。

作为材料供应商，联华林德对整个供应链做了严格的质量把关，在原材料来源与电子材料制造之间创造质量价值。我们的质量要求还延伸到了我们的工厂之外，我们将展示比对鉴定化学分析技术的新发展，该技术让我们能够记录潜在未知微量杂质的光谱数据。联华林德利用这一流程来检测整个供应链的变化，也可以在客户

流程出现不明原因变化时作为参考。

2018 年是非同寻常的一年，整个电子行业迎来了业务扩张的东风，中国市场也将涌现出前所未有的新项目组合。秉承“全球的专业背景，本地的合作伙伴”理念，联华林德将与中国客户共同发展。欢迎广大客户及业界同仁在今年的 SEMICON China 上与我们共同探讨技术未来。◆