

现代高纯水

闻瑞梅

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

[摘要] 论述了超大规模集成电路与高纯水的关系以及对水质的要求; 研究了高纯水制备的几个关键新技术及提高高纯水质量的方法, 该方法能有效地降低高纯水中的总有机碳、细菌、细菌内毒素、溶解氧等; 讨论了高纯水常用各种管材的污染, 并列出了大量数据和应用实例。

[关键词] 高纯水; 超大规模集成电路; 总有机碳; 细菌; 溶解氧

当前世界正面临着一场新的技术革命, 其中影响最大的是以微电子技术为代表的信息产业。微电子产业的核心是集成电路, 集成电路制造和发展的基础又离不开材料、试剂、气体和高纯水等。例如, 国外1970年已大规模生产的1 k位 (1×10^3) 的动态随机存储器 (DRAM), 光刻线条为 $10 \mu\text{m}$; 1980年, 大规模生产的64 k位, 光刻线条为 $3 \mu\text{m}$; 1989年则是4 M位 (4×10^6), 光刻线条为 $0.8 \mu\text{m}$, 目前已达256 M或1 G位 (1×10^9), 光刻线条为 $0.35 \mu\text{m}$ 或 $0.18 \mu\text{m}$ 。

硅片尺寸直径已由50 mm到300 mm, 我国目前为100~200 mm, 光刻线条为3~ $0.5 \mu\text{m}$ 。

众所周知, 随着集成度的提高, 制造器件需要清洗的次数也增多, 例如1 Mb的超大规模集成电路 (ULSI) 清洗频次为64 k的1.7倍, 以大规模集成电路工艺为例, 就有90%以上的工序需要用高纯水清洗, 可想而知高纯水的质量在材料和器件的制造中起着关键作用。高纯水中重金属、碱金属、非金属、颗粒、总有机碳 (TOC)、细菌、细菌内毒素、溶解氧 (DO) 等杂质含量, 均会影响材料和器件的性能和成品率^[1], 因此对高纯水提出了严格的要求。

1 ULSI的发展对水质的要求

以制造256 k位或1 M位的DRAM到1 G位

的DRAM的发展为例, 看出对水中杂质的要求是越来越高。例如: 电阻率由 $17.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 提高到 $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C); TOC由小于 $100 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $1 \mu\text{g/L}$ 或小于 $0.5 \mu\text{g/L}$; 颗粒 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ 小于500个/L提高到小于100个/L; DO小于 $50 \mu\text{g/L}$ 到小于 $15 \mu\text{g/L}$ 或小于 $1 \mu\text{g/L}$; 细菌由小于100个/100 ml提高到小于0.01个/100 ml; 细菌内毒素由1 EU/ml提高到小于0.03 EU/ml; 可溶硅由小于 $10 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $0.3 \mu\text{g/L}$ 或小于 $0.1 \mu\text{g/L}$; Na^+ 由小于 $1.0 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $0.07 \mu\text{g/L}$; K^+ 小于 $2.0 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 0.01 g/L ; Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 由小于 $1.0 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $0.02 \mu\text{g/L}$; SO_4^{2-} 由小于 $1.0 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $0.05 \mu\text{g/L}$ (以上用离子色谱法测定); Cu, Zn, Ni等金属杂质由小于 $1.0 \mu\text{g/L}$ 提高到小于 $0.005 \mu\text{g/L}$ 或小于 $0.0003 \mu\text{g/L}$ (用ICP测定)。由此可见, 要达到以上指标, 必须研究和提高现有的制水工艺, 以满足ULSI的要求。

2 制备高质量的高纯水新技术

2.1 紫外线照射

根据我国目前ULSI的生产和研究水平的需要, 为使TOC的含量小于 $15 \mu\text{g/L}$ 或小于 $3 \mu\text{g/L}$, 国内首先在高纯水制备中用185 nm紫外光照射,

使水中 TOC 降低到小于 3 μg/L，解决了兆位电路及大直径硅片用高纯水的关键技术难题。若不用 185 nm 紫外光照射，目前高纯水中 TOC 最好的只能做到 20~50 μg/L。

185 nm 紫外线是一种波长较短，能量较高的超紫外线，其能量相当于 6.7 eV，而一般用于高纯水中的为 254 nm 紫外线，其能量相当于 4.88 eV，对于这两种紫外线去除有机物，效果有所不同，表 1 列出某些有机物化学键的键能及相应的波长。

表 1 某些有机物化学键的键能及相应波长^[2]

Table 1 Some bond energies and their corresponding wave lengths

化学键	键能 kJ/mol	键能 eV	波长 nm	化学键	键能 kJ/mol	键能 eV	波长 nm
C-C	347.5	3.6	344	C=O	728.5	7.6	163
C=C	615.5	6.4	194	C-N	305.6	3.2	387
C≡C	812.2	8.4	148	C=N	824.8	6.4	194
C-F	489.8	5.1	243	C=S	477.3	4.9	253
C-Cl	326.6	3.4	364	N=O	594.5	6.2	200
C-H	414.5	4.3	288	O-H	467.1	4.8	258
C-O	360.1	3.7	335	Si-O	467.1	4.8	258

根据表 1 所列各种化学键，若用 185 nm 紫外光，除 C≡C，C=O 键外，其余化学键的键能均小于 6.7 eV，均能被破坏。若用 254 nm 紫外光，其键能为 4.88 eV，那么 C=C，C≡C，C-F，C=O，C=N，C=S，N-O 键的键能均大于 4.88 eV，都不能被破坏，而 O-H，Si-O 键的键能与 254 nm 紫外光接近，也不易被完全破坏，因此许多有机物在 185 nm 紫外光下被破坏，而在 254 nm 波长的紫外光下不能被破坏，这就是 185 nm 紫外光更能有效地降低水中的 TOC 的道理。利用这一键能理论，以 185 nm 紫外线照射高纯水应降低 TOC，使兆位电路用水 TOC 下降到小于 3 μg/L，并在我国成功地用于 ULSI 和直径 200 mm 硅片及硬盘磁头生产中，效果很好。

2.2 用电脱盐 (Electrodeionization 简称 EDI) 技术

常规的脱盐包括电渗析 (ED) 或反渗透 (RO) 加离子交换法 (IE) 脱盐。电渗析脱盐耗水量大，脱盐率低，经常需耗大量化学试剂再生并污染环境；反渗透是理想的脱盐设备，但对膜的选择要求高，特别是卷式膜需进口；用离子交换法脱盐，脱盐率非常高，但同样是需要经常再生，耗大

量化学试剂，污染环境。EDI 是近年来新发展的一种脱盐设备^[3,4]，是一种应用离子交换膜、离子交换树脂和电来达到脱盐目的的一种装置。EDI 系统能使 SiO₂ 浓度由 50 μg/L 下降到 4 μg/L，TOC 由 120 μg/L 下降到 30 μg/L。EDI 的主要特点为：

因 EDI 系统不需要再生和任何化学试剂，故运行费用低，不污染环境；EDI 系统中离子交换树脂是密封的不会损耗，因此水质可保持稳定；单独 EDI 系统能除去 90% 以上的溶解硅；在 EDI 系统中有多组 EDI 堆、电源、浓缩泵、控制面板及相应的仪表和管件，能独立拆换维修方便。

我们将 EDI 装在双级反渗透器 (TFC 膜) 的后面，在高纯水制备中，脱盐率可达 99%，能除细菌和热原，水的电阻率能达 17 MΩ·cm (25℃)。将 EDI 和 RO 联用可省去一般制水系统中的复床和混床，若要达到电阻率 18 MΩ·cm (25℃) 以上，可在末端增加一级不再生的精混 (polisher)。

以三种流量为 15 t/h、55 t/h 和 160 t/h 及三种不同总溶解固体 (TDS) 进水为例，说明 EDI 和离子交换混床二者的年价格比较，如图 1 所示^[5]。

当流量为 55 t/h 和 160 t/h，TDS = 5 mg/L 时，两者价格接近；在 TDS = 15 mg/L 和 25 mg/L 时，EDI 为混床价格的 80% 和 70%；流量为 13.6 t/h，在 TDS = 5, 15, 25 mg/L 时，EDI 价格分别是混床价格的 55%，46% 和 42%，在大流量时，无论 TDS 多少，EDI 都比混床价格低很多。

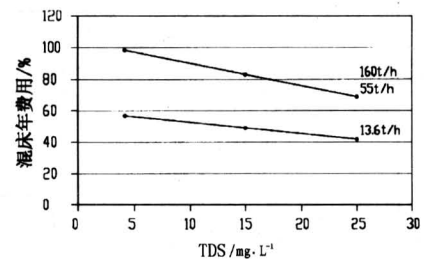


图 1 EDI 的年费用

Fig.1 Annualized EDI cost

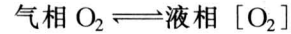
还须指出的是，90 年代初期的 EDI 产品需要调 pH，只能部分除硅。1997 年以后推出的商业产品，脱二氧化碳大于 99%，脱二氧化硅 95%，水的回收率可达 95%，是一种很好的能提高水质、节能、价格合理并且不污染环境的产品。我们用于制造 ULSI 工艺中双级反渗透之后，EDI 以后再加

一级不再生精混，水的电阻率能达 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)，而不用复床和混床，效果很好。

2.3 用膜交换器脱氧

在高纯水中一般均采用真空脱氧，放在水系统的前面，这样不仅除氧效果不好，而且不能保证前面脱氧后，在终端出水时保持低的溶解氧水平。水中溶解氧高会在接触硅片时表面生成一层无定形硅，影响器件材料的性能，因此对 ULSI 用水中氧的含量要求小于 $50 \mu\text{g/L}$ ，采用膜交换器脱氧，能使水中溶解氧做到小于 $15 \mu\text{g/L}$ 或小于 $1 \mu\text{g/L}$ ，同时还能脱除水中游离的二氧化碳。

膜交换器脱氧简单原理为：



当气-液达到平衡时，平衡常数为：

$$K = P_{\text{O}_2} / [\text{O}_2]$$

若设法抽气或用 N_2 气通气吹扫，或二者组合，使气相中的氧分压 (P_{O_2}) 下降，上式左移，液相中氧的浓度 $[\text{O}_2]$ 下降，达到新的平衡 K' ，使水中的氧脱除。根据水流量的大小，可采用平行并联配置膜交换器；若考虑脱氧效率则采用串联配置。以 $10 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 的膜交换器脱氧为例，在三种不同压力、组合及不同流速下，脱除氧的百分数如图 2 所示。

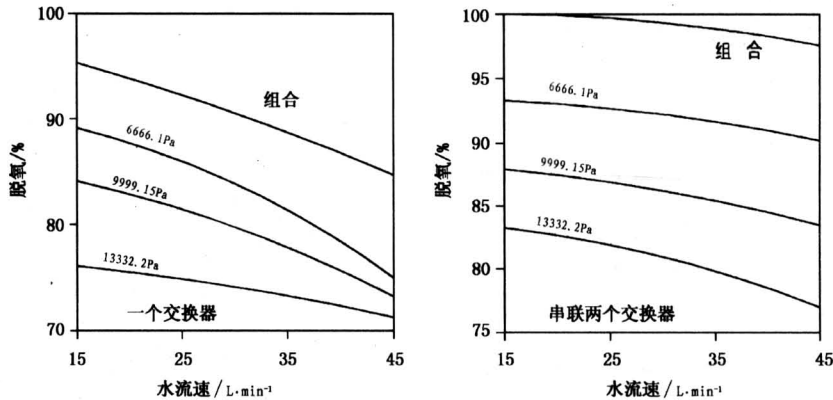


图 2 脱氧特性

Fig.2 O₂ Removal performance

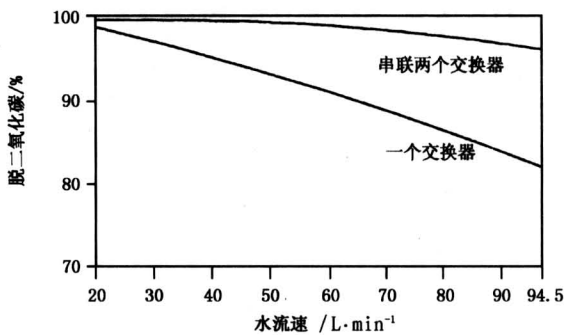


图 3 脱游离二氧化碳效率

Fig.3 Removal efficiency of free CO₂

用单一膜交换器和两个串联膜交换器，在水的不同流速下，去除水中游离的 CO_2 的效率示如图 3。由图 2、3 明显看出，脱氧膜的效果是很好的。

我们用于 10 t/h 的 ULSI 高纯水系统中，用

$10 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 膜交换器脱氧，温度为 22°C ，真空脱气和氮气 (99.9995%) 吹扫组合式，耗氮量为 $0.48 \text{ m}^3/\text{h}$ ，真空度为 6666.1 Pa ，水 (井水) 中的溶解氧为 $3000 \mu\text{g/L}$ ，用两个膜交换器串联脱氧后，水中溶解氧降至 $< 2 \mu\text{g/L}$ 。

用于 180 t/h 高纯水系统中，采用 $10 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ 三个膜交换器串联，温度为 25°C ，其它条件同上，测定其进水 (地下水) 中的溶解氧为 $9300 \mu\text{g/L}$ ，经脱氧膜脱氧后，溶解氧降至 $30 \mu\text{g/L}$ (设计值 $< 50 \mu\text{g/L}$)，结果很理想。

2.4 用带正电荷的微孔膜 (MF) 除细菌和胶体硅

水中的细菌和胶体硅会产生颗粒性污染，除了一般用臭氧、紫外线可杀菌，EDI 和离子交换可脱硅以外，终端还需用小于 $0.45 \mu\text{m}$ 或 $0.1 \mu\text{m}$ 的膜过滤。由于水中的细菌等电点都比较低 (如水中常见的大肠杆菌，格兰氏杆菌，金黄色葡萄球菌，绿浓杆菌等)，其 pH 一般在 $2 \sim 5$ 之间，在中性水中均

带负电, 利用这一特点, 我们选择了一种带正电荷的膜, 用在高纯水的终端, 实验结果表明, 效果非常好, 这对解决大规模和超大集成电路及医药用水有很大的帮助。表 2 为用普通孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔过滤膜与带正电荷的膜对高纯水中细菌及胶体硅过滤效果的比较。

表 2 两种膜对细菌及胶体硅过滤效果比较

Table 2 The Comparison of filtration effectiveness for bacteria and colloid silicon between the microporous filtering membranes and the positively charged membranes

滤膜名称	高纯水中配制的细菌个数/ml	过滤后的细菌个数/ml	滤膜名称	对胶体硅的去除率/%
$0.45 \mu\text{m}$ 微孔过滤膜	5	0.1	$0.1 \mu\text{m}$ 尼龙 66 膜	12~20
同上	16	0.2	同上	
同上	45~80	0.5	同上	
同上	1.4×10^3	1	同上	
$0.45 \mu\text{m}$ 带正电荷过滤膜	5	0	带正电荷 $0.1 \mu\text{m}$	62~76
同上	16	0	同上	
同上	45~80	0.01	同上	
同上	1.4×10^3	0.02	同上	
$0.22 \mu\text{m}$ 带正电荷过滤膜	1.4×10^3	0	带正电荷 $0.01 \mu\text{m}$	82~89
$0.01 \mu\text{m}$ 带正电荷过滤膜	1.4×10^3	0	带正电荷 $0.01 \mu\text{m}$	95 以上

在同样源水的条件下由表 2 看出, 用带正电荷的膜去除细菌及胶体硅, 效果是很好的。

2.5 用 RO 或双级 RO 去除水中的细菌内毒素

天然水、自来水等各种水源中都存在着热原, 目前比较一致的认识是, 热原是脂多糖类物质, 也就是细菌内毒素。细菌内毒素是革兰氏阴性菌细胞壁外壁层上特有的脂多糖, 结构为单个粒子, 其分子量在 10000~20000 之间, 体积为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$, 在水中可以形成比较大的成团密集体, 造成颗粒性污染, 它具有广泛的生物活性和热原活性^[5]。哪里有细菌, 哪里就有细菌内毒素。美国 ASTM 电子级水的标准从 1991 年开始有细菌内毒素的指标要求。对于 ASTM-E1 级水, 内毒素含量要求小于 0.03 EU/ml, ASTM-E2 级水, 内毒素要求小于 0.25 EU/ml^[6]; 我国电子级水尚无此指标, 考虑到我国兆位电路的发展已进入亚微米时代, 细菌内毒素的存在就意味着颗粒的污染, 因此在亚微米电

路生产中必须严格控制细菌内毒素含量小于 0.03 EU/ml。我们用各种膜分离 (ED、RO、UF、MF、双级 RO) 法除去水中的细菌内毒素, 测试结果见表 3。

表 3 各种膜去除细菌内毒素效果

Table 3 The effectiveness for removing of bacterial endotoxins by using the ED、RO、UF、MF and double RO

水样	细菌内毒素含量/(EU·ml ⁻¹) [*]
电渗析离子交换膜	>1
反渗透 CA 膜	>0.03
反渗透 TFC 膜	<0.03
超过滤卷式膜	<0.03
外压式超过滤聚砜膜	<0.03
精密膜过滤聚丙烯晴	>0.25
双级反渗透器	<0.03

* EU/ml=Endotoxin Unit (细菌内毒素单位)

我们还研究并测试了用其它方法去除高纯水中的细菌内毒素^[7], 如加热法、活性炭法、离子交换法、超声法、紫外线法和紫外线加臭氧法等, 但结果均不十分理想。例如, 蒸馏法是可以把注射水净化到小于 0.25 EU/ml, 但我们测试了市售蒸馏水, 其细菌内毒素大于 1 EU/ml; 某医院二次蒸馏水, 细菌内毒素大于 0.25 EU/ml; 某医院三次蒸馏水, 细菌内毒素大于 0.03 EU/ml。可见加热法不是最理想的除细菌内毒素的方法。活性炭法处理后的纯水, 其细菌内毒素大于 1 EU/ml, 也不是理想的除细菌内毒素的方法。离子交换法的复床出水细菌内毒素大于 0.5 EU/ml, 混床出水细菌内毒素大于 0.25 EU/ml, 也不理想。超声法要有一定的强度, 否则难以除去细菌内毒素, 超声法细菌内毒素小于 0.25 EU/ml。单独用紫外线消毒, 不能去除细菌内毒素, 水细菌内毒素大于 0.25 EU/ml; 但结合臭氧除细菌内毒素及灭菌效果很好, 细菌内毒素小于 0.03 EU/ml。

2.6 配管的选择及防止二次污染

制备高质量的水, 除了有好的工艺、合理的流程和必要的设备外, 还要解决净化系统本身和配管引入的污染。目前高纯水制备系统中的管道、水箱、接头阀门、水柱及泵等部件, 主要是塑料或金属材料制成, 金属材料在水或其它介质中会溶解, 造成离子污染; 高分子塑料, 如聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等, 由于在合成时加入了各种添加剂、增塑剂、紫外光吸收剂、着色剂等, 从而引入了 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、

Pb²⁺等离子及其盐类；橡胶制品中含有大量的 BaSO₄、MgCO₃、CaCO₃、Sb₂O₃、TiO₂、ZrO₂、MoS₂、Al₂O₃、SiO₂ 等杂质，这些材料与高纯水接触时，会产生不同程度的污染。我们对几十种材质在不同时间内溶出杂质质量做了大量的试验，并首次在国内建立了它们在水中的污染系数测定方法并计算了材料的污染值，一直沿用至今。

表 4 为高纯水中常用材料的污染值（以不锈钢的污染值为 1.000 计）。

表 4 高纯水中常用材料的污染值

Table 4 The contamination values of common materials for high purity water processing

材料	污染值	材料	污染值	材料	污染值
PVDF 管	0.006	聚乙烯软管	0.287	硬聚氯乙烯管	4.250
四氟乙烯管	0.070	F46 管	0.760	乳胶管	5.000
石英管	0.076	UPVC, CUPVC 管	0.800	真空橡皮管	6.030
聚丙烯管	0.138	有机玻璃管	0.810	氟橡胶管	10.66
ABS 管	0.210	不锈钢管	1.000	红橡胶管	16.44

由表 4 看出，前 10 种材料都能用在高纯水中，以 PVDF 管材最好，PVDF 管材没有添加剂，焊接时不用焊条，也不用胶粘，所以污染很小。我们研究了各种管道在高纯石英容器加热 28 L 高纯水到 85~90 ℃，循环 200 h 后，测定其溶出物，PVDF 管道阳离子总量 ≤ 0.1 μg/L，阴离子总量 ≤ 0.5 μg/L。而其它管道如聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、ABS、有机玻璃等，在同样条件下，仅循环 72 h 后，阳、阴离子总量均为几十到几百 μg/L；对于不同材质，在 19~22 ℃ 高纯水中循环 200 h 后，测定 PVDF 管道的 TOC 值 ≤ 10 μg/L，而其它管材

的 TOC 值在 200~2000 μg/L，颗粒含量、耐磨性等均优于其它材料 2~3 个数量级。

从以上实验数据看出，PVDF 管材是最好的制备高纯水的材料，特别是对水质要求高，TOC 要求严格的工艺中更需要采用 PVDF 管材。但 PVDF 管材造价较高，目前只能进口，安装时需要特殊的工具。一般在制造超大规模集成电路中精混以后，包括紫外线，超过滤，终端膜过滤部分才用 PVDF 管材。其它部位水系统不必用 PVDF 材料。根据产品的需要和源水水质，选择以上的部分工艺，一定能制备出符合要求的高纯水。

我们的研究成果已成功地应用在大规模集成电路制造工艺，大直径硅片生产以及硬盘磁头生产中，取得了很好的效果和效益。

参考文献

- [1] 闻瑞梅, 王在忠. 高纯水制备及检测技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1997, 3~11
- [2] Jolly W L. Modern Inorganic Chemistry [M], McGraw Hill New York. 1984, 60~61
- [3] Ganzi G C. ALCHE Symposium 1998, 84: 261
- [4] Tessier D F, Towe I G, Haas W E, et al. Power-Gen International, Florida: 4~6, December, 1996, 3~12
- [5] Edmonds C, Salem E. Ultrapure Water, November, 1998, 43~47
- [6] Rietschel E T. In Liss A R., (ed) Bacterial Endotoxins, 1985, 31~50
- [7] 1993 Annual Book of ASTM Standards, 11 (01): D 1193~91
- [8] Wen Ruimei. Chinese Journal of Electronics [J], 1998, 7 (2): 158~161

State - of - the - Art High Purity Water

Wen Ruimei

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

[Abstract] In this paper, the relationship between the ultra large scale integrated circuits (ULSI) and high purity water and the demands for water quality are described. Several key new techniques of high purity water fabrication are studied. A method for improving the quality of high purity water is proposed, which can effectively decrease the concentrations of total organic carbon (TOC), bacteria and bacterial endotoxins and dissolved oxygen. The contamination of high purity water caused by various pipe materials is described. Some data and examples of author's experiments are also included.

[Key words] High purity water; Ultra large scale integrated circuits; Total organic carbon; Bacteria and Bacterial endotoxins; Dissolved oxygen