

半导体工艺资料

# 半导体器件制造中的 纯水制取

天津市半导体器件厂编

(内部发行)

TAI

天津市科学技术局革委会情报组

1971.8.

## 毛主席语录

人的正确思想是从那里来的？是从天上掉下来的吗？不是。是自己头脑里固有的吗？不是。人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

## 說 明

**“革命就是解放生产力，革命就是促进生产力的发展。”**  
在毛主席无产阶级革命路线指引下，工农业生产热气腾腾、欣欣向荣，形势一派大好。

在伟大的七十年代大好形势鼓舞下，遵照伟大领袖毛主席**“要认真总结经验”**的教导，我们组织编写了一套半导体工艺资料，其中大部分已出版或正在出版中。为了使“半导体器件制造技术”更加完整，我们还将陆续编写一些有关的资料，本篇“半导体器件制造中的纯水制取”就是其中的一篇。

资料中所介绍的方法是制水组工人同志在几年来实践工作的经验体会，可供半导体器件制造的广大工人、革命干部、革命技术人员参考。但由于我们实践经验不多、水平所限，在编写过程中定有不少错误之处，请广大半导体工业战线上的战友们提出宝贵的意见。

# 目 录

## 前 言

一、水的纯化及原理	(1)
§ 1—1 水为什么要纯化	(1)
§ 1—2 树脂纯化水的原理	(2)
二、纯水制取设备及材料	(3)
§ 2—1 设备要求	(3)
§ 2—2 树脂的选择及装填	(5)
三、树脂的再生(还原)处理	(7)
§ 3—1 树脂为什么需要再生(还原)	(7)
§ 3—2 树脂再生(还原)处理方法	(8)
四、水质检验	(15)
§ 4—1 阳离子床水质检验	(15)
§ 4—2 阴离子床水质检验	(16)
§ 4—3 混合床水质检验	(16)
五、影响水质的原因	(17)
§ 5—1 水源	(17)
§ 5—2 设备	(19)
§ 5—3 树脂处理中的影响	(19)
§ 5—4 其它	(20)

# 前 言

随着现代电子工业的飞跃发展，对水的纯度要求，越来越高。天然水必须经过处理才能用，生产半导体器件，要求水的纯度在5兆欧厘米以上才行。目前，制取纯水的方法有蒸馏、离子交换、电渗析离子交换等方法。下面，就我厂制取纯水的有关问题作简单介绍。

## 一、水的纯化及原理

### § 1-1 水为什么要纯化

纯水是不导电的，天然水（自来水、河水、井水）中存在导电的金属离子，象钙（ $\text{Ca}^{++}$ ）、镁（ $\text{Mg}^{++}$ ）、钠（ $\text{Na}^+$ ）、铁（ $\text{Fe}^{+++}$ ）、锰 $^{++}$ （ $\text{Mn}$ ）、钾（ $\text{K}^+$ ）等带正电的阳离子，及其相应的酸性碳酸根（ $\text{CO}_3^-$ ）、硫酸根（ $\text{SO}_4^-$ ）、硝酸根（ $\text{NO}_3^-$ ）等带负电的阴离子，还有悬浮物及其它杂质等。因为有这些离子的存在，锅炉用水，必须进行软化（除去钙、镁）才不致生水垢；洗染用水，也得去掉相应的硬度才行，在半导体器件生产过程中，化学腐蚀及另件处理，尤其是管芯清洗，都要用高纯度水，否则，清洗后就会有一些导电的金属离子附在器件表面甚至随着磷、硼扩散到材料里面去，使晶体管的性能变坏，所以，必须除去水中的杂质离子。当然，绝对纯的水是没有的，但是，作为从事纯水制取工作者，应当“尽量采用先进技

术”，使水的纯度不断提高，以适应生产发展的需要。

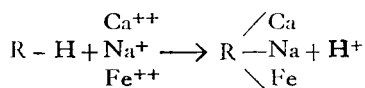
## § 1—2 树脂纯化水的原理

纯水制取，常采用的物理方法——蒸馏；化学方法——离子交换法；近几年来，也有采用电渗析——离子交换柱方法等。

离子交换法，是目前被广泛应用的，它是利用离子交换树脂具有置换其它离子的能力，而把水中的杂质离子（钙、镁等）交换掉，使水纯化。

一般用于制取较高纯度的水，有两种离子交换树脂，一种是强酸性阳离子交换树脂，另一种是强碱性阴离子交换树脂。这两种树脂，分别用相应的酸液及碱液进行处理后，就具有置换其它离子的能力。

强酸性阳离子交换树脂，用酸溶液处理时，盐酸里的  $H^+$  离子被阳树脂吸住，使阳树脂变为  $H^+$  型，这种氢离子，能与水中的阳离子（钙、镁、铁……）互换位置，当天然水经过处理（再生）过的阳树脂时，阳树脂就把水中的杂质离子（钙、镁、铁……）吸住，把氢离子置换到水中，使水变为氢型（酸性）软化水。根据这一过程，它的化学反应式为：

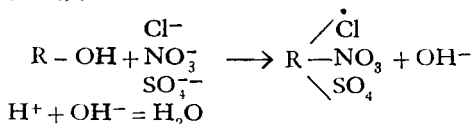


式中 R 为树脂的官能团。

同样，强碱性阴离子交换树脂用氢氧化钠处理（再生）时，氢氧化钠溶液中的  $OH^-$ （氢氧根）离子被阴树脂吸住，使树脂变为氢氧型，这些氢氧根离子，能与水中的阴离子（碳酸根、硫酸根……）互相取代。所以，当前级酸性软化水流经阴树脂

时，阴树脂又把水中的阴离子吸住，把氢氧根离子置换到水中，这样，氢离子与氢氧根离子结合生成水，获得较纯的水。

其化学反应式为：



那么，处理（再生）树脂时，酸液里的氯离子（Cl<sup>-</sup>）及氢氧化钠溶液内的钠离子（Na<sup>+</sup>）哪去了呢？因它们未和树脂起作用，而随着再生后的冲洗水被洗掉了。

## 二、纯水制取设备及材料

### § 2—1 设备要求

离子交换器（柱）以筒形最常见，目前还没有定型设备，设备的大、小及系统按装，主要是根据本单位生产规模及用水量而定，一般的讲，以天然水为水源，制取纯水设备，交换器柱体要大些，如以蒸馏水为水源，而经过树脂进一步纯化，交换器柱体可以小些。

制造交换器应该用耐酸、碱腐蚀的材料，如硬聚氯乙烯塑料，有机玻璃等，如用金属制的，必须在内壁粘上橡胶衬里或涂上耐酸、碱涂料；联结柱体的管道，阀门等附件也应用耐酸、碱的材料做的。

交换器的柱体，直径与高度要成比例，一般以高度是直径的五倍为宜。要有良好的进水、出水、进酸碱液及废液排泄管道。柱内部要光滑，以减少对树脂的磨损，防止树脂流走的离

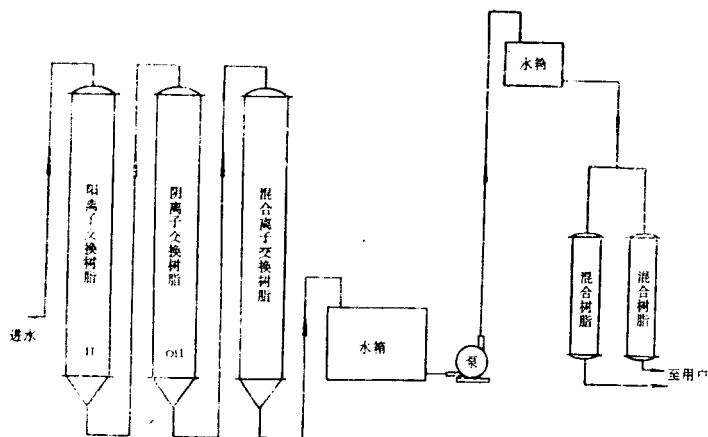
子帽（或称喷嘴）要按装良好，保持水流畅通而树脂不外漏。

柱体要能承受一定压力，如用硬塑料或有机玻璃制成的，要把接口处焊牢或粘牢固，在必要时，可以在交换器前装上自动控制阀门或安装缓冲水箱，以调节水的压力，防止因自来水压力超过交换器柱体的耐压强度而造成柱体炸裂，并在适用的前提下，尽量缩短管路，减少阀门，以减小付作用。

总之，设计和安装纯水制取设备，既要反对贪大求洋，也要有科学态度，本着“独立自主，自立更生”的原则，充分利用边角料，如塑料板、管、有机玻璃管等，自制一些小型的纯水器，以适应本单位生产的需要。

我厂的纯水制取设备，前面的一组大交换器柱体，是用硬聚氯乙烯塑料，经过热压、焊接而成，柱体是 $\phi 450 \times 2240 \times 20\text{mm}$ 。后面的小混柱是 $\phi 164 \times 1000 \times 5\text{mm}$ 的有机玻璃柱及本厂自制的硬聚氯乙烯塑料的交换柱。

管路、阀门是塑料的，水箱是用塑料板焊接而成，容积是长 $1500 \times 1300 \times 1800\text{mm}$ 。离子交换纯水器流程如图1所示。



图一



## § 2—2, 树脂的选择及装填

用于制取纯水的树脂,基本上分两大类:有强酸性和弱酸性阳离子交换树脂;有强碱性及弱碱性阴离子交换树脂。制取较高纯度的水,应采用强酸性阳离子交换树脂及强碱性阴离子交换树脂。

目前我们所用的树脂有:上海树脂厂生产的732<sup>#</sup>强酸性阳离子交换树脂,717<sup>#</sup>强碱性阴离子交换树脂。天津南开大学附属化工厂生产的强酸1<sup>#</sup>阳离子交换树脂。四川、宜宾天原化工厂生产的201<sup>#</sup>阴离子交换树脂。

在选用树脂时,应严格注意树脂的型号、交换容量,粒度及机械强度等。

新树脂在使用之前,要经过予处理,才能装入交换柱,以达到除去机械杂质及使树脂变型,如有的阳树脂是Na型,通过处理可以变成H<sup>+</sup>型,阴树脂是Cl<sup>-</sup>型,通过处理,可以变为OH<sup>-</sup>型。

新树脂怎样予处理呢?新树脂要用蒸馏水、或去离子水泡4小时以上,并不断更换新水,直至洗出液没有混浊为止。洗好的阳树脂,用浓度4—5%的盐酸溶液泡4小时以上,阴树脂,用浓度5—7%的氢氧化钠溶液泡4小时以上,酸、碱溶液以没过树脂为准,泡完后就分别用蒸馏水或去离子水冲洗,直至洗出液呈中性为止。

经过予处理的新树脂,就可以装入交换器了,但交换器在装树脂之前,要进行清洁处理,以除去油污及其它杂质等。

处理方法:配铬酸洗涤液数毫升,或配制盐酸溶液数毫升,将配好的洗液注入交换器内,泡8小时以上,然后用自来水——去离子水冲洗至净,就可以装填树脂了,怎样装填呢?

可以把交换柱上部顶盖打开，柱内注入半满水，将树脂倒入柱中，如果是密封的交换器也可以用虹吸原理把树脂注入交换器中。

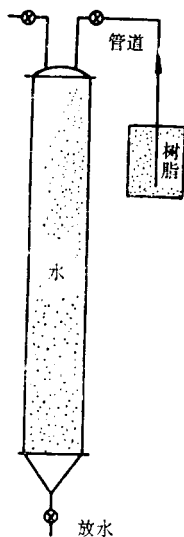


图 2

如图 2 所示将交换柱内充满水，顶部管口处接一塑料或橡胶管插入树脂盆内，其它阀门关闭，只打开出水阀门，随着水的流出，树脂和水也就自然的流入交换器了。

注意事项，交换器不能漏气，盆内树脂要随时加水。

柱内装多少树脂较为合适呢？我们的体会是：前面一组大交换器，树脂的装填高度应相当于柱直径的 4 倍左右。后面小混柱树脂则可装得满一些。按体积计算，阳树脂床装阳树脂 120 公升，阴树脂床装阴树脂 120 公升，混床装阴树脂 80 公升；阳树脂 40 公升。小交换柱装混合树脂 12.9 公升，阴树脂 8.6 公升，阳树脂 4.3 公升，如图 3 所示。

树脂装填高度示意图

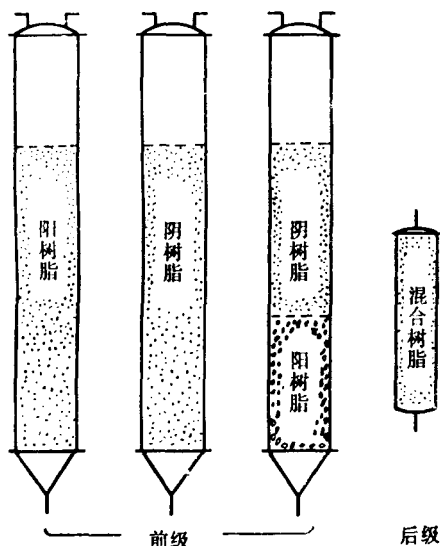
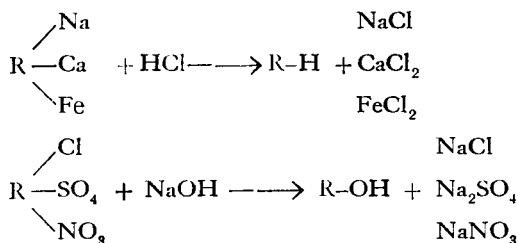


图 3

### 三、树脂的再生（还原）处理

#### § 3-1, 树脂为什么需要再生（还原）

新树脂经过用相应的酸、碱液处理后，它有了交换水中杂质离子的能力。但是，经过一个周期的工作（也就是从处理好树脂至树脂失效）阳树脂把  $H^+$  离子置换完，阴树脂把  $OH^-$  置换完，而被水中的杂质离子所取代。这时树脂就失去了交换能



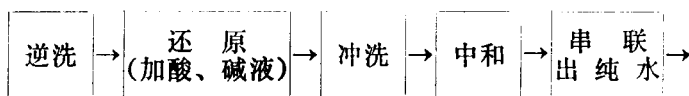
力，需要用酸、碱液处理，进行还原，使其重新恢复交换能力。

### § 3—2 树脂再生（还原）处理方法

我厂采用的方法有两种，动态处理及静态处理。动态，就是树脂的处理全过程是在交换器内进行；静态，是将树脂放入塑料盆或桶内进行处理。

前一组大交换器是采用动态处理，操作方便，再生完全，效果好。后级的小混柱树脂，因柱小不能在柱内进行，所以在塑料盆内进行处理。

动态处理树脂大体分以下几个过程。即



**逆洗：**即水从交换柱底部进，从上面排出，其目的是将被压实的树脂松散开，排除树脂碎粒及其它杂质等，以利于再生处理。前面两个单床，逆洗时间一般用 20—30 分钟，视洗出水无浑浊而清亮为合格。混床的逆洗，时间要长些，除达到上述目的外，还应起到阴、阳树脂分层的作用，混合的树脂，通过逆洗，在正常情况下应清楚的分开。如图 4。

但有时混合树脂经逆洗，阴、阳树脂分不清楚，这是因为树脂未充分失效的缘故，可加入相当树脂体积的 4—5% 的氢



图 4

氧化钠溶液于树脂中，使树脂完全失效，再逆洗就能分开了。逆洗的顺序，应该是先洗混床，混床洗好后，再洗阴树脂床，而最后洗阳树脂床。这样可以不使自来水和阴树脂接触。因为阴树脂较为“娇气”，自来水的  $\text{CO}_2$  对阴树脂有氧化作用，长期接触自来水，就会缩短阴树脂的使用寿命。逆洗阶段很重要，必须彻底，否则影响再生效果。

**还原（加酸、碱液）：**树脂逆洗完后（混床阴、阳树脂分层清楚）。就可以分别用酸液、碱液进行还原。使其恢复交换能力。

阳树脂床，需配制成阳树脂体积的 1—2 倍、浓度 4—5% 的盐酸溶液。将配好的盐酸溶液，从阳树脂床的上部，缓缓流经阳树脂，废液由交换柱底部排出，溶液流经树脂的时间在 30 分钟左右。

阴树脂床，需配制成阴树脂体积的 2—4 倍、浓度为 5—7% 的氢氧化钠溶液，溶液从阴树脂床顶部缓缓流经阴树脂，流经树脂的时间要 50—60 分钟左右。

混床还原较为费事，因两样树脂在一棵柱内进行处理，混床处理，应先还原阴树脂、溶液数量、浓度、流经树脂时间同前阴树脂床，加完碱液，马上进行冲洗， $\text{pH} = 8 - 9$  时，冲洗合格就停止冲洗，将水放净，接着进行加酸液，处理阳树脂，酸液是通过交换柱中间的加酸管流入阳树脂的，如图 5 所示。



图 5

溶液的数量、浓度及时间同前面阳树脂床处理。在加酸液时，酸液不得进入阴树脂层，否则会使阴树脂失效。待酸液全部流完，就可进行冲洗。

混床还原的另一个方法是将阴阳树脂分开后，再通过调节水压，把阴树脂移到另一个备用的空柱里去，就可以分别进行加酸、碱液，分别冲洗，待冲洗合格后，再把阴树脂移回来或把阳树脂移过去进行混合。如图6所示。

这样可以解决阴、阳树脂因在一棵柱进行再生所造成的不方便。

移树脂方法：先将空柱注满水，然后再用一棵塑料或橡胶管，按图6接好，打开备用柱的排水阀，阴树脂就随着水流而进入备用柱。

在加入酸液及碱液时，我们是采用高位液筒（塑料制成）

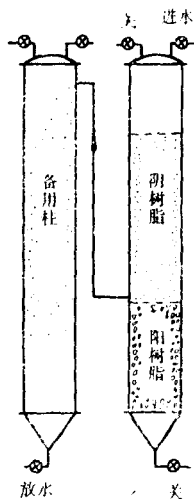


图 6

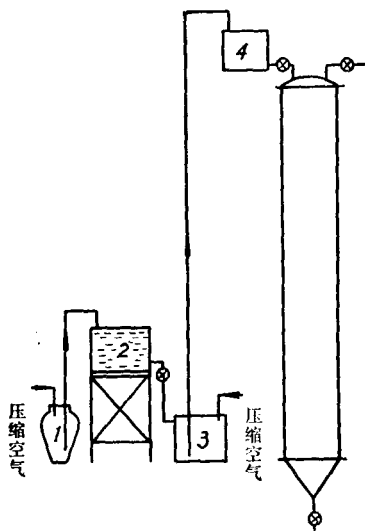


图 7

以阀门调节控制流量。如图 7 酸液配制系统所示。

配酸系统说明：

1. 盐酸，2. 盐酸稀释箱，3. 低位酸液筒，4. 高位酸液筒。  
先将酸液稀释箱内放入半箱水，再用压缩空气将浓盐酸压入酸液稀释箱，经用气混，浓度合乎要求后，即打开阀门将酸液放入低位酸液筒，满后就接通压缩空气，把酸液压入高位酸液筒，流入交换柱。

注意空气压力的控制，压浓酸时只要 0.1kg 压力即可，否则会造成酸坛炸裂，发生危险。压稀酸液时，气压不得超过 0.5kg，过高也会造成塑料筒裂开。

配碱系统如图 8 所示。

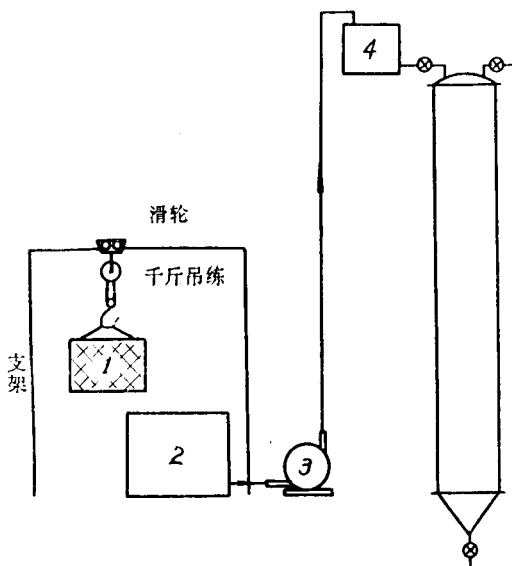


图 8

配碱系统说明：

1. 固体烧碱栏及支架，
2. 碱液稀释箱，
3. 塑料离心泵，
4. 高位碱液筒。

固体烧碱（重 200 公斤），经千斤吊链及滑轮，移到碱液稀释箱中溶解，并通入压缩空气，待浓度符合要求后，将溶剩余的碱块提起，开动塑料泵，将碱液抽入高位碱液筒。

在处理大型交换柱，要用大量的酸碱液，这两种液体，腐蚀性很强，防护不好就会造成人身及设备事故。应严格注意。

再生剂的纯度要求：盐酸及烧碱用工业纯的就行，配液用水，酸液用自来水，配碱溶液时必需用不含  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  离子的水、或蒸馏水，不能用天然水（井水、河水、自来水等），否则，会生成氢氧化钙等沉淀物。

**冲洗：**冲洗是紧接着还原后进行的，可以进行正冲洗及逆冲洗，目的是将还原过量的酸（碱）液及再生的生成物洗掉。开始冲洗时流速要慢些，逐步加大流量，阳树脂大约洗 15—20 分钟时，可进行检验；用 pH 试纸测定，在 3—4 之间即为终点停止冲洗。也可以用铬黑 T 试剂检验。滴铬黑 T 试剂 2—3 滴于 20 毫升洗出水中，再加 0.5 毫升铵混合液，呈葡萄红色为有钙镁等离子，显蓝色（无钙、镁）为冲洗终点。

阳树脂冲洗合格后，就可和阴树脂柱串联，冲洗阴树脂，水的流量开始要慢些，逐步加大流量，待 35—40 分钟左右时，可用 pH 试纸检验 = 7 时为合格，或用电阻表测量，电阻率在 18—20 千欧厘米以上为合格，此水的纯度较低，所以我们叫它为“半成品”水。

混合柱树脂的冲洗，阴树脂冲洗终点控制在 pH 8—9 之间，阳树脂冲洗终了控制在 3—4 之间。阳树脂冲洗进水，应由原进酸管流入，冲洗水不得进入阴树脂层（指阴、阳树脂在同一柱内处理的混柱）。



**中和：**树脂经过了还原及冲洗合格后，就得进行中和，才能生产较纯的中性水，如阳树脂床流出的  $H^+$  式水，必须再流经阴树脂床，才能中和成中性水，混床，阴、阳树脂必须充分混合，才能达到理想效果。

混合方法，是用气混，将混床底部接通压缩空气，以 1.5 公斤左右的气压，大约 5—10 分钟，视阴、阳树脂混合均匀即可，如图 9 所示。

**串联：**阳树脂、阴树脂及混合树脂处理合格后，就可以按着阳树脂床→阴树脂床→混合床的顺序，接通水源。进行纯水生产了。

静态处理树脂操作过程：

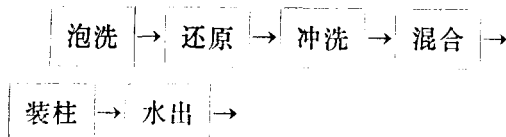


图 9

**泡洗：**如果用新树脂时，可将阴、阳树脂，按 2 比 1 的数量，分别倒进两个塑料盆内，用蒸馏水或一兆欧厘米以上的去离子水泡 4 小时以上，并不断更换新水，直至洗出液清亮，用 pH 试纸测定 = 7 为止。

如果是用旧的（须重新再生）混合树脂时，则必须把阴、阳树脂分开处理。可配制浓度为 20% 的氯化钠溶液数毫升，放入一个烧杯或塑料筒内，将旧树脂（不要带水）用塑料勺或其它器具舀入溶液中，因为阴阳树脂的比重不同，阴树脂浮在溶液上面，阳树脂沉在容器底部，在把阴阳树脂分散到两个盆内，用去离子水（蒸馏水）冲洗到中性即可。