

高纯水技术

闻瑞梅 王在忠 编著

科学出版社

高纯水技术

闻瑞梅 王在忠 编著

科学出版社

1988

DLL45/13
内 容 简 介

高纯水是电子、电力、医药、化工、食品等工业部门所必需的基础材料之一。纯水水质的高低不仅关系到企业的经济效益和人民的健康水平，也直接影响到科学技术的进步。

本书系统介绍了高纯水技术的物理化学基础、制备方法及分析检测手段。全书共十章，分别介绍了高纯水的制备原理、制水技术、制水设备；树脂及其再生技术；水质污染及材料选择；水质分析原理及分析手段；水站的质量管理等。书中还给出了从事高纯水技术工作所必需的实用数据、图表等资料。书后附有大量参考文献。

本书可供电子、电力、医药、化工、轻工、食品、环保及原子能等工业部门的有关技术人员及高等学校有关专业的师生阅读参考。

高 纯 水 技 术

闻瑞梅 王在松 著

责任编辑 魏 玲

科学出版社 出 版

北京朝阳门内大街137号

北京景山学校印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年8月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1988年8月第一次印刷 印张：14¹/₂

印数：0001-4,580 字数：331,000

ISBN 7-03-000642-9/TB·21

定价：4.20元

序 言

《高纯水技术》一书，综合了国内外高纯水制备和分析的基础理论、基本原理及应用技术，并且系统地介绍了如何用数理统计的方法对水站进行全面质量管理。该书的编著者根据多年来科研工作的积累和丰富的实践经验，用简明的文字阐述了高纯水与半导体工艺的关系、高纯水的制备原理、反渗透、超过滤等新工艺及设备、树脂和树脂的再生技术，同时也介绍了材质对高纯水的污染及选择、水质的检测原理及分析方法、水站的全面质量管理等，从而建立了高纯水制备和检测的科学依据，是我国近年来的一本较详细地阐述高纯水技术的物理化学基础、制备方法、分析检测方法以及水站管理的专著。

闻瑞梅同志与她的同事们编著的这本书是非常必要和及时的，我相信它对从事高纯水技术的同志们会有很大的帮助，它将有助于提高我国高纯水制备的技术水平，并有助于提高企业的经济效益和社会效益。

中国科学院学部委员

沈天慧

1987年10月

前 言

水覆盖地球表面积的四分之三，地球上水的总体积为14亿立方公里。这一数量虽然很大，但是96.5%的水集中在海洋，淡水仅占地球上总水量的2.53%。而且，在这有限的淡水里还溶有各种杂质。这就出现了制备纯水这一课题。

水作为工业原料，或者作为工艺用水以及生产过程用水，其质量直接影响着产品质量和成品率。因此，各行业对所用水的水质都有不同的要求，例如，一般化学工业（制糖、人造纤维等）要求水中总含盐量小于100mg/L，而锅炉用水则要求其含盐量控制在1—5mg/L的范围内。其它部门，如食品、医药、电力、环保等工业部门对用水水质都有特定的要求，其中，以半导体集成电路为代表的电子工业对用水水质的要求更高，而且，随着集成度的不断提高，对水质的要求也将随之提高。以前那种单一用电阻率标志水的纯度的作法已远远不够了，对水中阴、阳离子含量、颗粒数、有机物含量和细菌数等都有了定量的指标限制，随之而来的就要求建立相应的痕量杂质分析方法。

早期曾用蒸馏方法制造纯水，但这是一个很慢的过程，成本高、耗能大，但制出的纯水水质并不高。当今的高纯水系统是由一系列不同类型的设备构成的，利用了反渗透、离子交换、超过滤及膜分离等现代技术。其中，每一种设备只去除水中某些特定杂质，根据原水杂质种类与含量以及终端水质要求的不同，将不同设备有机地组合起来形成高效、经济、高质量的高纯水制备系统，制出符合要求的高纯水。

本书介绍了现代高纯水制备的原理和工艺，痕量杂质分析方法以及水站的全面质量控制与管理。全书共分十章。第一章简单介绍了高纯水与半导体工艺的关系；第二至第六章则分别介绍了高纯水的制备原理及设备，树脂及树脂的再生技术，材质污染及材料选择以及制水工艺流程等；第七、八两章较详细地叙述了水质分析的原理及方法；最后两章叙述水站的全面质量控制与管理。书末附录给出了从事高纯水技术工作所必备的一些实用数据、图表等资料。

在本书的编写过程中，得到了中国科学院学部委员沈天慧教授的热情鼓励与支持，在此表示衷心地感谢。

在本书的编写过程中，薛继周参加了第四、五、八章的编写工作，顾久传参加了第六、七、八、九、十章的编写工作，李希云参加了第七章的编写工作，在此一并表示感谢。

闻瑞梅 王在忠

1987年10月

目 录

第一章 高纯水与半导体工艺	1
1-1 水中的杂质	2
1-2 高纯水中的杂质对半导体工艺的影响	4
1-3 高纯水中的杂质对半导体材料和 器件性能的影响	7
第二章 高纯水制备中的预处理	20
2-1 微粒沉降理论	22
2-2 凝聚、助凝与澄清	24
2-3 过滤及深层过滤	28
2-4 吸附	30
2-5 反渗透前的预处理	36
2-6 脱气	40
第三章 反渗透和电渗析脱盐	43
3-1 反渗透	43
3-2 电渗析	69
第四章 离子交换树脂的脱盐	81
4-1 离子交换树脂的结构	81
4-2 离子交换树脂的分类	87
4-3 离子交换树脂的基本交换特性	88
4-4 离子交换树脂的反应速率	100
4-5 离子交换法纯化水	102
第五章 离子交换树脂的再生	108
5-1 离子交换树脂和再生剂的选择	109

5-2	离子交换树脂的失效与再生	114
5-3	混床离子交换树脂的再生	157
5-4	离子交换树脂的中毒污染及其复苏	162
5-5	离子交换树脂的再生装置和工艺流程	166
第六章	精处理	175
6-1	紫外灯杀菌	175
6-2	超过滤	186
6-3	微孔精过滤	196
6-4	纯水制备工艺中材质的污染及选择	198
6-5	纯水制造的工艺流程	208
第七章	高纯水的分析	221
7-1	水质分析的意义	221
7-2	分析方法的选择和评价	224
7-3	分析数据的处理和评价	230
7-4	硅的测定	236
7-5	氯离子的测定	245
7-6	Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 及 HPO_4^{2-} 等阴离子的 测定	247
7-7	金属元素的测定	251
7-8	有机物的测定	265
7-9	颗粒的测定	274
7-10	细菌的测定	284
7-11	高纯水电阻率的测定	288
7-12	水样的采集和储存	294
第八章	原水、离子交换树脂和脱盐率的分析	303
8-1	原水分析	303
8-2	离子交换树脂的分析	332
8-3	除盐工序(或设备)脱盐率的分析	350

第九章 水站的质量管理	356
9-1 水站质量管理基础	356
9-2 纯水制造的水质监控	360
9-3 水站的数据及其处理	372
第十章 质量管理工具在水站的应用	383
10-1 直方图	383
10-2 控制图	392
10-3 排列图	411
10-4 因果图	412
10-5 关联图	414
10-6 系统图	415
附录	418
参考文献	448

第一章 高纯水与半导体工艺

半导体器件,特别是大规模、超大规模集成电路的制作技术,是一种复杂的、综合性的加工技术,需要用高纯材料、高纯试剂、高纯气体和高纯水,并需具有洁净环境等条件。随着大规模和超大规模集成电路的飞速发展,集成度越来越高,线条越来越细,对制作工艺的要求也越来越严格,如果在制作过程中带入过量的有害杂质,就会破坏器件结构的完整性,并因而影响其性能,严重的污染还可导致器件完全失效。大规模集成电路的元件密度极高,例如,64K RAM约有12—13万个元件,256K RAM约有50万个元件,在这样高的元件密度下,哪怕是局部区域结构成分的完整性遭到一点破坏,亦会导致器件失效。

众所周知,在半导体分立器件和集成电路的制作工艺中,都或直接或间接地与高纯水有关。在半导体制作工艺中,80%以上的工序需要进行化学处理,而化学处理是离不开高纯水的。有一半以上的工序硅片与水接触后紧接着就进入高温过程,此时水中的杂质就会进入硅片,导致器件性能下降,成品率降低^[1,2],因此提高水质和制取高纯度的水已成为当今发展大规模集成电路的一项十分重要的基础技术了。

高纯水是指化学纯度极高的水,在半导体工艺中,它是硅片氧化的水汽源。同时,它也是光刻模版的制备、发光材料的沉积、半导体器件及其它固体元件、薄膜电路、印制电路、真空管及各种材料、器件和器皿的清洗用水,其中以半导体工艺,特别是大规模及超大规模集成电路制造工艺对高纯水的要求

最高。表1-1列出了由16K到1M的RAM超大规模集成电路对水质要求的变化^[1]。

表 1-1 高纯水的规格

年 代		—1980—		—1982—	
RAM		16K	64K	256K	1M
电 阻 率 ($M\Omega \cdot cm, 25^\circ C$)		15	15—16	17—18	18
颗粒	尺寸(μm)	0.2	0.2—0.1	0.1	0.1—0.05
	数量(个/mL)	200—300	50—150	20—50	
TOC (ppm)		1	0.5—1	0.05—0.2	0.05
细菌 (个/mL)		1	0.5—1	0.02—0.2	0.01
SiO ₂ (ppb)			20—30	10	10
溶解氧 (ppm)			0.1—0.5	0.1	

由表1-1可见,电子工业对高纯水的要求越来越高。目前世界各国的电子行业对高纯水的控制指标普遍为:电阻率 $18M\Omega \cdot cm$ ($25^\circ C$)、小于 $0.5\mu m$ 的微粒1个/mL,细菌总数1个/mL,电解质总量在ppb级。能否制备出合乎要求的高纯水以及能否检测出其中超微量的杂质,已经成为提高电子产品质量的关键,可以说,没有纯水技术就没有电子工业。

1-1 水中的杂质

高纯水是由原水制备而得,原水中的杂质与水源有直接的关系。一般说,水中杂质可分为五大类。

一、电解质

电解质是指水中呈离子状态存在的物质,包括可溶性的

无机物、有机物及带电的胶体离子等。其中阳离子有 H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} 等, 阴离子有 Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $HSiO_3^-$ 等, 带电的胶体粒子有铁、硅、铝的化合物及有机胶体化合物等, 另外, 还有有机酸(腐植酸、烷基苯磺酸等)离子。由于电解质具有导电性, 所以可以用测量水的电阻率或电导率的方法来反映此类杂质的相对含量, 以离子色谱法及原子吸收光谱法等分析方法测定各种离子的含量。

二、有机物

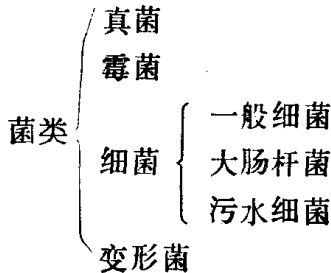
水中有机物主要指天然或人工合成的有机物质, 如有机酸、有机金属化合物等。这类物质体积庞大, 常以阴性或中性状态存在, 通常用总有机碳测定仪或化学耗氧量法分析此类物质的含量。

三、颗粒物

水中的颗粒物包括泥沙、尘埃、有机物、微生物及胶体颗粒等, 可用颗粒计数器来反映此类杂质的含量。

四、细菌、微生物

水中的细菌及微生物包括浮游生物和藻类等, 可用培养法或膜过滤法测定其含量, 其中菌类的组成如下^[4]:



五、溶解气体

水中的溶解气体，包括 N_2 、 O_2 、 Cl_2 、 H_2S 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等，可用气相色谱及液相色谱和化学法测定其含量。

水中杂质按其颗粒大小的不同可与水形成三种不同的溶液：真溶液、胶体溶液和悬浮溶液。真溶液包括分散颗粒尺寸约为 1nm (10\AA)以下的低分子离子溶液。胶体溶液包括颗粒尺寸约为 $1-100\text{nm}$ ($10-1000\text{\AA}$)的胶体颗粒。胶体又分为两种，一种如硅酸胶体及粘土等，是由许多分子或离子聚积而成的，另一种如蛋白质、腐植质等有机胶体，是由高分子物质形成的。悬浮溶液中分散颗粒的尺寸约为 $100-1000\text{nm}$ ，最大可达毫米级，甚至用肉眼也可以见到，它与胶体溶液没有明显的界限。

天然水源中的杂质的种类和数量各不相同，即使同一水源中的水，其杂质成分与含量也随着时间、地点和气候而变化，不能一概而论。因此在设计制水流程时应考虑原水在一年甚至数年内的水质数据的变化，否则制水系统流程将有可能达不到要求。

1-2 高纯水中的杂质对半导体工艺的影响^[1,2,5]

一、氧化工艺

水中颗粒物残留在硅片上会使氧化后硅片表面的氧化层不平，产生针孔；离子型杂质的沾污会使表面电荷密度 Q_s 增大，从而引起氧化层电学性能下降，影响阈值电压。如MOS晶体管的阈值电压是一个重要的工作参数，二氧化硅层内的可动电荷在电场的作用下移动，将引起阈值电压的漂移，使器

件的工作稳定性下降。大量的研究工作表明， Na^+ 的沾污是可动电荷的主要来源，由于 Na^+ 分布很广，极易引起沾污，因此 Na^+ 污染是MOS集成电路工艺中一个十分严重的问题。此外，栅氧化层中的金属离子可影响氧化层的击穿强度，使氧化膜产生局部击穿，从而导致器件失效。

二、扩散工艺

若水中杂质吸附于硅片表面，则在扩散工艺中，杂质将可能与扩散源一起扩散进入硅片，这些离子的扩散，可能破坏PN结结面的平整，也可能引起PN结局部电阻率不均匀，总之对形成良好的PN结将产生很坏的作用。另外，硅片表面的未扩散进入半导体内部的杂质也会引起PN结表面漏电、表面击穿和形成表面沟道等。

三、光刻、制版、等离子腐蚀、化学汽相淀积(CVD)等工艺

水中杂质除了引起离子型沾污外，还会引起颗粒型沾污。颗粒杂质会使光致抗蚀剂膜产生针孔，油污或有机杂质会影响光致抗蚀剂的粘附。颗粒污染会使等离子腐蚀受到掩蔽而造成腐蚀速率不均匀，还可导致CVD生长不均匀。大量试验证明，在质量差的水中清洗的硅片，由于表面不清洁，使得在表面上生长的氮化硅(Si_3N_4)、二氧化硅(SiO_2)和多晶硅“发花”，结晶颗粒粗糙、不均匀，不利于光刻。水中的尘埃、细菌及硅渣等颗粒型的杂质以范德华引力吸附于硅片表面上，用一般化学清洗方法难以清除，而且清除后又易重新吸附于表面上。因此，在集成电路工艺中，颗粒污染产生的问题更为严重。

大规模集成电路工艺对颗粒的要求如图1-1^[9]所示。一

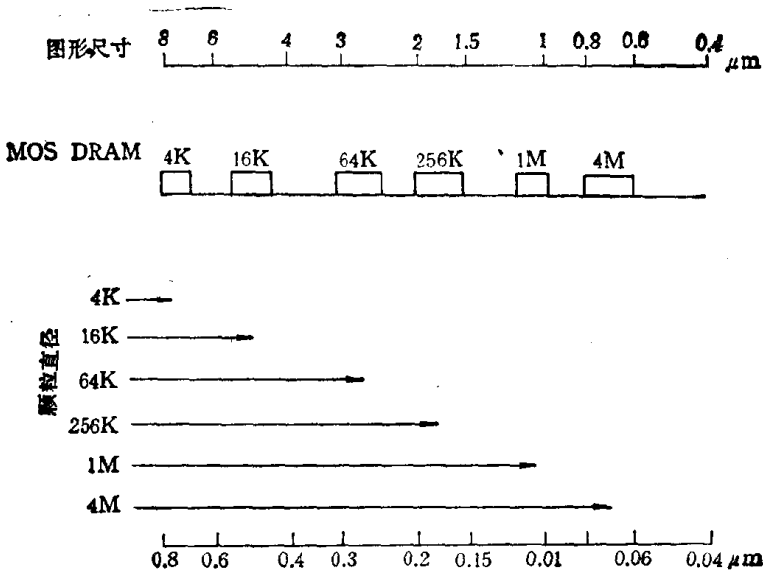


图 1-1 大规模集成电路工艺对颗粒直径的要求

般要求尘埃粒子的直径小至最小图形尺寸的 $1/5-1/10$ 。

四、蒸发、合金工艺

在蒸发前用质量不好的水清洗硅片会使铝蒸发层不牢，铝线易断，在 400°C 左右形成合金时，杂质也随之进入硅片，从而影响了器件的电学参数。在铝条上或铝线间有颗粒沾污时，将造成铝连线断路或短路。

五、清洗工艺

在半导体制备工艺中，各种化学清洗液都需要用高纯水配制，每次清洗的最后一步都要以高纯水冲洗。如一号清洗液的配方为： $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 5$ (体积比)，其作用是使位于硅片表面的许多金属离子生成络合物而溶于水，如铜氨络离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、银氨络离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、锌氨

络离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ 等。二号清洗液的配方为： $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 7$ (体积比)，其作用是使银、金、铜等杂质生成 AgCl^- 、 AuCl_4^- 、 CuCl_3^- 络离子而溶于水。三号清洗液配方为： $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 5 : 1$ (体积比)，其作用是使有机物杂质分解，生成 CO_2 或 H_2SO_3 而溶于水或挥发掉。各次清洗的产物均需用高纯水冲净，因此水质的好坏是直接影响器件性能和成品率的关键。

1-3 高纯水中的杂质对半导体材料和器件性能的影响

1-3-1 表面沾污和体沾污

表面沾污一般是在低温(室温至 100°C)条件下半导体表面与沾污源接触而形成的。表面沾污源包括：水、化学试剂、各种高纯气体、洁净环境、金属夹具，以及有机溶剂的蒸气、残渣和空气中的尘埃等。体沾污一般是在高温过程中，由表面沾污变为体沾污的。此外，气相输送和固体扩散，炉管、外延基座及单晶炉等均可成为沾污源。

1-3-2 污染的类型

水中杂质多以薄膜形式或颗粒形式存在，从性质上看，可能是有机物或无机物。无机物中又可分为原子型污染和离子型污染，其中尤以碱金属和过渡金属元素污染为害最甚。

一、有机污染的各种来源

水中有机物大体可分为悬浮物、胶体和可溶性离子三种形态，通常以耗氧量来分，其耗氧量低于 1.5ppm 的离子大部

份是可溶性离子态,高于1.5PPm时胶体物质存在的可能性就增加,超过2.5—3PPm时,则常含有较多的胶态物质(包括悬浮物)。这些胶态物质会造成颗粒性污染。

碳的污染能引起外延缺陷,单晶生长中碳的污染对功率器件有害,若功率器件里碳的污染浓度大于 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,将引起缺陷,使电学性质变坏。

水中油脂、烃类,以及碳等有机物可使器件表面产生疏水性,从而使无机溶剂不能进行有效清洗。

二、无机物的污染

包括原子污染和离子污染。

1. 原子污染

原子污染包括重金属金、银、铜等的污染,它对少数载流子的寿命影响很大。重金属若聚积在缺陷上即造成漏电大、低击穿。众所周知,少数载流子寿命是半导体材料的重要参数之一,对于MOS电路及电荷耦合器件,少数载流子起着存储信息或传输信息的作用。铜、金等杂质通过产生-复合作用而缩短少数载流子寿命,因此使信息传输遭到破坏。又如,若在硅片上附着 $0.1\mu\text{m}$ 的金粉,在热处理时金则会全部扩散进基片并均匀地分布在半径为 $5\mu\text{m}$ 的球体中,此时,金的浓度约为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 。这种数量的金会使少数载流子寿命缩短至 10^{-7} 秒,使MOS管漏电激增。水中的铜、铁、镍、金、锰、钴等过渡金属都能形成深能级,产生复合中心,缩短少数载流子寿命,导致晶体管的电流增益变坏。由于这些元素的扩散系数很大,容易产生沉淀(若有沉淀中心的话),将引起大的反向电流,还可以形成外延缺陷及氧化层错。这些过渡元素在硅里有特别的扩散机构——既可为间隙扩散,又可为代位扩散。它们还易于集聚在沉淀物、位错、层错及其它有缺陷之处,而缺陷在复杂的