

# 半导体工艺用高纯水中硅、硼的去除

闻瑞梅, 邓守权, 张亚峰, 葛伟伟

(上海同济大学电子信息工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 本文主要研究了 EDI(Electrodeionization) 对高纯水中硅、硼的脱除方法. 通过对电压、进水电导率(淡室、浓室)、流量(淡室、浓室、极室)、pH 值等因素的研究, 得出 EDI 最佳脱硅、硼条件. EDI 进水  $\text{SiO}_2$  浓度为  $1000\mu\text{g/L}$ , 最佳出水硅为  $2.66\mu\text{g/L}$ , 为目前国内最好水平. EDI 进水硼浓度为  $50\mu\text{g/L}$ , 最佳出水中硼含量为  $<1\mu\text{g/L}$ . 满足了大规模集成电路用水中硅、硼的要求(对于兆位电路硅要求  $<3\mu\text{g/L}$ , 硼要求  $<1\mu\text{g/L}$ ).

**关键词:** 电脱盐 EDI (Electrodeionization) 硅; 硼; 高纯水

**中图分类号:** TN304. 052 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2005) 02-0197-03

## The Removal of Silicon and Boron in Ultra-Pure Water for Semiconductor Processes

WEN Rui-mei, DENG Shou-quan, ZHANG Ya-feng, GE Wei-wei

(School of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The method of the removal of silicon and boron in ultrapure water by EDI is investigated in this paper. With the investigation of voltage, conductivity of feed water in dilute and concentrate chambers, flux of feed water in dilute, concentrate and electrode chambers, and pH value, the optimal conditions of silicon and boron removal are obtained. When the silica in feed water is  $1000\mu\text{g/L}$ , the silicon in products can be decreased to  $2.66\mu\text{g/L}$ , which is the best result in our country at present. And with  $50\mu\text{g/L}$  boron in feed water, less than  $1\mu\text{g/L}$  boron in products can be obtained. All these results meet the requirements for ULSI (Silicon:  $<3\mu\text{g/L}$ , Boron:  $<1\mu\text{g/L}$ ).

**Key words:** EDI(Electrodeionization); silicon; boron; ultra-pure water

### 1 引言

电子工业用水中的硅对大规模集成电路的材料、器件性能和成品率有很大的影响<sup>[1]</sup>, 它会降低热生长的氧化物的可靠性, 造成磷硅雾, 阈值电压变化, 等离子刻蚀, 也会形成颗粒污染而影响图形缺陷<sup>[2]</sup>, 会降低电子管及固体电路的质量; 近几年来发展起来的生长电子材料的新工艺-有机金属气相淀积(MOCVD)对硅的要求也很高, 目前已有 MO 源生产厂家提出高纯水中硅含量  $<3\mu\text{g/L}$  的要求<sup>[3]</sup>.

在半导体生产工艺中, 硼是 p 型杂质, 过量会使 n 型硅反型, 对电子、空穴浓度有影响<sup>[4]</sup>. 因此在纯水行业中, 要充分考虑硼的脱除. 传统工艺对高纯水中硅、硼的脱除一般用反渗透(RO)和混床(MB). RO 对硅的脱除率可以达到 80%, 在进水硅浓度为  $8.8\text{mg/L}$  的条件下, RO 对硅的脱除率达到 95.35%, 出水中硅的浓度为  $410\mu\text{g/L}$ <sup>[5]</sup>. RO 对硼的脱除率一般在 40% 左右, 在进水硼浓度为  $6.5\mu\text{g/L}$  条件下, RO 出水硼含量为  $4.3\mu\text{g/L}$ <sup>[6]</sup>.

在 MB 系统中, 进水中硅含量为  $0.3\text{mg/L}$ , 出水的硅含量可以控制在  $0.02\text{mg/L}$  以下; 一般进水硼的浓度在  $0.20\text{mg/L}$  ~  $1.00\text{mg/L}$  之间, 混床的出水中硼的浓度在  $10\mu\text{g/L}$  以下<sup>[7]</sup>, 但精混床在工作一段时间后, 需要化学再生<sup>[5,8]</sup>, 耗费大量的

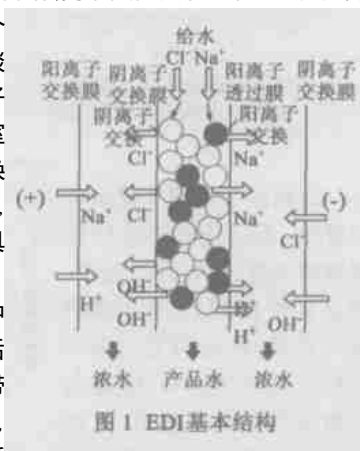
再生药剂, 增加运行费用, 污染环境.

其他脱硅方法有: 混凝剂脱硅、混凝 + 澄清过滤脱硅、气浮脱硅、超滤脱硅, 这些方法只能脱除部分胶体硅, 而且脱除效果不理想. 而用 EDI, 无化学药剂并能连续稳定提供高质量产品水, EDI 表现出 RO、MB 系统无法比拟的优势.

### 2 EDI 的基本原理

EDI 主要由离子交换树脂、离子交换膜和电极组成. 在两极之间有好多个单元, 每个单元可分淡室和浓室. 淡室填充阴阳树脂, 以离子交换膜与浓室分隔. 淡室靠近阴极, 用阳离子交换膜分隔; 淡室靠近阳极, 用阴离子交换膜分隔. 具体结构如图 1 所示:

原水进入淡室, 水中的杂质被树脂吸附, 然后再在电场作用下迁移. 带负电的离子向阳极迁移, 带正电的离子向阴极迁



移(如图1所示),进入浓室;并随着浓室水流被带出EDI膜堆.淡室中的树脂吸附的杂质离子在电场作用下,不断的迁移进入浓室.同时,淡室中的水在电场作用下离解( $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ),产生的 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 对树脂进行自动再生,使得EDI可以无需化学药剂再生,连续的运行.

### 3 实验部分

#### 3.1 EDI脱除硅实验研究

EDI对高纯水中硅的脱除方法,包括进水电导率(淡室、浓室)、流量(淡室、浓室、极室)、pH值等因素对脱硅的影响.

#### 3.2 EDI脱除硼实验研究

EDI对硼脱除研究包括进水电导率(淡室、浓室)、流量(淡室、浓室、极室)、pH值等因素对脱硼的影响.

#### 3.3 硅硼的检测

ICP/OES (ULTIMA 2CE, Horiba Group, USA)

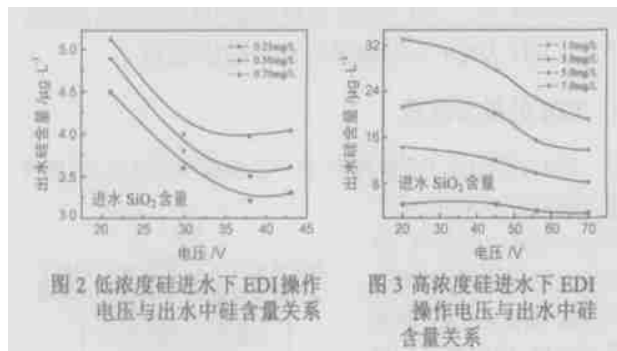
检测限:硅:1.3 $\mu\text{g/L}$ ;硼:0.3 $\mu\text{g/L}$ .

### 4 EDI脱除硅、硼的结果与讨论

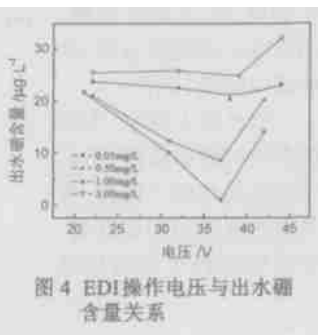
#### 4.1 电压对除硅、硼的影响

4.1.1 低浓度硅(0.25mg/L、0.50mg/L、0.75mg/L)进水条件下EDI除硅,实验结果如图2.在低浓度硅进水条件下,EDI产品水中硅是随着电压的增大而减小的,这种减小的趋势在电压增到一定程度后(38V左右),开始趋于平缓.

4.1.2 高浓度硅进水下EDI操作电压与出水中硅含量的关系(1.00mg/L、3.00mg/L、5.00mg/L、7.00mg/L)结果如图3,由图3中可以看出在高浓度硅进水条件下,EDI产品水中的硅也是随着电压的增大而减小,在电压达到55V左右,开始趋于平缓.



对比图2与图3所示可以看出,无论是低浓度硅还是高浓度硅进水,升高电压,都会有利于降低EDI出水中硅的含量;对硅的去除率一般都可以达到99%.但在电压增加到一定程度后,这种影响的程度会减小.而对于低浓度硅进水的条件下的这个电压要比高浓度硅进水的

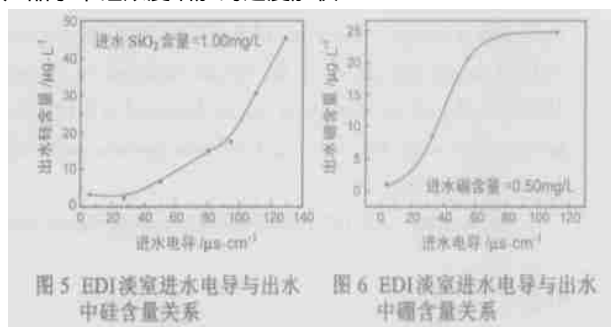


条件下的电压低.

4.1.3 电压对除硼的影响 电压对EDI除硼的影响如图4所示,由图4中可以看出在低浓度硼进水条件下(0.05mg/L、0.50mg/L),EDI产品水中硼是先随着电压的增大而减小的,在电压增到一定程度后(38V左右),出水中的硼含量达到最低.随后,随着电压的升高,出水中硼的含量有所升高;而对于进水硼浓度比较高的情况下(1.00mg/L、3.00mg/L),EDI产品水中的硼含量随电压的变化幅度很小,在电压增加到38V左右后,电压再增加,出水中的硼也随之增加,但是增加的幅度比低浓度硼进水条件下增加的幅度小.但对硼的去除率一般也可以达到99%以上.

#### 4.2 进水电导率(淡室、浓室)对EDI脱除水中硅、硼的影响

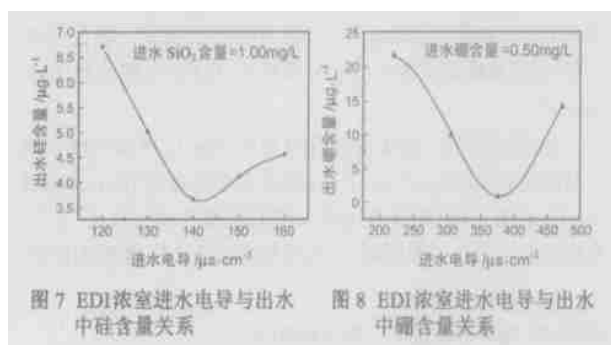
4.2.1 淡室进水电导对EDI脱除水中硅、硼的影响.如图5和图6所示.从图5中可以看出,在进水电导率小于40 $\mu\text{S/cm}$ 之前,进水电导率的变化,对EDI脱除硅的性能几乎没有什么影响;当进水电导率增加到40 $\mu\text{S/cm}$ 与100 $\mu\text{S/cm}$ 之间时,EDI产品水中硅浓度缓慢增加;进水电导率大于100 $\mu\text{S/cm}$ 时,EDI产品水中硅浓度增加的速度加快.



从图6中可见,淡室进水电导的增加,出水中硼的含量增加.在5 $\mu\text{S/cm}$ 与60 $\mu\text{S/cm}$ 之间时,产品水中硼含量随进水电导率的增加上升较快;随后变化趋势变缓.

进水电导率的增加,会使得EDI淡室树脂保护层下移,降低EDI脱除硅、硼的效果;当进水电导率超出了EDI的脱除能力范围,保护层耗尽,出水中硅硼含量较高,不利于EDI对水中硅、硼的脱除.因此一般选择较低的进水电导率,EDI脱除硅、硼的效果好.

4.2.2 浓室进水电导对EDI脱除水中硅的影响 浓室进水电导的调节通过加药泵向浓室进水中加盐(NaCl),控制加盐量来实现浓室进水电导的调节;结果如图7和图8.



由图 7 和图 8 可以看出,在加盐量从小增大,浓室进水电导率增大的过程中,EDI 出水中的硅、硼含量随着先迅速降低,在加盐量增大到一定程度后,EDI 出水中硅、硼的浓度有所升高。

因为浓室适度加盐,可以增加了水离解,有利于 EDI 对硅、硼的脱除;但浓室加盐量过大后,造成电流密度过大,部分离子从浓室反迁移进入淡室,导致 EDI 对硅的脱除效果降低。

#### 4.3 流量(淡室、浓室、极室)对 EDI 脱除水中硅的影响

淡室流量对 EDI 脱除水中硅、硼的影响,结果如图 9 和图 10 所示。

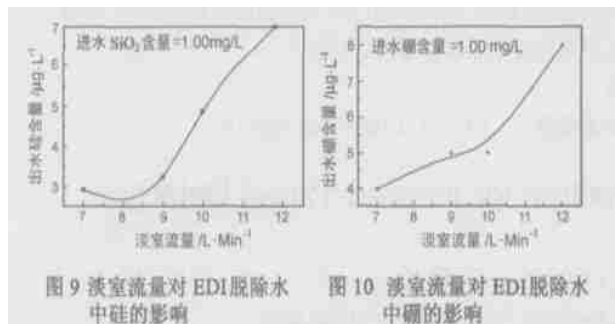


图 9 淡室流量对 EDI 脱除水中硅的影响

图 10 淡室流量对 EDI 脱除水中硼的影响

由图 9 和图 10 中可以看出,淡室流量增大,出水中硅、硼浓度也增加;说明淡室流量的增大不利于 EDI 对水中硅、硼的脱除。可能因为增加淡室进水流量,硅、硼在 EDI 中的停留时间就短,部分硅硼还没有来得及迁移到浓室就被水流带出,因而出水中硅硼的含量增加。

浓室流量增大不利于 EDI 脱除水中的硅。由于增大浓室流量,浓室的离子浓度会降低,降低水离解程度。在电压不变的情况下,水离解程度减小,则 EDI 对水中硅的脱除效果降低。

极室流量增大,出水中硅的浓度变化不大,极室流量的影响可以不予考虑。

#### 4.4 pH 值对 EDI 脱除水中硅、硼的影响

pH 值对 EDI 脱除水中硅、硼的影响,如图 11 和图 12 所示。

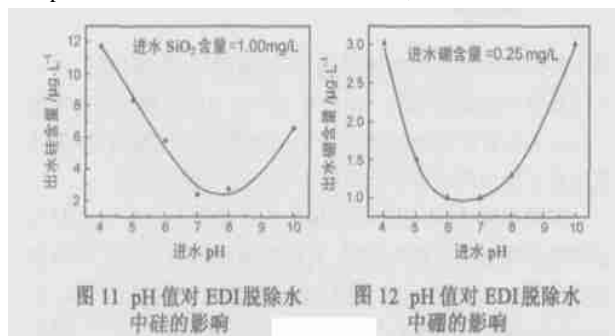


图 11 pH 值对 EDI 脱除水中硅的影响

图 12 pH 值对 EDI 脱除水中硼的影响

从图 11 和图 12 中可以看出,随着 pH 值的增加,EDI 出水中硅硼含量先降低,而后又上升,在 EDI 脱除硼的时候表现更明显。pH 值在 7~8 时,EDI 对硅的脱除效果最好;pH 值在 6~7 时,EDI 对硼的脱除效果最好。原因是一方面 pH 值的增加会提高硅、硼在水中的解离程度,有利于 EDI 对硅硼的去除;但同时进水 pH 值增加又导致进水电导率的增大,增加 EDI 脱盐负担,不利于对硅硼的脱除。因而一般控制 EDI 进水的 pH 值范围为 6~8 之间。

## 5 结论

EDI 对硅有很好的脱除能力,进水硅浓度在 1.00 mg/L 时,出水中硅浓度最好可达到 2.66 μg/L,硅的脱除率都在 99% 以上。一般在低浓度 (0.25 mg/L、0.50 mg/L、0.75 mg/L) 进水条件下,最佳的电压在 38V 左右;在高浓度 (1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L) 进水条件下,最佳的操作电压在 55V 左右。增加淡室进水电导率,出水中硅的浓度增加,硅的脱除效果降低;增加浓室进水电导率,出水中硅浓度先降低后又升高。无论是增加淡室、浓室还是极室流量都不利于 EDI 除硅。pH 值对脱除水中硅的影响较大,一般 pH 值范围在 7~8 之间时除硅效果最佳。

EDI 对硼的脱除能力也很好,硼的脱除率达到 99% 以上;在进水硼浓度为 0.05 mg/L 时,出水硼浓度只有 0.88 μg/L。最佳的电压在 38V 左右;淡室进水电导率增加,会降低对硼的脱除效果;适当增加浓室进水电导率,对硼的脱除效果增加,但浓室进水电导率过高不利于对硼去除;增加淡室和浓室流量,不利于 EDI 对水中硼的脱除,而极室流量变化对硼去除影响不大;pH 值范围控制在 6~7 之间时,除硼效果最佳。

## 参考文献:

- [1] 闻瑞梅,王在忠.高纯水的制备与检测技术[M].北京,科学出版社,1996.
- [2] 沈健.电子工业高纯水技术进展[J].给水排水,1995(5):16-19.
- [3] 闻瑞梅,徐志彪,孟广祯,吴坚.MOVPE 生产用高纯水中硅(Si)的去除[J].电子学报,2003,31(5):721-723.
- [4] Malhotra S, Chan O, Chu T, et al. Correlation of boron breakthrough versus resistivity and dissolved silica in RO/DI system[J]. Ultrapure water, 1996, 13(4):22-26.
- [5] Sushma Malhotra, Otto Chan, Theresa Chu, Agota Fucsko. Correlation of boron breakthrough versus resistivity and dissolved silica in RO/DI system[J]. Ultrapure Water, 1996, (5/6):22-24.
- [6] Philippe Rychen, Martine Druges, Nadege Marçais. Boron behavior in highpurity water systems with RO/MB systems and RO/DI system[J]. Ultrapure Water, 1998, (12):22-28.
- [7] Ludmila Melnik, Olga Vysotskaja, Boris Kornilovich. Boron behavior during desalination of sea and underground water by electrodialysis[J]. Desalination, 1999, (124):125-130.
- [8] Rene Sauer, Dominique Gensbittel, et al. Boron removal experiences at AMD[J]. Ultrapure Water, 2000, (5/6):62-68.

## 作者简介:

闻瑞梅 女,1933 年出生于湖北,现为同济大学电子信息学院教授、博士生导师,长期从事高纯水新技术及痕量分析检测、废水废气处理及表征技术的研究。先后获国家级、省部级各种科技奖 14 次,专利 19 项,发表论文 130 余篇。E-mail:wruimei@mail.tongji.edu.cn.

邓守权 男,1974 年出生于湖北,现为同济大学博士生,主要从事高纯水新技术、水处理及表征技术的研究,发表论文 10 余篇。E-mail:deng\_sq0813@126.com.