

MOVPE 生产用高纯水中硅的去除

闻瑞梅¹, 徐志彪², 孟广祯³, 吴 坚¹

(1. 同济大学, 上海 200092; 2. 华南理工大学, 广东广州 510030; 3. 北京格兰特膜分离设备有限公司, 北京 100103)

摘 要: 本文介绍了硅对砷化镓材料生长及有机金属化合物气相淀积(MOVPE)工艺中的影响和电脱盐(EDI)技术以及用 EDI 降低高纯水中硅浓度的机理和方法, 通过大量实验比较不同制水设备脱硅效果, 得出用 EDI 技术严格控制 pH(8~11)时脱硅效果最好, 能使高纯水中 Si 的浓度 $< 0.5 \mu\text{g/L}$, 满足了 MO 源生产及 MOVPE 工艺用水中 Si 浓度 $< 3 \mu\text{g/L}$ 的需要。

关键词: 有机金属气相淀积; 硅; 连续电脱盐; 超大规模集成电路

中图分类号: TN405 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2003) 05-0721-03

Silica Removal from Purified Water Produced for MOVPE Process

WEN Rui-mei¹, XU Zhi-biao², MENG Guang-zhen³, WU Jian¹

(1. Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Huanan Institute of Technology, Guangzhou, Guangdong 510030, China;

3. Beijing Grant Pure Water Inc., Beijing 100103, China)

Abstract: Silica impurity in the high-purity water that is used for MOVPE(Metallorganic Vapor Phase Epitaxy) processes affects the quality of GaAs material dramatically. The principles and methods of EDI(Electrodeionization) to remove silica from high-purity water are introduced. Based on comparison of the efficiencies of silicon removal experiment by using various water fabrication equipments, it was determined that in order to obtain the best silicon removal efficiency the pH values should be controlled between 8.5 to 11. The silicon concentration in high-purity water could be decreased to below $0.5 \mu\text{g/L}$ which satisfied the requirement needed for the fabrication of metallorganic sources and MOVPE process.

Key words: metallorganic vapor phase epitaxy(MOVPE); silicon; continuous electrodeionization ultra largescale integrated circuits (ULSI)

1 引言

二氧化硅含量是高纯水制造中一个重要的质量指标, 对于用于锅炉补给水和电子工业用水, 这一指标尤其重要。例如, 在 MO 源的选择上, 要特别注意硅的浓度, 因此对高纯水中硅的含量也提出了严格的要求^[1]。对于超大规模集成电路(ULSI), 如 256Kbit 电路 SiO_2 要求 $10 \mu\text{g/L}$, 对于兆位电路 SiO_2 要求 $5 \mu\text{g/L}$ 。

2 MOVPE 用水中硅含量

有机金属气相淀积(MOVPE)是近几年来发展起来的生长电子材料的新工艺, 是一类非常重要的外延生长方法, 它广泛应用于生长 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体及其固溶体的生长。它使用 III 族和 IV 族的有机金属化合物和 V 族的氢化物或有机金属化合物为源, 可以得到平滑的生长界面, 可以控制几十 Å 或更薄的外延层, 在纯度和界面过渡以及均匀性上都具有优越的特性, 能生长量子阱(QW)或更低维结构和超晶格(SL)薄层材料, MOVPE 生长结构广泛应用于制造新一代高速

电子器件、激光器、探测器、发光二极管(LED)、异质双极晶体管(HBT)、异质结场效应晶体管(HFETs)等, 用 MOVPE 技术相对于其他的技术容易扩大为工业生产, 所以 MOVPE 工艺有很大的吸引力, 因此目前被广泛的使用。

Si 在 III-V 族化合物中, 例如 GaAs 中是两性杂质, 通常在掺 Si 浓度小于 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 时, Si 在 GaAs 中占 Ga 的位置, 从而呈施主性质。Si 浓度大于 10^{18}cm^{-3} 时, 有一部分 Si 原子占 As 的位置呈受主性质, 这部分施主将被补偿。Si 在 $x > 0.2$ 的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 中还会形成深能级中心, 被称为 DX 中心。

在 MOVPE 生长 GaAs 外延层, 可以得到电子浓度 $n < 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的材料。显然, 要得到低本底杂质浓度的外延材料, 必须控制金属有机化合物的原料中的 Si 杂质含量。英国做金属有机化合物的 Epichem 公司, 用所谓 Adduct 的三甲基镓(TMGA)为源^[2,3]可以与高纯 AsH_3 配合生长出电子浓度 $n < 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 的 GaAs 外延片, 低温迁移率 $\mu_{77\text{K}}$ 高达 $110000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。这种 TMGA 中的硅浓度小于 0.03mg/L 。表 1 中列出 Epichem 公司生产的金属有机化合物对 Si 的要求。由表 1 可知, Si 浓度对最终产品——GaAs 外延片或 InP/GaAs 外延片等是十分重要的。

收稿日期: 2002-05-27; 修回日期: 2003-02-19

表 1 Epichem 公司生产的金属有机化合物对 Si 的要求

化合物	Ga(CH ₃) ₃	In(C ₂ H ₅) ₃	Ga(C ₂ H ₅) ₃	Al(CH ₃) ₃	Al(C ₂ H ₅) ₃
Si 的电子级	<1.0	<1.0	<1.0	<2.0	<2.0
浓度 Adduct 级	<0.03	<0.03	<0.05	<0.3	<0.5
(mg/L) Epichem 级	<0.03	/	<0.05	<0.3	/

制造金属有机化合物过程中要用高纯水,在 MOVPE 生长外延片过程中也要用大量的高纯水,所以对高纯水中的 Si 含量提出了很高的要求.目前已有 MO 源生产厂家提出高纯水中 Si 杂质含量 <3μg/L 的要求,用常用的制高纯水的方法不易达到.

3 EDI 脱硅机理

常用水处理中的除硅技术有絮凝沉降、电渗析(ED)、反渗透、膜过滤和离子交换柱等,但除硅效果不理想,不能满足 <3μg/L 的要求.EDI 是近年来新发展的一种脱盐设备^[4~6],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 有如下主要特点,因 EDI 系统不需要再生,故运行费用低;不需任何化学试剂,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;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、管件,能独立拆换维修方便.

EDI 脱硅机理是多方面的.其一是在电场作用下硅酸电离平衡方程式(1)右端的两种离子分别被电迁移,致使该化学平衡向右移动.这一过程的结果是硅被有效清除.当然,这一过程与离子运动速率有关,而 EDI 混合离子交换树脂的存在大大地加快了离子迁移速率,也就使得这一过程更加有效.



其二,在 EDI 纯水端参与导电的离子中有很大部分是氢离子和氢氧根离子,这些离子是水分子被较大数量离解而产生的.



当硅酸分子遭遇这些氢氧根离子时就可能被转化成硅酸氢根离子而被清除(如图 1 所示).其三,在 EDI 纯水端存在部分新生态离子交换树脂,这些离子交换树脂可以象普通混床一样清除硅化合物.与混床不同的是这些树脂在工作的同时也在被连续的再生,因此它们可以保持较高的活性.

以上三种除硅机理均要求 EDI 产品水具有较高的纯度,否则难以保证除硅效果.这是因为当水中存在较多的强电解质,

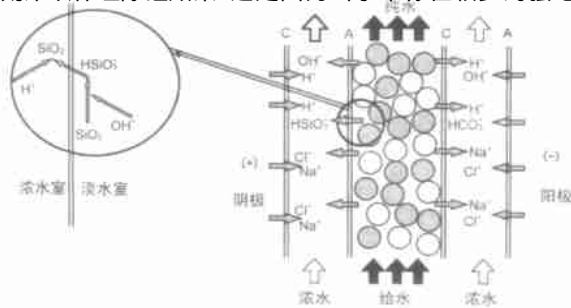


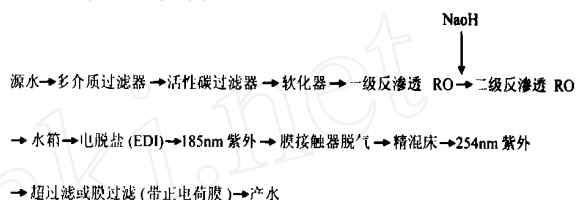
图 1 EDI 脱硅示意图

如钠离子和氯离子时,大部分的电传导是通过这些强电解质完成的,弱电解质电离出来的少量离子的迁移被相对抑制.只有在 EDI 淡水室中不存在过多强电解质时,电传导才不得通过弱电解质电解出来的少量离子完成.这时硅酸的电离和水的电离才能有效地实现.以上提到的除硅机理一和二也才有效.另外,当 EDI 产品水水质较差时也说明 EDI 淡水室大部分树脂不是新生态,这样以机理三除硅的效果也显然较差.因此要保证除硅效果,其产品水的电阻率要高.这时产品水的电阻率约为 17~18 兆欧·厘米(25℃).

4 实验

4.1 实验设备流程

实验采用以下流程:



系统用大循环工艺,回水加 254nm 紫外杀菌,管材用进口的清洁聚氯乙烯(CPVC),精混后用聚偏氟乙烯管材(PVDF).以上工艺技术及精混后用 PVDF 管道.正常运行时,产品水 Si 含量 <0.5μg/L (ICPAES 仪器检测),完全满足了 MO 源生产、MOVPE 工艺及超大规模集成电路用水的要求.

4.2 调节 EDI 入水 pH 值对 EDI 产品水硅含量的影响(源水硅浓度为 546μg/L)

在双级反渗透之间加适量 NaOH 调节 pH,测定 EDI 出水硅含量及电阻率.EDI 进水 pH 值与 EDI 出水中硅含量的关系,见图 2.

由图 2 看出当 EDI 进水 pH 值为 8.5~11 时脱硅效果最好,EDI 进水 pH 值与 EDI 出水电阻率的关系,见图 3.由图 3 看出当 EDI 进水 pH 值为 8.5~10 时出水电阻率最好.

4.3 用同一源水分别经过下列制水设备,测定出水的硅浓度比较,见表 2.

由表 2 看出降低高纯水中的硅含量以双级反渗透之间加适量碱再串接 EDI 方法最好,完全满足 MO 源生产用高纯水要求.

表 2 不同的制水设备对硅的去除效果(源水硅浓度为 546μg/L)

制水设备	出水硅浓度 μg/L	制水设备	出水硅浓度 μg/L
絮凝沉降	490	0.01μm 带正电荷膜(进口)	27
电渗析(ED)	455	混合离子交换柱	24
一级反渗透	207	阴离子交换柱	25
二级反渗透	182	EDI	20
0.45μm 过滤膜	178	双级反渗透加 EDI 不加碱	<3
0.1μm 过滤膜	131	双级反渗透之间加碱加 EDI	<0.5 *
0.22μm 带正电荷膜	64		

* 结果为 ICPAES 仪器所测结果

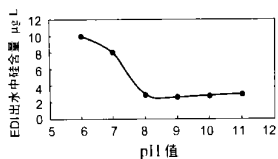


图2 EDI进水pH值与EDI出水中硅含量的关系

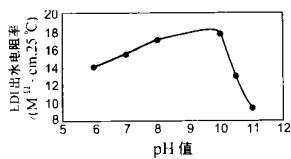


图3 EDI进水pH值与EDI出水电阻率的关系

5 结果及讨论

5.1 系统出水水质的分析结果见表3(源水硅浓度为546μg/L)

表3 系统出水水质的分析结果(单位:μg/L)

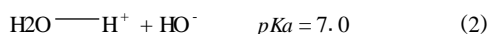
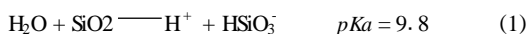
元素	EDI出水	一级混床出水	二级混床出水	Millipore 终端出水
Si	<0.5	<0.5	<0.5	未检测
Ca	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01
Mg	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01

Si 用 ICPAES 仪器测试,其它为原子吸收测试。

硅的脱除率为 99.91%, 完全满足了 MO 源生产、MOVPE 工艺及 ULSI 用水的要求。

5.2 硅的形态及去除方法

天然水中硅元素的存在形式是不定型的,主要可分为胶体硅和活性硅。其中胶体硅是以胶体溶液方式存在于水中,分子量和分子集团很大,可以用絮凝过滤的方法除去,也可用超滤或反渗透法除去。活性硅以溶解的方式存在于水中,其中较大分子量的活性硅分子可用反渗透法除去,较小分子量的活性硅分子主要以水合二氧化硅($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)或水合二氧化硅多聚体的型式存在,这些含硅化合物一般可用离子交换法除去。而水合二氧化硅或水合二氧化硅多聚体在中性或偏酸性水中是以非离子形式存在的,用离子交换的方法不易除去。水合二氧化硅及硅酸在水中存在以下化学平衡。当然水分子也存在相似的离解平衡:



根据这化学平衡(1),水溶液的 pH 值高时对电解有利。阴离子交换树脂吸附硅酸氢根,可以使以上平衡向电离方向移动,阴离子交换树脂也可起到一定的除硅作用。而利用这种作用除硅要求阴离子是新生成的,同时需要较长的接触时间。因此硅酸等弱电解质可能先穿透离子交换器。利用混合离子交换器清除二氧化硅时必须在局部形成较高的 pH,而这种可能性较小。因此用常用的制高纯水的方法如絮凝、反渗透法、离子交换法等,都不能很好的稳定的去除硅,必需研究用其它的方法使 Si 的浓度降至 2-3μg/L。我们用 EDI 技术并严格控制 pH 能使高纯水中 Si 的浓度稳定在 <3μg/L,而其它杂质浓度及电导率均达到标准。

根据化学平衡式(1)计算,在水溶液的 pH 值为 8.8 时有 10% 的水合二氧化硅电离成硅酸氢根,在水溶液的 pH 值为 9.8 时有 50% 的水合二氧化硅电离成硅酸氢根,在水溶液的 pH 值为 10.8 时有 90% 的水合二氧化硅电离成硅酸氢根。由此可见在较高的 pH 值对水合二氧化硅电离是很有利的。由

图 1 可以看出在 pH=5-8.5 之间,随着 pH 值增高,纯水二氧化硅含量降低。在较高 pH 值时,二氧化硅含量均较低。

提高给水 pH 值有利于清除二氧化硅等弱电解质,有利于提高 EDI 产品水的电阻率。但是在提高 pH 值的同时如果加入大量的氢氧化钠使给水的含盐量过高,此时 EDI 产品水的电阻率会明显下降。本文还研究了电流大小对 EDI 出水电阻率的影响,发现电流小,电阻率低,说明该电流下不足以达到有效的去除离子。随着电流增加,EDI 出水电阻率也增加,这是因为电流增加,水的电离也增加,生成的 H^+ 和 OH^- 分别进入阳、阴离子树脂,使树脂维持再生状态。

在 EDI 流量为 0.22T/h 时,电流 1.3A,电阻率 15.7 兆欧-厘米(25℃);电流 2A,电阻率 17.1 兆欧-厘米(25℃);电流 3A,电阻率 17.84 兆欧-厘米(25℃);

6 结论

由于 Si 是中性,用常用的制高纯水的方法如絮凝、反渗透法、离子交换法、膜过滤法等,都不能很好地稳定去除 Si,最好的情况, Si 的含量能去除 90%-95%,这样仍不能满足 MO 源生产及 MOVPE 工艺需要,因此必需研究用其它的方法。本文在双级 RO 之间加适量的碱严格控制 pH(8.5~11)与 EDI 联用,使 Si 的浓度降至 <0.5μg/L。并解释了用 EDI 脱不同形式硅的机理,通过大量实验比较不同制水设备脱硅的效果,得出电流在 3A 时脱硅效果最好,能使高纯水中 Si 的浓度在 <0.5μg/L,脱硅率为 99.91%,而其它杂质浓度及电阻率均达到 ASTM 标准,从而大大的低于 MO 源生产、MOVPE 工艺及超大规模集成电路的需要。

参考文献:

- [1] Y Motomura, Kurita water industries Ltd [J]. Membrane Journal (Korea), 1996, 6(3): 141-156.
- [2] A C Jones, et al. Routes to ultra pure alkyls of indium and gallium and their adducts with ethers [J]. phosphines and amines J Cryst. Growth, 1984, 68(1).
- [3] A C Jones, et al. Growth of highly GaAs, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ from their adduct purified materials [J]. Chemtronics, 1986, 2: 83.
- [4] Ganzi, G C. Electrodeionization for high-purity water production ALChE symposium [J]. 1988, 84: 261.
- [5] D Auerwald. Optimizing the performance of a reverse osmosis/continuous electrodeionization system [J]. Ultrapure Water, 1996, 13(4): 34-52.
- [6] Chris Edmonds, Eli Salem. Demineralization an economic comparison between EDI and mixed-bed ion exchange [J]. Ultrapure water, 1998, 11: 43-47.

作者简介:

闻瑞梅 女, 1933 年 2 月出生于湖北武汉, 现任上海同济大学教授, 博士生导师。1955 年毕业于武汉大学化学系, 长期在第一线从事水化学基础、水处理及表征技术、环保治理及检测的研究, 作为第一完成人的科研项目, 先后获国家级、中科院、上海市和北京市各种科技奖十四次, 专著 2 部、专利 14 项、已发表第一作者的中英文论文及国内外学术会议论文 120 多篇。