

# 控制超大规模集成电路用水中的溶解氧和总有机碳浓度的研究

闻瑞梅,陈胜利

(同济大学电子信息学院,上海 200092)

**摘 要:** 本文介绍了溶解氧(DO)以及总有机碳(TOC)对超大规模集成电路(ULSI)用水的污染,并列出了高纯水中 TOC 的浓度与栅氧化缺陷密度的关系数据.研究了影响水中 DO 的因素以及用各种方法降低 TOC 的比较.本文设计了用脱氧膜接触器,降低高纯水中的溶解氧.结合用双级反渗透(RO)及电脱盐(EDI)<sup>[1-3]</sup>再加上 185nm 紫外光照射高纯水,使高纯水中的溶解氧和 TOC 分别降至 0.6 μg/L 和 0.7 μg/L,并用键能理论解释了 185nm 紫外降低 TOC 的机理.

**关键词:** 超大规模集成电路;溶解氧;膜接触器;总有机碳;185nm 紫外线

**中图分类号:** TN405 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2001) 08-1009-04

## Study on Controlling the Concentrations of Dissolved Oxygen and Total Organic Carbon in Water Used for ULSI

WEN Rui-mei, CHEN Shen-li

(Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In this paper the contamination of water for ULSI by dissolved oxygen(DO) and total organic carbon (TOC) and the dependence of the density of defects in the gate oxide on the concentration of TOC in high purity water are described. The factors influencing the DO incorporation in water are studied and the different methods for abating TOC are compared. A membrane contactor used to remove DO has been designed. Concentration of DO and TOC in high-purity water treated by deoxy-membrane contactor in conjunction with the double reverse osmosis (RO), electrodeionization desalting and radiation by 185nm UV can reach 0.6 μg/L and 0.7 μg/L, respectively. The mechanism of decreasing TOC by 185nm UV irradiation has been explained by using bond energy theory.

**Key words:** ultra large scale integrated circuits; dissolved oxygen; membrane contactor; total organic carbon; 185nm UV

### 1 引言

众所周知,随着半导体材料和器件的发展,高纯水的重要性日趋突出.例如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,而 1MB 的 ULSI 清洗频次为 64K 的 1.7 倍.

水中的溶解氧高,能在硅片表面形成一层无定型氧化硅,影响器件的性能和成品率<sup>[4]</sup>.所以在制作 16K DRAM 时允许水中溶氧为 500 μg/L,而在制作 16M DRAM 时,要求水中溶氧为 <10 μg/L.若为 1G(1 × 10<sup>9</sup>) 位电路则 DO 要求 <2 μg/L.

由于在高纯水中 TOC 的污染能在硅片表面分解,在硅片上形成雾状物,这些有机污染可使硅片增加局部氧化速度,能生长几十 Å 的无定型氧化硅,使氧化层不均匀.对于薄栅氧化(10nm),更要严格控制高纯水的 TOC.当高纯水中 TOC 高达 800 μg/L 时,则在栅氧化过程中造成严重的缺陷<sup>[4]</sup>,同时这些有机物在半导体高温处理工艺中会产生碳化物并残留在硅片上,造成新的颗粒性的污染,破坏了器件的完整性.随着大规

模集成电路的发展,对 TOC 的控制也越来越严格,例如在制作 64K DRAM 时 TOC 允许为 500 μg/L,而在制作 16M DRAM 时 TOC 要求 <10 μg/L.若为 1G(1 × 10<sup>9</sup>) 位电路则 TOC 要求 <1 - 2 μg/L.目前大规模集成电路已达 256M 或 1G(1 × 10<sup>9</sup>) 位,光刻线条宽为 0.35 μm 或 0.18 μm.对水质的要求越来越高,因此在制备 ULSI 用水中对溶解氧和 TOC 提出了严格的要求.现在已有许多的技术和设备能将高纯水做得很好,但在 ULSI 工艺中要求溶解氧 <2 μg/L 或更低,对 TOC 的浓度则要求 <2 μg/L 或更低,用一般的纯水制备工艺和设备是不能达到的.

### 2 用脱氧膜组件降低溶解氧(DO)

在高纯水中一般均采用真空脱气,放在水系统的前级,这样不仅除氧效果不好,而且不能保证在前面脱氧后,在终端出水时保持低的溶解氧水平.采用膜接触器脱氧,能使水中溶解氧做到 <1 μg/L.

#### 2.1 膜接触器脱氧简单原理

基于亨利定律,使无氧的惰性气体氮气在中空纤维膜内

流动,它可在中空纤维膜外反向流动的纯水中的溶解氧带出,由于中空纤维膜是憎水的,水流不能穿过孔,因此转移后 DO 浓度能达到质量要求。

根据亨利定律,混合气体中的某一组分气体在液体中的溶解度 $[C]$ 和该气体在气液分界面上的平衡分压 $[P]$ 成正比,即使  $C = K \cdot P$

$$\text{气相 } O_2 \rightleftharpoons \text{液相 } [O_2] \quad (1)$$

当气-液达到平衡时,平衡常数等于气相中的氧的分压  $P_{O_2}$  / 液相中氧的浓度  $[O_2]$

$$K = P_{O_2} / [O_2]$$

若设法抽气或用通  $N_2$  气吹扫,或二者组合,使气相中  $P_{O_2}$  下降,于是式(1)左移,液相中氧的浓度  $[O_2]$  下降,达到新的平衡  $K$ ,使水中的氧脱离。

## 2.2 脱氧膜组件性能

以  $4 \times 28 \times 40$  的膜接触器脱氧为例,单个膜接触器和串联两个膜接触器,在不同流速和压力下脱氧的性能见图 1(4 为直径,28 为长度,X40 为型号由 Liqui-cel 公司生产)

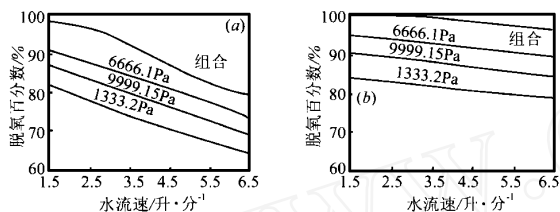


图 1 膜接触器脱氧特性

以  $10 \times 28 \times 40$  的膜接触器脱氧为例,单个膜接触器和串联两个膜接触器,在不同流速和压力下脱氧的性能见图 2(10 为直径,28 为长度,X40 为型号由 Liqui-cel 公司生产)

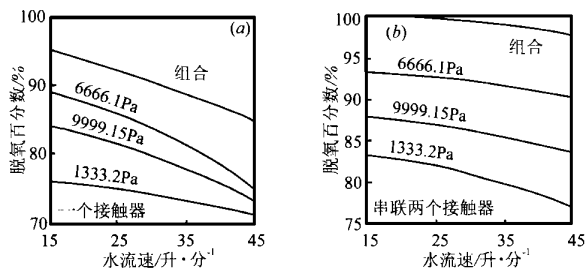


图 2 膜接触器脱氧特性

由上两图可见用串联两个膜接触器并采用氮气和抽真空组合式脱氧,效果最好。

## 2.3 膜接触器脱氧实验的研究

影响膜接触器脱氧的因素有:单只或多只串联,真空泵的真空度,氮气的补给流量,氮气的补给压力等

(1) 单只或多只串联膜接触器对 DO 的影响

测试条件:氮气补给流量 =  $1.6 \text{ m}^3/\text{h}$ ,氮气补给压力 =  $0.02 \text{ Mpa}$ ,真空度 =  $0.01$ ,氮气纯度为  $99.999\%$ ,进水溶解氧 =  $5400 \mu\text{g/L}$ ,运行方式:三支串联,结果见表 1。

表 1 三支脱氧膜组件串联溶解氧浓度

单独一支脱氧膜 出口 DO ( $\mu\text{g/L}$ )		两支脱氧膜组件 串联出口 DO ( $\mu\text{g/L}$ )		三支脱氧膜组件 串联出口 DO ( $\mu\text{g/L}$ )	
时间	浓度	时间	浓度	时间	浓度
15 时	201	16 时 30 分	30	18 时	0.8
15 时 30 分	212	17 时	25.4	18.30 时	0.6
16 时	198	17 时 30 分	26.3	19 时	0.6

由表 1 看出多支串联较单支和两支脱氧效果好

(2) 真空泵的真空度对 DO 的影响:

测试条件:选择不同的真空度,其它条件相同,测定真空泵的真空度对溶解氧的影响结果见表 2。

表 2 真空度对溶解氧的影响

真空度 (Mpa)	0.05	0.04	0.026	0.01
出水溶解氧 ( $\mu\text{g/L}$ )	8.2	2.1	1.1	0.6

由表 2 看出,真空度越高脱氧效果越好。

(3) 氮气补给流量对 DO 的影响:

测试条件:选择氮气的不同流量,其它条件同(1),测定氮气不同流量对溶解氧的影响,结果见表 3。

表 3 氮气的不同流量对溶解氧的影响

氮气补给流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	0.8	1.6	2.0	2.3	2.5
出水溶解氧 ( $\mu\text{g/L}$ )	2.1	0.9	0.8	0.6	0.6

由表 3 看出,氮气补给流量大脱氧效果好,但大到一定程度后,则无明显效果。

我们设计的以  $10 \text{ T/h}$  流量的超大规模集成电路用水高纯水系统,采用 6 支直径为  $108 \text{ mm}$ ,高  $117 \text{ mm}$  的 PVDF 压力容器组成,内部装有直径为  $300 \mu\text{m}$ ,孔径为  $0.03 \mu\text{m}$  的聚丙烯中空式纤维脱氧膜。根据以上的实验,每三支的脱氧膜组件压力容器串联成一组,共两组平行并联运行,温度为  $22$ ,选择真空度为  $0.1 \text{ Mpa}$ ,氮气补给流量为  $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ ,氮气补给压力  $0.03 \text{ Mpa}$ ,耗氮量为  $0.48 \text{ m}^3/\text{hr}$ ,由于同时采用了氮气 ( $99.999\%$ ) 吹扫,和真空抽吸相结合的方式,使水中的溶解氧快速析出。经过三支  $4 \times 28 \times 40$  的膜接触器串联脱氧后,测定出水的溶解氧由原水(井水)中  $3000 \mu\text{g/L}$  下降到  $0.6 \mu\text{g/L}$ 。

我们还用于  $180 \text{ T/hr}$  高纯水系统中,采用  $10 \times 28 \times 40$  三个膜交换器串联,温度为  $25$ ,其它条件同上,测定其进水(地下水)中的溶解氧为  $9300 \mu\text{g/L}$ ,经脱氧膜后测溶解氧为  $20 \mu\text{g/L}$ 。(设计为  $< 50 \mu\text{g/L}$ )。

## 3 降低高纯水中的 TOC

### 3.1 高纯水中的五类杂质

高纯水中的五类杂质在水中的相对含量见表 4<sup>[5]</sup>

表 4 高纯水中五类杂质相对含量

	典型值	( $\mu\text{g/L}$ )	相对含量
颗粒	100 个/100ml	$1.5 \times 10^{-2}$	~0
细菌	6 个/100ml	$3.0 \times 10^{-6}$	~0
二氧化硅	5	5	4.8
无机物	2	2	1.8
TOC	100	100	93.4

由表 4 可见 TOC 的污染占  $90\%$  以上,但人们往往不够认

识和重视。

### 3.2 高纯水中 TOC 浓度与栅氧化缺陷的关系

相关数据见表 5。

表 5 栅氧化缺陷和 TOC 的关系

TOC( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	850	550	250	280	120	30
栅氧化缺陷个/ $(\text{cm}^2)$	690	350	100	150	80	10

由表 5 明显看出随着 TOC 浓度增加,栅氧化缺陷密度也随之增加。

### 3.3 不同除去 TOC 方法的比较

用不同的反渗透膜,电脱盐法(EDI),蒸馏法,185nm 紫外法,除去纯水中 TOC 各自的效果,见表 6。

表 6 用不同的反渗透膜法,电脱盐法,蒸馏法,

185nm 紫外法除去 TOC 的比较

方法	原水 TOC( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	产品水 TOC( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
一级 RO(CA 膜)	4200	120
一级 RO NTR759 膜	4200	50
一级 RO ESPA 膜	20	10
双级 RO ESPA 膜	5	3
市售蒸馏水	5000	2500
二次蒸馏水	2500	500
三次蒸馏水	500	100
双级 RO(TFC 膜)	50	20
双级 RO + EDI	50	10
双级 RO + 185nm U V	200	<3
双级 RO + EDI + 185 nmU V	5300	<1

### 3.4 用 185nm 紫外线照射高纯水能降低高纯水中的 TOC 浓度

185nm 紫外线是一种波长较短,能量较高的紫外线,其能量相当于 6.7eV,而一般用于高纯水中的 254nm 紫外,其能量相当于 4.88eV,对于这两种紫外去除有机物,效果有所不同。表 7 列出某些有机物化学键的键能及相应的波长<sup>[6]</sup>。

表 7 某些有机物化学键的键能及相应的波长

化学键	键能		化学键	键能	
	Kcal/ mol	eV		Kcal/ mol	eV
C - C	83	3.6	C = O	174	7.6
C = C	147	6.4	C - N	73	3.2
C - F	194	8.4	C = N	197	6.4
C - Cl	117	5.1	C = S	114	4.9
C - H	78	3.4	N = O	142	6.2
C - O	99	4.3	O - H	111	4.8
	86	3.7	Si - O	111	4.8

根据所列各种化学键,若用 185nm 紫外,除 C - C, C = O, 键外,其余化学键的键能均小于 6.7eV,若用 254nm 紫外,其键能为 4.88eV,那么 C = C, C - C, C - F, C = O, C = N, C = S, N - O 键的键能均大于 4.88eV,都不能被破坏,而 O - H, Si - O 键的键能与 254nm 紫外光接近,也不易被完全破坏,这就说明与 254nm 波长相比,185nm 紫外更能有效的破坏有机物,降低水中的 TOC。

我们用 185nm 紫外照射高纯水来降低 TOC,通过大量实验,使兆位电路用水 TOC 下降到 <3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,并在我国成功的用于 ULSI 生产,直径为 200mm 硅片生产和硬盘磁头生产中,效果很好。最近我们在 10T/h 的 ULSI 高纯水系统中,设计将

185nm 紫外放置在双级反渗透及电脱盐器后,使 TOC 浓度由 5300 $\mu\text{g}/\text{L}$  下降到 0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。表 8 列出在 185nm 紫外进、出口水中 TOC 的变化。

表 8 185nm 紫外进、出口水中 TOC 的变化

测试时间	14:00	14:30	15:00	15:30	16:00	16:00
UV185nm 进口	8.1	8.2	8.1			
UV185nm 出口				0.7	0.8	0.7

由表 8 看出 UV185nm 能降低 TOC

### 3.5 用其它方法降低 TOC 浓度

(1)在纯水系统中,采取一些措施后能使水中 TOC 含量降低,如用 TFC RO 膜,TOC 由 800 $\mu\text{g}/\text{L}$  下降到 350 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,将 PVC 管道改为聚偏氟乙烯(PVDF)管道,TOC 由 350 $\mu\text{g}/\text{L}$  下降到 150 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,再安装 185nm 紫外后,可将 TOC 降至 2 $\mu\text{g}/\text{L}$  或更低。

(2)用 TFC ESPA 超低压反渗透膜作为终端反渗透器,可降低 TOC,若进水 TOC 为 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,则出水的 TOC 浓度能降低到 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,若进水 TOC 为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ,则出水 TOC 能降至 2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

(3)用电脱盐(EDI)能降低 TOC<sup>[7]</sup>

EDI 是近年来新发展的一种脱盐设备,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;不需用任何化学试剂,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 系统中有多个 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。

在双级 RO 之间加入适量的 NaOH 能降低水中的 TOC 并提高电阻率见表 9,表 9 给出在双级 RO 之间加入适量的 NaOH 对 TOC 和电阻率的影响。

表 9 在双级 RO 之间加入 NaOH 量对 TOC 和电阻率的影响

双级 RO 之间 NaOH 加入量	0mg/L	0.5mg/L	1mg/L	1.5mg/L
EDI 进水 TOC( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	169.8	154.5	134.9	139.2
EDI 出水 TOC( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	7.8	7.4	6.2	6.1
EDI 出水电阻率(M $\cdot$ cm)25	<4	16.3	17.9	17.5

将 EDI 装在双级反渗透器(TFC 膜)的后面,再用 185 nm 紫外,经测试,脱盐率可达 99%,能除细菌和热原。在两级反渗透之间加适量的 NaOH,水的电阻率达 17 兆欧·厘米(25 $^{\circ}\text{C}$ )以上,TOC 由 9000 $\mu\text{g}/\text{L}$  降低为 0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

## 4 测试结果

各级产水的溶解氧、总有机碳及电阻率见表 10。

表 10 各级产水中溶解氧及总有机碳的浓度及电阻率

	溶解氧( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	总有机碳( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	电阻率(M $\cdot$ cm)25
进水	5300	600	0.0002
RO 产水	5270 ~ 5310	134 ~ 170	0.5
EDI 产水	5250 ~ 5280	9.9 ~ 11.2	17.6
脱氧膜组件后产水	0.6 ~ 2	8 ~ 10	17.4
185nm 紫外后产水	<1 ~ 2	0.7 ~ <1	17.0
经混柱出水	0.6	0.7	18.1

由表 10 明显看出在同样前处理情况下,脱氧膜组的脱氧

效果最好,185nm 紫外脱总有机碳效果最好.不用混柱 EDI 产水电阻率也很好.

## 5 结论

用脱氧膜组和 185nm 紫外技术能很好地降低水中的溶解氧及总有机碳的浓度,目前高纯水中若不用该技术,TOC 最好的只能做到 20 - 50 $\mu\text{g/L}$ ,溶解氧做到 30 - 50 $\mu\text{g/L}$ ,用了这些新技术,高纯水中溶解氧可做到 0.6 $\mu\text{g/L}$ ,TOC 做到 0.7 $\mu\text{g/L}$ ,解决了兆位电路及大直径硅片用高纯水的关键技术难题.

将 EDI 和 RO 联用可省去一般制水系统中的复床和混床,省去了酸碱再生系统,不污染环境,若要达到电阻率 18 兆欧 - 厘米 (25 ) 以上,可在末端增加一级不再生的精混柱 (polisher). RO 和 EDI 联用装置是一种能提高水质、节能、价格合理并且不污染环境的产品.

## 参考文献:

- [ 1 ] Ganzi G C. ALChE Symposium [J]. 1988 ,849(261) :73 - 83.  
 [ 2 ] Ganzi G C, Y Egozy, A J Guffrida, A D Jha. Ultra pure water [J]. 1987,4(3) :43 - 50.

- [ 3 ] Tessier D F, Towe I G, Haas W E, Grafton J. ,Power- Gen International [J]. Florida ,December 1996 ,4 - 6:3 - 12.  
 [ 4 ] 闻瑞梅,王在忠.高纯水制备及检测技术 [M]. 第一章,科学出版社,1999.  
 [ 5 ] P A McConnelee ,S J Poirier. Semiconductor int. [J]. Aug. 80 ,1986.  
 [ 6 ] W L Jolly. Modern Inorganic Chemistry [M]. McGraw Hill New York , 1984.  
 [ 7 ] 闻瑞梅.现代高纯水 [J]. 中国工程科学 ,2000 ,2(1) :68 - 72.

## 作者简介:



闻瑞梅 女. 1933 年 2 月 27 日出生于湖北武汉. 1955 年毕业于武汉大学化学系,现任上海同济大学教授,博士生导师,长期在一线从事水化学基础、水处理技术、表征技术及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、北京市级各种科技进步奖十次、专著两本,约 100 多万字,专利十一项,第一作者发表中、英文论文及全国性学术会议报告 120 多篇.

www.cnki.net