

3M 如何用过滤的方法降低超净高纯试剂中金属离子含量的解决方案

前言

超净高纯试剂(国际上称为 Process Chemicals)是超大规模集成电路制作过程中的关键性基础化工材料之一，主要用于芯片的清洗和腐蚀，它的纯度和洁净度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都有着十分重要的影响。超净高纯试剂具有品种多、用量大、技术要求高、贮存有效期短等特点。随着半导体行业技术的迅猛发展，对超净高纯试剂的要求和标准也不断在提高（见表一），这就对超净高纯试剂的生产、运输、储存等提出了非常严格的要求，我国在 70 年代开始从事超净高纯试剂的研制和生产，到目前为止，对超净高纯试剂中的固体颗粒杂质已经能够控制，但是对超净高纯试剂中金属离子的含量控制还十分困难，这主要是受到工艺、原材料等方面的影响。

表一* 近年来超净高纯试剂与集成电路发展的关系

年代	86年	89年	92年	95年	98年	2001年	2004年	2007年	2010年
IC 集成度	1M	4M	16M	64M	256M	1G	4G	16G	64G
技术水平, μm	1.2	0.8	0.5	0.35	0.25	0.18	0.13	0.10	0.07
金属杂质, ppb	≤ 10		≤ 1			≤ 0.1			
控制粒径, μm	≥ 0.5		≥ 0.5			≥ 0.2			
颗粒, 个/mL	≤ 25		≤ 5						
相应试剂级别	BV-III		BV-IV			BV-V			
SEMI 标准	C7		C8			C12			

*: 本数据来源于北京化学试剂研究所网站

当晶片上有金属离子污染时，它将对半导体元器件产生很大的危害。例如：Fe、Cu、Na 等金属会导致 OISF 的产生，因而增加 p-n 结合的漏电流，及降低少数载流子的寿命[2]。传统去除金属离子的方法有离子交换树脂、蒸馏、精馏、化学处理等方法，这些方法由于去除原理不同，因此工艺也不尽相同。比如离子交换树脂能够有效去除金属离子，操作也简单，但是用于超净高纯试剂的离子交换树脂价格昂贵，再生成本高，对环境污染大。精馏的方法可长周期连续生产，原材料利用率高，但是能耗高，生产危险性大。本文介绍一种用过滤的方式降低金属离子的方法。这种方法不仅可以降低超净高纯试剂中的金属离子含量，而且还可以去除超净高纯试剂中的部分颗粒杂质。使用设备和[过滤器](#)一样，占地面积小，操作非常容易，系统密封，环境友好。不仅可以用于超净高纯试剂生产，还可以根据在[半导体制程上高纯试剂应用时添加此装置](#)。

产品简介:

图一为 3M 公司 ZP40 系列产品照片，其是专门为超净高纯试剂净化开发的一款过滤产品，它可以有效去除流体中 0.3 微米以及以上的固体颗粒杂质，其拦截固体颗粒的方式不仅包括机械过滤，即通过过滤器的孔径进行过滤，而且还可以利用 ZP40 系列的化学吸附作用，拦截流体中远小于 0.3 微米的固体颗粒杂质，在超净高纯试剂生产中可以作为预过滤器。3M 研发了一种化学改性剂，通过化学方法可以将此化学改性剂“锁定”在 ZP40 的过滤介质中，这种化学改性剂可以有效“吸附”高纯试剂的金属离子，这种专利设计的产品只需要一个单循环就可以将流体中的金属离子降低到 ppb 级含量。



图一 3M ZP40 系列产品与容器

试验以及数据讨论:

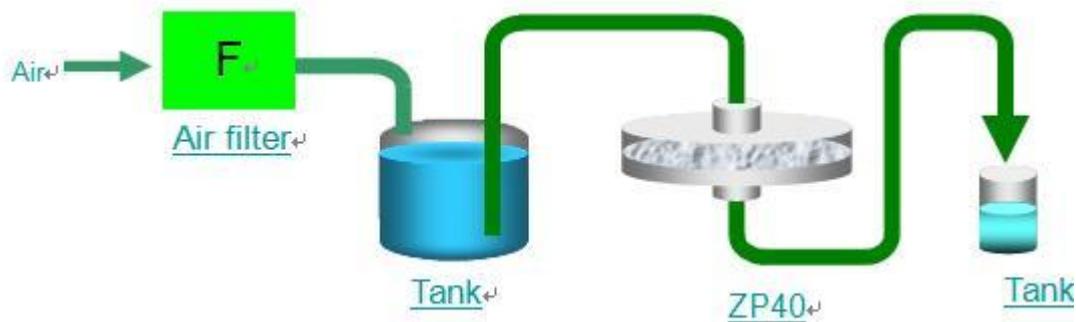
ZP40 析出物分析：在使用过滤材料时候，一般都要做材料析出分析，确保过滤介质本身不会有“杂质”析出。如果过滤材料有“杂质”析出，这些杂质会在过滤过程中进入超净高纯试剂中，从而影响超净高纯试剂的分子量、粘度、感光速度等。表二为 ZP40 圆片在丙二醇甲基醚乙酯 (PGMEA) 浸泡 24 小时候后浸泡液中金属离子数据，从数据可以看出，ZP40 没有任何金属离子析出，为“干净”产品。

表二 ZP40 在 PGMEA 中的析出数据

Metal	Detection Limit(ppb)	Effluent level(ppb)
Ca	4.0	< D.L.
Cr	2.0	< D.L.
Cu	1.0	< D.L.
Fe	5.0	< D.L.
K	1.0	< D.L.
Na	5.0	< D.L.
D.L.: Detection Limit		

图 2 为实验流程示意图。采用专门的装置进行实验，采用高纯氮气作为动力，用 0.2 微米的膜片（3M Microfluor 空气过滤膜片）对进口空气进行过滤，避免造成系统污染，试验过程用 3M 公司提供的 ZP40 产品 47mm, 90mm 或者 142mm 圆片进行过滤。此套设备实验过程简单，效果明显，流体滞留量低。另外，实验前必须做膜片与流体的相容性评估，只有二者相容性没有问题的前提下，此试验才可以进行，限于篇幅原因，这里不做相容性方面的介绍。

图 2 试验流程示意图



表三为过滤 PGMEA/PGME (30/70) 混合样品的数据，数据显示，过滤前各个金属离子含量大约在 10 个 ppb 左右，总金属离子含量为 117 个 ppb，**仅仅通过一次单循环过滤后，混合样品中的大部分金属离子都低于检测下限**，只有钠离子还余下 1.6ppb。表四为单循环过滤甲基溶纤剂乙酸酯（ECA）的实验数据，进口中 Ca、Fe 和 Mg 金属离子总量为 1670ppb，经过单循环 ZP40 过滤后，金属离子含量也低于检测下限。说明了 ZP40 对金属离子有很好的吸附作用。

表 3 单循环过滤 PGMEA/PGME 混合样品数据

Metal	Detection Limit (ppb)	Influent Level (ppb)	Effluent Level (ppb)
Al	0.2	10	< D.L.
Ca	0.2	15	< D.L.
Cr	0.2	10	< D.L.
Cu	0.2	9	< D.L.
Fe	0.2	9	< D.L.
K	0.2	8	< D.L.
Mg	0.2	8	< D.L.
Mn	0.2	11	< D.L.
Na	0.2	9	1.6
Ni	0.2	8	< D.L.
Pb	0.2	10	< D.L.
Zn	0.2	7	< D.L.

表 4 单循环过滤 ECA 样品数据

Metal	Detection Limit (ppb)	Influent Level (ppb)	Effluent Level (ppb)
Ca	< 10	590	< D.L.
Fe	< 10	230	< D.L.
Na	< 10	850	< D.L.

如果进口金属离子含量过高，单循环无法将流体中的金属离子降低到标准要求，可以考虑采用循环或者串联的方式。表五为一种特殊化学品的过滤试验数据，试验前用超纯水和电子级丙酮进行冲洗以确保试验系统干净。化学品进口仅 Na, K, Fe 和 Ca 含量就在 2700ppb 左右，经过 ZP40 后，其它金属离子含量下降明显，但是 Fe 的含量没有发生多大变化，说明就此体系而言，ZP40 对铁离子的吸附不是十分敏感。一般而言，金属离子的交换能力如下： $Na^+ \ll Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < Hg^{2+} < Fe^{3+}$ ，理论上铁离子应该比较容易被吸附，但是实际情况受环境、pH, 浓度等多方面因素影响。铁离子在超净高纯试剂生产中的去除一直是个技术难题，这可能是由于铁离子和体系中的其他成分形成了络合物，难以吸附出来。实验过程中，采用另外一个产品 ZPEC 过滤作为二级过滤。试验结果表明。在表五的基础上，再将此化学品经过 ZPEC 圆片过滤（串联过滤方式），铁离子的浓度可以降低到 100 个 ppb，Na 离子浓度降到 1.8 个 ppb，这主要是由于 ZPEC 的官能基团对铁离子独特的吸附作用，经常用作二级“抛光”过滤，一些其它那里显示 ZPEC 铁离子去除效率达 95%，限于篇幅原因，这里不做介绍。

表 5 单循环电子级化学品数据

Metal	DI water		Acetone		Chemical	
	Influent Level	Effluent Level	Influent Level	Effluent Level	Influent Level	Effluent Level
Na (ppb)	-0.28	11.7	-0.28	-0.34	1940	5.52
K (ppb)	0.34	0.16	0.15	0.33	297	0.14
Fe (ppb)	-0.28	0.09	-0.26	-0.22	228	203
Ca (ppb)	0.21	0.34	-0.31	-0.28	397	0.14

结论：

本方法是一种新颖的金属离子去除方法。综上所述，3M 公司的 ZP 系列对超净高纯试剂中的金属离子有很好的去除效果，提高产品品质。同时还可以作为体系中颗粒杂质预过滤器，降低过滤成本。