

半导体生产净化技术

高纯水的制造及废水、废气的处理

赵玉玮 陈美智 编译



科学出版社

73.72
776

半导体生产净化技术

高纯水的制造及废水、废气的处理

赵玉玮 陈美智 编译

科学出版社

1987

DL53/11

内 容 简 介

本书重点介绍了半导体生产中的有关净化技术。全书共四章，内容可分为三部分。第一章介绍了半导体生产中大量使用的洗涤用水——高纯水的制备方法、纯度测试及高纯水系统的设计。第二、三章分别介绍了从半导体工厂排放出来的废水及有害气体的情况及其回收、处理方法。最后一章则介绍了在气体、液体过滤中使用的精密过滤膜的除菌性、除粒子性及精密过滤膜的制备和在电子工业、纯水制造、气体过滤等方面的应用。

本书可作为从事半导体研制和生产的有关工程技术人员、管理人员的一本常备手册，也可供电子、化工、轻工、医药等行业中的有关技术人员阅读参考。

半导体生产净化技术

高纯水的制造及废水、废气的处理

赵玉玮 陈美智 编译

责任编辑 魏 玲

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年12月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1987年12月第一次印刷 印张：8 1/4

印数：0001—1,850 字数：185,000

ISBN 7-03-000004-8/TN·1

统一书号：15031·890

定价：2.00元

序 言

洁净技术是一门跨专业、跨部门、跨学科的新兴分支学科。它既与很多行业、很多学科有着千丝万缕的联系，又有着自己独特的特点。

在半导体生产中，洁净技术及与洁净技术有关的若干外围技术占有重要地位。进入八十年代，半导体集成电路技术进入了超大规模集成电路时代。随着集成度的不断提高，半导体工业对生产环境、基础材料、工艺介质等的净化和纯化程度也提出了越来越严格的要求。

本书是根据日本小野正教授主编的《半导体工厂环境净化》一书的有关章节编译而成。原书是一部综合资料集，内容广泛，篇幅也颇长，考虑到我国洁净技术的发展现状及有关资料的出版情况，也考虑到出版单位的出版力量，我们只选择了原书的部分内容编译出版。

本书共四章，内容可分为三部分。第一章介绍了半导体生产中大量使用的洗涤用水——高纯水的制备方法、纯度测试及高纯水系统的设计。第二、三两章介绍了从半导体工厂排放出来的废水及有害气体的实际情况及其处理方法。其中包括处理方案的选定、处理设备的种类、处理系统的组成和从各种酸、碱及有机废水中回收水的具体方法。本着“保护环境，造福人类”的精神，我们希望这部分内容能受到读者的欢迎和重视。本书最后一章则介绍了在气体、液体过滤中使用的精密过滤膜的除菌性、除粒子性及精密过滤膜的制备和精密过滤膜在电子工业、纯水制造、气体过滤等方面的应

用。

本书可作为半导体工厂中有关科技人员、管理人员的一本常备手册，也可供电子、化工、轻工、医药等行业中的有关技术人员阅读参考。

在本书的编译过程中，得到了潘桂堂、刘少青等同志的大力支持和帮助，在此，表示深深的感谢。由于本书涉及的知识领域非常广泛而某些方面又颇为深入，加之编译者的知识水平及能力有限，所以，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 高纯水制造系统及其管理	1
1.1 半导体工业用高纯水的分类及其测量方法	1
1.1.1 电子工业对高纯水水质的要求	1
1.1.2 电子工业用高纯水的基本指标	2
1.1.3 电子工业用高纯水测量结果举例	22
1.2 高纯水系统的基本设计	25
1.2.1 反渗透法、超滤法的应用	25
1.2.2 主要的组成部分	35
1.2.3 终端处理系统(即二次纯水系统)	55
1.2.4 分解为并联系列(备用系列)的考虑	64
1.2.5 经济核算	68
参考文献	69
1.3 微粒子及微生物的去除	70
1.3.1 微粒子及微生物在高纯水装置中的行为	71
1.3.2 微生物杀菌法及其效果	79
参考文献	83
1.4 选材、施工上的注意事项	83
1.4.1 选材上应注意的问题	84
1.4.2 施工时应注意的问题	86
1.5 运转管理上应注意的问题	88
1.5.1 原水及前处理设备的管理	88
1.5.2 RO装置的管理	89
1.5.3 对微生物污染的控制管理	93
1.5.4 今后的电子工业与高纯水	94
第二章 半导体工厂中的废水处理及其管理	95

2.1	半导体工厂中的废水及其基本处理方法	95
2.1.1	半导体工厂中的废水的基本性质	95
2.1.2	水处理设备及应注意事项	101
2.1.3	基本的处理方法	103
2.1.4	封闭系统处理方式	112
	参考文献	119
2.2	废水回收的具体方法	119
2.2.1	从氢氟酸类废水中回收水	119
2.2.2	从酸、碱废水中回收水	127
2.2.3	从有机类废水中回收水	129
2.3	封闭系统及其动向	136
2.3.1	封闭系统的计划要点	137
2.3.2	封闭化的具体含义和内容	140
第三章	半导体工厂排出的有害气体的处理	143
3.1	有害气体处理的基本方法	143
3.1.1	总体方案的确定	143
3.1.2	有关的法规及标准	144
3.1.3	决定总体方案的要点	144
3.2	一般的处理方法	146
3.2.1	处理装置的选定	146
3.2.2	处理系统的一般组成	175
3.2.3	其它	179
3.2.4	运行实例	180
第四章	半导体工业对精密过滤膜的要求及其使用	185
4.1	前言	185
4.1.1	电子工业的高速发展及其相关的新技术	185
4.1.2	污染管理与MF	185
4.1.3	MF 的开发	187
4.2	精密过滤膜的研制及其除菌性和除粒子性	187
4.2.1	精密过滤分离机理及各种分离技术	187

4.2.2	灭菌法及过滤除菌	189
4.2.3	制造精密过滤膜MF的原材料	192
4.2.4	精密过滤膜的制备方法	192
4.2.5	用于大量精密过滤中的微孔膜过滤筒的研制	200
4.3	精密过滤膜的孔特性与质量评价	202
4.3.1	用精密过滤膜测量孔径等	202
4.3.2	过滤筒及除菌性	207
4.3.3	关于除菌性的若干问题	211
4.3.4	关于透过理论	217
4.4	使用精密滤膜的几点注意事项	221
4.4.1	从滤材上的溶出或脱落	221
4.4.2	和预过滤同时并用	221
4.4.3	关于流速选择	222
4.4.4	关于配套管路等	223
4.5	精密过滤在电子工业中的应用	224
4.5.1	使用方法	224
4.5.2	微生物、微粒的检出方法	225
4.6	精密过滤在药品、气体过滤中的应用	232
4.6.1	光致抗蚀剂中污染粒子的去除	232
4.6.2	溶剂及酸等处理用药品中污染粒子的去除 ...	233
4.6.3	空气和气体的滤清(净化)	234
4.7	精密过滤在高纯水制备系统中的应用	234
4.7.1	高纯水制备系统的发展及微生物和微粒子的 污染问题	234
4.7.2	微生物的存在及污染	235
4.7.3	微粒的存在与污染	238
4.7.4	对微生物及微粒污染的对策	243
4.8	高纯水制备系统运转管理情况举例	246
4.8.1	实际运转的情况	246

4.8.2	压差的上升与除菌性	247
4.8.3	滤材与在出水口杀菌的必要性	249
4.8.4	UV的杀菌效果	250
4.8.5	使用寿命、电导率的恢复	251
	参考文献	253

第一章 高纯水制造系统及其管理

1.1 半导体工业用高纯水的分类及其测量方法

1.1.1 电子工业对高纯水水质的要求

通常所说的高纯水，其定义不是很明确的，但一般都是指电阻率在 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上（电解质浓度在 $0.01-0.02\text{ppm}$ 以下）的纯水，同时，还要考虑到水中含有的微粒、微生物、有机物、溶解的气体等等。另外，高纯水不仅仅应用于电子工业，还广泛应用于制药工业、化学试剂工业，以及火力、原子能发电站的锅炉用水等方面。

当然，在这些领域中应用的高纯水，在水质要求上是有一些不同的。例如在制药工业以及在火力发电站的某些应用中，对水中溶解氧的含量要求就很严格。所以所谓的高纯水，就是按照各自的目的和用途的不同，对某些特定的不纯物进行过高度提纯的纯水。

其中，电子工业对高纯水水质的要求是最严格的。

1968年在《Solid State Technology》一书中发表了对电子工业用高纯水的水质要求（表1.1）。

尽管表 1.1 所发表的资料已经过了十多年，然而现在 IC、LSI 或 VLSI 制造用水对水质的要求仍然是考虑电导率（电阻率）、微粒、微生物、有机物等几个方面，另外，有些情况下对水中溶解的氧等气体也有一定要求。

最近，对电子工业用的高纯水水质的要求示例于表1.2。

表 1.1 电子工业用水对水质的要求

分析项目	IBM	TI	GI	RCA	DR	平均
电导率(MΩ·cm)	>18	>15	>16	>15	>10	16
总电解质(ppb, 以NaCl计)	<25	<30	<30	<30	<45	35
颗粒含量(个/ml)	<150	<150	<100	<150	<100	130
标称最大 粒径(μm)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
有机物(ppm, 以形成CO ₂ 计)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.0
溶解气体(ppm)	—	<200	—	<200	<200	200
微生物(个/ml)	—	<8	<10	—	<10	9

IBM——国际商业机器公司, TI——德克萨斯仪器公司, GI——通用仪器公司, RCA——美国无线电公司, DR——Delco无线电公司

表 1.2 最近日本对半导体工业用水的水质要求

	A	B	C	D	E	F
电阻率(MΩ·cm, 在25℃时)	>18	>16	>16	>15	>15	>15
微粒数(0.2μm以上, 个/ml)	<100	<300	<300	<40	<90	<20
微生物*(个/ml)	<1	<2	<5	<2	<0.05	<1
有机物(TOC, mg C/l)	<0.5	<0.5	<1	—	<1	<1

微粒与微生物的测量方法多少有一些不同

1.1.2 电子工业用高纯水的基本指标

一、电导率(电阻率)

存在于水中的杂质不仅有电解质, 还有微粒、微生物、溶解气体等, 但由于通常水中溶解的物质大部分是电解质, 因而, 通过测量水中溶解离子的量就可以确定水的纯度。溶

* 目前已要求每100ml仅有一个活细菌。——校者注

解离子的量可以通过测定电导率来衡量，所以水的纯度可用电导率表示。电子工业中用水的纯度多用电导率的倒数，即电阻率表示。

当水中含有电解质时，电导率随电解质含量的不同而变化。这是因为电解质溶在水中成为离子，离子运载电流，而运载的电流则随离子含量的变化而变化。

一定量的某种离子运载的电流，可以作为该种离子的电导率求出。如表1.3中所示。

表 1.3 离子的当量电导(25℃, 无限稀释)

离 子	$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2$
H ⁺	349.8
1/2Ca ^{**}	59.5
1/2Mg ^{**}	53.06
Na ⁺	50.11
K ⁺	73.52
OH ⁻	197.6
HCO ₃ ⁻	44.5
Cl ⁻	76.34
1/2SO ₄ ⁻	80
NO ₃ ⁻	71.44

表 1.3 所示的值为水中电解质浓度非常低时（无限稀释状态）离子运送的电流值。因为在纯水、高纯水中，离子浓度可以看作是足够低的，所以表 1.3 中所列之值可以直接使用。表示离子的量的基本单位是 eq/l，但水处理中常用 mg/l 或以 mg CaCO₃/l 等单位计，在表 1.4 中列出了用上述不同单位所得的值。表 1.3、表 1.4 中给出的值均为水温 25℃ 时的值，水温变化时，该值也发生变化，变化的幅度示于表 1.5。

表 1.4 离子的电导率(25℃, 无限稀释)

离子	离子的当量电导 λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1mg/l 离子的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	离子相当于 CaCO_3 1mg/l时的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59.5	2.97	1.19
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53.06	4.36	1.06
Na^+	50.11	2.18	1.00
K^+	73.52	1.63	1.27
NH_4^+	73.4	4.07	1.47
H^+	349.82	347.04	6.99
HCO_3^-	44.48	0.729	0.89
$1/2\text{CO}_3^{2-}$	63	2.77	1.86
$1/2\text{SO}_4^{2-}$	79.8	1.66	1.59
Cl^-	76.34	2.15	1.52
NO_3^-	71.44	1.15	1.43
OH^-	198	11.64	3.96
HS^-	72	2.18	1.44
HSO_3^-	71	0.876	1.42
$1/2\text{SO}_3^{2-}$	80	2.00	1.50
H_2PO_4^-	29	0.299	0.58
$1/2\text{HPO}_4$	60	1.251	1.20
$1/2\text{PO}_4$	78	2.464	1.56

表 1.5 各离子的电导率随温度变化的比例

离子	温度(°C)							
	0	5	15	25	35	45	55	100
Na^+	0.529	0.605	0.794	1.000	1.228	1.472	1.734	2.894
K^+	0.554	0.636	0.812	1.000	1.200	1.408	1.623	2.653
Cl^-	0.537	0.622	0.804	1.000	1.208	1.427	1.656	2.777
SO_4^{2-}	0.512		0.855	1.000				3.249
Ca^{2+}	0.524		0.790	1.000	1.231	1.483		3.025
Mg^{2+}	0.545			1.000				3.110
H^+	0.643	0.715	0.859	1.000	1.135	1.262	1.381	1.801
OH^-	0.530	0.620	0.807	1.000	1.185	1.369	1.556	2.200
NaCl	0.534	0.615	0.800	1.000	1.216	1.444	1.687	

当已知水中存在的离子的种类及量时，能够根据表 1.3 或表 1.4 的值，即各离子的电导率或电阻率值，计算出水的电导率或电阻率。反之，若已知水的电导率或电阻率时，则可以推算出水中存在的离子的量。当然，这时并不能准确求出水中存在的各个离子的量，只能是将所有离子换算成以 CaCO_3 或 NaCl 计的值，作为离子的指标给出。

表 1.4 所示的离子的电导率与含有这种离子的水的电导率、电阻率有如下关系：

$$R=1/K \quad (1.1)$$

$$K=\Sigma(c\lambda)d \quad (1.2)$$

式中， R 为电阻率 ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)， K 为电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)， c 为离子浓度 ($\text{m eq}/\text{l}$)， λ 为离子当量电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)， d 为水的密度。

式中， $\Sigma(c\lambda)$ 为水中各种离子的离子浓度与其电导率乘积之和。此外，通常 cc 和 ml 的差可以忽略 ($d=1.00$ 时)，于是式(1.2)可表示为

$$K=\Sigma(c\lambda) \quad (1.3)$$

另外，离子浓度(c)若是以 $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ 计时，离子电导率则为每 $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ 的 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。若以 mg/l 计时，则离子电导率为每 mg/l 的 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1. 水自身的电导率、电阻率

水自身的电导率可大致按如下方式估算。水中不存在任何杂质时， $\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}^++\text{OH}^-$ ， H^+ 的浓度(eq/l)和 OH^- 的浓度(eq/l)有下述关系：

$$C_{\text{H}^+}+C_{\text{OH}^-}=10^{-14}$$

因而

$$C_{\text{H}^+}=C_{\text{OH}^-}=10^{-7}$$

根据表 1.4

$$\lambda_{H^+} = 349.8 (\mu S/cm)$$

$$\lambda_{OH^-} = 198 (\mu S/cm)$$

则根据式 (1.3), 电导为

$$\begin{aligned} K &= 349.8 \times 10^{-7} + 198 \times 10^{-7} \\ &= 5.48 \times 10^{-2} (\mu S/cm) \end{aligned}$$

而电阻率为

$$R = 1/K = 18.25 (M\Omega \cdot cm)$$

由上述计算可知, 水自身的电阻率约为 $18.3 M\Omega \cdot cm$ (25°C)。

水的离解度, 离子电导率随着水的密度、温度的变化而变化, 考虑到这些因素时的纯水自身的电导率如表1.6所示。对于纯水电导率的理论值, 不同的文献有时会给出不同的数值。这是因为计算时使用的离解度, 或离子的电导率不同而引入了误差。

2. 稀电解质水溶液的电导率、电阻率

含有微量电解质的水的电导率是电解质的电导率和纯水自身电导率之和。例如, 含 $0.01 mg/l$ 的 $NaCl$ 时的电导率可按下式计算:

$$0.01 mg \text{ NaCl} = 1.71 \times 10^{-4} m \text{ eq/l}$$

因此

$$C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 1.71 \times 10^{-4}$$

又

$$\lambda_{Na^+} = 50.11$$

$$\lambda_{Cl^-} = 76.34$$

因此, 由 $NaCl$ 产生的电导率

$$\begin{aligned} K_{NaCl} &= 1.71 \times 10^{-4} \times (50.11 + 76.34) \\ &= 2.16 \times 10^{-2} (\mu S/cm) \end{aligned}$$

而水的电导率为

$$K_{H_2O} = 5.48 \times 10^{-4}$$

因此，稀NaCl水溶液的电导率为

$$K = K_{NaCl} + K_{H_2O} = 7.64 \times 10^{-2} (\mu S/cm)$$

电阻率

$$R = 1/K = 13.1 (M\Omega \cdot cm)$$

含有微量电解质的水的电阻率如图1.1所示。

表 1.6 纯水电导率及电阻率与温度的关系

温 度(°C)	电导率($\mu S/cm$)	电阻率($M\Omega \cdot cm$)
0	0.01163	86.00
5	0.01667	59.99
10	0.0231	43.31
15	0.03138	31.87
20	0.0418	23.92
25	0.05483	18.24
30	0.0714	14.00
35	0.09027	11.08
40	0.1133	8.82
45	0.1407	7.11
50	0.1733	5.77
55	0.2103	4.75
60	0.252	3.97
65	0.3015	3.32
70	0.346	2.89
75	0.409	2.445
80	0.467	2.14
85	0.535	1.87
90	0.603	1.66
95	0.69	1.45
100	0.788	1.27

3. 电导率、电阻率的测定

用作生产纯水或高纯水原料水的河水或井水，在测定其

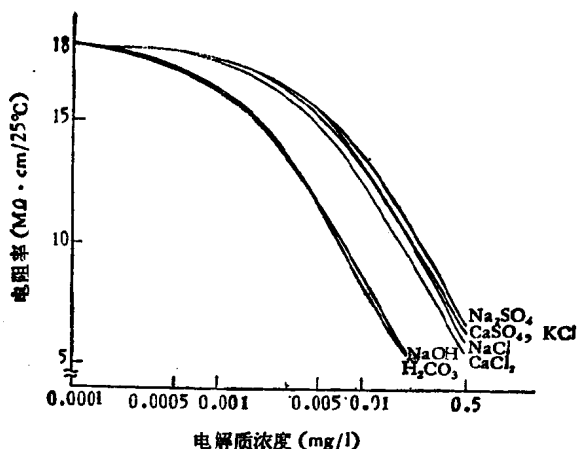


图 1.1 含有微量电解质的水的电阻率

电导率（电阻率）时，使用现在市售的各种电导仪，在测试精度上不会有什么问题。但是在测定纯水、高纯水的电导率时必须注意下面几个问题。

(1) 纯水、高纯水中很容易溶解气体，由于空气中存在的 CO_2 迅速溶解于水而使纯水、高纯水在与空气接触的同时纯度显著下降。因此，测定电导率时，要使用流通型电导仪，并将水的流量调到适当的值。

(2) 对高纯水来说，由于水自身的离解所产生的电导率是不可忽略的。因而使用电导仪时所进行的温度校正，不仅要校正电解质电导率因温度而导致的变化，也要校正水自身电导率的温度变化。

设水的电导率为 G_w 、电解质的电导率为 G_s 、水自身的电导率为 G_p ，则有

$$G_w = G_s + G_p$$

G_s 与 G_p 随温度的变化是不同的， G_s 、 G_p 随电阻率的改变如图 1.2 所示。