

## 超纯水制造系统中关于 TOC 的去除、检测和控制管理

唐世权

(上海华虹 NEC 电子有限公司, 上海 201206)

**摘要** 就半导体工厂超纯水制造系统中的—重要污染物 TOC 进行了比较全面的分析和说明, 阐述了超纯水制造系统中 TOC 的来源、去除方法、检测手段以及控制管理, 对半导体工厂的制水管理人员有很好的借鉴作用。

**关键词** TOC 去除 检测 控制管理

### TOC Removal, Monitor and Running control in Ultrapure Water Treatment System

Tang Shiquan

(Shanghai Hua Hong NEC Electronics Co, Shanghai 201206, China)

**Abstract** This paper introduced the important contamination of TOC in Ultrapure water treatment system, explained TOC source, methods of TOC removal, TOC monitoring and running control. It will provide experience for persons running Ultrapure water treatment system in semiconductor factory.

**Keywords** TOC remove monitor running control

随着半导体产业的发展, 对清洗硅片用的超纯水的纯度要求越来越高, 在超纯水的残留杂质中总有机碳(TOC)的相对含量约占 90%以上, 实践证明, 较高的 TOC 会影响器件的性能, 比如氧化膜膜质低下、深度紫外氧化工艺中酸催化不良等。本文就超纯水制造系统中 TOC 的去除、检测和控制管理作了比较介绍。

#### 1 超纯水制造系统中 TOC 的来源

超纯水制造系统中 TOC 的来源一般有三个方

面, ①原水中含 TOC; ②回收水中含 TOC; ③制造系统本身产生的 TOC。

原水一般都采用自来水, TOC 会因为地区、季节、气候的变化而有明显的变化, 污染较少的地区 TOC 会比较低; 冬季的 TOC 会显著上升; 暴雨季节的 TOC 会明显高于晴好天气, 上海地区的自来水中的 TOC 在 2~3.5mg/L 之间。

为了节约用水, 半导体工厂的纯水制造系统普遍会设有回收水处理, 而回收水的水质是影响纯水

投药到沉淀池出水浊度反馈约需 2 h, 调节滞后严重, 浊度反馈形同虚设, 建议在沉淀池前段设立浊度反馈或采用 FCD 等方式反馈控制投药量, 加快 SCD 的调节速度。

(2) 目前该系统采用流量控制频率, SCD 检测值控制冲程, 对于水厂取水流量比较稳定, 而原水浊度相对变化较大, 加药泵的冲程是机械调节, 而变频器是电流调节, 电机可无级调速, 使用 SCD 控制冲程会增加机械磨损, 降低设备的寿命, 建议采用流量控制冲程而 SCD 控制频率, 可延长设备寿命。

#### 4 小 结

流动电流混凝投药控制系统以单一的 SCD 值控制投药, 具有设备简单, 调节快速的优点, 但在日常的运行管理中, 还需要根据具体的水质条件、净水系统的特点和运行机制制定相应的运行方案和管理维护措施, 进行合理的设置和科学的维护, 并在生产实践中不断探索、改进, 使系统能够优化运行, 保证最佳的混凝效果。

收稿日期: 2005-5-17

第一作者简介: 陈冬毅(1971-), 1994 年华东理工大学化学工程专业毕业, 汕头市自来水总公司水质科副科长, 高级工程师, 从事水质检验和水处理, 主攻水处理新技术的研究及水质分析方法的开发。电话: 13502738263; E-mail: Tony-chen@163.net

制造系统的重要因素,回收水的 TOC 的波动和生产工艺有直接关系,在工艺设备安装时,二次配管是否准确连接,以及工艺设备是否正确调试将对回收水的 TOC 有很大的影响。

除了以上两个因素外,还有一个比较容易忽视的,就是超纯水制造系统本身产生的 TOC 对超纯水制造系统的影响。譬如离子交换树脂、反渗透膜、超滤膜产生的 TOC,各类槽罐、配管等产生的 TOC,脱碳酸塔风机将环境中的有机物带入纯水制造系统。在正常情况下,离子交换树脂,反渗透膜等产生的 TOC 通过纯水制造系统一系列的处理流程后,不会给系统产生影响,但是当更换新树脂、超滤膜因清洗不充分或者未有效控制自来水中的余氯、回收水中的双氧水导致反渗透膜的氧化,或树脂的氧化等将给纯水制造系统带来严重后果。如果在脱碳酸塔周围进行油漆涂料施工,将导致环境中挥发的有机物通过脱碳酸塔的吸收风扇被带入超纯水制造系统,同样使得超纯水的 TOC 明显上升。

## 2 TOC 的去除方法

在超纯水制造系统中,一般去除 TOC 的方法有:预处理中包括絮凝/气浮/过滤、超滤、活性炭、离子交换等;回收水处理系统中包括活性炭、生物滤池处理、UV 等;一次纯水处理系统中包括反渗透、脱气、离子交换等;精(抛光)处理系统中包括 UV、离子交换等。

絮凝/气浮/过滤、以及超滤可以很好的去除悬浮物、胶体、高分子量溶解性的有机物,从对 TOC 的分析来看,能够去除 15%左右的有机物;预处理中的活性炭可以比较好地去除溶解性有机物,一般可以去除有机物 30%左右;但是回收系统的活性炭对有机物的去除率较低,主要是因为回收系统的有机物的分子量较小,不易吸附,活性炭吸附的主要目的是为了去除氧化性物质,比如说双氧水;离子交换树脂可以去除离子性的有机物。下面就生物滤池处理、反渗透膜、脱气膜、UV 去除 TOC 进行详细说明。

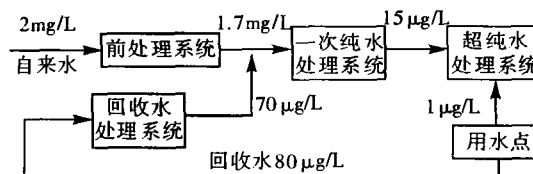
生物滤池处理 TOC 主要应用在回收系统,滤池有两层滤料组成,上层是活性炭,下层是砾石,为了防止滤池堵塞,部分处理水需反复循环,它可以将 TOC 3~5mg/L 的水样处理到 200 $\mu$ g/L 左右,处理水还需经过超滤膜过滤,以去除处理水中的颗粒和微生物,但目前大都已经源头上将高 TOC 浓度的水进行分流,因此这种方法的应用越来越少。

反渗透(RO)是超纯水制造系统中对 TOC 去除率最高的一种方法,有机物分子量的大小,直接影响 RO 对其的去除率。一般分子量小于 50,去除率非常差,50~100 去除率较好,分子量大于 100,去除率非常好。一般一级反渗透对 TOC 的去除率在 90%以上,二级反渗透对 TOC 的去除率会明显下降,主要是因为进入二级反渗透的 TOC 分子量较小,反渗透膜已经比较难于将其去除,目前很多是通过提高二级反渗透入口的 pH 值,来提高对 TOC 的去除率。

脱气膜可以有效的去除 VOC (volatile organic carbon),即挥发性有机物,包括氯仿、溴氯甲烷、二甲苯等。常规的脱气装置对 VOC 的去除率在 23%~43%;脱气膜装置对 VOC 的去除率在 80%。这也就是为什么在采用脱气膜装置前,超纯水的 TOC 维持在 10 $\mu$ g/L 以下非常困难,而现在能够将超纯水的 TOC 维持在 1 $\mu$ g/L 以下。

UV 主要应用在精(抛光)处理系统中对微量 TOC 的去除。它对 TOC 的分解是一个很复杂的现象,最重要的是 UV 照射到水中,产生羟基,而羟基是最强的氧化剂之一,它可以氧化 TOC,使之分解成二氧化碳和水。

图 1 是目前半导体工厂比较常规的超纯水制造系统中 TOC 的去除流程及各点的浓度。



前处理系统包括絮凝/气浮/过滤/脱碳酸塔

一次纯水系统包括加热器/保安过滤器/No.1 RO/No.2 RO/No.3 RO/脱氧膜/MB

超纯水系统包括冷却器/UV/抛光树脂/超滤膜

回收系统包括活性炭塔/阴离子树脂塔

图 1 常规超纯水制造系统 TOC 的去除流程

## 3 TOC 的检测

随着半导体工艺集成度的提高,目前半导体工厂的超纯水系统的 TOC 基本上要控制在 1~2 $\mu$ g/L 以下,一般采用在线仪器分析,现在分析 TOC 的仪器主要有两种类型,都是用 UV 来氧化水样,使之分解成 CO<sub>2</sub> 和水,由于生成 CO<sub>2</sub> 后,水中的电导率会变化,通过测定电导率的变化来计算出 TOC 的值。测定方法有两种:①无选择性膜的测定方法;②有选择性膜的测定方法;见图 2。

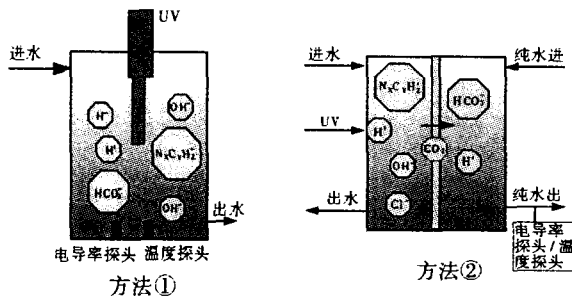


图2 TOC的测定方法

根据目前的实际经验,方法②比方法①能够更准确的反映出实际的TOC情况,主要是因为方法①将水样直接用UV氧化后测定电导率变化时,往往因为水中的微量含氮有机物离子化,干扰氧化前后的电导率,导致TOC值异常。

#### 4 TOC的控制管理

了解以上内容,对控制和管理超纯水的TOC将

有较明确的方向,因为TOC的来源有三个方面,因此控制管理TOC应从这三方面考虑。

原水一般为自来水,它的TOC一般无法控制,但是了解原水的TOC变化非常重要,目前有在线的TOC计可以对原水的TOC进行检测,根据检测结果,可以适当调整超纯水制造系统的相关处理参数或进行技术改造以达到生产工艺对超纯水的要求。

回收水的TOC的改善将对超纯水制造系统的TOC带来显著的效果,图3是一个回收水TOC改善的一个实例,通过对工艺设备回收水管路的切换,回收水的TOC从300 $\mu\text{g/L}$ 下降到200 $\mu\text{g/L}$ ,最后下降到60 $\mu\text{g/L}$ ,通过改善后,超纯水制造系统的TOC从1.5 $\mu\text{g/L}$ 下降到0.6 $\mu\text{g/L}$ ,大幅度的改善了超纯水的品质。同时从图中也可以看到,不正确的工艺设备的调试会对回收水的TOC产生很大的影响。

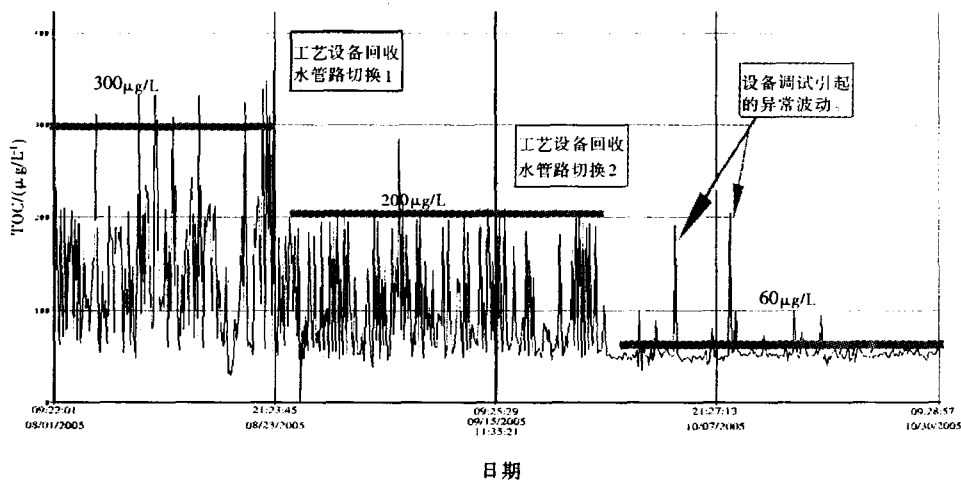


图3 回收水改善实例

各个和TOC去除有关的超纯水制造设备是否运行良好,将直接影响TOC,以下情况是运行管理中必须重视的:

絮凝反应中pH值的控制;反渗透膜入口的水质是否正常,包括ORP(氧化还原电极电位)、余氯、pH、温度、SDI(淤泥污染指数)等;脱碳酸塔四周的环境(无油漆涂料施工);脱气膜的真空度、相关吹扫气体的用量等;UV的使用寿命;树脂、超滤膜、滤料等消耗品更换后是否清洗充分;各类化学药剂是否正常注入;各类仪器仪表是否定期校正;超纯水制造系统较长时间停机后重新启动时,部分系统是否洗净充分;总之,超纯水系统的管理需要细致和责任心,有时往往一个pH计的异常会对整个超纯

水系统带来严重影响。

#### 5 超纯水技术的发展和展望

超纯水技术的发展主要包括两个方面,即制备技术和检测技术,而这两个技术是伴随着半导体产业的发展而不断发展,就拿TOC来说,由于农业肥料的影响,自来水中经常含比较多的尿素,而因为尿素的一些特性,常规的超纯水制造系统对尿素的去除有一定的局限性,导致超纯水的TOC有影响生产工艺的情况发生,目前已经研究出了针对尿素的处理方法,所以超纯水的技术将会不断的发展。

收稿日期:2005-12-16