

電子業超純水循環系統

王冬信

本文在使讀者了解超純水製造系統 (Ultra-Pure Water System, UPW)，各模組 (module) 之功能及組合方式；並根據半導體製造業，隨超大型積體電路 (Ultra Large Scale Integrated Circuit, ULSI) 之發展，以動態隨機存取記憶體 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 之線寬 (linewidth) 日益縮小，其密集度對應水質之要求，來介紹超純水製造系統之演進；最後提出考慮節約用水及回收再利用之可行性規劃，如此構成一完整之循環體系，以因應台灣水質日益惡化甚至有缺水之虞的現況。

前 言

在消費者追求輕、薄、短、小及工業界追求高生產力、高附加價值之前提下，半導體業在超大型積體電路 (Ultra Large Scale Integrated Circuit, ULSI) 之發展，無不更致力追求密集成化、小型化，除各項相關製造技術精益求精外，週邊技術 * 也不斷研究改良；然要除去製造過程中附著於晶圓上之殘餘酸、鹼、有機物及其它外來之雜質仍須仰賴最常用之洗淨劑——水，因此水的品質，自然更形嚴苛！

本文在使讀者了解典型之純水製造系統各模組 (module) 之功能及組合方式；並根據半導體業，隨 ULSI 之發展，以動態隨機存取記憶體 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 之線寬日益縮小，其密集度對應水質之要求，來介紹半導體製造業純水系統之演進。

最後提出考慮節約用水及回收再利用之可行性規劃，以因應水質日益惡化甚至有缺水之虞的現況。

* 週邊技術：指廠務公用設施提供給半導體製

造過程之超潔淨空調系統，純化後之各項製程用氣體、化學品，超純水製造系統及其它相關配合設施。

半導體業水質之要求

(一) 水中的雜質

雨、雪、冰雹——各種形式凝結物——組成最純淨的天然水 (natural water) 攜帶著大氣中溶解之氣體——氧 (O_2)、二氧化碳 (CO_2)、二氧化硫 (SO_2) 等、懸浮微粒子 (particle) 和可溶物質 (Total Dissolved Solid, TDS) 降落到地表上，它從岩石或土壤中溶解分佈於其間之礦物的可溶性離子及總可溶性有機物質 (Total Dissolved Organic Compounds, TOC)，其數量範圍從無害而幾乎感覺不出到有害而多得令人不愉快。另外水中亦有難溶的分子和離子構成之沉澱物 (precipitate)、懸浮物 (suspension) 和膠體粒子 (colloid) 等及豐富的各種微生物，如藻類、細菌、病毒和其腐敗分解物 (pyrogen)…等，而水再

藉蒸散 (transpiration) 作用不斷地從地表和土壤中蒸發至大氣。⁽¹⁾

由此水的循環流程 (圖 1) 可知水中的雜質大致分為四大類⁽²⁾：(1) 溶解之物質；(2) 溶解氣體；(3) 特殊物理性質；(4) 微生物。

1. 溶解之物質：

(1) 可溶性離子：各種溶於水中之陰、陽離子 (anion、cation) 及少量過渡金屬離子 (transition metal ion)，還有：二氧化矽 (SiO_2)、矽酸鹽 (silicates)。

(2) 可溶性有機物質：水中尚含衆多之有機物如：醣類 (saccharides)、蛋白質 (proteins)、胺基酸 (amino acids)、脂肪酸 (fatty acids) ……等及其分解物。

2. 溶解氣體：主要有 CO_2 、 O_2 、 SO_2 、硫化氫 (H_2S)、甲烷 (CH_4) ……等。

3. 特殊物理性質：

(1) 濁度：難溶的分子和離子構成之懸浮和膠體粒子。

(2) 臭與味：主要來自 H_2S 之腐敗味、處理水中添加過量氯 (Cl_2) 導致之刺激性臭味或污廢水所造成之油污臭味。

(3) 比導電度：以電導度 (conductivity)，其單位為 micromho/cm ($\mu\text{mho}/\text{cm}$) 或 microseimens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) 表示，其大小由水中離子濃度及移動速度而定。

4. 微生物：各種藻類、細菌、病毒及其腐敗分解物等。

 太陽提供能量

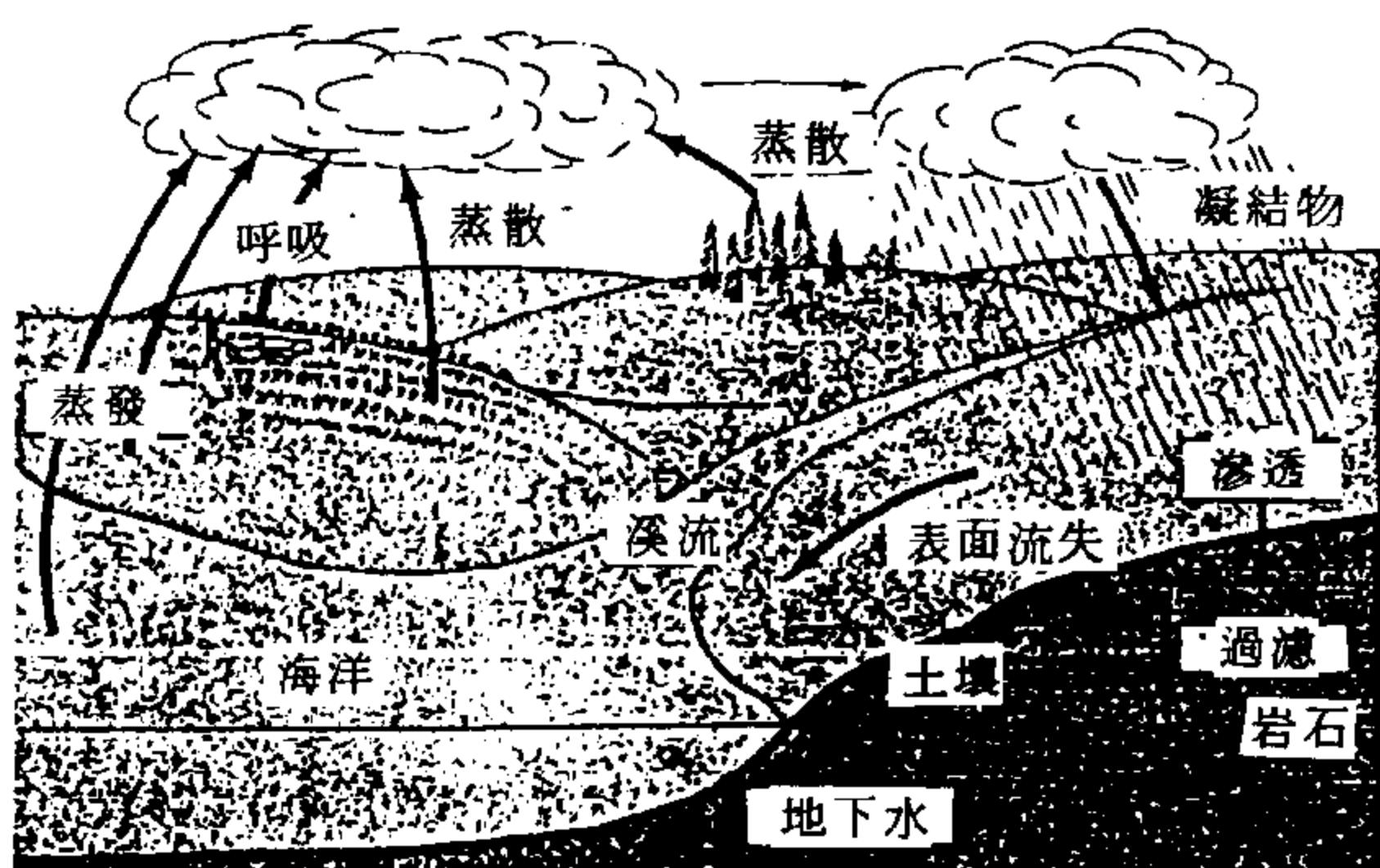


圖 1 水的循環

(二) DRAM 線距 VS. 水質之規格

為使讀者熟悉整個水質經純化後之程度，以下先列出新竹科學園區所使用之原水 (raw water) 水質表 (表 1)；再將隨 UL SI 密集化，小型化之演進，來看 IC 業界對水質規格之要求 (表 2)。簡言之，以水中離子為例，其要將在幾百個 ppm 之離子濃度去除至剩下幾個 ppb 以下，甚至次 ppb (sub-ppb level)。

以上因素會隨著季節變化，如豐水期、枯水期、梅雨季、颱風天…等，而有顯著之差異。

(三) 各淨化模組功能

得知水質之要求後，來討論原水中各類雜質之去除方式，由於去除方式各有不同，而處理每一類雜質之設備效率也有所差異，甚至會有負面效果產生；以下介紹常用之模組及其功能：

1. 前處理 (pretreatment)：運用上皆置於其它淨化模組之前，先添加適當之化學藥劑，經由大型、低速之深度型過濾器 (depth filter)，如：砂過濾器 (sand filter)、多層過濾器 (multi-media filter, MMF)；再經孔徑 $10\ \mu\text{m}$ 以下之濾心 (filter) 過濾，進行粗級粒子 (coarse particle)、懸浮粒子和膠體粒子之去除，以利後續流程之進行。

2. 吸附 (adsorption)：以吸附劑利用吸附之原理，除去細菌及其腐敗分解物等，如：活性碳過濾器 (active carbon filter)，然無法絕對去除；若處置不當反而會有負面之效果成細菌滋長之源，一般在電子業界較不常用。

3. 蒸餾 (distillation)：使水沸騰與雜質分離後再冷凝，對各類雜質之去除絕對有效，然而半導體業不若石化業有大量之蒸氣可以利用，若用蒸餾其相對運轉成本將異常的高，因此較不適合。

4. 脫氣 (degasification)：

(1) 利用氣體溶解度隨溫度升高或／及壓力降低而減少之原理，以加熱或／及抽真空方式而達脫氣效果。

(2) 利用不活性氣體與含溶解氣體之液體接觸，從而將液體中之溶解氣體脫除 (desorption) 的原理，用鼓風機或高壓方式將空氣甚至氮氣通入水中而達脫氣效果。

5. 去離子化 (deionization)：是最有效將水中各

電子材料製程專輯

表 1 原水水質

成分名稱／組成	單位	原水水質
酸鹼度	pH 值	7.0 ~ 7.6
電導度 (Conductivity)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	240 ~ 370
鈣離子 (Calcium ion, Ca^{2+})	ppm as CaCO_3	80 ~ 90
鎂離子 (Magnesium ion, Mg^{2+})	"	30 ~ 35
鈉離子 (Sodium ion, Na^+)	"	20 ~ 60 *
鉀離子 (Potassium ion, K^+)	"	2.4 ~ 3.6
總陽離子濃度 (Total Cation)	"	132 ~ 189
碳酸根 (Carbonate, CO_3^{2-})	"	70 ~ 90
硫酸根 (Sulfate, SO_4^{2-})	"	45 ~ 64
氯離子 (Chloride, Cl^-)	"	16 ~ 33
硝酸根 (Nitrate, NO_3^-)	"	< 2.0
總陰離子濃度 (Total Anion)	"	132 ~ 189
鐵離子 (Iron ion, Fe^{x+})	ppm	0.05 ~ 0.5
錳離子 (Manganese ion, Mn^{x+})	ppm	< 0.02
總矽量 (Total Silica, SiO_2)	ppm	5.0 ~ 10.0 **
溶解二氣化碳 (Dissolved CO_2)	ppm	9.8 ~ 12.6 **
氯氣，臭氧 (Cl_2, O_3 etc.)	ppm	0.2 ~ 1.2
總有機碳含量 (Total Organic Carbon, TOC)	ppm	1.1 ~ 2.5
污泥指數 (Slit Density Index, SDI)		6.0 ~ 6.7
溫度 (Temperature)	°C	15 ~ 27

* 計算值，爲了離子之平衡 (calculated value for ion equilibrium)

** 假設值 (assumed values)

以上因素會隨著季節變化，如豐水期、枯水期、梅雨季、颱風天…等，而有顯著之差異。

種離子不純物加以去除之方法，係運用離子交換 (ion exchange) 原理，以含氫氧根 (OH^-) 及氫根 (H^+) 之陰、陽離子交換樹脂來與溶於水之各種陰、陽離子進行置換。

6. 過濾技術 (filtration technology): 其分離之驅動力 (driving force) 主要運用壓力差 (differential pressure)，依據其原液 (feed) 及透過液 (permeate) 之流動方向不同，過濾方式區分為全量過濾 (dead end filtration) 及交流過濾 (cross-flow filtration) (圖 2)⁽⁶⁾，產品分為：

(1) 全量過濾 (dead end filtration): 依濾材

製造不同有以下三種。

- 纏繞式濾心 (filament wound type cartridge): 最好已達過濾 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 (去除率 85 % 左右) 之微粒子。
- 樹脂膠合式濾心 (resin bonded type cartridge): 最好已達過濾 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 (去除率 85 % 左右) 之微粒子。
- 摺疊式濾心 (pleated type filter): 用以過濾 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上之微粒子，唯目前技術發展宣稱已達 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 。

前二項為深度型濾心，第三項為表面型濾心 (surface type filter)，皆當用到濾孔為粒子阻

表 2 DRAM 線距 vs. 水質之規格⁽³⁾⁽⁴⁾

密集度(Integration Grade)	DRAM	256K	1M	4M	16M	64M
設計參數(Design Rule Parameters)	μm	1.5~2.0	1.0~1.2	0.8	0.5	0.3
成分名稱／組成	單位	超純水水質				
水阻值(Resistivity, at 25 °C)	Mohm.cm	> 18	> 18	> 18.1	> 18.1	> 18.2
微粒子粒徑(Particle size)	μm	0.1	0.1	0.08	0.05	0.03
微粒子數目(Particle No.)	pcs/mL	< 50	< 10	< 10	< 10	< 10
細菌(Live Bacteria)	CFU/L	< 50	< 10	< 5	< 3	< 1
總有機碳含量(TOC)	ppb	< 50	< 30	< 10	< 5	< 3
總矽量(Total Silica, SiO ₂)	ppb	< 10	< 10	< 5	< 3	< 1
溶氧量(Dissolved Oxygen, O ₂)	ppb	< 100	< 50	< 20	< 10	< 5
鈉離子(Sodium ion, Na ⁺)	ppb	< 1	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.01
鉀離子(Potassium ion, K ⁺)	ppb	< 1	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.01
氯離子(Chloride, Cl ⁻)	ppb	< 1	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.01

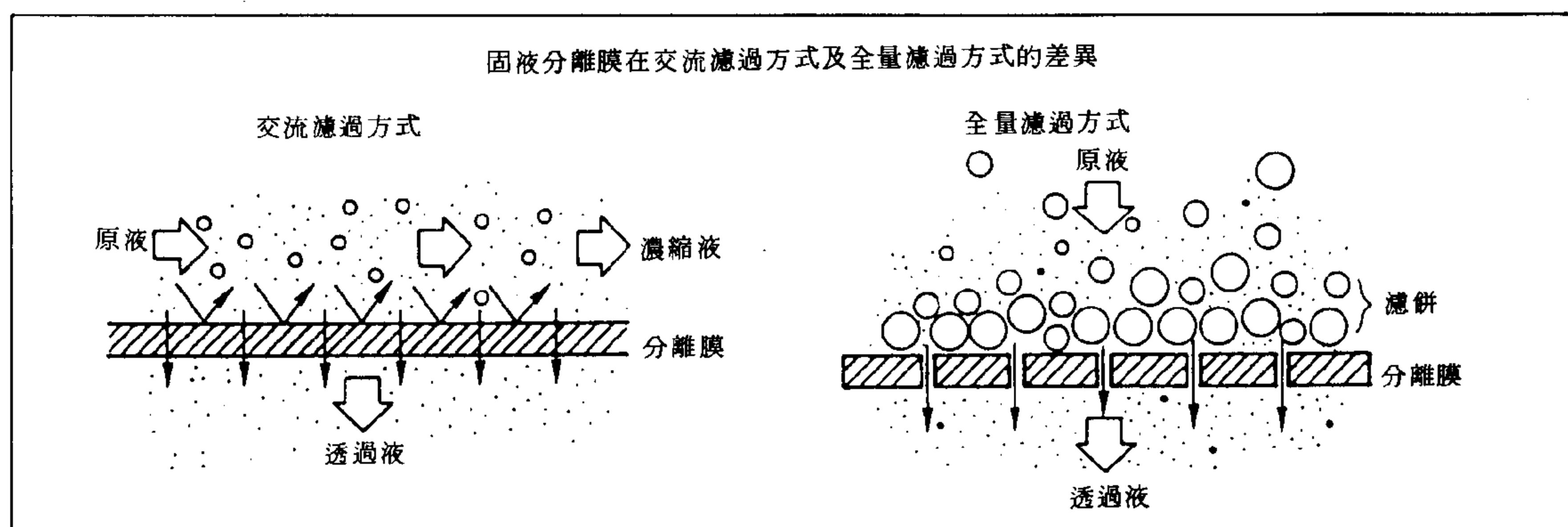


圖 2 膜透過操作方式

塞後，壓力差上升、流量減少即丟棄更換。

(2) 交流過濾(cross-flow filtration)：其主要過濾效果之濾材厚度皆少於 $1 \mu\text{m}$ ，故以薄膜(membrane)稱之，依其膜材性質及機能不同分為：

- 薄膜過濾膜(membrane-filtration membrane, MF)：分離粒徑可達 $0.05 \mu\text{m}$ ，用以分離懸浮物質、細菌及次微米粒子(submicron particle)。
- 超過濾膜(ultra-filtration membrane, UF & nano-filtration membrane, NF

)：分離效果達分子(molecular)範圍，以分子量截斷量(molecular weight cut off, MWCO)來表示其過濾效果，最細已可達MWCO為200，約相當於 $0.001 \mu\text{m}$ ，用以分離凝膠粒子、細菌、酵素、病毒及次微米粒子。

- 逆滲透膜(reverse osmosis membrane, RO)：分離效果達離子範圍，故以離子之去除率(rejection ratio)來表示，最佳可達99%以上，可用以分離醣類、胺基酸等有機物、無機鹽類(inorganic salts)及

電子材料製程專輯

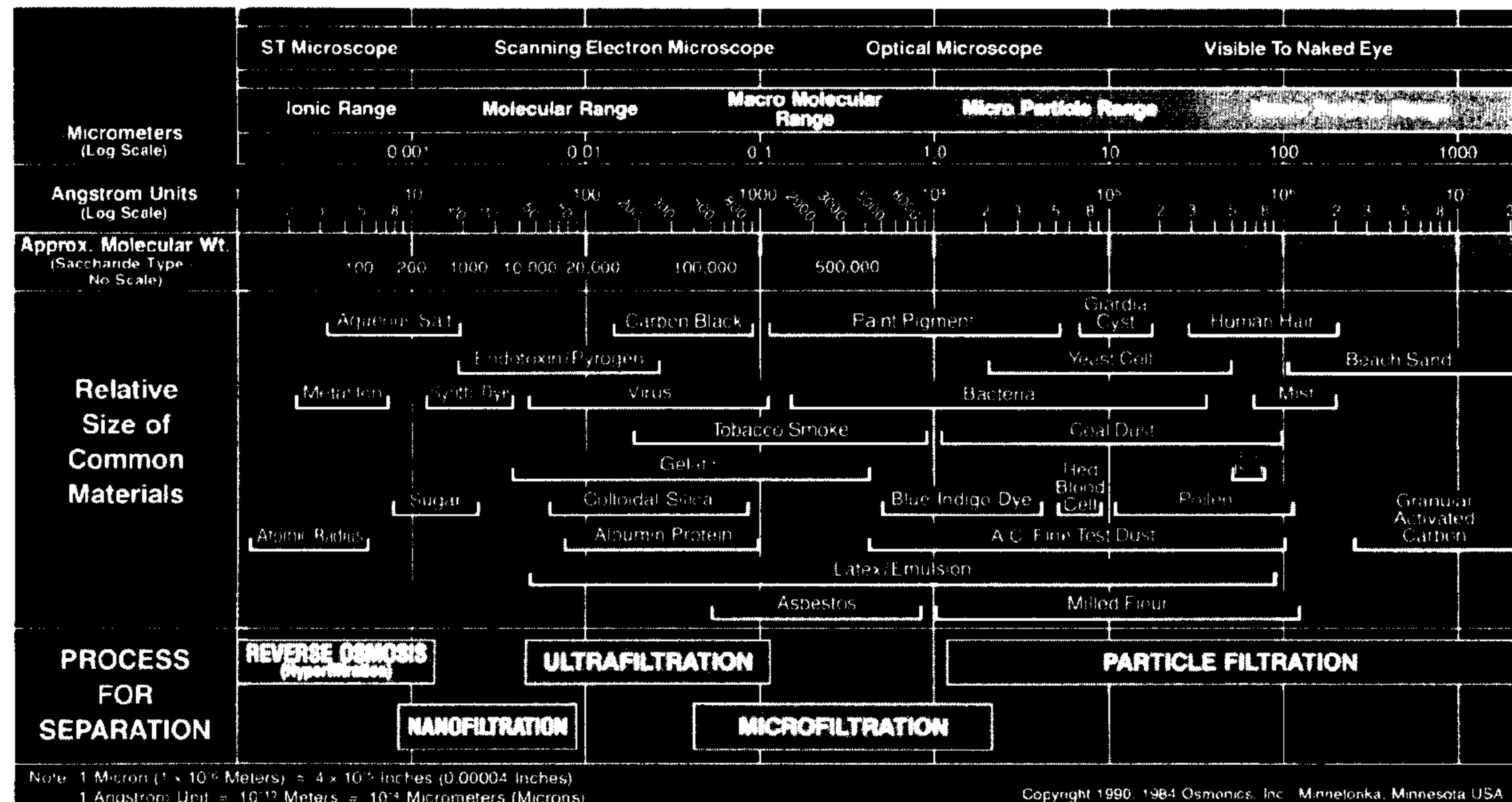


圖 3 過濾頻譜

表 3 純水系統各模組其去除功能效率表

不純物種類 去除設備	凝膠質	懸浮固體	微粒子	電解質 (離子)	微生物 (細菌)	TOC	CO ₂	O ₂
前處理	好	好						
初級過濾器		優	好					
RO 膜	優	優	優	好	優	好		
脫氣塔							好	優
離子交換塔		(-)	(-)	優	(-)	(-)		
1~5 um 過濾器		優	好					
254 nm U.V. 燈					優			
185 nm U.V. 燈						優		
臭氧殺菌器					優	優		(-)
0.1 um 過濾器		優	優		好			
UF 膜	優	優	優		優			

(-)：反效果 (negative effect)

次微米粒子。

以上三者易因膜表面污塞和結垢 (fouling & scaling) 導致壓差上升、流量減少故為維持膜之壽命，依膜之材質可添加不同之化學藥劑加以防止；嚴重時，更可依污塞和結垢物用特定化學藥劑加

以清洗去除再使用。

(3)以過濾頻譜 (spectrum of filtration) (圖 3)⁽⁶⁾，作一總結說明；在此頻譜中，包含著有：量測儀器、分子結合型態、尺寸大小、大約之分子量 (approx molecular wt) 、相

對尺寸之常見物質 (relative size of common material) 及分離設備 (process for separation)。

7.殺菌 (sterilization)：若有細菌滋長其後患無窮的，因此一般皆有殺菌處理裝置加以保護，並定期作系統管件滅菌處理，其方式分為：

(1)物理處理法：有加熱煮沸、紫外線照射及超細過濾等。

(2)化學處理法：添加臭氧、氯及其它化合物等。

總結上述，將常用之模組篩選出，依其去除之功能效率整理如表 3⁽⁷⁾。

典型水系統變化

(一) 系統模組搭配

一供應系統之整合主要在製造——合乎製程需求品質之最適經濟效益組合，系統之設計雖然各家不同，但其淨化原理是不變的，典型之水淨化系統 (圖 4)，主要分為五部分：前處理 (pretreatment)、初級處理 (makeup)、儲存與分配 (storage & distribution)、純化與精練循環 (purifying & polishing loop)、管路材質與設計 (piping material & design)：

1. 前處理：依水質作化學凝聚、沉降及過濾如前 1 前處理所提，並依初級處理之 RO 膜材質添加適

當化學藥劑，保護 RO 膜之運作。

2. 初級處理：結合 RO 膜、脫氣塔及波長 254 nm 之紫外線殺菌燈 (254 nm UV lamp)，用以除去大部分可溶離子、有機物、溶解之二氧化碳、氯及細菌。

3. 儲存與分配：用強化玻璃纖維樹脂 (FRP) 作成之大型儲存桶，當作初級處理至純化循環迴路間之緩衝用桶 (permeate tank) 及精練循環迴路之緩衝用桶 (polishing tank)。

4. 純化與精練循環迴路：結合再生型雙重 (two stage) 離子交換樹脂塔、再經濾心過濾少數破裂流失之樹脂、波長 185 nm 之紫外線有機物裂解燈 (185 nm TOC reducing UV lamp) 來分解有機物並含 254 nm 之紫外線再作一次殺菌、再經不再生型離子交換樹脂塔使水阻值達 18.1 Mohm·cm 以上、最後以超過濾膜或 0.1 μm 以下之濾心除去死菌及其餘之微粒子，而得符合半導體級 (semiconductor grade) 之純水，輸送至製程使用，剩餘之水再隨回水管路 (return piping) 回精練循環迴路之緩衝用桶 (polishing tank)。

5. 管路材質與設計：前段為 PVC 管，但從精練循環迴路之緩衝用桶 (polishing tank) 之後全部為 PVDF 管⁽⁸⁾；而其供應至製程之管路設計亦全為雙迴路 (double piping loop)⁽⁹⁾ 系統以維持水質良好 (圖 5、圖 6)。

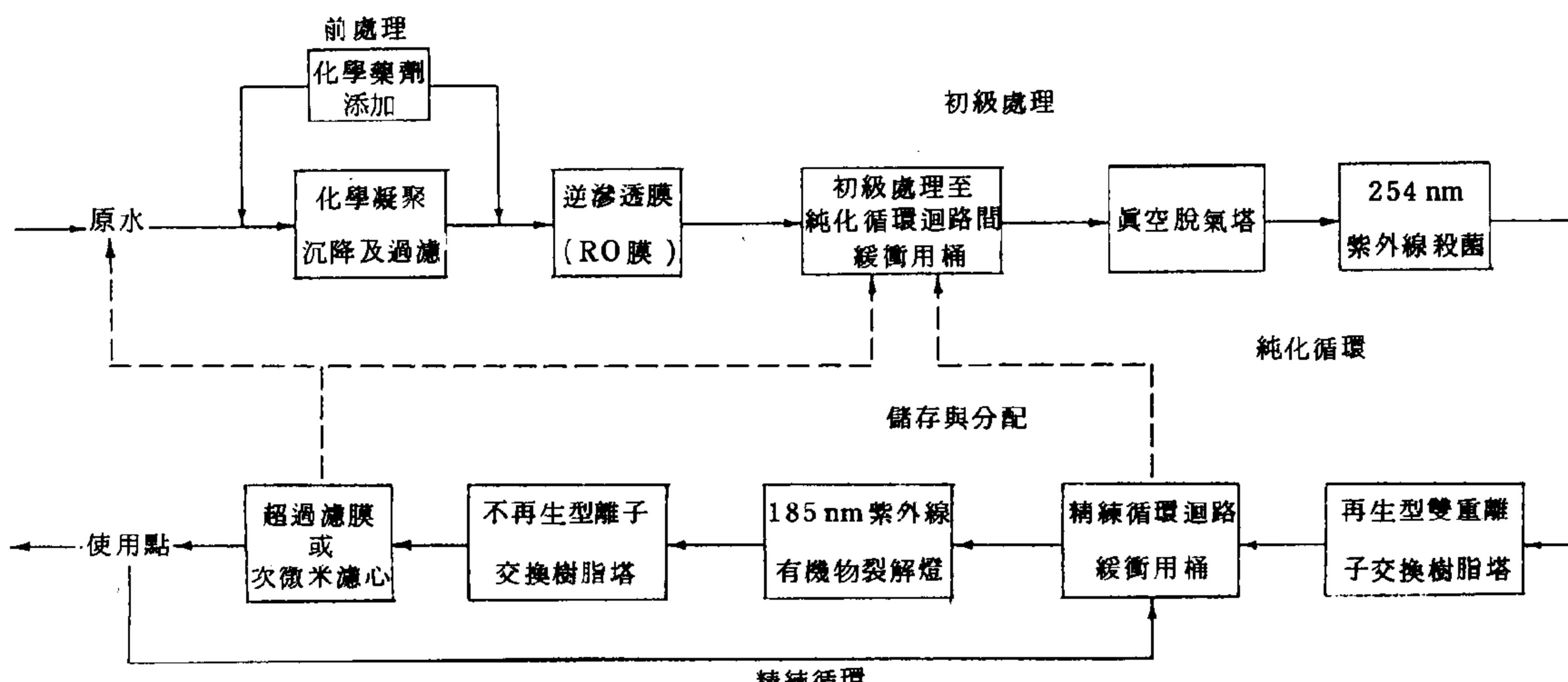


圖 4 典型之水淨化系統

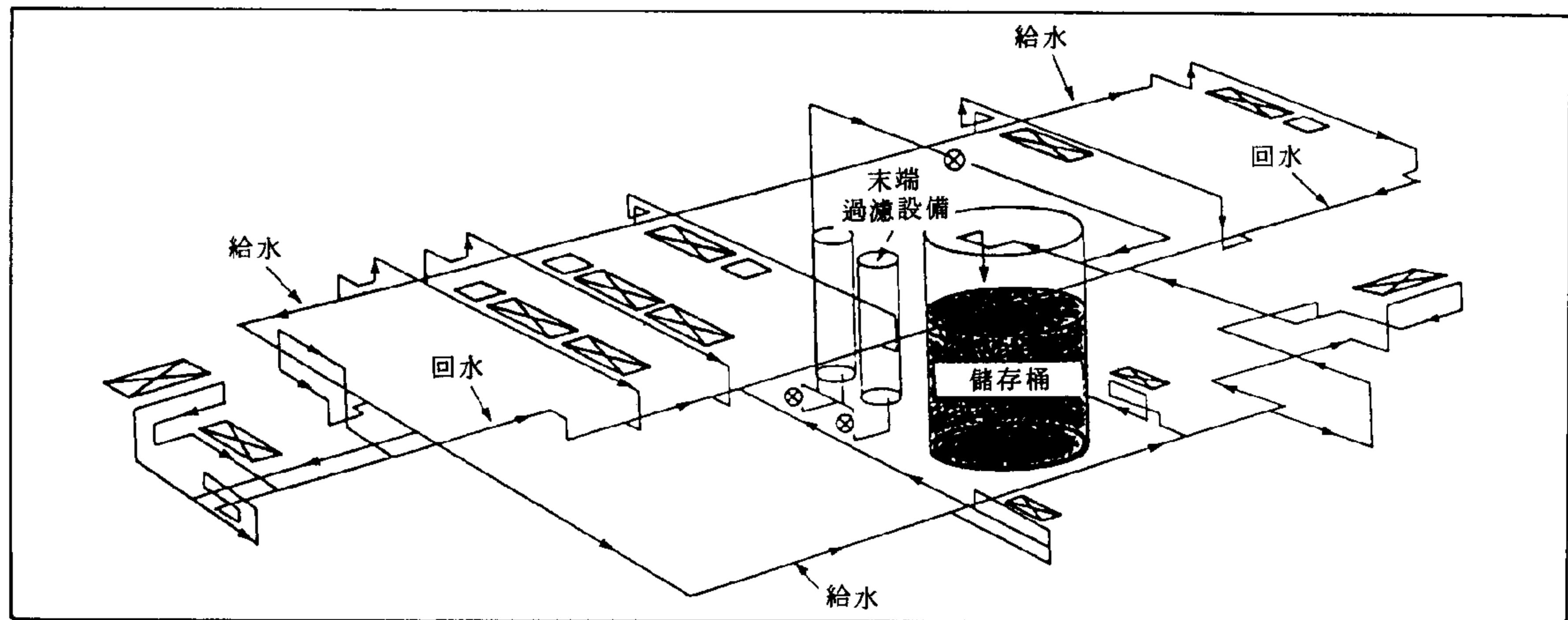


圖 5 雙迴路管路設計

(二)DRAM VS. 純水製程之演進

各純水系統設計商之設計雖不盡相同，但原理是一樣的，以下以 Christ AG. 所設計之純水製造流程（圖 7）⁽⁴⁾，讓讀者了解隨 IC 等級之增進，純水模組加以組合之演變，來看純水系統之變化，而得最適之超純水製造系統。

回收再利用之考量

(一)台灣水質之缺乏

相信皆已感受到，因缺水而限水之危機，在此介紹整個臺灣 IC 重鎮——新竹科學園區，1989年 7 月～1993 年 12 月整個廢水處理量（圖 8）之增長情形，其中 1993 之下半年正是電子業大好復甦時，且目前各 IC 晶圓製造業皆有擴廠計劃，因此科學園區管理局要求，廠家不過佔 6.5% 用水量卻佔整個園區用水 80% 之 IC 晶圓製造業，現有存在之廠商需回收 45% 以上，而未來擴建之新廠更要達到 70% 以上；現在不只是「怕水質不良，更怕沒有水」，來考慮整個半導體製造業之因應之道。

(二)系統設計時就考慮水質源之有效利用

根據許多國家的經驗，事前的防患成本只須增加 3%，如果未能防患於前，事後的補救措施將增加 40% 以上的支出；因此，為降低污染負荷，各項

建設、國民生活、生產活動及消費行為應秉持節約能源及預防污染的原則，減少廢污量之產生，以減少環境負荷。⁽¹⁰⁾

園區土地寸土寸金，水回收比率越高相對地回收系統佔地也越廣，因此預先規劃出整體水處理系統之空間是必須的，由於 IC 晶圓製造業之用水主要在於超純水製造系統（佔 70～80%），空調用水（10～15%），如何有效循環再利用是最重要之課題：

1. 系統本身之循環回收使用

- (1) 精練循環迴路之 UF 濃縮水 (concentrate)，回收至初級處理水緩衝用桶 (permeate tank)。
- (2) 精練循環迴路之 UF 順洗 (rinsing) 及逆洗 (backfiltration) 水，回收至原水池 (raw water tank)。
- (3) 混床式離子交換塔 (mixed bed ion exchanger) 順洗水，回收至初級處理水緩衝用桶。
- (4) 真空曝氣塔冷卻 (cooling) 用水，回收至原水池。
- (5) MMF 順洗水，依其濁度回收至原水池等。

2. 系統產生之高雜質水再利用

- (1) RO 濃縮水再經適用於高鹽分之不同型式 RO 可再回收濃縮水之 50% 以上至初級處理水緩衝用桶。
- (2) 或將 RO 濃縮水回收至空調冷卻水塔用水、生活衛生用水及灌溉澆花用水。
- (3) MGR 再生 (regeneration) 水中和後回收

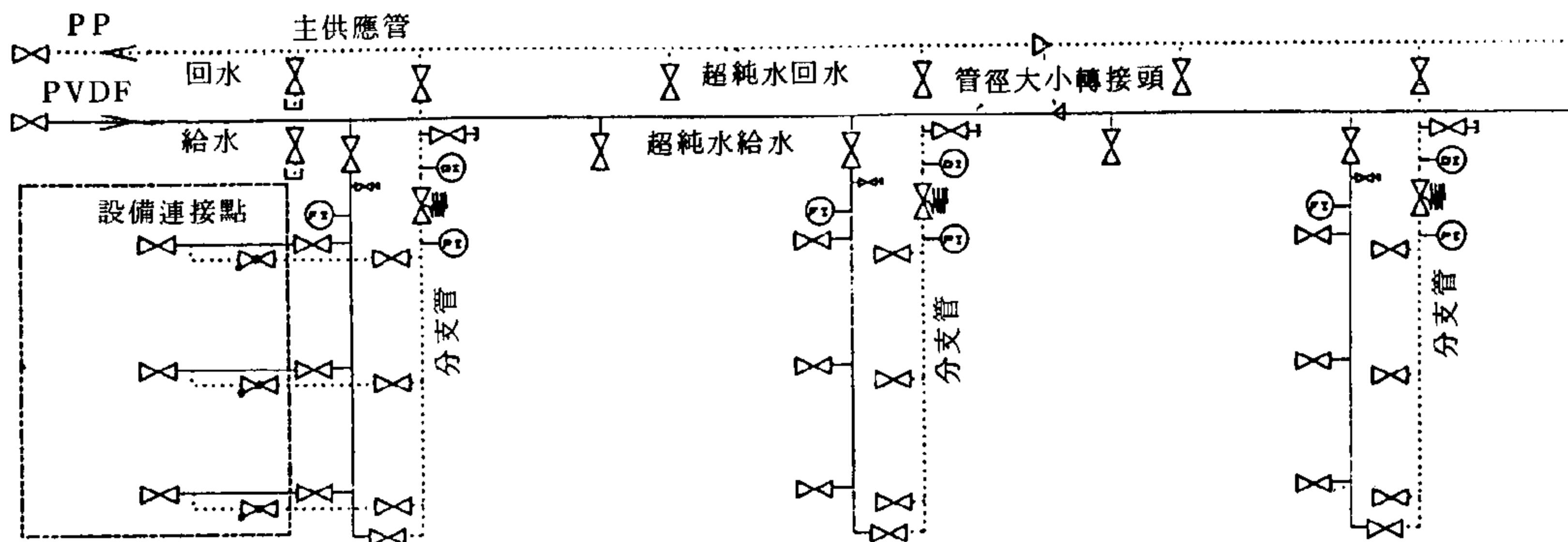


圖 6 超純水管路設計

至生活衛生用水及灌溉澆花用水等。

3. 製程廢水之回收再利用

此項最好在廠房管路設計之初，就與設備、製程等相關部門加以檢討、考量，從機器設備一排出各種不同之廢水，就作好分類處理：

- (1) 不同類之化學品廢液，如：有機溶劑、酸液、鹼液。
- (2) 不同濃度分開，如：濃硫酸與一般酸、濃氫氟酸與稀氫氟酸。
- (3) 甚至清洗槽各不同階段排放也加以分開等。

如此在作製程廢水之處理及回收規劃時，就更能設計出符合經濟效益又有效之設施。

4. 節流勝過再利用

上述 1 ~ 3 皆為如何循環再利用，是屬於每增加一再利用循環就須增加設備、管路、電力、人力、控制等之成本，可歸類於開源之方式；更重要的是研究如何節流，評估在不影響品質下，來達到節約用水，如：

- (1) 增加 RO 之採水率 (recovery ratio)。
- (2) 減少 1. 所列順洗量。
- (3) 節約製程化學站 (chemical station) 溢流 (overflow) 及清洗量。
- (4) 其它方面之節流：空調定期排水頻率、衛生用水減量等。

(三) 節水效益之說明

簡要將節約及再利用水資源之好處，列於下供參考：

1. 目前垃圾處理費隨同自來水費徵收，節水等於得

到雙重利益。

2. 垃圾處理費，將由現行成本之三成，提升為四成⁽¹¹⁾，相信會逐年再提高，以落實污染者付費原則。
3. 科學園區有廢污水排放收費。
4. 環保署之水污染防治重點規劃，亦將在今年度徵收廢(污)水排放收費，亦是隨同自來水費徵收⁽¹¹⁾。
5. 投資防治污染設備及技術可適用於投資抵減辦法，抵減 15% ~ 20%。
6. 經濟部已呈報行政院「節約用水措施草案」，預計以行政院命令全面推動國人節約用水，草案強調效率管理、獎勵優惠、修訂法令、合理水價、及教育宣導等五項策略及 22 項具體措施，期使節約用水由口號轉為行動。⁽¹²⁾

結論

整個電子產業界已然是台灣的今日之星，而其中 IC 晶圓製造業，為配合整個台灣乃至世界電子業半導體之用量，正蓬勃的發展中。不能讓水資源之缺乏，影響我們產業之發展，因此佔整個晶圓製造業 80% 用水之超純水製造系統往後之發展，除以朝向製程特殊需求之要因而加以局部模組改進之熱純水系統、加微量 HF 洗淨法及電解水洗淨法⁽¹³⁾外；更重要的是整個超純水製造系統設計規劃之初，就須考慮到回收、減量及污染防治之需求，以符合整體生產之經濟效益搭配才是重點。

本文以 IC 製程技術之發展，對其主要清洗劑——水，作一整體的探討，從水源成分一分離技術

電子材料製程專輯

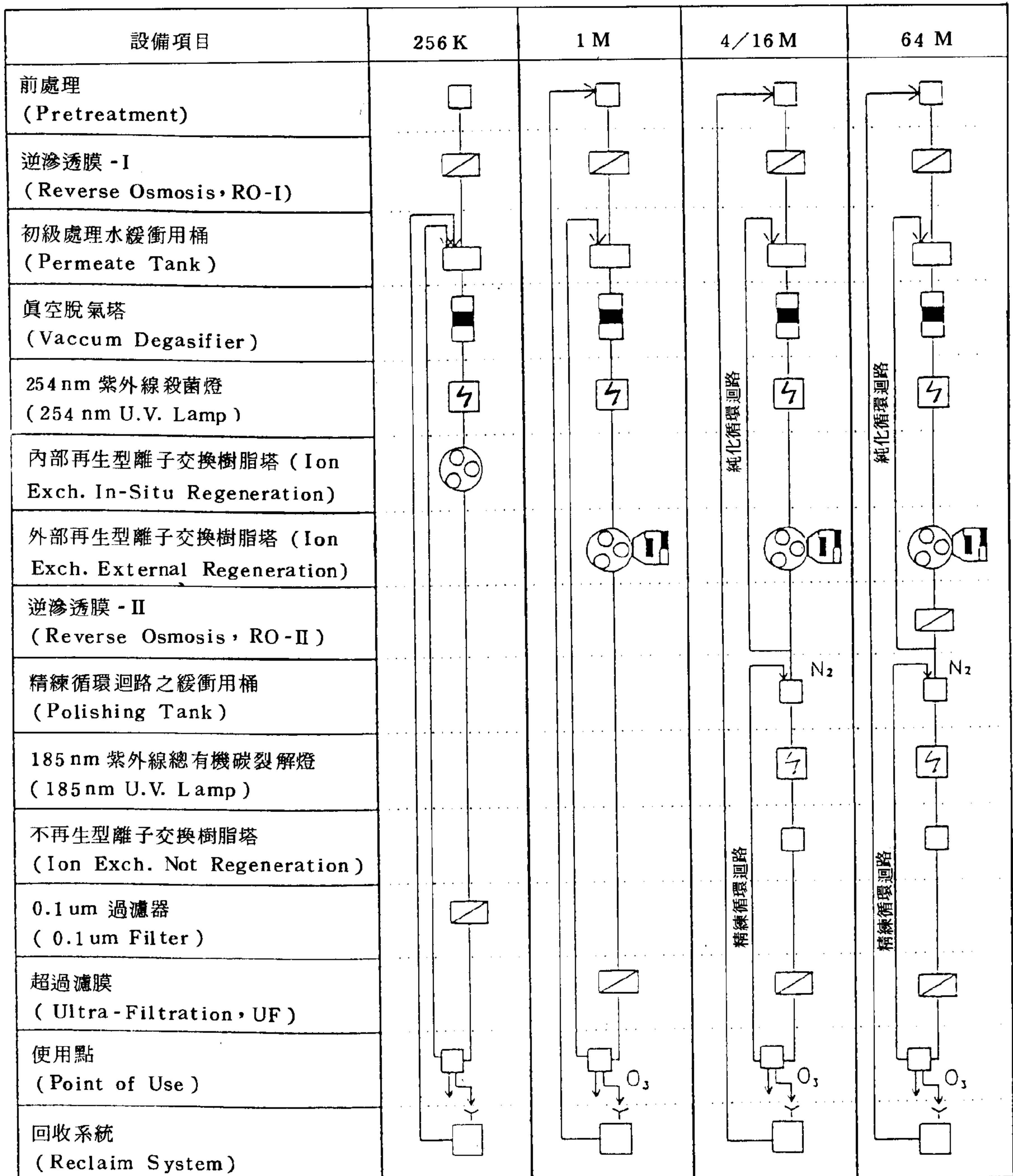


圖 7 超純水製造流程

→系統循環整合→水資源之有效利用作一全盤性的了解，除了提供給 IC 製造相關工程人員對水質進一步之認識，也使純水系統製造設計商了解 IC 業

水質之要求及如何將水作更有效之利用；期望將來結合兩方面，設計出一最適化且節水之超純水製造及循環流程⁽¹⁴⁾。

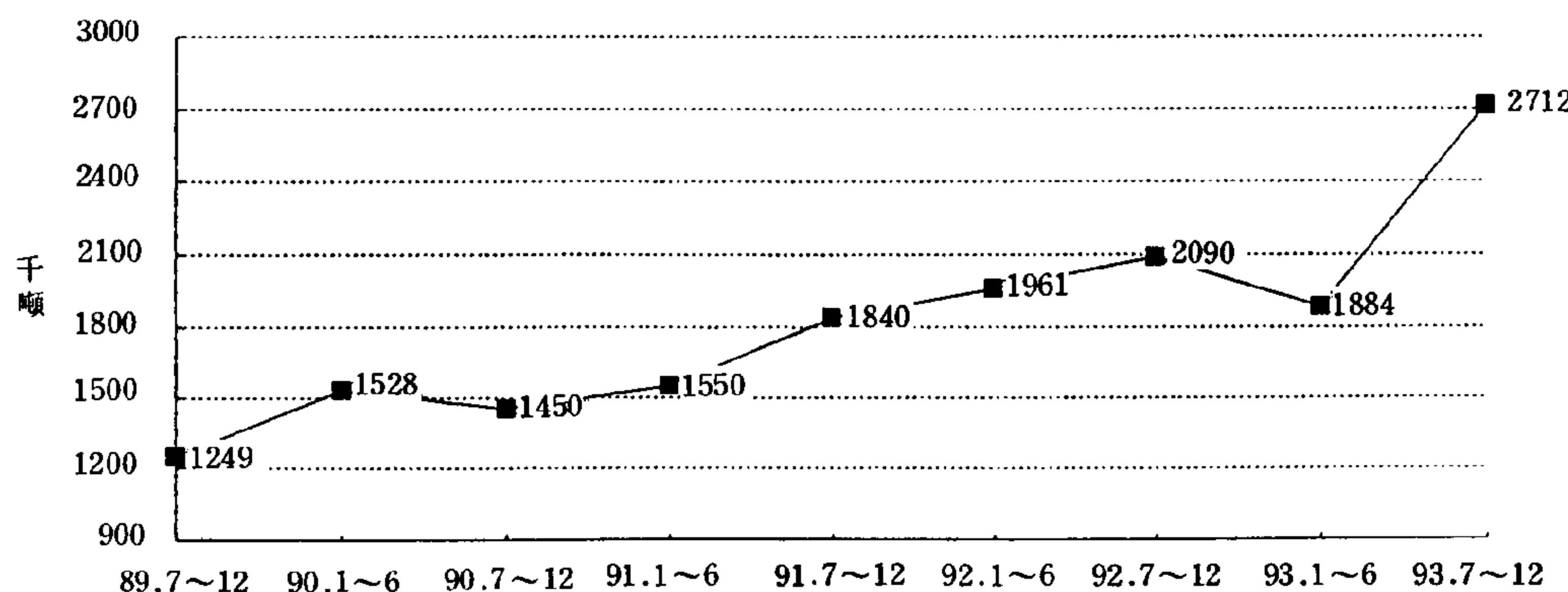


圖 8 園區廢水處理量(1989.7~1993.12)

謝 辭

本文作者要感謝本所半導體製造工程組曾孝平

副組長及擴散技術課廖志成工程師提供不少寶貴意見及新竹科學工業園區污水處理廠廠長周榮泉先生提供相關水資源資料，不勝感激。

1

參考資料

1. 曾國輝著「化學中冊第13章水與水界」，藝軒圖書出版社，1985.1，p. 419 ~ p. 449。
2. 邱茂信、涂漢欽、吳瀧川著「公用設施第1章工業用水」，高立圖書有限公司，1988.2，p. 7 ~ p. 21。
3. 日立プラント建設平塚豊、篠田猛、橋本信子、佐藤等，「16メガビット用超純水水質對應」，月刊 Semiconductor World, 1986.6, p. 54 ~ p. 59。
4. Christ AG, Inc. "Ultra-Pure Water Flow scheme" 1990.11。
5. Nitto Denko, Inc. "Membrane Permeation Method" 1990.2。
6. Osmonics, Inc. "The Filtration Spectrum" 1984.
7. 山本勘二，"The Newest High Purity Water Technology Challenging Contaminants Free Water for Production of Megabit Class ULSI"，超潔淨技術研討會，1987.4, p. 8-1 ~ p. 8-27。
8. Ron Iscoff, "The Challenge for Ultra Pure Water", Semiconductor International, 1986.2, p. 74 ~ p. 84.
9. Stephen J. Poirier, Reinhard Hanselka, Paul A. McConnelle, "The Role of Water Quality Improvements in VLSI Defect Density", Semiconductor International, 1986.8, p. 82 ~ p. 85.
10. 李公哲著「現階段環境保護與工業污染防治」，工業污染防治報導月刊, vol. 6, No. 68, 1993.11.
11. 呂理德，中國時報，「第8版之深度報導」，1994.1.26.
12. 呂理德，中國時報，「第6版之綜合新聞」，1994.2.7。
13. 野崎勝弘，「低コストと環境対策を両立できる電解水によるウェーハ洗浄法を開発」，NIKKEI MICRODEVICES, 1993.6, p. 71 ~ p. 72.
14. 王冬信，「電子業用超純水」，電子發展月刊第169期 1992.2, p. 61 ~ 70.

(王先生現任工業技術研究院電子工業研究次微米製造工程組廠務工程部水氣工程課課長)