

超純水製造技術

莊順興*、柯貴城**、歐陽嶠暉***

摘 要

半導體製程、醫藥品製程及精密洗淨製程均需要使用大量超純水，且隨著製程精密度與安全度要求之提高，為確保生產製程之品質，超純水之純度與良好之水質管理已成為產業競爭力重要之一環。就超純水水質而言，各種製程所需之超純水純度與所要求之水質項目亦不完全相同，為符合各類製程之要求，超純水之生產經常是各種不同單元之組合技術，其中，經常使用之水處理技術單元包括前處理(如混凝、浮除)、離子交換、逆滲透、電透析離子交換、脫氣、超過濾、UV 殺菌及 UV 臭氧氧化等技術，各種技術單元之組合，對於水質控制與管理之特性將有所不同。因此，如何由水質管理面分析選用適當之水質處理技術，將成為高效能超純水系統設置之關鍵。

【關鍵字】純水、超純水、半導體製程、醫藥品製程、精密洗淨製程

*朝陽科技大學環境工程與管理系 副教授

**和明紡織公司 顧問

***國立中央大學 榮譽教授

一、前 言

各種工業製程經常需使用到高純度之用水，以確保製程達到完全洗淨之效果。於純水及超純水系統中，經常使用之水處理技術除前處理單元外，常包括離子交換、逆滲透、電透析離子交換、脫氣、超過濾及 UV 殺菌等技術，本文乃就文獻中常見於半導體製程、醫藥品製程及精密洗淨製程之純水或超純水製造系統加以整理，以提供相關製程用水技術評估之參考。

二、半導體製程用超純水製造系統

2.1 概要

半導體、液晶、晶圓、精密零組件等製造，都必須使用大量超純水，以洗淨藥品處理後所沾附的藥品及髒污。一般而言，精密零組件製程的超純水使用量約為 10~20m³/hr，而半導體或液晶等大型生產線的純水使用量則會達到 100~200m³/hr。

超純水的製造依產品別而有不同的水質要求，如最先進的 LSI 生產線就必須使用最高標準水質的超純水。超純水製造技術的核心技術，包括有離子交換技術、膜過濾技術、配管技術及分析技術。以下乃就半導體製程超純水製造系統、設計及運轉管理要點等加以說明。

2.2 超純水製造系統

1. 超純水水質的高純度化

ULSI 及 LCD 製程的超純水水質要求如表 1 所示。DRAM 的記憶體容量越高，所要求之超純水水質純度亦越高。例如，對 1Gb DRAM 製程的超純水水質之要求為粒徑 0.03 μ m 之微粒子應低於 5 個/mL、TOC 與溶氧在 1 μ g/L 以下、重金屬 1ng/L 以下。而液晶製程的超純水水質則約相當於 4~16Mb DRAM 製程的水準。

表 1 ULSI 及 LCD 製程超純水水質要求

電阻：理論超純水 18.24MΩ.cm at 25°C

水質項目	ULSI 製程					LCD 製程
	1Mb	4~16Mb	16~64Mb	64~256Mb	256Mb~1Gb	
電阻 (MΩ.cm)	17.5~1.0	>18.0	>18.1	>18.2	>18.2	>18.0
微粒子 (個/ml)	0.1μm	10~208	<5	—	—	<1
	0.05μm	—	<10	<5	<1	—
	0.03μm	—	—	—	<10	<5
生菌數 (cfu/L)	10~50	<10	<1	<0.5	<0.1	<10
TOC (μg/L)	30~50	<10	<5	<2	<1	<20
溶氧 (μg/L)	30~50	<50	<10	<5	<1	<50
矽 (μg/L)	5	<1	<1	<0.5	<0.1	<1
重金屬 (ng/L)	100~500	<100	<10~50	<5	<1	<100
陰離子 (ng/L)	100~500	<100	<50	<5	<1~2	<100

2.提高水的回收率

水回收的規劃首先須檢討需求用水量、可取用水量及將來增產時的增加水量，而且必須加入經濟性考量。水中不純物的濃度越高必然將增加處理成本。無機離子濃度在 500~1000μS/cm 範圍時其處理成本大致相當，而 TOC 含量則必須在 10mg/L 以下才較有水回收的經濟性。

3.系統的簡約化

超純水製造設備由前處理系統、一次純水系統、二次處理系統、廢水回收系統及廢水處理系統所構成，各個處理系統又由 4~5 個單元組成，因此整體系統的單元數高達 20~25 個單元。如再考量原水水質的變動、超純水水質的高純度化及水回收率的提昇等因素，單元的數量將更為增加，連帶的需要更大的設置面積。因此，必須達成技術的高機能化，以求整體系統的簡約化。

為保證生產線能 24 小時的連續運轉，所有的處理單元必須能無故障運作，更要達到運轉中也可以進行維護或更換零件的要求；因此主單元都必須設計為複數，而且必須具有流量調查的彈性操作性能。另外，超純水製造設備的設置也必須加入減廢及再利用、符合放流水標準、省能源等環境上的考量。

2.3 各處理系統之設計要點

1. 前處理系統

前處理系統的主要目的為去除原水中的 SS 及 TOC，以確保後段 RO 或離子交換設備的有效運轉。如濁度在 1~3 度以下的原水，只要加入 10~20mg/l 的 PAC 進行混凝處理後再過濾即可；混凝分離、活性炭吸附、生物分解、UF 膜分離等都有不少的使用要例。混凝後的過濾方式有加壓浮除、MF 或 UF 膜。

2. 一次純水系統

一次純水系統的目的在於去除水中的鹽類、有機物、溶氧及微粒子，通常併用 RO 及離子交換設備進行處理。

(1) 二段 RO 方式

圖 1(a) 為二段 RO 方式的一次純水系統，RO 膜的脫鹽率可高達 99% 以上，對於 TOC、微粒子的去除率也高，在連續運轉下可得到良好又穩定的水質。但如遇鹽類濃度高的原水，處理水可能無法達到要求水質，例如導電度 100~150 μ S/cm 的原水經 RO 處理後的電阻尚有 5M $\Omega \cdot$ cm，仍需再以非再生型離子交換設備處理至 10~15M $\Omega \cdot$ cm 的純度。在中性的 pH 之下，氟酸根、碳酸根等弱酸離子的去除率很低，因此非再生型離子交換樹脂的替換率會增加。

(2) 前段 RO 後段離子交換方式

後段離子交換方式如圖 1(b) 所示，為前段 RO 膜、後段離子交換的單元組合。後段離子交換可將前段 RO 膜出流水處理至 10~15M $\Omega \cdot$ cm 的純水，而離子交換純水的再生頻率為 3~5 日一次，比起每日一次再生的前段離子交換方式，在管理上較為輕鬆。本方式的優點為鹽類的去除效率高，缺點為離子交換樹脂塔發生短流時，就無法發揮該有的功能。

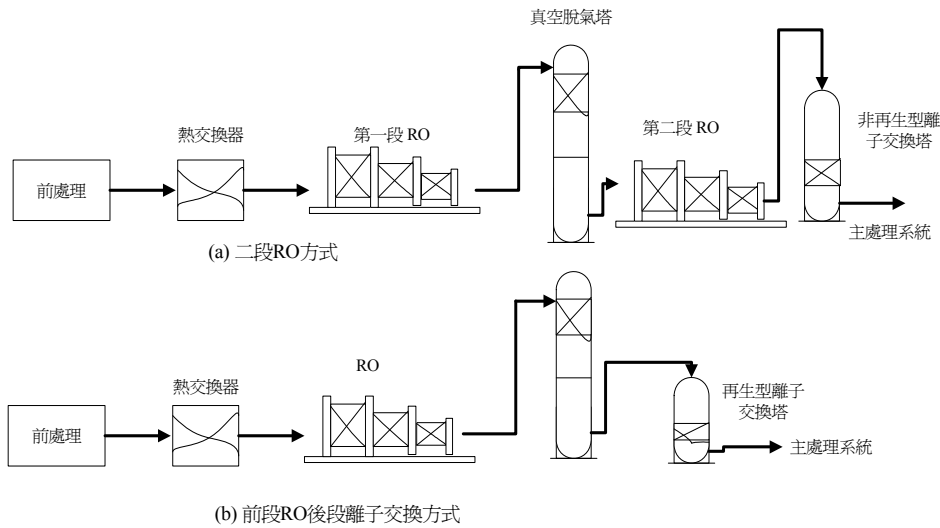


圖 1 二段 RO 與後段離子交換方式

(3)前段離子交換後段 RO 方式

前段離子交換方式如圖 2(a)，為前段設置離子交換去除鹽類使純水水質達到 $10\sim 15\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，後段的 RO 膜主要以去除 TOC、微粒子為目的。本方式的優點為較不受原水鹽類濃度的限制，可適用於導電度 $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 的原水，缺點為須設置大型的前段離子交換設備，而且必須作每日一次的樹脂再生操作及再生廢水的處理。

(4)電透析離子交換方式

電透析離子交換方式如圖 2(b)，為前段 RO 膜組合後段電透析離子交換的方式。電透析可使離子交換與再生同時進行，優點為連續運轉的水質穩定、操作簡易及設備小型化，缺點為弱酸離子難以完全去除，但也可以得到 $15\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上的純水。

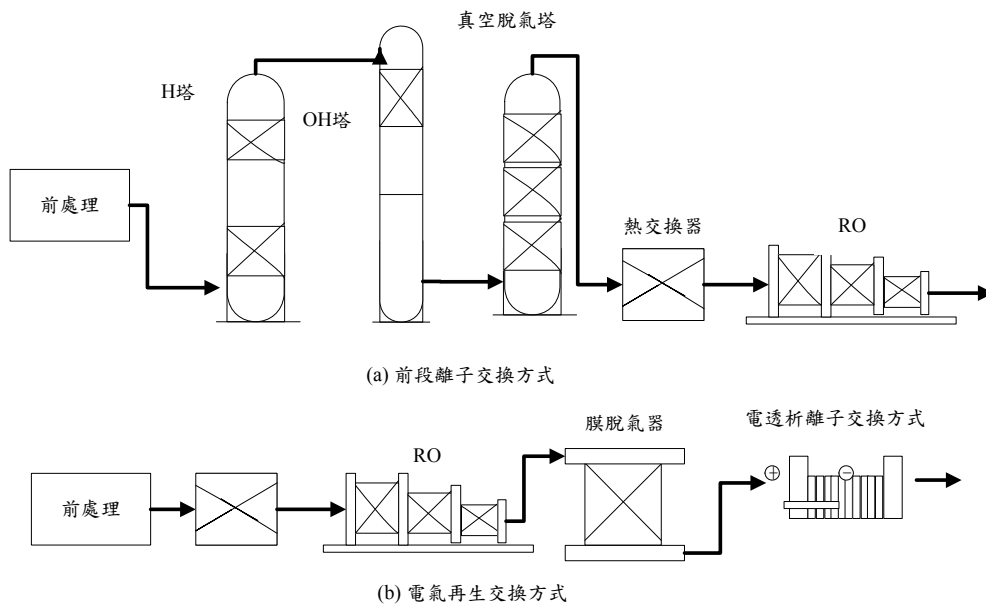


圖 2 前段離子交換與電透析離子交換方式

3. 二次處理系統

二次處理系統如圖 3，本系統的目的在于將一次純水系統殘留的微量離子、TOC、微粒子、生菌等微量不純物去除，得到高品質的超純水。超純水經由管末供水網送至各用水點使用，由於極微量不純物也有可能於供水系統中發生，故在供水的同時須將一部分的超純水回送至二次處理系統作循環處理。另外，二次處理系統及供水網管線的材料也須嚴格選用超純水難溶出的材料。

二次處理系統由控溫用熱交換器、紫外線殺菌(UVst)、紫外線氧化分解(L-UVox)、離子交換器、UF 膜所構成。須作 TOC 分解時採用 L-UVox，如無 TOC 問題則使用 UVst 即可。

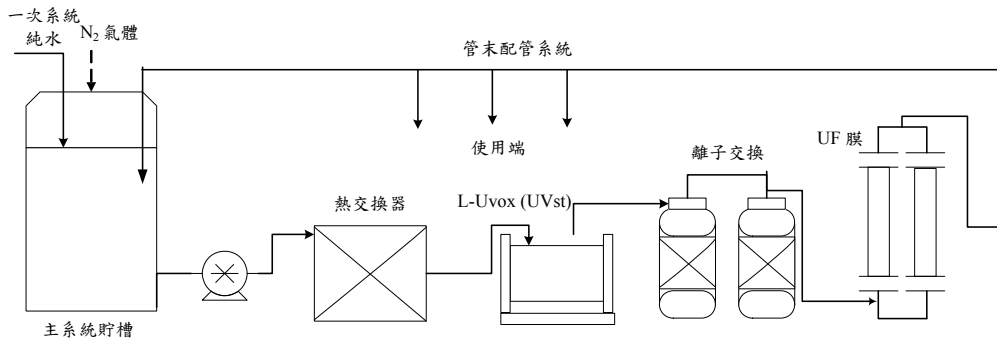


圖 3 二次處理系統

4. 供水網系統

超純水送至各用水點的管末供水網，必須採用超純水規格的材料，極力防止超純水水質的下降。PVC 經雙氧水殺菌後使用，PVDF 以 60~80°C 熱水殺菌後使用，管末供水網的設計須確保各用水點的均一流量。

5. 廢水回收系統

廢水回收系統在設計水回收率之前，須先檢討以下事項：

- 各個製程別的廢水分類回收程度為何？
- 各分類廢水的濃度為何？
- 欲採用的技術及其可處理的程度為何？
- 與一次純水系統的合流點為何？

水回收率一提高，所回收廢水的不純物濃度也隨著增加，處理成本當然會增加。一般，回收廢水的有機物濃度以 3mg/L 的 TOC 為上限。

(1) RO 回收方式

一般導電度低於 500 μ S/cm 的廢水才予以回收處理，活性炭能有效去除 H₂O₂ 及界面活性劑，低 TOC 濃度廢水經一段 RO 就能去除。

(2) 生物處理方式

生物處理方式能去除 IPA、甲醇等低分子有機物。進行生物處理時，必須供給足夠的溶氧、氮、磷，生物出水因含生物污泥，以後段的膜過濾方式予以去除。生物處理能去除 90%左右的有機物，剩餘 10%有機物使用 RO 去除。

(3) 離子交換方式

含硝酸、氟酸等之無機廢水，先以陰離子交換樹脂塔進行脫鹽處理，再經混床塔處理至純水的程度。處理後的純水回送至一次純水系統，當做冷卻水的補充水使用。

(4) 高壓 UV 氧化方式

高壓 UV 氧化方式是利用氧化劑的反應將有機物氧化分解至 CO₂ 的方法。已實用化的氧化劑有臭氧、H₂O₂、過硫酸等，臭氧與 H₂O₂ 的反應機制大致相同，單獨存在時的氧化力較弱，如經紫外線(UV)照射活化，則產生強氧化力，能有效去除有機物。過硫酸在常溫中不起反應，當加溫至 100℃ 以上時則產生強氧化力分解有機物。

氧化劑的添加量與廢水中有機物的濃度成正比，TOC 濃度越高，氧化劑處理費用就隨著增加，此方法的 TOC 去除率幾可達 100%。

2.4 運轉管理要點

超純水製造系統中的各段處理水質如表 2 所示。

表 2 超純水製造系統水質案例(ULSI 廠)

水質項目	工業用水	前處理系統出口	一次純水系統出口	二次處理系統出口	排水回收之原水	排水回收系統出口
pH	6~7	6~7	(7)	(7)	2~7	6~7
導電度(μS/cm)	100~200	100~200	—	—	10~500	1~20
電阻(MΩ·cm)	—	—	10~15	18.24	—	—
TOC(μg/L)	400~2,000	300~1,600	5~20	1~5	10~3,000	10~300
生菌(cf/L)	—	—	1~10	1.0 以下	—	1~100
濁度(度)	1~20	0.5 以下	—	—	—	—
MF 值(分/L)	—	3~4	3 以下	—	3~5	3 以下

表 2 超純水製造系統水質案例(ULSI 廠)(續)

水質項目	工業用水	前處理系統出口	一次純水系統出口	二次處理系統出口	排水回收之原水	排水回收系統出口
微粒子(個/mL)	$1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$	10~100	1~5	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$	100~1,000
矽(mg/L)	10~45	10~45	—	—	—	—
($\mu\text{g/L}$)	—	—	1~5	1~5	1~1,000	1~100
溶氧(mg/L)	8~10	8~10	0.005~0.010	0.001~0.005	6~7	6~7
重金屬($\mu\text{g/L}$)	1~300	1~10	—	—	—	—
(ng/L)	—	—	10~50	0.1~5	10~50	1~10
Na(mg/L)	5~20	5~20	—	—	—	—
($\mu\text{g/L}$)	—	—	1~2	—	10~1,000	1~100
(ng/L)	—	—	—	0.5~5	—	—
Cl(mg/L)	5~30	5~30	—	—	—	—
($\mu\text{g/L}$)	—	—	1~2	—	10~1,000	1~100
(ng/L)	—	—	—	0.5~5	—	—

1. 前處理系統

(1) 季節性變動的原水

以湖泊水作為原水時，須留意原水優養化的程度與水質季節性的變動。低水溫的對策為於混凝反應槽加溫，而 SS 濃度增加則增設加壓浮除設備以為因應，常見問題如下：

- 冬季低水溫起因的混凝不良，造成處理水質惡化。
- 水中 SS 濃度增加，造成過濾器過大負荷。
- 農藥等有機物的增加，使超純水 TOC 過高。

(2) 混凝不良的判定

不當的混凝條件，無法形良好的膠羽；處理水中的鋁鹽微粒子，會附著在後段的離子交換樹脂及 RO 膜表面，造成純水水質不良及通水量降低。須測試處理水的 MF 值，以作為是否混凝不良的判斷。MF(Milipore filter)值 4 分/L 以上屬於不佳的水質，須再予改善。自來水的 MF 值大都在 5 分/L 以上，所含的鋁鹽大約在 100 $\mu\text{g/L}$ 左右。如以未經前處理的自來水直接作為原水時，SS 就會積蓄 RO 及離子交換樹脂表面，必須增加洗淨的頻率。

(3)餘氯的完全去除

在前處理系統為提高混凝效果，有時會將次氯酸鈉(NaOCl)與混凝劑併用，此種情形時須將水中餘氯完全去除，以防止離子交換樹脂及 RO 的劣化。對於餘氯的完全去除，設置活性炭塔為一有效方法。

2.一次純水系統

(1)TOC 的去除

RO 對於分子量 100 以下的低分子有機物之去除率較低，離子交換樹脂純水設備則能有效去除有機酸，但無法去除醇類及蛋白質等有機物。

因此，如發現一次純水系統處理水的 TOC 增加時，極可能是由低分子有機物所引起，最好檢查水中醇類、尿素、有機氯化化合物的存在情形。

(2)純水的電阻降低

一次純水系統的純水電阻降低，其原因不外乎為無機離子或有機物濃度的增加。無機離子是來自於離子交換樹脂再生殘留水中的 Na^{2+} 、 Cl^- 離子，而有機物也可能是離子交換樹脂再生的操作缺失或因離子交換樹脂劣化的高分子有機物溶出所引起。

(3)弱酸離子的去除

天然水中含有的碳酸、硼酸、矽等弱酸離子，在純水處理的過程比較難以去除。碳酸根離子以外的其他弱酸離子無法以電阻的高低予以檢出，因此一次純水系統除 RO 之外，更需以特殊離子交換樹脂進行處理。

(4)微粒子的增加

原水中的微粒子幾乎可以全部被 RO 去除，但 RO 膜一但受到 SS 的污染則會使 O 型環及膜片變形或破裂，致使微粒子滲出，原水的 MF 值管理能防止這類事情的發生。後段的離子交換樹脂會因長時間操作而破碎，破碎的樹脂一樣會傷害 RO 膜片，故需選擇高強力的離子交換樹脂。

3.二次處理系統

超純水中的不純物以微小的 ppb 濃度存在，如發現超純水的電阻降低，即為水質下降的徵兆。超純水的水質以電阻 $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}(25^\circ\text{C})$ 作為管理標準，

硼酸根離子增加時會使超純水的電阻稍為下降，但矽酸根離子卻對電阻沒有作用。因此離子交換樹脂對弱酸離子去除的管理是重點項目。離子交換樹脂的重金屬離子可去除到 1ppt 的超低濃度。

TOC 於紫外線氧化設備分解生成的 CO₂，也會使超純水的電阻降低，而 CO₂ 會被後段的離子交換樹脂去除。總而言之，二次處理系統的管理重點在於防範電阻的降低。

4. 廢水回收系統

廢水回收系統以 TOC 濃度作為管理重點。廢水的回收與否以 TOC 濃度作為區分標準，因此可使用自動 TOC 作為回收廢水的流入管理及處理水的品質管理。實務上，氧化劑的添加量難與 TOC 濃度作同步性的調整，要得到良好的回收水質，回收廢水 TOC 濃度的調勻化是必須進行的項目。

三、醫藥品製程用超純水製造系統

3.1 概要

在醫藥品的製造上，很多程序都必須用到超純水，例如錠劑、眼藥劑、注射劑等的調劑，以及醫藥品實驗時的試藥用水、容器洗淨水、殺菌蒸箱的蒸汽用水等。以日本為例，日本藥典中規範了各類醫藥品製造用水的水質標準及其管理項目，因此在規劃醫藥品製造用水時須依醫藥品類別，進行水質處理程序的設計。

本節以日本為例，說明醫藥品製造用水的水質管理，如何達到日本藥典所規範的水質標準。

3.2 醫藥品用水的種類及製造

日本藥典對各類醫藥品製造用水的水質標準如表 3 所示，處理後的各類用水必須能符合全部的水質項目。要確認水處理系統及設備對於導電度、生菌數、發熱性物質(細菌的代謝物，注射入動物體內會引起發燒的副作用)、TOC、微粒子都能處理到水質標準的要求。

表 3 各類醫藥品製造用水水質標準(日本藥典)

單位：mg/L

分類	用水	精製水	滅菌精製水	注射用水	
				蒸餾法	超過濾法
製造方法	自來水、井水	蒸餾、離子交換、膜過濾組合	精製水滅菌	精製水蒸餾	精製水超過濾
儲存方法	—	氣密、避免細菌感染	滅菌時容器	避免微生物污染容器	
pH	5.8~8.6				
色與濁度	無色澄清	無色透明	—	—	
異味	無異味	無味無臭	—	—	
氯離子	200 以下	N.D	N.D	N.D	
硫酸塩	—	N.D	N.D	N.D	
硝酸氮	10 以下	N.D	N.D	N.D	
亞硝酸氮	N.D	N.D	N.D	N.D	
氨	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	
重金屬	1 以下	N.D	N.D	N.D	
鐵	0.3 以下	—	—	—	
鋅	1 以下	—	—	—	
鎳	0.01 以下	—	—	—	
銅	1 以下	—	—	—	
鉛	0.1 以下	—	—	—	
總硬度	300 以下	—	—	—	
蒸發殘留物	500 以下	1 以下	1 以下	1 以下	
高錳酸鉀 有機物	10 以下	N.D	N.D	N.D	
陰離子界面 活性劑	0.5 以下	—	—	—	0.5 以下
一般細菌	100 個/mL 以下	—	—	—	
大腸菌群	0 個/50mL	—	—	—	
無菌試驗	—	—	試驗合格	試驗合格	
內毒素 (endotoxin)	—	—	—	0.25EU/mL 以下	

1.精製水製造系統

精製水是由蒸餾、離子交換或膜過濾的單元(或者單元組合)所製造的水，在離子交換處理單元常會有細菌污染的問題，必須進行殺菌處理。傳統的蒸餾法因需要使用熱能源，現大都改為離子交換及膜過濾的單元組合方式。圖 4 為常用的精製水製造方法，原水的濁度、色度、鐵、錳、腐植酸等不純物，經由混凝、過濾及膜分離予以去除。

RO 膜能有效去除 TOC、微粒子、生菌、內毒素(endotoxin)，因具有脫鹽的功能，能大幅減少後段混床式離子交換樹脂的再生頻率(導電度達 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上時，會增加樹脂的再生頻率)。後段的非再生型離子交換樹脂塔的更換作業繁複，現漸有改為電透析純水設備(CDI)的趨勢。

2.殺菌精製水製造系統

傳統的殺菌方法大都使用殺菌蒸箱方式。最近，因為殺菌精製水的用途擴大及使用量增加，大都改為無菌過濾器或 UF 進行無菌過濾。無菌過濾設備的膜孔徑大小需在 $0.2\mu\text{m}$ 以下，同時進行微粒子的去除。為防止無菌過濾膜及配管受到生菌感染，必須定期以蒸汽或 80°C 熱水進行殺菌處理。

3.注射用水製造系統

注射用水的製造，必須完全去除生菌及內毒素，大都採用蒸餾方式生產。蒸餾法除能殺菌之外，同時具有固液分離作用，使注射用水不會含有生菌死骸及內毒素。蒸餾器分為單效用型及多重效用型。單效用型蒸餾器的構造簡單使用容易，但熱能源的損失高，處理水量大都在 $100\sim 200\text{L}/\text{hr}$ 以下。多重效用型的特色是利用一段蒸汽潛熱作為二段熱源，熱能源效率高，適用於 $200\text{L}/\text{hr}$ 以上的生產。

注射用水的水質雖較低於半導體製程的超純水，但對於生菌及內毒素的“零”要求遠超過超純水。注射用水必須要能通過日本藥典的無菌試驗，生菌及內毒素是生產的管理重點。注射用水製造系統由桶槽、配管、泵浦、蒸餾器所構成，必須做好規劃設計、施工、運轉操作的各注意事項。

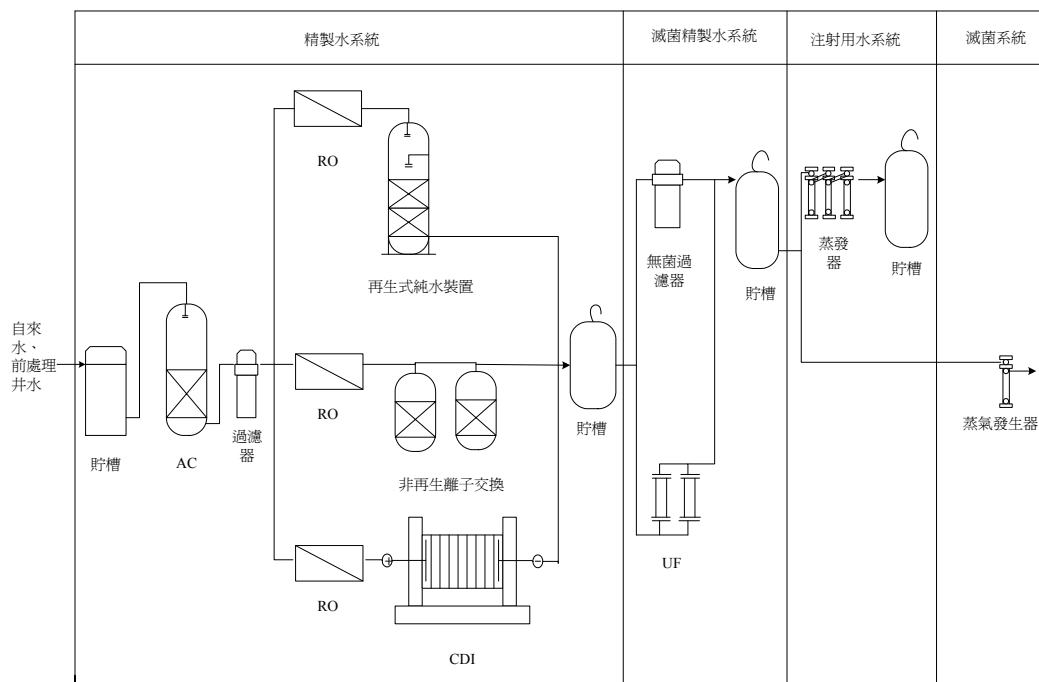


圖 4 醫藥用水設備系統流程圖

3.3 水質管理方法

生產的注射用水必須符合日本藥典規範的 TOC、微粒子、生菌、內毒素、離子類等水質標準。為確保品質，業者應在生產線上設定「工程管理值」及「管理目標值」，進行品質管理。

於生產線上設置導電度計及 TOC 計作線上監控，以直接應答的方式進行迅速管理。生菌及內毒素的分析需要數小時~5 天的時間，因為應答時間長而無法進行迅速管理。故在規劃注射用水製造系統時，一定要考量生菌及內毒素的污染防範。

3.4 生菌對策

日本藥典中對於殺菌精製水及注射用水均有生菌及內毒素的水質標準，在製

程上必須有除菌、熱水加溫、蒸汽等殺菌的設計。而 USP (United State Pharmacopoeia, 美國藥典)及 EP (European Pharmacopoeia, 歐洲藥典)對於精製水都定有生菌數的標準值。

USP、EP 的殺菌精製水生菌數標準為 100cfu/mL 以下，生產則以 1~10cfu/mL 作為管理標準。為符合 USP、EP 的精製水生菌數標準，在精製水製造系統大都設置紫外線殺菌或無菌過濾設備作為最終單元，並且也講究設備本身及用水配管的生菌污染防範對策。

表 4 為精製水製造系統各段單元的生菌數變動狀況。特別另人注意的是導電度隨著處理過程的進行而降低，生菌數卻比原水更高，足見細菌會在設備內及用水配管有滋生增多的傾向。因自來水含有餘氯故原水中的生菌數較低，而隨著處理單元的進行，餘氯漸次地被去除而使生菌數相對的增加。

殺菌藥品及臭氧能有效的對精製水製造系統作殺菌處理，但其強氧化力在一段時間後將會造成離子交換樹脂及 RO 膜的劣化。紫外線殺菌的作用只及照射範圍內，對於設備及管線內的微生物則無殺菌作用。

熱水殺菌能擴及設備及管線，近年來頗被重視。實施熱水殺菌，須注意以下要點：

- 1.系統內的設備及管線必須為不會滯留水分的設計。
- 2.系統內的設備及管線的任何點，都能達到最低要求的殺菌溫度及時間。
- 3.事前必須了解使用的濾材、RO 膜、離子交換樹脂等材質的 TOC 溶出程度。殺菌處理後，須能將之全部排出。
- 4.殺菌後的處理水必須進行導電度、TOC 的定量分析，以作為是否能開始精製產水的判定。

以自來水做為原水的處理進行中，水中餘氯會隨著喪失，故對於已無餘氯作用的單元必須予以殺菌處理。當後段桶槽達到滿水位時，須進行循環運轉以防止水的滯留。循環水進入原水槽時，餘氯濃度會隨著循環的進行而下降，因此在原水槽之後的單元最好全部予以殺菌處理。

表 4 精製水製造系統水質變化案例

		自來水 → 活性炭 → 純水裝置 → UF 膜裝置 → 蒸餾器 →				
生菌數		8cfu/mL	1.3×10^3 cfu/mL	100cfu/mL	<1cfu/100mL	<1cfu/100mL
內毒素(EU/mL)		—	1.6	0.5	<0.025	<0.025
導電率(μ S/cm)		180	180	<0.1	<0.1	<0.1
TOC(mg/L)		0.60	0.57	0.08	0.05	0.05
微粒子 (個/mL)	<0.5 μ m	—	225	193	17	60
	5~10 μ m	—	35	31	1	17
	>10 μ m	—	4	6	0	0

		自來水 → 活性炭 → RO 膜裝置 → UF 膜裝置 → 蒸餾器 →				
生菌數		40cfu/mL	1.9×10^3 cfu/mL		6cfu/mL	<1cfu/100mL
內毒素(EU/mL)		—	1.5		<0.025	<0.025
導電率(μ S/cm)		200	290		<0.1	<0.1
TOC(mg/L)		0.55	0.81		0.03	0.03
微粒子 (個/mL)	<0.5 μ m	—	148		12	11
	5~10 μ m	—	20		1	1
	>10 μ m	—	20		0	0

四、精密洗淨機能性用水系統

4.1 濕式洗淨技術

附著於晶圓或玻璃電路基板表面的微粒子、金屬、有機物等不純物，需以高濃度藥劑洗淨，再使用超純水將表面殘留藥液清洗，這種組合的洗淨技術又稱為濕式洗淨程序。近年來積體電路往基板大型化、晶體微細化、高容量化的方向發展，因此對於微量不純物的容許度更趨嚴格，要求之濕式洗淨程序須能將微量不純物處理至最可能的低極限。

1.傳統濕式洗淨技術

傳統的 LSI 製造，在半導體的洗淨都採用 RCA 洗淨法，即將半導體浸漬於高濃度的氨水或鹽酸與雙氧水、超純水的混合浴中，再使用超純水充分洗淨。此洗淨法雖為基板的有效洗淨法，卻需大量的藥劑及超純水。由於社會對環保的要求促使企業實施 ISO 14000，而激烈的競爭也讓企業講求成本合理化。因此，如何降低藥劑及超純水使用量的進展，也關係到半導體業今後的生存。

2.新型濕式洗淨技術

為對應時代的要求，有業者將 1970 年以來的 RCA 洗淨法予以局部的改良，就是稀釋藥劑使用濃度，並於藥槽內加裝超音波增加物理性洗淨力。另一種作法是以新的洗淨概念建構新的洗淨技術，新型洗淨的關鍵技術就是將特定的氣體溶入超純水中製成“溶氣機能性超純水”，此機能性水對於微粒子、金屬、有機物等不純物，具有很高的去除能力。

溶入氫氣的氫氣溶存水及溶入臭氧的臭氧溶存水在洗淨上，可以達到與傳統藥劑相同的洗淨度，由於大幅的減少藥劑及超純水用量，使廢水能夠簡單處理及降低處理成本。這種新型洗淨技術，兼具環保性與降低生產成本的優點，因此“溶氣機能性超純水”越來越受到各方的矚目。

4.2 氫氣溶存水

氫氣溶存水就是將氫氣溶入超純水中，水的 pH、電阻均與超純水相同，但帶有負值的氧化還原電位。

1.氫氣溶存水的製造方法

製造超純水時，須予以真空脫氣方式去除水中的溶氧，而且超純水儲槽須封入氮氣以防止氧氣的再溶入，因此超純水中都有大量的溶氮。製造氫氣溶存水時，把氫氣介由氣體溶解膜溶入超純水中，但因水中溶氮的濃度高，在大氣壓下無法製造高濃度氫氣溶存水。因此，在製造程序上須先把超純水中的溶氮去除，再溶入氫氣，如此就可製造達到氫氣飽和濃度的氫氣溶存水。

2.氫氣溶存水的微粒子去除功能

氫氣溶存水與超音波併用，能高效率的去除晶圓表面的微粒子，微粒子的去除效果與溶存氫氣濃度成正比關係。溶存氫氣濃度達到 1mg/L 以上時的微粒

子去除率高達 90%以上。

在 CMP 製程被研磨矽粒子污染的晶圓，併用氫氣溶存水與超音波在 10 秒能去除約 100%的微粒子。對於容易再附著的鋁金屬微粒子，如調整 pH 為 9~10 也可以達到 90%以上的去除率。近年來，各種化合物半導體相繼被開發出來，如遇無法使用氨水洗淨的基板材質，氫氣溶存水將可解決此一難題。

3. 氫氣溶存水的供給

氫氣溶存水的供給有兩種方式，第一種方式為一台的洗淨機搭配有一台氫氣溶存水製造機(單機供給)，另一種方式為一台大型氫氣溶存水製造機供給數台洗淨機使用(中央系統)。單機供給方式的氫氣溶存水製造機中設置有脫氣、氫氣的產生與溶解、藥品注入等設備，中央系統供給方式將大容量的氫氣溶存水作長距離供水，此兩種方式均已實廠化。

4.3 臭氧溶存水

臭氧溶存水就是將臭氧溶入超純水中，水的氧化還原電位為正值(具氧化性)會自我分解，長時間放置時溶存臭氧濃度會降低。

1. 臭氧溶存水的製造方法

膜溶解方式的臭氧溶存水製造設備，由臭氧發生器與臭氧溶解部所構成。臭氧溶解於超純水的方式與製造氫氣溶存水相同，均使用氣體透過膜，氣體溶解部隨時有新鮮臭氧供應，被排出的溶存剩餘臭氧經處理至無害後排放。

另一種直接溶解臭氧方式，為將經混合臭氧之液體送至使用端之前，經氣液分離後，不含臭氧氣泡的臭氧溶存水供給洗淨機使用。氣液分離出來的剩餘臭氧經無害化處理後排放。

小流量的單機供給大都採用設備簡單的臭氧膜溶解方式；直接溶解臭氧方式因於使用端前再行氣液分離，故可維持水中臭氧濃度，中央系統供應距離較遠可採用此種型式。

2. 臭氧溶存水的洗淨性能

擁有強氧化力的臭氧溶存水，能有效去除基板上的微粒子、金屬、有機物等不純物。以處理臭氧溶存水約 1 分鐘，可使呈疏水性的晶圓表面回復為親水性。提高臭氧濃度至 5mg/L 以上的溶存水，則約 10 秒內就可回復為親水性。如

在溶存水加入數 mg/L 的酸，更可將 Cu、Ag 等貴金屬作有效的去除。

3. 臭氧溶存水的供給

由於溶於水中的臭氧有自我溶解的缺點，這也阻礙了臭氧溶存水洗淨科技的發展。如果在洗淨點附近設置臭氧溶存水製造機，可維持相當臭氧濃度而彌補此缺點；對於多洗淨點的大型生產線要全部設置單機供給方式會有困難，此時就可採用直接溶解臭氧方式，一套直接溶解臭氧溶存水設備能供應距離 100m 以上的 10 台洗淨機使用，臭氧溶存水設備的接液部及供水管線應使用耐臭氧的材質。

五、結 語

近年來，隨著製程精密度與安全度要求之提高，超純水之純度與良好之水質管理已成為產業競爭力重要之一環。為確保生產製程之品質，超純水之水質必須能穩定符合各類製程所定之各項水質標準。超純水之生產經常是各種不同單元之組合技術，而各種技術單元之組合，對於水質控制與管理之特性將有所不同。因此，如何由水質管理面分析選用適當之水質處理技術，將成為高效能超純水系統設置之關鍵。

六、參考資料

1. 栗田工業株式會社，矢部 江一編著，純水、超純水技術，工業調查會，pp.148-170, pp.183-190 (2004).
2. 井田純一，ガス溶解機能水による新しいウエット洗淨技術，ウルトラクリーンテクノロジー，Vol.10, No.6, pp.56-59 (2000)。
3. 森田博志，ウエット洗淨における水素水の役割と装置，月刊ディスプレイ，3 月號，pp.18-22 (2003).
4. 歐陽嶠暉，下水道工程學(水環境再生工程學)，常松文化 pp.554-567 (2005).