

МОНИТОРИНГ УСТАНОВОК СВЕРХЧИСТОЙ ВОДЫ

Д-р Рольф Кляйне

Статья публикуется сокращениями с разрешения редакции журнала ReinRaumTechnik 1/2005
(www.gitverlag.com)



1. Задачи мониторинга сверхчистой воды

Системы получения сверхчистой воды используются в полупроводниковом производстве [1], а также в фармацевтической, косметической промышленности и биотехнологии [2]. Они представляют собой сложные установки, в которых вода очищается от растворимых органических и неорганических веществ, а также от нерастворимых ингредиентов, присутствующих в форме частиц, с помощью химических или физических методов, например, мембранного разделения или фильтрации. Оптимизированное управление потоками воды и дополнительная обработка в процессе последующего ее хранения и распределения предотвращают увеличение количества частиц и повторное микробное заражение и доводят воду до качества, требуемого потребителем.

Измерение контролируемых параметров в установках сверхчистой воды производится для контроля процесса подготовки и обработки воды или с целью контроля ее качества.

Эксплуатация установок получения сверхчистой воды на всех стадиях ее обработки требует наличия датчиков для контроля многих параметров – содержания в воде частиц, общего органического углерода (ТОС), кислорода и озона. В данной статье описываются работающие в режиме реального масштаба времени и встроенные в линию датчики параметров сверхчистой воды. Контроль содержания частиц в воде при производстве полупроводников в настоящее время является стандартной частью процесса. В фармацевтической промышленности лабораторный анализ содержания частиц является обязательной процедурой перед выдачей разрешения на выпуск готовой продукции. Но потенциал мониторинга частиц для контроля установок сверхчистой воды остается еще не изученным.

К задачам контроля процесса водоподготовки относятся:

- контроль расхода воды;
- поддержание температуры воды с помощью теплообменников;
- контроль электропроводности воды;
- контроль содержания ТОС;
- контроль концентрации озона;
- контроль остаточного содержания химических веществ в воде после добавления различных химических реагентов (например, пеногасителей, средств для удаления извести или предотвращения коррозии) или веществ, использовавшихся, например, для очистки технологической воды при производстве полупроводников.

Мониторинг качества воды производится в точке ее забора (точке использования), при этом контролируются

электропроводность, ТОС, озон и содержание частиц.

2. Мониторинг процесса получения сверхчистой воды

Для контроля процесса получения сверхчистой воды используются либо датчики, работающие в режиме on line, и анализирующие отводимую из трубопровода часть воды в режиме реального масштаба времени, либо встроенные датчики, которые благодаря их небольшим размерам устанавливаются внутри трубопровода и омываются потоком воды. К типичным встроенным датчикам относятся термoeлементы для контроля температуры. Встроенные датчики, в основном, передают измеренные данные в аналоговом режиме (т.е. как выход тока (0)/4-20 мА) на приборы регистра-

Таблица 1

Предельные значения некоторых контролируемых параметров воды для фармацевтической и полупроводниковой отраслей промышленности

Обозначение		Вода очищенная	Вода сверхчистая	Вода для полупроводников
Фармакопей/нормы		амер./европ. фармакопей		SEMATECH
Электропроводность	мкСм/см при 20°C	< 4,3	< 1,1	< 18 МОмхсм (< 0,056 мкСм/см)
Концентрация ионов	pH	5 – 7		7
ТОС	ppm	< 0,5 (только диализ)	< 0,5	< 5
Частицы	на 1 мл	размером >10 мкм < 0,1		размером > 0,1 мкм < 3,0
	на 1 мл	размером > 25 мкм < 0,2		размером > 0,2 мкм < 0,2

ции и управления установкой получения сверхчистой воды. Приборы, работающие в режиме on line, в большинстве случаев имеют дополнительные цифровые выходы RS-232 или RS-485 с протоколом Modbus или Profibus.

Приборы, используемые для задач контроля, обычно имеют выход для подключения устройств подачи аварийного сигнала. Датчики контроля основных параметров, необходимых для мониторинга процесса получения сверхчистой воды, описаны ниже.

Существует ряд веществ, содержащихся в воде, например, ионы металла, концентрацию которых нельзя измерить в режиме on line. Для этого необходимо проводить лабораторный анализ. В таблице 1 представлены сравнительные данные предельных значений параметров воды [1,2] для фармацевтической и полупроводниковой промышленности, измеряемых теми или другими датчиками.

2.1 Электропроводность

Электропроводность – это суммарный индикатор наличия в воде загрязнителей (кислот, щелочей или солей), диссоциированных на ионы. Она контролируется с помощью встроенных датчиков. Даже если эти вещества были удалены с помощью тонкого обессоливания, в результате окисления остаточных органических веществ или присутствия в воде микроорганизмов образуется газообразная двуокись углерода (CO_2), которая вступает во взаимодействие с молекулами воды с образованием угольной кислоты. Это приводит к снижению pH воды и повышает ее электропроводность (мкСм/см). Обратная величина электропроводности представляет собой величину удельного сопротивления (МОм·см), значение которого используется в качестве контрольного параметра в полупроводниковом производстве. Датчики для измерения электропроводности используют электролитические свойства воды и измеряют ток между двумя параллельными электродами постоянного напряжения, расположенными на определенном расстоянии друг от друга и омываемыми очищенной водой, являющейся в данном случае электролитом.

Удельное сопротивление – это соотношение прикладываемого постоянного напряжения U , измеряемого тока I , расстояния между электродами L и поверхности электрода F :

$$\rho = (U/I)(F/L)$$

Максимальное значение удельного сопротивления, равное 18,25 МОм·см при 25°C (соответствуют значению ее электропроводности 0,055 мкСм/см), представляет собой собственную электропроводность воды. В зависимости от температуры часть молекул воды постоянно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- ,

обуславливая тем самым ее собственную электропроводность. Поэтому для компенсации влияния температуры на результаты измерения одновременно измеряют и значение температуры.

Электропроводность измеряется после каждой стадии процесса. Этот показатель важно контролировать после умягчения и деминерализации воды, но особенно – после прохождения ионообменника, чтобы предотвратить перегрузки последующих стадий очистки воды и определить момент, когда следует заменять ионообменную смолу.

2.2 Содержание ТОС

Измерение ТОС относится к одному из основных видов анализа при получении сверхчистой воды. ТОС (total organic carbon) показывает содержание общего окисляемого углерода, включая углерод, содержащийся в живых микроорганизмах. Этот показатель необходимо контролировать после декарбонизации и после мембранных стадий очистки (обратный осмос, электродеионизация), а также в барьерном фильтре. В приборах для измерения ТОС содержащийся в воде углерод с помощью УФ-облучения окисляется до CO_2 , который, взаимодействуя с водой, образует угольную кислоту. При этом электропроводность воды повышается. Измеренная разность значений электропроводности до и после УФ-облучения пропорциональна концентрации CO_2 . Так как при незначительных значениях ТОС (<20 ppb) на величину электропроводности оказывает влияние присутствие посторонних ионов (Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-}), иногда используется дифференциальное измерение с двумя измерительными ячейками, разделенными CO_2 -селективной мембраной. В одной ячейке подаваемая проба воды облучается УФ, через другую протекает необлученная вода. Углекислый газ, образуемый в облученной пробе, проходит через мембрану в камеру с необлученной сверхчистой водой. При этом измеряется электропроводность на входе в облучаемую камеру и на выходе из необлучаемой камеры. Так как обе камеры имеют одни и те же посторонние ионы, разность измерений зависит только от концентрации CO_2 . Кроме анализаторов такого типа существуют приборы, которые проводят периодические измерения при постоянном объеме воды в камере (так называемые тактируемые приборы), а также приборы, проводящие измерения в непрерывном потоке воды. Тактируемые приборы во время измерения перекрывают вход и выход камеры, что обеспечивает преимущество в точности измерения объема пробы и уверенность в том, что весь углерод полностью окисляется. Поэтому валидация таких приборов в фармацевтической промышленности должна проходить гораздо легче.

Зато используемые в фармацевтической промышленности приборы, работающие в потоке, хотя и менее чувствительны, имеют другое преимущество – короткое время срабатывания.

2.3 Кислород и озон

Присутствие кислорода в воде способствует росту микроорганизмов и обростанию разделительных мембран. В воде полупроводникового качества наличие кислорода нежелательно, т.к. пузырьки его препятствуют орошению пластин. Наличие растворенного кислорода определяется по результатам измерения удельного сопротивления раствора электролита. В измерительной камере, отделенной от обтекающей воды гидрофобной мембраной из синтетического материала (FEP – сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена) и пропускающей только молекулы O_2 , в электролите (бромид калия/карбонат калия), находятся золотой катод и серебряный анод. Серебро окисляется проникающим кислородом, при этом расходуется кислород, который в результате меньшего парциального давления дополнительно диффундирует через O_2 -селективную мембрану в камеру с электролитом. Концентрация кислорода в состоянии равновесия пропорциональна потоку, протекающему между двумя электродами.

В фармацевтической промышленности в установках получения холодной воды используется озон, чтобы перед ее использованием надежно уничтожить все микроорганизмы и вирусы, а также эндотоксины, пирогены, красители, пахучие вещества и вкусовые добавки. С другой стороны, вода, поступающая к пользователю, не должна содержать озон. Поэтому в циркуляционный контур после УФ-обеззараживания, которое должно удалять и озон, устанавливаются озоновые датчики для контроля процесса. Приборы нового поколения имеют такую же конструкцию, что и описанный выше датчик для растворенного кислорода, но в них установлена O_3 -селективная мембрана. Озон, диффундирующий через мембрану в камеру, вначале превращается в кислород, а затем измеряется по описанному выше методу.

2.4 Кремниевая кислота

Кремниевая кислота встречается в воде в виде коллоидных растворов тончайших частиц (с размерами в диапазоне нескольких нанометров), которые приводят к закупорке пор разделительных мембран обратного осмоса (отложение извести). Измерение кремниевой кислоты представляет собой более сложный процесс и требует наличия химической минилаборатории, работающей в режиме on line и управляемой микропроцессором. Силикат и ортофос-



Рис. 1. Типичный счетчик частиц в воде, работающий в режиме on line

фат кальция реагируют в измерительной камере с аммоний-молибденовой кислотой, образуя раствор кремний- и фосфор-молибденовой кислоты. Фосфор-молибденовая кислота разрушается щавелевой кислотой, а кремний-молибденовая кислота реагирует с сульфатом аммония, образуя молибденовый синий. Его концентрацию можно измерить фотометрическим путем в инфракрасном диапазоне (> 815 нм). Процесс измерения производится в режиме on line с пошаговым (тактируемым) расходом, т.к. после каждого измерения необходимо производить промывку, заполнение камеры новой водой и добавку новых реагентов.

3. Мониторинг частиц

Частицы – это нерастворимые и поэтому оптически обнаруживаемые загрязнения сверхчистой воды. Вопреки ожиданиям многих пользователей, измерение электропроводности не дает данных о содержании частиц в очищенной или сверхчистой воде, т.к. частицы из окружающей среды преимущественно не являются проводниками, их масса по сравнению с ионами слишком велика, а их концентрация чрезвычайно мала. Допустимое значение этого показателя для воды фармацевтического качества представлено в таблице 1 (1 частица/мл для частиц размером > 10 мкм и 0,2 частицы/мл для частиц размером > 25 мкм, что соответствует их массовой концентрации всего лишь 1 ppm). В воде полупроводникового качества соответствующие значения на три порядка ниже (3 частицы/мл для частиц размером $> 0,1$ мкм и 0,2 частицы/мл для частиц размером $> 0,2$ мкм, что соответствует массовой концентрации 1 ppb). Такие низкие концентрации нельзя измерить фотометрическим способом или с помощью приборов для определения мутности, которые используются при анализе питьевой воды. В отличие от последних счетчики частиц обнаруживают

отдельные частицы. Кроме подсчета количества частиц, они измеряют и их размер, что при известном объеме пробы позволяет определить счетную концентрацию частиц с размерами, критическими для продукта (для воды фармацевтического качества: > 10 мкм, > 25 мкм; для воды полупроводникового качества: $> 0,05$ мкм, $> 0,1$ мкм, $> 0,2$ мкм). В счетчиках используется следующее свойство: частицы в окружающей их воде отличаются более высоким коэффициентом преломления, благодаря чему отклоняют или рассеивают свет. Самый высокий оптический контраст имеют твердые частицы, но и микроорганизмы, состоящие большей частью из воды, достаточно выделяются на фоне воды. Так как счетчики частиц калибруются с помощью шарообразных стандартных частиц латекса, измеренная прибором величина соответствует диаметру сферических латексных частиц, рассеивающих такое же количество света.

3.1 Контроль частиц в воде фармацевтического качества

3.1.1 Контроль процесса

В фармацевтической промышленности счетчики частиц используются в крупных установках для контроля воды очищенной или сверхчистой воды после ультрафильтра или стерильного фильтра, чтобы своевременно распознавать появление мельчайших отверстий или пробоев фильтра. В соответствии с Американской и Европейской фармакопеями для продукта существенны размеры частиц более 10 мкм. Поэтому для контроля фильтров достаточно чувствительности счетчика частиц на уровне частиц диаметром 1 или 2 мкм; с их помощью возможно зафиксировать наличие мельчайших отверстий уже в момент их возникновения. В основе работы счетчиков с такой чувствительностью лежит принцип экстинкции (поглощения света) [4]. На рис. 1 показан типичный счетчик частиц для контроля сверхчистой воды, он может использоваться также для контроля фильтра при очистке питьевой воды. Обычно приборы такого типа подсчитывают общее количество частиц, размер которых превышает заданный. Для контроля в соответствии с Американской и Европейской фармакопеями требуется всего 2 канала (для определения концентрации частиц с размерами более 10 мкм и 25 мкм). Поддача воды в прибор должна производиться непосредственно из линии, как правило, за счет существующего в ней давления. На выходе прибора возможна установка регулятора расхода (иногда – регулируемого насоса). Проход частицы через луч лазера приводит к появлению импульса, который сосчитывается в регистре, соответствующем определенному разме-

ру частицы. После завершения установленного времени измерения содержимое всех счетных регистров передается через серийный интерфейс (обычно RS-485/Modbus) на компьютер и сохраняется в его памяти. С помощью программы мониторинга производится программирование счетчика (время измерения, периоды между измерениями) и расчет концентрации частиц, результаты которого выводятся на дисплей. Типичная продолжительность такта, т.е. длительность каждого отдельного измерения, составляет 1 минуту – время, достаточное для распознавания изменяющихся процессов. У приборов, имеющих аналоговый интерфейс (выход 4-20 мА или 0-5 В), существует возможность после каждого отдельного измерения передавать результаты измерений не на компьютер, а на контроллер, входящий в состав установки получения сверхчистой воды, где эти данные могут сохраняться и выводиться на дисплей вместе с другими измеряемыми параметрами установки.

3.1.2 Контроль качества

Для небольших установок контроль в режиме on line часто считается слишком дорогим, особенно если установки работают только периодически. Обычно в таких случаях для контроля наличия частиц отбираются пробы, которые затем анализируются в лаборатории, при этом особое внимание должно уделяться чистоте посуды для отбора и анализа проб. Организованную подобным образом систему лабораторных анализов можно применять и для валидации измерений, производимых в режиме on line. В системе контроля качества используются лабораторные приборы, с помощью которых проверяют и разрешают к отправке с завода растворы для парентерального введения в первичных упаковках (бутылочках, ампулах, одноразовых шприцах и пр.). Если пробы поступают на анализ в первичной упаковке, эти емкости следует несколько раз взболтать, чтобы равномерно рас-



Рис. 2. Внешний вид типичного лабораторного счетчика частиц в воде

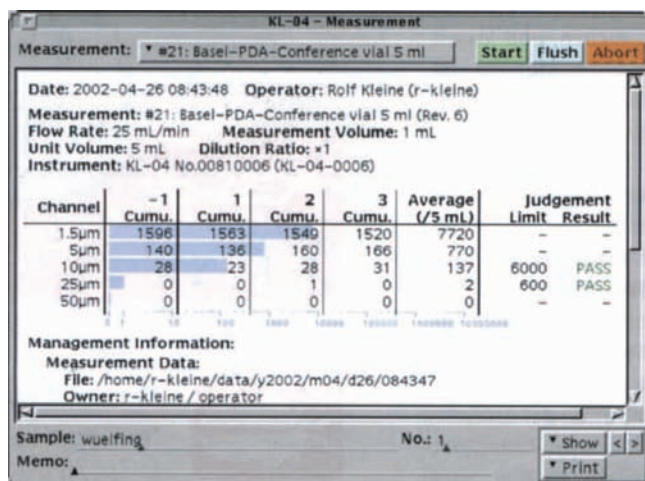


Рис. 3. Результат измерения в соответствии с Европейской фармакопеей

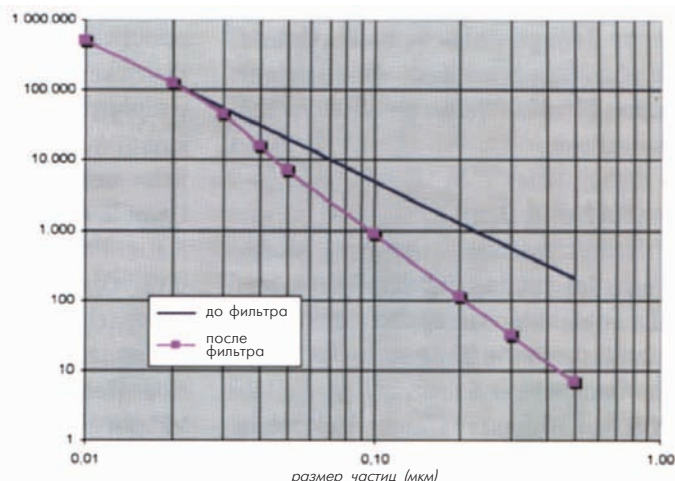


Рис. 4. Распределение частиц в воде для полупроводникового производства

предельные частицы в растворе, открыть емкости, взять пробу и произвести измерение. Для этого требуются лабораторные счетчики частиц, имеющие пробоотборник для взятия пробы и точного контроля объема [3]. Внешний вид лабораторного счетчика частиц показан на рис. 2. С левой стороны прибора на подставку ставится флакон или стакан с пробой, собранной из нескольких ампул. Подставка поднимается на такую высоту, чтобы пробоотборная трубка, ведущая к датчику, почти касалась дна бутылки. При запуске измерения насос прокачивает жидкость через датчик частиц и запускает начало и конец подсчета в соответствии с заданным объемом пробы. Прибор такого типа может иметь до 20 настраиваемых каналов в диапазоне измерений от 1 до 100 – 400 мкм, а также может сравнивать полученную концентрацию частиц с требованиями соответствующей фармакопеи. В Европе это Европейская фармакопея EP 4.4 (4-е издание, глава 2.9.190), в США – USP 26 <788>. Как правило, по желанию заказчика можно запрограммировать процедуры измерения и с учетом других фармакопей. Если измеренные величины ниже заданных предельных значений, измерение маркируется как Pass (прошедшее испытание), если выше – Fail (не прошедшее испытание).

Особенность прибора на рис. 2 состоит в том, что в нем имеются и встроенный компьютер, и соответствующее программное обеспечение, но компактный объем прибора позволяет легко разместить его на рабочем столе, что было бы затруднительно при использовании внешнего системного блока с громоздким дисплеем. При этом прибор может быть подсоединен к удаленному компьютеру, например, в диспетчерской. Обычно в приборах такого типа встроенный компьютер контролирует доступ к прибору, разрешенный только авторизованным пользователям, имеющим свою учетную запись

(имя пользователя) и код. Имя пользователя, его полное имя, дата и время проведения измерений сохраняются вместе с полученными результатами. Это относится к доступу как с помощью клавиатуры, так и через удаленный (внешний) компьютер. Каждое измерение, а также каждая новая серия измерений, испытаний или калибровки, как правило, маркируются криптокодом, создаваемым системой и гарантирующим их подлинность. Данные измерений сохраняются на жестком диске. Прибор имеет параллельный интерфейс для подключения к локальному принтеру, а также Ethernet-интерфейс для подключения к сети или распечатки на сетевом принтере. Все данные, распечатанные или перенесенные на дискету или централизованный компьютер, являются копиями данных, сохраненных в приборе. Прибор должен соответствовать требованиям предписаний FDA 21 CFR, часть 11 «Сохраненные в компьютере данные и электронные подписи». На рис. 3 показан результат одного измерения, выполненного в соответствии с Европейской фармакопеей.

3.2 Контроль частиц в воде полупроводникового качества

Для воды, используемой в производстве полупроводников, требуются счетчики частиц с чувствительностью 0,2 мкм и ниже. Счетчики частиц для субмикронного диапазона [4] измеряют рассеянный свет с направлением приемной оптики под углом 90° к лучу лазера, чтобы уменьшить влияние преломленного или рассеянного света от стенок проточной камеры, а также от частиц, прилипших к стенкам или от загрязнений. В счетчиках частиц с чувствительностью ниже 0,1 мкм, кроме того, используется специальная компоновка проточной камеры и линейки из фотодетекторов, воспринимающие частицы только в одной части освещаемого в воде объема. Благодаря

этому удается увеличить соотношение сигнал/шум и уменьшить влияние неоднородностей, в частности, пузырьков. Вода в полупроводниковом производстве перед подачей пользователям доводится до необходимого качества с помощью ультрафильтра, устанавливаемого после барьерного фильтра и имеющего размер пор менее 40 нм. Использование счетчиков частиц непосредственно перед точкой подачи воды должно гарантировать отсутствие частиц. Счетчики частиц выполняют здесь «функцию полицейского». В настоящее время инвестиционные расходы еще очень велики, чтобы позволить себе одновременный контроль нескольких точек измерения процесса очистки воды.

Размер пор применяемых фильтров должен соответствовать приблизительно половине расстояния между токопроводящими дорожками будущей микросхемы, чтобы частицы не смогли создать перемычку. В воде полупроводникового качества, подготавливаемой на крупных производствах, в ультрафильтрах практически достигаются такие концентрации частиц, которые на порядок и более ниже предельных концентраций частиц, указанных в табл. 1.

На рис. 4 показано типичное распределение частиц после ультрафильтра 40 нм в сравнении с распределением в очищенной воде после тонкой очистки. Если концентрация частиц в нефльтрованной воде снижается в зависимости, обратнопропорциональной квадрату диаметра частиц, то в воде после тонкой фильтрации отмечается степенная функция приблизительно третьей степени. Поэтому нет смысла для контроля сверхчистой воды использовать у счетчиков каналы для подсчета частиц с большими размерами, т.к. с ростом размера концентрация падает очень сильно, например, число частиц, сосчитанных в канале 1 мкм, составит только одну тысячную часть от количества частиц, зарегистри-



Рис. 5. Счетчик частиц с чувствительностью 0,1 мкм в работе

рированных в канале 0,1 мкм. При такой высокой степени достигнутой чистоты статистически значимый подсчет частиц, для которого нужно определенное число частиц на одно измерение (например, обычно требуется сосчитать минимум 20 частиц), потребует либо большего расхода, либо большей длительности измерения, либо большей чувствительности счетчика частиц. Поэтому для контроля сверхчистой воды используются счетчики частиц с высокой чувствительностью – от 0,05 мкм до 0,03 мкм.

На рис. 5 представлен типичный счетчик частиц с чувствительностью 0,1 мкм, используемый после ультрафильтра в производстве полупроводниковых пластин диаметром 200 мм. Речь здесь идет о приборе, работающем в режиме on line и производящем измерения в не-

прерывном потоке части воды, отделенной от основного потока. Счетчик имеет 5 каналов с размерами 0,1/0,15/0,2/0,3/0,5 мкм. Скорость потока воды, пропускаемого через счетчик, составляет 10 мл/мин, которые измеряются почти полностью (до 80%). После каждого отдельного измерения прибор передает полученные данные по количеству частиц через интерфейс RS-232 на компьютер, имеющий программу мониторинга.

На рис. 6 показаны полученные на протяжении 8 дней результаты мониторинга воды после фильтра 0,2 мкм, установленного перед фильтром 40 нм. Концентрация частиц, рассчитанная программой на основе времени измерения и расхода, представлена для 4 каналов. Программное обеспечение отключает лазер, если между изме-

нениями будут продолжительные паузы, чтобы сэкономить время работы лазера и увеличить срок службы прибора.

Течение процесса, представленное на рис. 6, показывает, что после подключения для счетчика частиц требуется промывка: подающий шланг должен промыться до такой степени, чтобы измерить высокий уровень чистоты, существующий в установке. Если соотношение концентрации частиц для отдельных каналов соответствует степенной функции третьего порядка (рис. 4), значит, можно говорить о достоверности измерения.

На рис. 7 показан счетчик частиц с чувствительностью 0,05 мкм. Счетчик имеет 4 канала 0,05/0,1/0,15/0,2 мкм, скорость потока 10 мл/мин и проводит измерения в 1% потока. Счетчик представляет собой компактный прибор, имеющий полный комплект оптики и электроники, а на тыльной стороне интерфейсы для работы в одиночном режиме (RS-232) и в многоточечном режиме (RS-485). Регистрацию данных, как и в предыдущем примере, можно производить с помощью программы мониторинга. Альтернативно можно управлять отдельно стоящим счетчиком через подключенный через интерфейс RS-485 электронный контрольный блок, с помощью которого можно производить программирование, индикацию и распечатку данных измерения.

4. Заключение

Встроенные датчики и датчики, работающие в режиме on line, используются для контроля веществ, содержащихся в воде на всех ступенях подготовки сверхчистой воды. Но мониторинг частиц производится только в конце процесса подготовки сверхчистой воды: в фармацевтической промышленности для конечного контроля, а в полупроводниковой промышленности – для защиты процессов обработки кремниевых пластин. В статье представлены счетчики частиц, выполняющие важнейшие задачи контроля содержания частиц.

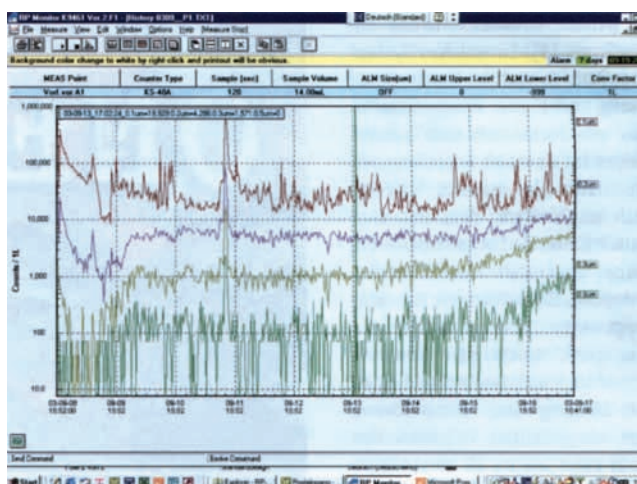


Рис. 6. Концентрация частиц после фильтра предварительной очистки 0,2 мкм, фиксируемая в течение 8 дней



Рис. 7. Счетчик частиц 0,05 мкм фирмы RION