

半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺

技术领域

5 本发明涉及半导体行业晶圆材料加工过程中废液处理技术领域，尤其涉
及半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺。

背景技术

在半导体产品制造行业，晶圆或晶片材料的切割、研磨、抛光等加工
过程中，生产工艺的基础用水为高纯水，整个制程需要消耗大量的高纯水。
在切、磨、抛等减材加工过程中会去除部分半导体材料（主要是晶圆或晶
10 片），这些材料多以颗粒细粉的状态分布于高纯水中。由于此类水中其他
杂质较少，高纯水、半导体材料细微粉，均是具有较高价值的资源型产品，
为保持和实现其价值，需要一种不使用任何化学药剂的资源化处理工艺对
其进行分离回用。

目前，半导体晶圆/晶片材料的切、磨、抛生产废水中，含有大量的
15 半导体材料细微粉。按半导体材料的类别，分别有 Si、Ce、CdTe、GaAsP
等，因不同工序、不同制程，其粒径分布在纳米~亚纳米~微米之间。其
中纳米和亚微米级的微粒态半导体材料细微粉，由于纳米细微粒具有较大
的表面能，与水形成稳定固液相混的体系，长期保持稳定态，不沉降、不
聚集。常用的手段是使用化学药剂破稳、聚集、絮凝、固液分离，但这种
20 手段无法资源化回收洁净水和半导体材料细微粉。如中国专利
CN201910648428.X 公开了一种半导体研磨废水的处理方法，采用添加化
学试剂（絮凝剂、助凝剂）的方式进行沉降处理。又如中国专利
CN201910730408.7 公开了一种半导体废水的处理方法，同样采用添加化
学试剂的方式先将悬浮物凝聚，然后再利用过滤分离装置进行固液分离，
25 从而实现废水的处理。但这些方法会消耗大量化学试剂，无法将其再次处

理，得到的半导体材料细微粉和水均不能继续使用，产生二次污染。

此外，也有人采用过滤器直接对这些废水进行处理，虽然能够进行多级过滤处理，不产生二次污染，但流程过长，过滤精度不够，处理量有限，半导体材料细微粉难以集中收集。如中国专利 CN201621421971.4 公开了一种半导体行业研磨和切割废水回用装置，采用多套设备进行多次过滤处理，整个处理装置工艺线路过长，处理量不稳定，系统难以稳定地连续运行。

对于过滤设备的选用，常使用的过滤元件有中空纤维膜或者管式陶瓷膜。中空纤维膜和管式陶瓷膜的过滤精度虽高，但过滤元件自身在运行中都是静态的，工程实际应用案例中发现，含半导体材料细微粉的废水、胶体微粒、带棱角的颗粒性物质，造成静态膜通量的急剧下降、膜的严重污染或损坏，膜易发生堵塞，需频繁清洗，耗用大量药剂，清洗废水成为再生废水，水回收率不高，无法回收半导体材料细微粉。

因此，对于过滤元件的改进是解决此类问题的关键。如中国专利 CN201811170407.3 公开了一种医药生产中转晶前工序 API 药液的批次完全过滤工艺，其中提到使用旋转陶瓷膜进行过滤处理微细颗粒，与静管式陶瓷膜相比，在不易堵塞、维持稳定通量等方面虽然有更好的表现，但对于含硬度较大的半导体材料细微粉的废水、带棱角的颗粒性物质，易造成膜面被磨损损坏、过滤精度失效，不能正常过滤；粒径分布在 5nm~60nm 的超细微粉及胶体污染膜面、堵塞膜孔、造成通量急剧下降，处理系统不能连续稳定运行，洁净水和半导体材料细微粉的回收率不高。

有鉴于此，有必要对现有技术中的半导体制程中产生的废水处理方法予以改进，以解决上述问题。

发明内容

本发明的目的一在于公开一种半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，该工艺不使用任何化学药剂，能够保持半导体材料微细

颗粒的洁净度，采用动态陶瓷膜过滤系统实现纳米级高精度固液分离，并利用集束式过滤器进行原位脱水干燥处理，集中回收半导体材料微细颗粒和水资源。

为实现上述目的，本发明提供了一种半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，包括以下步骤：

步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过动态陶瓷膜过滤系统进行固液分离处理，产生的清液经检测合格后进入清水罐待处理，若未合格则再次进行固液分离处理，产生的浓缩液进入浓缩液罐；

步骤（2）：将步骤（1）中的浓缩液通入集束式过滤器进行二次固液分离处理，微细颗粒沉积在集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液则回流至动态陶瓷膜过滤系统再次循环处理；

步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

步骤（4）：将步骤（1）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至动态陶瓷膜过滤系统循环处理，最终实现固液分离；

其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

所述集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高集束式过滤器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

在一些实施方式中，所述步骤（1）中动态陶瓷膜过滤系统产生的清液经检测浊度小于 0.3NTU 时进入清水罐待处理。

在一些实施方式中，所述微细颗粒的成分为 Si、Ge、SiC、CdTe、GaAs、InP、CdS、GaAlAs、GaAsP 中的任一种。

在一些实施方式中，所述动态陶瓷膜过滤系统的运行压力 0.01～0.2Mpa，所述陶瓷膜的过滤精度为 5～200 nm，其转速为 50～500Hz。

在一些实施方式中，所述集束式过滤器的工作压力为 0.2~1MPa，所述集束式过滤器的过滤元件过滤精度为 0.2~1 μm 。

在一些实施方式中，所述步骤（1）的废水先进行超声波预处理再经过动态陶瓷膜过滤系统进行过滤分离处理。

- 5 在一些实施方式中，所述超声波处理的频率为 20~60kHz，强度为 2.0~10.0kW。

在一些实施方式中，所述废水中微细颗粒的中位粒径 $D(50)$ 小于 50nm 时，进行超声波预处理。

- 为实现上述目的，本发明还提供了一种半导体制程中晶圆切磨抛废水
10 资源化综合回收利用工艺，包括以下步骤：

步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过一级集束式过滤器进行固液分离处理，微细颗粒沉积在一级集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液进入动态陶瓷膜过滤系统进行处理；

- 步骤（2）：经动态陶瓷膜过滤系统处理后产生的清液经检测合格后进入
15 清水罐待处理，若未合格则再次进入一级集束式过滤器进行处理，产生的浓缩液回流至一级集束式过滤器处理；

步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入一级集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

- 20 步骤（4）：将步骤（2）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至一级集束式过滤器循环处理，最终实现固液分离；

其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

- 25 所述一级集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高一级集束式过滤器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

在一些实施方式中，所述一级集束式过滤器的浓液出口还连接有二级集

束式过滤器，所述一级集束式过滤器处理量高于二级集束式过滤器的处理量；所述步骤（3）中一级集束式过滤器的浓缩液进入二级集束式过滤器进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收。

- 5 在一些实施方式中，当所述废水的微细颗粒的粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时，选用权 1 工艺；当所述废水的微细颗粒的粒径不小于 $1\mu\text{m}$ 时，选用权 9 工艺。

本发明的目的二在于公开一种陶瓷膜制备方法，该方法制备的陶瓷膜作为动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件，具有高精度、高膜面硬度，低表面粗糙度，膜层具有更长的寿命和更优的抗污染性能，能够适用于高
10 硬度、超耐磨、超细微粉半导体废水处理。

为实现上述目的，本发明提供了一种用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，包括以下步骤：

步骤（1）：制备支撑层

- 15 将微米氧化铝粉料和烧结助剂、造孔剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 4~6h 制成浆料，再经过喷雾造粒、干压成型工序制成支撑层胚体，干燥去水分后进行烧制处理；

步骤（2）：制备中间层

将微米氧化铝粉料和烧结助剂、助磨剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 6~8h 制成中间层膜浆料，经过涂覆、干燥和烧制后形成膜中间层；

- 20 其中，该步骤制备的陶瓷膜的中间层孔径为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ ，粗糙度 Ra 为 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ ，莫氏硬度 HM 为 3~4；

步骤（3）：制备分离层

将纳米氧化铝粉体和烧结助剂、粘结剂、氧化锆溶胶按比例搅拌均匀后制成分离层浆料，再通过涂覆、干燥和烧制后形成膜分离层；

- 25 其中，该步骤制备的陶瓷膜的分离层孔径为 $50\sim 80\text{nm}$ ，粗糙度 Ra 为 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ ，莫氏硬度 HM 为 8~9。

在一些实施方式中，所述步骤（1）中氧化铝粉料中位粒径 $D(50)$ 为 $5\sim$

30um, 所述步骤(2)中氧化铝粉料中位粒径 D(50) 为 5~10um; 所述步骤(3)中氧化铝粉料中位粒径 D(50) 为 0.1~1um。

在一些实施方式中, 所述步骤(1)中所述烧结助剂为氧化钛(0.5~1.25wt%)或氧化硅(2~5wt%)或氧化镁(0.5~2.5wt%), 所述造孔剂为淀粉(3~8wt%)、碳粉(1~7%wt)、纤维素(1.5~5wt%)中的一种或几种, 所述分散剂为六偏磷酸钠和 PEG 中的一种或两种(2~4wt%), 所述粘结剂为浓度为 10~15%的聚乙烯醇溶液(2~5wt%)。

在一些实施方式中, 所述步骤(2)中烧结助剂为氧化硅(5~10wt%), 助磨剂为六偏磷酸钠(0.5~1.5wt%), 分散剂为 PEG(1~2wt%), 粘结剂为配置的浓度 2~5%的 PVA 溶液(0.2~0.8wt%)。

在一些实施方式中, 所述步骤(3)中烧结助剂为氧化钛(10~15wt%), 粘结剂为配置的浓度 5~10%的 PVA 溶液(2~5wt%), 氧化锆溶胶(2~10wt%)。

在一些实施方式中, 所述陶瓷膜为上述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是: (1) 不添加任何化学试剂, 不采用药剂调整 PH, 直接固液分离, 同时回收固液两相; (2) 回收水由于浊度小, 不含其他杂质和化学药剂残留物, 可直接作为 UF 系统和/或 RO 系统的进水进行纯化处理, 回收的半导体微细颗粒, 不含其他杂质和化学药剂残留物, 不采用蒸发、烘干等耗能工艺, 直接气压脱水干化装袋, 利于回收利用, 并方便运送, 废水回收率高于 97%, 半导体微细颗粒回收率高于 98%; (3) 陶瓷膜因含有氧化钛而具有亲水属性, 因含有氧化锆而具有高弯折硬度, 耐磨系数高, 表面涂层改性耐污染、不易堵塞, 精度高, 机械强度高。

附图说明

图 1 为实施例 1-2 所示的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回

收利用工艺图；

图 2 为实施例 3 所示的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺图；

图 3 为本发明所示的陶瓷膜的支撑层 SEM 图；

5 图 4 为本发明所示的陶瓷膜的分离层 SEM 图；

图 5 为本发明所示的陶瓷膜的孔径分布图；

图 6 为本发明所示的陶瓷膜与现有技术陶瓷膜通量衰减对比曲线图；

图 7 为经本发明所示的工艺处理后的纯水与废水对比图；

图 8 为经本发明所示的工艺处理后的半导体微细颗粒图；

10 图 9 为本发明所示的动态陶瓷膜过滤系统工程通量监测分布图。

具体实施方式

下面结合附图所示的各实施方式对本发明进行详细说明，但应当说明的是，这些实施方式并非对本发明的限制，本领域普通技术人员根据这些实施方式所作的功能、方法、或者结构上的等效变换或替代，均属于本发明的保
15 护范围之内。

实施例 1

如图 1、图 3-9 所示，一种半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，包括以下步骤：

步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过动态陶瓷膜过滤系
20 统进行固液分离处理，产生的清液经检测合格后进入清水罐待处理，若未合格则再次进行固液分离处理，产生的浓缩液进入浓缩液罐；

步骤（2）：将步骤（1）中的浓缩液通入集束式过滤器进行二次固液分离处理，微细颗粒沉积在集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液则回流至动态陶瓷膜过滤系统再次循环处理；

25 步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处

理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

步骤（4）：将步骤（1）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至动态陶瓷膜过滤系统循环处理，最终实现固液分离；

- 5 其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

所述集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高集束式过滤器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

- 本实施例中，动态陶瓷膜过滤系统产生的清液经在线智慧测试仪（包含
10 但不限于浊度仪、电导率仪）检测水质合格后，进入清水罐，作为 UF 系统和/或 OR 系统进水使用，如不合格，则返回动态陶瓷膜过滤系统。只有当步骤（1）中动态陶瓷膜过滤系统产生的清液经检测浊度小于 0.3NTU 时才被允许进入清水罐进行后端纯化处理。

- 本发明中所述的微细颗粒的成分为 Si、Ce、SiC、CdTe、GaAs、InP、
15 CdS、GaAlAs、GaAsP 中的任一种，但不局限于此，只要在半导体制程减材加工工艺过程中产生的微细颗粒均可以使用该工艺进行处理。需要明确的是，所述半导体制程中的废水包含上述任一且唯一成分的微细颗粒，若含有多种成分虽然能够对其进行回收处理，但无法更进一步进行分类回收，因此本实施例公开的处理工艺主要针对含单一成分的废水应用。

- 20 在利用该工艺对半导体制程中废水进行处理时，可先将半导体制程中的切磨抛产生的废水集于集水罐中，使其达到均质、缓冲和稳定。所述动态陶瓷膜过滤系统的运行压力为 0.01~0.2Mpa，所述陶瓷膜的过滤精度为 5~200 nm，其转速为 50~500Hz；所述集束式过滤器的工作压力为 0.2~1MPa，所述集束式过滤器的过滤元件过滤精度为 0.2~1 μm。在实际应用中，根据半
25 导体制程中废水颗粒物含量选择不同的工艺参数进行调试，以实现最佳处理效果，但所述动态陶瓷膜过滤系统及集束式过滤器的运行参数均在上述数值范围内选择，对于动态陶瓷膜过滤系统的反洗工序可以适当选用。

如图 6、图 9 所示，本发明所示的陶瓷膜通量相较于现有技术中的普通陶瓷膜（如中国专利 CN201811170407.3 公开的陶瓷膜）通量更高，性能更加平稳，同样条件下运行 10 天时间通量衰减更加缓慢。本实施例中，单台动态陶瓷膜过滤系统配置 5 片陶瓷膜，图 6 所示的通量是对单台动态陶瓷膜过滤系统进行测试比对。如图 9 所示，如多台动态陶瓷膜过滤系统同时使用，1 天满负荷运行，通量衰减变化不大。由此可见，本发明制备的陶瓷膜及配置的动态陶瓷膜过滤系统性能更加稳定可靠，处理量更高，使用寿命更长。

由于本发明中陶瓷膜具有较强的亲水性和高弯折硬度，耐污性更强，机械强度高，通量也更高且稳定。经动态陶瓷膜过滤系统固液分离后的浓缩液进入集束式过滤器进行二次固液分离，由于集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，纳米纤维膜的孔径和孔隙率均高于其过滤元件内部的过滤介质，使得微细颗粒能够迅速沉积在纳米纤维膜表面形成滤饼层，水分则快速透过。通过控制集束式过滤器的控制器，可以对滤饼层进行原位气体吹扫和/或清水洗涤，对滤饼层进行洗涤和干燥后再经反吹和/或震动将过滤元件的过滤介质膨胀，滤饼层产生裂缝，实现自动排渣。

该工艺处理后的废水回收率高于 97%，半导体微细颗粒回收率高于 98%。

实施例 2

在对半导体制程中（包含切磨抛各工序）产生的废水进行固液分离时，可以先进行预处理，然后再按照实施例 1 中的处理工艺进行处理。

所述步骤（1）的废水先进行超声波预处理再经过动态陶瓷膜过滤系统进行过滤分离处理。所述超声波处理的频率为 20~60kHz，强度为 2.0~10.0kW。

对废水进行超声波预处理是利用超声波在介质中传播时产生的空化效应，引起溶液中微小气泡的快速生长和坍塌，产生强烈的局部扰动，破坏废水固液分散相的稳定态，促使微细颗粒的聚集，方便进入动态陶瓷膜过滤系

统中，在陶瓷膜表面形成动态的错流过滤，固液分离效率更高，同时该微细颗粒不易沉积在陶瓷膜表面。

上述预处理步骤可以根据废水中微细颗粒的大小有选择性的选择适用。
当所述废水中微细颗粒的中位粒径 $D(50)$ 小于 50nm 时，进行超声波预处理。需要说明的是当废水中细微粒 $D(50)$ 小于 50nm 时，采用超声波预处理，可有效打破其稳定体系，初步失稳后的废水，提高了后续动态陶瓷膜过滤系统的固液分离性能。当废水中细微粒 $D(50)$ 大于 100nm 时，预处理对后续动态陶瓷膜过滤系统的固液分离性能没有明显的影响，可以不用超声波预处理，直接进入动态陶瓷膜过滤系统进行处理。

10

实施例 3

如图 2 所示的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，包括以下步骤：

步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过一级集束式过滤器进行固液分离处理，微细颗粒沉积在一级集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液进入动态陶瓷膜过滤系统进行处理；

步骤（2）：经动态陶瓷膜过滤系统处理后产生的清液经检测合格后进入清水罐待处理，若未合格则再次进入一级集束式过滤器进行处理，产生的浓缩液回流至一级集束式过滤器处理；

步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入一级集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

步骤（4）：将步骤（2）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至一级集束式过滤器循环处理，最终实现固液分离；

其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

所述一级集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高一级集束式过滤器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

此外，所述一级集束式过滤器的浓液出口还可以连有二级集束式过滤器，所述一级集束式过滤器处理量高于二级集束式过滤器的处理量。所述步骤（3）中一级集束式过滤器的浓缩液进入二级集束式过滤器进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收。

本实施例中，采用一级集束式过滤器+动态陶瓷膜过滤系统分别独立进行固渣收集和固液分离，一级集束式过滤器主要用于拦截废水中的大部分固相颗粒，清液出液浓度稳定，降低了实施例 1-2 中废水直接进入动态陶瓷膜过滤系统因浓度升高造成陶瓷膜通量迅速衰减的问题，同时降低了废水中大颗粒对动态陶瓷膜过滤系统重机械密封磨损的风险。设置的二级集束式过滤器主要用于固相干渣的收集，可间歇运行，减轻了一级集束式过滤器的工作压力，使得一级集束式过滤器主要用于固液分离处理，无需因原位脱水频繁启闭阀门，降低阀门磨损。

实施例和实施例 1、2 所示工艺的区别在于，针对半导体制程中晶圆切、磨、抛废水中微细颗粒的粒径大小，而选择不同的工艺。当废水中微细颗粒的粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时，选用实施所示 1 或 2 所示的工艺，当所述微细颗粒的粒径不小于 $1\ \mu\text{m}$ 时，选用本实施例所示的工艺，均可有效解决废水中微细颗粒的回收和水资源的纯化再利用。

本发明所示的废水资源化综合回收利用工艺，不仅局限于半导体制程中晶圆切、磨、抛工序产生的废水，对于其他含有微细颗粒的废液均可适用，例如钛白粉废水、锂电材料粉体材料如磷酸铁锂等洗涤液等。本发明所示的废水资源化综合回收利用工艺，能有效解决废液中含有微纳米级的颗粒物回收难、无法原位干燥等问题。

实施例 4

如图 3~9 所示，本发明还公开一种陶瓷膜制备方法，该方法制备的

陶瓷膜作为动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件，具有高精度、高膜面硬度，低表面粗糙度，膜层具有更长的寿命和更优的抗污染性能，能够适用于高硬度、超耐磨、超细微粉半导体废水处理。

用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，

5 包括以下步骤：

步骤（1）：制备支撑层

将微米氧化铝粉料和烧结助剂、造孔剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 4~6h 制成浆料，再经过喷雾造粒、干压成型工序制成支撑层胚体，干燥去除掉里面的水分后进行烧制，在 200℃~650℃烧制过程中，造孔剂、粘结剂
10 剂等物质会发生分解，产生的气体使得烧制后的支撑层内部和表面都会出现多孔结构，提升膜片在废水过滤时的性能。

其中，氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 5~30um，各组分按以下比例配制混合：所述烧结助剂为氧化钛（0.5~1.25wt%）或氧化硅（2~5wt%）或氧化镁（0.5~2.5wt%），所述造孔剂为淀粉（3~8wt%）、碳粉（1~7%wt）
15 和纤维素（1.5~5wt%）中的一种或几种，所述分散剂为六偏磷酸钠和 PEG 中的一种或两种（2~4wt%），所述粘结剂为浓度为 10~15%的聚乙烯醇溶液（2~5wt%）。

在烧制过程中烧结助剂由固体变为液体，这种液相烧制能够促使晶粒重排和增强晶粒间的接触，进而提高晶界迁移率，促进细小晶粒的发育，增加
20 支撑体的强度。

步骤（2）：制备中间层

将微米氧化铝粉料和烧结助剂、助磨剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 6~8h 制成中间层膜浆料，经过涂覆、干燥和烧制后形成膜中间层；

其中，所述步骤（2）中氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 5~10um；各
25 组分按以下比例配制混合：烧结助剂为氧化硅（5~10wt%），助磨剂为六偏磷酸钠（0.5~1.5wt%），分散剂为 PEG（1~2wt%），粘结剂为配置的浓度 2~5%的 PVA 溶液（0.2~0.8wt%）。

该步骤制备的陶瓷膜的中间层孔径为 0.2~2 μm ，粗糙度 Ra 为 2.5~10 μm ，莫氏硬度 HM 为 3~4；

步骤（3）：制备分离层

将纳米氧化铝粉体和烧结助剂、粘结剂、氧化锆溶胶按比例搅拌均匀后
5 制成分离层浆料，再通过涂覆、干燥和烧制后形成膜分离层；

其中，中氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 0.1~1 μm ，各组分按以下比例配制混合：烧结助剂为氧化钛（10~15wt%），粘结剂为配置的浓度 5~10% 的 PVA 溶液（2~5wt%），氧化锆溶胶（2~10wt%）。

该步骤制备的陶瓷膜的分离层孔径为 50~80nm，粗糙度 Ra 为 0.2~
10 0.4 μm ，莫氏硬度 HM 为 8~9。

上述方法制备的陶瓷膜为实施例 1-3 中动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件。

本发明所示的制备方法制成的陶瓷膜，分离层中由于氧化钛的存在，在水中吸附水分子发生解离，相比于其他方法使用的烧结助剂，在表面更容易
15 形成羟基，亲水性能增强水分子的通过性好，过滤通量增加。

加入的氧化锆溶胶可以显著提高膜层的硬度和结合强度，莫氏硬度达到 8~9。主要原理是在高温烧制过程中四方氧化锆诱导相变增韧和微裂纹增韧，在处理半导体硅粉、碳化硅、金刚石等高硬度废水时，高硬度、高耐磨涂层能够拥有更长的作用效果。

20 加入的氧化锆溶胶由于增韧机理同时也减少了膜表面的缺陷，使得膜表面更光滑，粗糙度达到了 Ra0.2~0.4 μm ，在运行过程中细小纳米颗粒更不容易附着在表面造成膜通量衰减，反冲洗后通量恢复大。

该法制备的陶瓷膜抗弯折强度在 65~180MPa，强度高。由于运行时需要在特定速度下旋转并通过离心力的方式甩掉膜表面的污染物，因此相较于
25 静态过滤用陶瓷膜，动态陶瓷膜需要更高的强度。

如图 3~5 所示，本发明制备的陶瓷膜支撑层和分离层更加致密，孔径分别均匀，集中分布在 52~57nm 之间，过滤精度更高。

因此，这种陶瓷膜具有高精度、高膜面硬度，低表面粗糙度，膜层（即分离层）具有更长的寿命和更优的抗污染性能。应用于高硬度、超耐磨、超细微粉半导体废水工程时有更高的分离精度、更强的机械性能、更稳定更大的通量。选用这种动态陶瓷膜过滤系统与集束式过滤器结合处理工艺，工艺

5 系统运行稳定，分离精度高，通量稳定，能够集中回收半导体微细颗粒和纯水，系统能耗更低，符合国家双碳要求。

上文所列出的一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施方式的具体说明，它们并非用以限制本发明的保护范围，凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施方式或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

10 此外，应当理解，虽然本说明书按照实施方式加以描述，但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案，说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见，本领域技术人员应当将说明书作为一个整体，各实施例中的技术方案也可以经适当组合，形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

权 利 要 求 书

1. 半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，包括以下步骤：

5 步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过动态陶瓷膜过滤系统进行固液分离处理，产生的清液经检测合格后进入清水罐待处理，若未合格则再次进行固液分离处理，产生的浓缩液进入浓缩液罐；

 步骤（2）：将步骤（1）中的浓缩液通入集束式过滤器进行二次固液分离处理，微细颗粒沉积在集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液
10 则回流至动态陶瓷膜过滤系统再次循环处理；

 步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

 步骤（4）：将步骤（1）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行
15 纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至动态陶瓷膜过滤系统循环处理，最终实现固液分离；

 其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

 所述集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高集束式过滤
20 器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

2. 根据权利要求 1 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述步骤（1）中动态陶瓷膜过滤系统产生的清液经检测浊度小于 0.3NTU 时进入清水罐待处理。

3. 根据权利要求 2 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回
25 收利用工艺，其特征在于，所述微细颗粒的成分为 Si、Ce、SiC、CdTe、GaAs、InP、CdS、GaAlAs、GaAsP 中的任一种。

4. 根据权利要求 2 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回

回收利用工艺，其特征在于，所述动态陶瓷膜过滤系统的运行压力 0.01～0.2Mpa，所述陶瓷膜的过滤精度为 5～200 nm，其转速为 50～500Hz。

5 5. 根据权利要求 4 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述集束式过滤器的工作压力为 0.2～1MPa，所述集束式过滤器的过滤元件过滤精度为 0.2～1 μm 。

6. 根据权利要求 1 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述步骤（1）的废水先进行超声波预处理再经过动态陶瓷膜过滤系统进行过滤分离处理。

10 7. 根据权利要求 6 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述超声波处理的频率为 20～60kHz，强度为 2.0～10.0kW。

8. 根据权利要求 6 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述废水中微细颗粒的中位粒径 $D(50)$ 小于 50nm 时，进行超声波预处理。

15 9. 半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，包括以下步骤：

步骤（1）：将半导体制程中晶圆切、磨、抛废水经过一级集束式过滤器进行固液分离处理，微细颗粒沉积在一级集束式过滤器的过滤元件表面形成滤饼层，透过液进入动态陶瓷膜过滤系统进行处理；

20 步骤（2）：经动态陶瓷膜过滤系统处理后产生的清液经检测合格后进入清水罐待处理，若未合格则再次进入一级集束式过滤器进行处理，产生的浓缩液回流至一级集束式过滤器处理；

步骤（3）：多次循环处理后，将动态陶瓷膜过滤系统产生的浓缩液全部排入一级集束式过滤器进行最终固液分离处理，并对滤饼层进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收；

25

步骤（4）：将步骤（2）清水罐的水经过超滤系统和/或反渗透系统进行纯化处理，得到高纯水收集待用，所述反渗透系统产生的浓水回流至一级集

束式过滤器循环处理，最终实现固液分离；

其中，所述动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件为陶瓷膜，所述陶瓷膜的分离层中因含有氧化钛而具有亲水属性，因含有氧化锆而具有高弯折硬度；

所述一级集束式过滤器的过滤元件表面覆有纳米纤维膜，以提高一级集束式过滤器的固液分离效率，降低滤饼层的含水率。

10. 根据权利要求 9 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，所述一级集束式过滤器的浓液出口还连接有二级集束式过滤器，所述一级集束式过滤器处理量高于二级集束式过滤器的处理量；所述步骤（3）中一级集束式过滤器的浓缩液进入二级集束式过滤器进行原位脱水干燥处理，直至滤饼层含水率低于 30%，进行自动排渣工作，将微细颗粒回收。

11. 根据权利要求 1 或 9 所述的半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收利用工艺，其特征在于，当所述废水的微细颗粒的粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时，选用如权利要求 1 所述的工艺；当所述废水的微细颗粒的粒径不小于 $1\ \mu\text{m}$ 时，选用如权利要求 9 所述的工艺。

12. 一种用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤（1）：制备支撑层

将微米氧化铝粉料和烧结助剂、造孔剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 4~6h 制成浆料，再经过喷雾造粒、干压成型工序制成支撑层胚体，干燥去水分后进行烧制处理；

步骤（2）：制备中间层

将微米氧化铝粉料和烧结助剂、助磨剂、分散剂、粘结剂按比例混合球磨 6~8h 制成中间层膜浆料，经过涂覆、干燥和烧制后形成膜中间层；

25 其中，该步骤制备的陶瓷膜的中间层孔径为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ ，粗糙度 Ra 为 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ ，莫氏硬度 HM 为 3~4；

步骤（3）：制备分离层

将纳米氧化铝粉体和烧结助剂、粘结剂、氧化锆溶胶按比例搅拌均匀后制成分离层浆料，再通过涂覆、干燥和烧制后形成膜分离层；

其中，该步骤制备的陶瓷膜的分离层孔径为 50~80nm，粗糙度 Ra 为 0.2~0.4um，莫氏硬度 HM 为 8~9。

- 5 13. 根据权利要求 12 所述的用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 5~30um，所述步骤（2）中氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 5~10um；所述步骤（3）中氧化铝粉料中位粒径 D（50）为 0.1~1um。

- 10 14. 根据权利要求 13 所述的用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中所述烧结助剂为氧化钛（0.5~1.25wt%）或氧化硅（2~5wt%）或氧化镁（0.5~2.5wt%），所述造孔剂为淀粉（3~8wt%）、碳粉（1~7%wt）、纤维素（1.5~5wt%）中的一种或几种，所述分散剂为六偏磷酸钠和 PEG 中的一种或两种（2~4wt%），所述粘结剂为浓度为 10~15%的聚乙烯醇溶液（2~5wt%）。

- 15 15. 根据权利要求 14 所述的用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中烧结助剂为氧化硅（5~10wt%），助磨剂为六偏磷酸钠（0.5~1.5wt%），分散剂为 PEG（1~2wt%），粘结剂为配置的浓度 2~5%的 PVA 溶液（0.2~0.8wt%）。

- 20 16. 根据权利要求 15 所述的用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，所述步骤（3）中烧结助剂为氧化钛（10~15wt%），粘结剂为配置的浓度 5~10%的 PVA 溶液（2~5wt%），氧化锆溶胶（2~10wt%）。

- 25 17. 根据权利要求 12~16 任一项所述的用于半导体制程中晶圆切磨抛废水资源化综合回收的陶瓷膜制备方法，其特征在于，所述陶瓷膜为权利要求 1~10 任一项所述的动态陶瓷膜过滤系统的过滤元件。