

# 奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水處理之應用

林志高<sup>1</sup>、蘇揚根<sup>2</sup>

## 摘要

半導體業中之化學機械研磨廢水中主要含有奈米級之矽氧化物懸浮微粒，其具有相當穩定分散的能力。目前業界一般是以混凝沈澱方法或是薄膜方法來處理。本研究利用溶解空氣浮除法搭配奈米氣泡生成技術，由於其可產生奈米級的氣泡，可增加與 CMP 廢水中二氧化矽等顆粒接觸的機會。實驗的進行並搭配實驗設計，以求取更有代表性的數據及結果。根據資料顯示，單純調整廢水的 pH 值，並沒有任何的去除效果。而在浮除過程前先行添加活化劑以及添加捕集劑，可以有效地去除廢水中的奈米等級微粒。最後發現到，控制硫酸鋁在 250-321 mg/L，可以控制放流水濁度低於 5 NTU 以下的程度。而 CTAB 的效用則不顯著。處理水裡面會殘留 TOC，仍待後段設備處理。本研究證明了搭配奈米氣泡產生器的浮除技術可以對 CMP 廢水中的微細顆粒進行有效率的去除。爾後的研究方向將朝向連續式、多段式浮除處理。

關鍵字：化學機械研磨廢水、溶解空氣浮除法、奈米氣泡生成技術、實驗設計

## 一、前言

半導體製程利用各階段的高科技技術，生產高經濟價值的 3C(Computer, Communication, Consumer electronics) 產品，進而提高生活水準。然而，在追求更高水活品質的同時，也產生了許多不易處理的相關廢棄物。在環保意識掛帥的今日，除需於製程之中加入綠色生產的概念，更需以回收再利用的理念來處理產生的廢棄物，以符合國際的環保規範。現今化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 製程已廣泛應用於半導體產業中的製造程序，對於晶圓全面平坦化已是最普遍的製程。然而，由於 CMP 製程在半導體產業中其中的重要關鍵技術，其於研磨過程中所加入的研磨液 (Slurry) 以及大量的超純水來洗淨晶圓表面上所殘留的懸浮微粒或是金屬污染物，因而產生了 CMP 研磨廢水和後段清洗廢水

[1] [2][3]。

根據國外統計顯示，在半導體製程技術不斷地推陳出新下，製程需求水量亦會呈現倍數增加，因此 CMP 廢水量也將呈現逐年增加之趨勢。目前園區的廠家幾乎都以傳統化學混凝沉澱或薄膜方式來處理及回收 CMP 廢水。然而，半導體製造技術日益進步，相對在研磨廢水中之懸浮顆粒亦會變得比現今更為細小且更難去除，若再以傳統之化學混凝沉澱技術加以處理，易造成混凝沉澱操作的效能不彰，以及大量加藥的現象。再加上日益嚴苛之環保法規，CMP 廢水處理及回收將成為園區半導體廠商未來所共同面臨的重要課題 [4] [5]。

本研究所使用的溶解空氣浮除法 (DAF)，是利用高壓將通入的空氣溶入液體中，當此混合液體於一定壓力下釋放至浮除槽，溶解空氣因釋壓而產生細小的氣泡。此方法所產生的氣泡細小且表面積較大，可增加氣泡與粒子的碰撞機會 [6]。控制 DAF 的操作條件如 pH 值的控制和界面活

<sup>1</sup>交通大學環境工程研究所教授

<sup>2</sup>交通大學環境工程研究所碩士班研究生

性劑種類及數量，對於整個浮除過程中的效率也是相當地重要 [7] [8]。再搭配上廠商所研發的奈米氣泡生成技術 (NBG)，可將釋壓後的細小氣泡經過 NBG 後，以壓浮方式將混合液作再次的粉碎產生大量而細微的氣泡水 ( $<1 \mu\text{m}$ )。

本研究首先對 CMP 廢水進行基本特性分析，以瞭解其中的性質。再來則以 NBG 搭配本研究室所設計的溶解空氣浮除設備，進行一系列的實驗。希望藉由奈米氣泡的生成，能對 CMP 廢水中的微細顆粒達到吸附、成塊、上浮而達到固液分離的目的。並藉由不同的操作參數，來評估最佳的操作條件，以及對浮除的效果進行探討。最後，並與傳統的混凝方法作一比較。

## 二、實驗材料與方法

### 1. CMP 廢水來源

本研究中廢水來源為新竹科學工業園區某半導體工廠。所分析之物化基本特性項目包括 pH 值、濁度、導電度、懸浮固體物、總有機碳、界達電位、粒徑分佈及金屬含量等。其中界達電位及粒徑分佈採用 Malvern, Zetasizer3000HS 界達電位及雷射粒徑分析儀。金屬含量則使用水中金屬元素萃取消化法-微波輔助酸消化法 (NIEA W312.50C) 搭配火燄式原子吸收光譜法 (NIEA W306.51A) 分析水中的重金屬含量。

### 2. 奈米氣泡浮除設備

本研究主要是利用奈米氣泡浮除技術，研究微氣泡與 CMP 廢水裡面的奈米微粒去除的效果。並藉條件。實驗設備如圖 1 所示。

### 3. 實驗設計

本研究搭配實驗設計的理念，併入了反應曲面方法 (Response Surface Method)、中央合成設計 (Central Composite Design) 及  $2^k$  因子設計 (Factorial Design)。實驗組數的安排及相關統計圖表套用於統計軟體 Minitab R12。由改變 pH 值、迴流比、活化劑劑量與捕集劑劑量等四項操作參數，得到各參數對於浮除效果的影響。另一方面可以藉此求得最好的操作。

## 4. 實驗方法

根據本實驗的操作參數，利用實驗設計的精神，將實驗分成三個階段。

### (1) 第一階段

使用中央合成設計的方法，考慮 pH 值及迴流比兩項參數，以 HCl 及 NaOH 調整 pH 值 (操作範圍 2 - 9)，並控制進流水來調整迴流比 (操作範圍 10-100%)。之前的研究者指出，只是調整 pH 值而不添加任何藥劑，是無法對 CMP 廢水裡面的奈米微粒達到浮除的效果；但由於本實驗所用的設備具有產生達奈米等級的氣泡，首先就先進行不添加任何浮除藥劑時的實驗。

### (2) 第二階段

使用  $2^k$  因子設計的方法，以決定效果較好的浮除藥劑。此階段先進行 CMP 原水的瓶杯試驗，以決定活化劑 (硫酸鋁或氯化鐵) 及捕集劑 (油酸鈉或 CTAB) 兩項參數添加量的高低水準，如表 1 所示，並就濁度、SS 以及 TOC 的去除效率或殘餘濃度做比較，以找出最合適的加藥組合。

表 1. 第二階段設計因子水準表

Design factor	Level	
	-1	+1
$X_1$ : 活化劑劑量 (mg/L)	50	硫酸鋁: 150 氯化鐵: 100
$X_2$ : 捕集劑劑量 (mg/L)	10	40

### (3) 第三階段

依據第二階段所求出的加藥組合，搭配中央合成設計的方法，就濁度、SS、TOC、pH 以及導電度等項目進行迴歸分析及變異數分析，進一步評估出最好的加藥量。

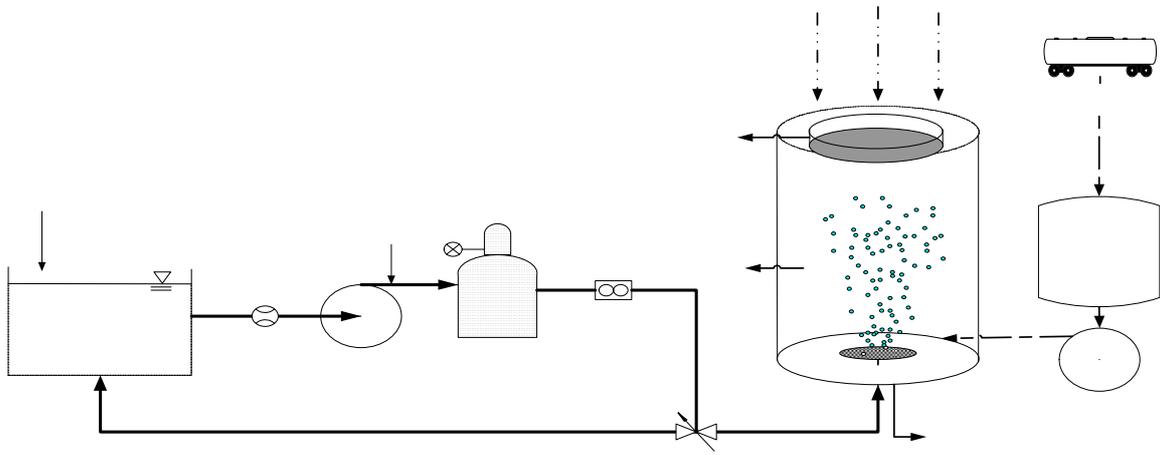


圖 1. 實驗設備圖

### 三、結果與討論

#### 1. CMP 廢水基本性質分析

表 2 為採集新竹科學工業園區某半導體工廠之 CMP 廢水，7 次採樣後的基本性質分析表。表中可發現該水質使用的水質相差甚大，由偏差值即可判斷出。分析所採得之廢水，水質呈鹼性（ $\text{pH} \approx 9$ ），且含有相當高的濁度及 SS，懸浮微粒的粒徑也相當地小（約 96 nm），界達電位儲著廢水裡面的顆粒相當地穩定，彼此不易聚集的情形。TOC 含量重金屬含量與它廠相比則偏低。

#### 2. 第一階段不添加藥劑實驗

結果顯示調整 pH 值的浮除效果相當有限，即使是調到  $\text{SiO}_2$  的等電位點（ $\text{pH}=2$ ），效果仍不顯著。另一方面，改變迴流比亦只有稀釋的作用。在下一階段的實驗則考慮添加藥劑來破壞顆粒的穩定，以得到更有效的去除效果。

#### 3. 第二階段添加藥劑實驗

藉由  $2^k$  因子設計的方法，並由主要效應及交互作用兩項評估項目，決定哪一種才是較好的浮除藥劑。表 3 為各種添加方式的效率比較。由表中可以發現氯化鐵+油酸鈉及硫酸鋁 + CTAB 為

最好的兩種添加方式，在去除率的表現上也差不多。考量到環保署放流水標準限定陰離子界面活性劑濃度為 10 mg/L，故選擇硫酸鋁+ CTAB 為下一個階段的添加方式。

表 2. 半導體廠 CMP 廢水之基本性質分析

項目	分析結果
pH	$9.0 \pm 0.3$
導電度 (ms/cm)	$0.49 \pm 0.14$
濁度 (NTU)	$193 \pm 53$
懸浮固體物 (mg/L) <sup>2</sup>	$1767 \pm 450$
總有機碳 (mg/L)	$4.49 \pm 3.82$
粒徑範圍 (nm)	30 - 400
平均粒徑 (nm)	$96.2 \pm 0.6$
界達電位 (mV)	$-47.6 \pm 1.6$
Fe (mg/L)	0.41
Ni (mg/L)	N.D. (<0.03)
Cu (mg/L)	N.D. (<0.02)
Cd (mg/L)	N.D. (<0.01)
Pb (mg/L)	N.D. (<0.02)

<sup>1</sup>採集日期分別為 92/9/28、92/10/7、92/11/18、92/12/09、92/12/23、93/3/10，每次採樣 800 公升。

<sup>2</sup>採取孔徑為 0.1  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後所測得之結果

表 3. 添加方式比較表

添加方式	濁度去除率(%)	SS 去除率(%)	TOC (mg/L)
硫酸鋁+油酸鈉	88.6	100	4.58
氯化鐵+油酸鈉	97.7	100	1.46
硫酸鋁+CTAB	96.3	100	4.66
氯化鐵+CTAB	85.3	100	4.54

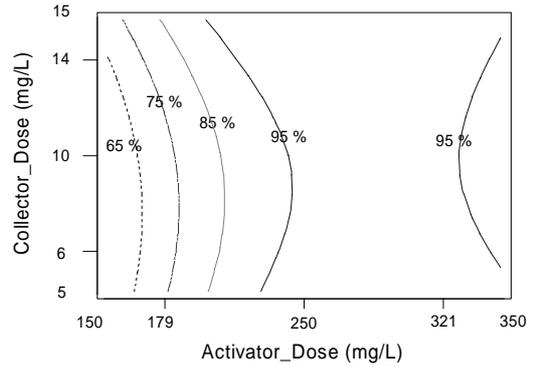


圖 2. 濁度去除率等高線圖 step.3

4. 第三階段評估藥量最佳化實驗

由上一個階段所得的最佳添加方式：硫酸鋁+CTAB，進行中央合成設計的實驗。藥劑的高低水準由瓶杯試驗所決定，如表 4 所示。

表 4. 第三階段設計因子水準表

Dose	水準				
	-1.414	-1	0	1	1.414
X1 (mg/L)	150	179	250	321	350
X2 (mg/L)	5	6	10	14	15

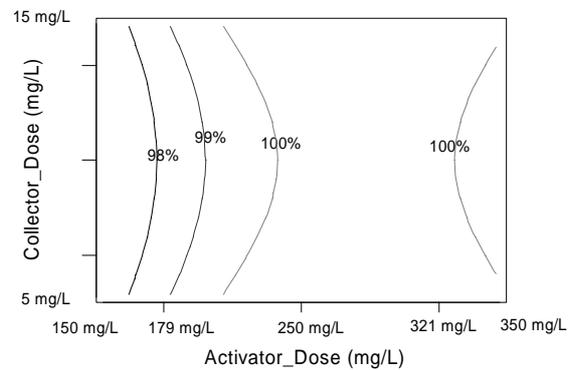


圖 3. SS 去除率等高線圖 step.3

(1) 濁度及 SS 去除率

經由迴歸分析及變異數分析顯示，CTAB 對於濁度及 SS 的去除的影響並不顯著 ( $P > 0.05$ )，而硫酸鋁對於去除效果則是屬於顯著的效應 ( $P < 0.05$ )。圖 2 及圖 3 分別為濁度及 SS 去除率的等高線圖。由圖中可以發現控制硫酸鋁劑量在 250-321mg/L 的範圍，可以分別得到 95% 以上及幾乎 100% 的濁度和 SS 去除率。

(2) TOC 殘餘濃度

由於原水中 TOC 即相當高 (12.3 mg/L)，實驗中所添加的 CTAB 並不能相當詳盡地代表處理前後 TOC 的變化。但如果活化劑能控制在 250mg/L 的劑量，可略微降低 TOC 的含量。據研判，活化劑劑量添加得當時（無電性逆轉或劑量不夠的問題），可對水中微細粒子進行電性中和或是親疏水性質改變時，當膠羽成型、污泥沈降或是浮渣上浮可一併帶走水中的 TOC。

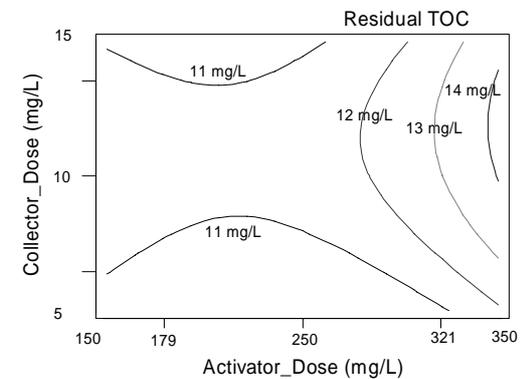


圖 4. TOC 殘餘濃度等高線圖 step.3

(3) pH 和導電度

由圖 5 可以發現到，增加活化劑劑量會降低水中的 pH 值。Duan and Gregory (2003) [9] 的研究指出，添加鐵鹽或是鋁鹽種類的活化劑（混凝劑）時，於產生該金屬氫氧化合物沈澱時，會消耗水中的鹼基，而導致水中的 pH 值下降。而導電度的等高線圖如圖 6 所示，處理水中的導電度來

源主要來自於活化劑。

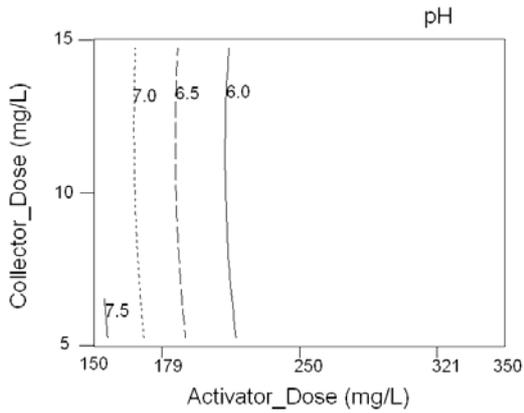


圖 5. pH 等高線圖 step.3

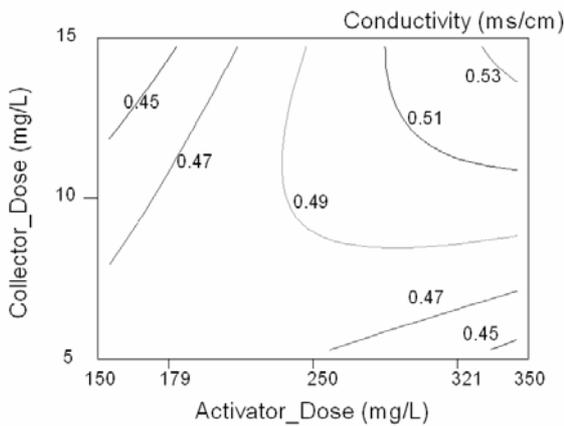


圖 6. 導電度等高線圖 step.3

### 5. 與傳統混凝沈澱的比較

為了比較出奈米微氣泡浮除技術與傳統混凝沈澱方法的差異，在這一節嘗試做兩組實驗比較兩者的優劣。在浮除試驗中，添加 200 mg/L 硫酸鋁，10 mg/L CTAB，經過快混 5min，慢混 5min 及在操作壓力 9 kg/cm<sup>2</sup>。情況下浮除 1 min，再進行採樣分析。在混凝試驗中，添加 200 mg/L 硫酸鋁，經過快混 5min，慢混 5min，再進行採樣分析。從圖 7 上可以很明顯地發現到，浮除方法在第 40 分鐘就已經有好的效果（濁度= 7 NTU，SS= 0 mg/L），第 100 分鐘濁度為 3.4 NTU。混凝方法則要在第 60 分鐘才會有好的效果（濁度= 6.7 NTU，SS = 0 mg/L），第 100 分鐘濁度為 5.5 NTU。再由圖中的斜率變化來做效益分析，浮除技術與

傳統的混凝沈澱方法各可分成兩個反應階段。浮除技術同時具有微氣泡的混合及浮除作用加上膠羽的成核及沈澱作用兩個階段，約耗時 30 分鐘；傳統的混凝沈澱方法亦有膠羽成核與沈澱兩階段，約耗時 50 分鐘。在分離時間上前者快了 20 分鐘，分離效益快了 40 %。由此可知，奈米微氣泡浮除技術在分離 CMP 廢水中微粒的效率上而言，是比較佔優勢。圖 8 為浮除完成後的照片。上層為浮渣層，底層為沈澱的污泥，中層為處理後的澄清水。

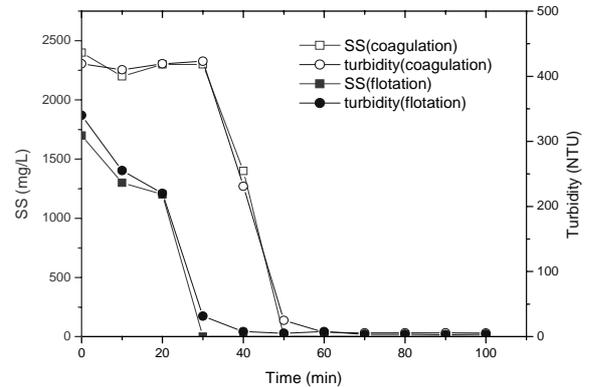


圖 7. 浮除與混凝方式效率比較圖



圖 8. 浮除後完成圖

#### 四、結論

經由本研究之結果可以得到以下之結論：

1. CMP 廢水裡面含有大量奈米等級的微粒，並由粒徑及界達電位分析得知這些奈米微粒在水中呈現穩定的狀態。
2. 在第一階段的試驗中，發現到 pH 值並不是很重要的因素。
3. 在第二階段決定了以硫酸鋁及 CTAB 當作活化劑及捕集劑的選擇。
4. 在第三階段加藥量最佳化的試驗中，最後發現應添加硫酸鋁 250-321 mg/L 的範圍，可以得到濁度及 SS 去除率達 95 % 以上的去除效果。而捕集劑 CTAB 於本研究中的效果並不顯著。但處理水中的 TOC、pH 及導電度仍須後段處理設備處理，方能回收至廠內再利用。
5. 本研究在爾後的實驗規劃中，將朝向連續式、多段式浮除處理，以更符合實廠的處理方式。

#### 五、參考文獻

1. 戴寶通，“化學機械研磨技術積體電路製造關鍵技術”，工業材料，113 卷，第 65-71 頁 (1996)。
2. 張俊彥，“積體電路製程及設備技術手冊”，中華民國經濟部技術處 (1996)。
3. 李明哲、江岱叡、吳仁達，“半導體工廠用水節約之研究”，工業減廢暨永續發展研討會論文集 (1998)。
4. 詹耀富，“以柱槽溶氣浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研究”，碩士論文，國立成功大學，資源工程學系 (2000)。
5. 連介宇，“半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除程序處理之研究”，碩士論文，國立台灣科技大學化學工程學系 (2001)。
6. Matis K. A. and Mavros P., "Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions", Separation and Purification Methods 20, No.1,

1-48 (1991).

7. Matis K. A., "Flotation Science and Engineering", Dekker, New York (1995).
8. Edzwald J. K., "Principles and Applications of Dissolved Air Flotation", Water Science and Technology 31, No.3-4, 1-23 (1995).
9. Duan J. and Gregory J., "Coagulation by hydrolyzing metal salts", Advances in Colloid and Interface Science 100-102, 475-502 (2003).