

晶圓製造業低濃度氫氟酸廢水回收再利用之實務探討

楊名宏*、褚衍萍*、林怡成*、廖政一**、盧益得**、莊永豐**

摘 要

半導體產品各種製程需使用大量含氟之化學品及氣體,最終皆會產生含氟廢水,以往皆視為廢水處理至小於 15ppm 後放流。此方式不但耗費藥劑且使用/排放量大增。以本廠為例,含氟廢水中濃度介於 1%~10ppm 佔整體含氟廢水之 90% 以上,如能加以回收再利用將能發揮極大之經濟效益及大量減低污染排放。

本廠低濃度氫氟酸廢水包含:1.製程機台排水、2.廢氣處理設施(機台端局部廢氣處理設施及中央廢氣洗滌塔)洗滌之廢水,其中以廢氣處理設施洗滌廢水具低氟濃度($<100\text{ppm}$),排放量大且富含其他離子及細微顆粒最難處理,亦為改善之標的。本廠主要以 RO 為回收去除機制,但運轉初期操作十分不順暢且回收率低。

經部門及跨部門/廠區同仁合作,以實驗設計及 QIT 手法鑑別,求得最佳操作參數,目前設備運轉回收率可達 85%,產水氟濃度 $<2\text{ppm}$,並持續供應給冷卻水塔等次級用戶,大幅減低本廠自來水用量及放流水量。

本系統改善運轉至今實際回收產水量為 $1,007,381\text{m}^3$,相當於 1/5 座寶山水庫之蓄水量。共節省自來水費 1,208 萬、污水廢 967 萬元。系統運轉穩定且產水量持續以每年 5~10% 成長。

【關鍵詞】低濃度氫氟酸廢水、局部廢氣處理設施、中央廢氣洗滌塔、逆滲透處理

*聯華電子廠務部 工程師

**聯華電子廠務部 經理

Practices of low concentration hydrofluoric-acid wastewater reclaim system using in a semi-conductor fab

Daniel Yang*、Y.P. Chug*、Yi Chen Lin*、C.Z. Liao** Y.F. Chuang**、Y.D. Lu**

Abstract

Semiconductor use a large amount chemicals and gas with fluorine, will all produce and include fluorine waste water finally, all regarded waste water treatment smaller than 15ppm in the past. Take our factory as an example, concentration between 1% ~ 10ppm includes all fluorine waste water more than 90 % , if we can retrieve and utilize will get great economic benefits and lower disposal of pollutants .

The low-density hydrofluoric acid waste water of our factory includes: 1.Process drain down waste , 2 .Waste water of treatment facilities waste gas (Local scrubber Central scrubber), , heavy to include other ion and slight most difficult to punish particle while being rich emission have among them, it is also a target improved. Our factory regards RO as reclaim, but it is not very smooth in initial and the rate of recovery is low.

The department system to the processing effect of this low fluorine density wastewater, the best parameter increment processing effect by operating by reach. Cause across the section/factory area colleague cooperation, we design with the experiment and the QIT skill discriminates. Now , equipment recovery can be up to 85 % , produce water and Fluorine thickness <2ppm, reuse for C/T, and low down our factory waste water consumption and free by a wide margin.

System retrieve water yield 1007381 m³, equivalent to 1/5 treasure water demand. Total saving city water cost can reach to NTD 12,080,000 and sewage cost 9,670,000. The system operates stability and water yield to last to grow up by 5~10% for every year.

【Keywords】 Low thickness hydrofluoric acid waste water、Local scrubber、Central scrubber、Reverse Osmosis

*UMC Engineer

**UMC Manager

一、系統簡介

(1) 本系統設置及改善緣由

本廠區位於新竹科學園區三期，需符合國家最高標準製程回收率 > 85% 以上，所以於民國 92 年設置低濃度氫氟酸廢水回收再利用系統（以下簡稱 LHF 回收系統）。原系統設計為處理製程（晶圓製造沖洗）排放低濃度氫氟酸廢水，最大處理量 600CMD。原系統設置如圖 1 所示。

本廠含氟廢水來源及處理方式如圖 2 所示，主要來源為製程廢水及廢氣處理設施洗滌水兩大類；其中我們又將含氟排水依氟離子濃度區分為：

- (1) 濃氫氟酸廢水 (CHF)：其氟濃度 > 0.5%，為製程廢水，收集後直接進氫氟酸處理系統（氟系）處理。
- (2) 稀氫氟酸廢水 (LHF)， $10\text{ppm} < \text{氟濃度} < 0.5\%$ ，包含低氟濃度製程廢水、Local scrubber（製程端廢氣處理設施 L/S）、Central scrubber（中央廢氣洗滌塔 C/S）排水。以往皆未處理或於氟系處理後放流。

2. 原系統操作改善目標

隨著產能持續增加，LHF 廢水日益增加、其中以廢氣處理設施洗滌廢水（L/S、C/S）增加最為顯著。這些大量增加之低濃度氫氟酸廢水，直接衝擊製程回收率 > 85% 之要求，故系統需設計改善。改善標的為：

- (1) 捨棄處理後符合排放水質思維，引進廢水回收再利用之觀念。
- (2) L/S、C/S 排水皆須回收再利用（如圖 3）。
- (3) 系統產水水質需能符合冷卻水塔（C/T）等二及客戶使用。

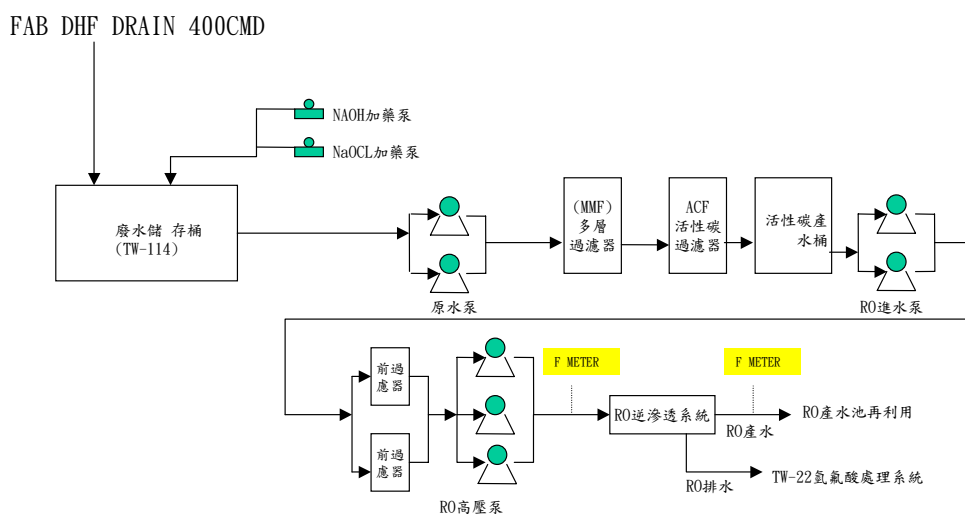


圖 1 原 LHF 系統示意圖

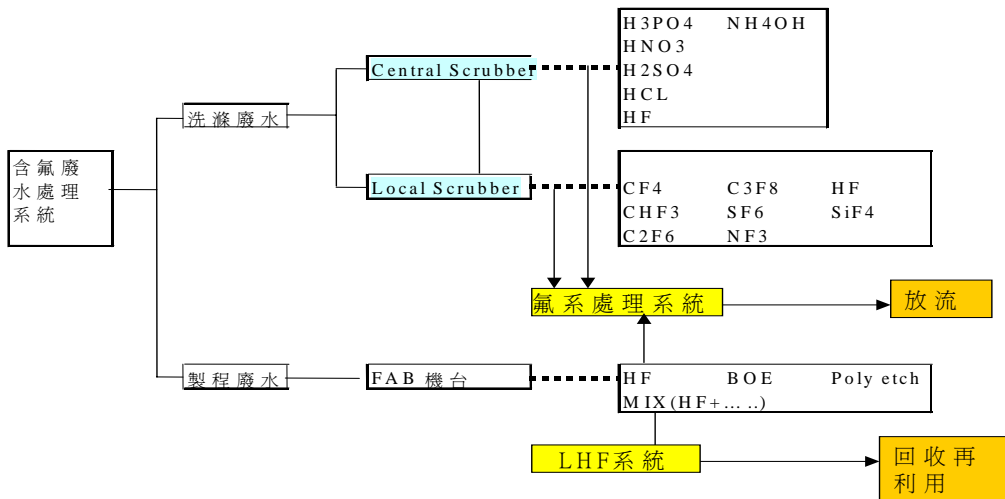


圖 2 含氟廢水來源及處理方式

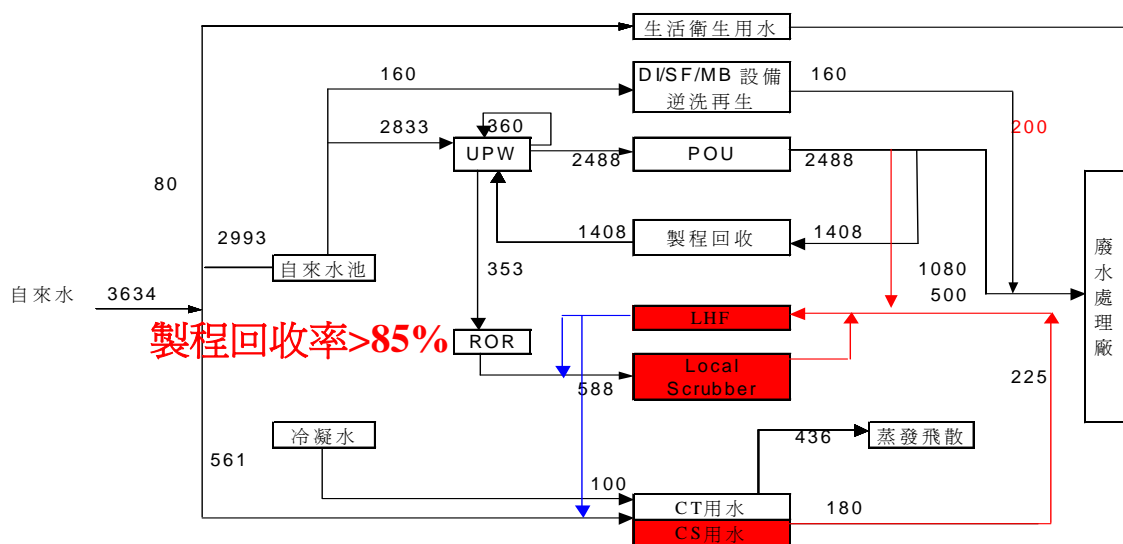


圖 3 產能增加製程回收率 > 85%之方式

二、現況分析

改善因廢氣處理設施洗滌排水水質不佳，導致系統處理困難點：

1. 本廠區廢氣處理設施洗滌排水水質不佳，其中包含：

(1) L/S、C/S 排水溫度

L/S 以高溫裂解水洗處理，排水溫度偏高（35~45°C），如不降溫難以處理；C/S 主要處理 FAB 內氣體，排水溫度低（15~20°C）。

(2)L/S 排水中富含鐵、矽酸鹽、氟化物等化合物，於前處理中去除效果差，導致 RO 嚴重阻塞。

(3)L/S 排水中富含 $< 10 \mu\text{m}$ 以下之細微顆粒，原前處理系統設計僅能去除 $> 20 \mu\text{m}$ 以上之細微顆粒，導致 Filter、RO 嚴重阻塞。

(4)C/S 排水中富含大量微生物、TOC，使得設備阻塞嚴重。

2.原 LHF 最大處理量為 600CMD，但欲處理廢氣處理設施洗滌排水，處理量需放大至 880CMD，但因本廠為舊廠改建已無空間再增設。

加入廢氣處理設施洗滌排水後 LHF 系統水質、量分析如表 1、2 所示。

3.RO、 $5 \mu\text{m}$ Filter 阻塞嚴重，人力、設備成本十分沉重。

4.現有場地不足，無法擴充設備。

表 1 加入廢氣處理設施洗滌排水後 LHF 系統水質、量分析

UMC 8E LHF回收系統原水分析紀錄				
水樣種類	FAB LHF	L/S	C/S	加權平均
PH	3.2	4.1	7.8	4.5
溫度 $^{\circ}\text{C}$	25.5	36.5	15.6	30.2
Conductivity $\mu\text{S/cm}$	460	1660	1432	1337.4
總溶解固體	113	166	214	162.0
氯鹽 ppm	9	2.5	8.9	5.2
硫酸鹽 ppm	0.26	6.9	3.1	4.7
磷酸鹽 ppm	<0.02	0.03	<0.02	0.0
氟化物 ppm	223	43.4	72.3	90.8
鐵 ppm	0.74	32.6	0.36	19.4
硝酸鹽 ppm	4.47	10.9	N.D.	7.5
矽酸鹽 ppm	82.1	103	2.05	80.3
總菌數 cfu	50	3.2×10^4	2.5×10^5	8.8×10^4
摏有機碳 ppm	4.56	25.3	38.6	22.77
水量 CMD	200	500	180	

表 2 加入廢氣處理設施洗滌排水後 LHF 系統原水 Particle 粒徑分析

送測液體名稱	T-W114				
	2	5	10	20	30
送測液體所含顆粒平均值/10cc	24484.3	6497.6	1956.7	325.8	74.8
實際所含之顆粒數/10cc	24484.3	6497.6	1956.7	325.8	74.8
送測液體所佔體積比	195874.4	812200	1956700	2606400	2019600
送測液體所含不同粒徑雜質體積比	2.6%	10.7%	25.8%	34.3%	26.6%

三、改善方法及效果

1. LHF 水質不佳系統調整操作改善：

DESIGN SOLUTION FUNCTION

(1) 溫度：引入 C/S drain(15°C/150CMD)→SYSTEM RAW WATER:30.2°C

利用製程排水特性自行中和原水溫度，不需增設熱交換器。

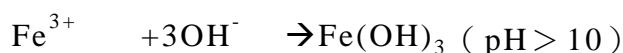
(2) 鐵離子：原水添加 NaOCl+NaOH

L/S chamber 多為鋼構製成，於特氣處理過程高溫、酸性環境下皆會釋放出鐵離子，而鐵離子經氧化劑氧化後形成三價鐵，再於高鹼度環境下形成大顆粒之氫氧化鐵（即為環工界常使用之混凝劑），於下游過濾系統中去除。本系統設置之優點：

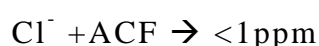
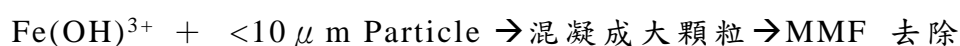
① 於去除鐵離子過程中將微小 Particle 自行混凝，不需再外加混凝劑。

② 一般線上外加混凝劑需十分精準，過多或不足將造成下游過濾系統嚴重阻塞。但本系統混凝劑為自然形成，只要氧化劑過量添加即可達之穩定效果。

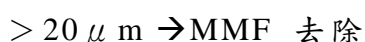
③ 過量添加之氧化劑於活性碳塔（ACF）中吸附去除。



同時自行形成混凝劑將微小 Particle 混凝成大顆粒



(1) Particle：



(2) 氟化物：

氟離子於鹼性環境中會形成氟化鈉等化合物，文獻記載 Ph 越高 RO 對其去除率越佳



(3) 矽酸鹽：

H.E.R.O（High Efficient Reverse Osmosis System），廣泛的應用於純水製造系統中，本次我們將挑戰應用於製程洗滌廢水之回收系統。設

計優點為：

①高 Silica 原水之 RO 處理

pH (>10) Silica 溶解度高 +RO→去除>95%

②高 pH 領域(>10)有機酸 (TOC) 等物質促進其離子化而被 RO 去除

③Fouling 高耐性

於高鹼性運轉，水中懸濁物質因電性相斥而不易附著於 RO 表面，造成阻垢。

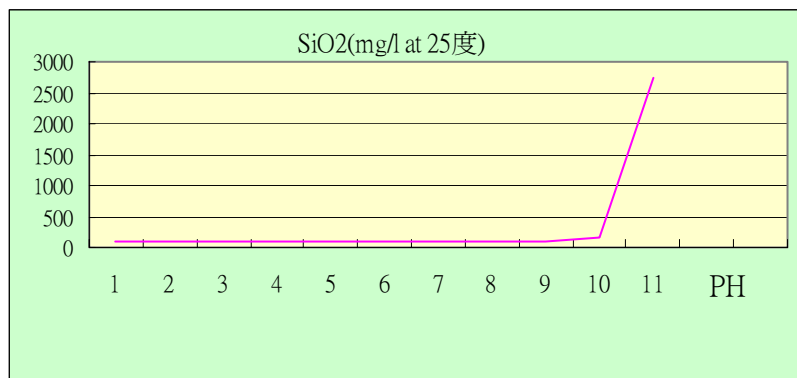


圖 4 Silica 之溶解度與 Ph 之關係

(6)微生物(菌)：

添加 NaOCl 去除，高鹼度環境抑制 ACF 後段流程微生物再度滋生。故原系統 MMF+ACF+1 μ m filter +RO→產水再利用只經再設計調整後即可適用。

2.改善成效

(1)對 Particle 去除能力改善：以下為改善後系統對 Particle 之去除能力

LHF 前處理 (MMF+ACF) 對 particle 去除率			
粒徑	改善前	改善後	改善幅度
2 μ m	9%	74%	721%
5 μ m	63%	94%	49%
10 μ m	75%	99%	32%
20 μ m	87%	100%	13%
30 μ m	100%	100%	*

Filter 對 Particle 去除率改善			
粒徑	改善前	改善後	改善幅度
2 μ m	78%	92%	18%
5 μ m	74%	96%	30%
10 μ m	86%	100%	16%
20 μ m	100%	100%	*

結論：前處理效能大幅改善，RO 入口水質 SDI < 5，達成計劃目標

(1)對主要離子化合物去除能力改善：產水水質良好，符合次級用戶需求，達成計劃目標。

改善後 LHF 系統 RO 去除率			
濃度(mg/L)	原水	產水	去除率
鐵離子	19.4	ND	100%
氟化物	90.8	<2	98%
矽酸鹽	80.4	<1	99%

(2)對微生物去除及抑制改善：微生物去除及後段抑制效果佳，達成計劃目標

	原水	ACF 後	RO 前
總菌數 CFU	8.8×10^4	56	45

(3)系統改善前後各設置參數比較：

	原系統設計	改善後參數
原水種類	晶片製造低濃度氫氟酸廢液	晶片製造低濃度氫氟酸廢液+洗滌廢液
pH 值	7~8	> 11
微生物抑制	無	添加 NaOCl
前處理 Particle 去除	>20 μ m	>1 μ m
SiO ₂ 去除	無	>98%
回收率	70%	>85%
Filter 濾徑	5 μ m	1 μ m

3.LHF系統處理量不足改善

後段 RO 系統經過 Design 調整後，結果十分另人滿意。故 RO 處理量增加 280CMD 只需再增加膜組即可。但前處理系統 (MMF+ACF) 受置於場地限制無法再擴充。故此階段我們將努力朝向放大前處理系統處理量。

(1)利用實驗設計提昇系統最大處理量：

利用田口實驗法，選擇實驗對象 pH 值、氧化劑 (NaOCl) 濃度及 MMF+ACF 處理量為控制因子(三水準三變數的直交表)求得各參數最佳化。

	氧化劑濃度(mg/L)	原水 pH	產水量(M ³ /HR)
RUN 1	5	11.5	45
RUN 2	5	11	35
RUN 3	5	10.5	25
RUN 4	4	11.5	35
RUN 5	4	11	25
RUN 6	4	10.5	45
RUN 7	3	11.5	25
RUN 8	3	11	45
RUN 9	3	10.5	35

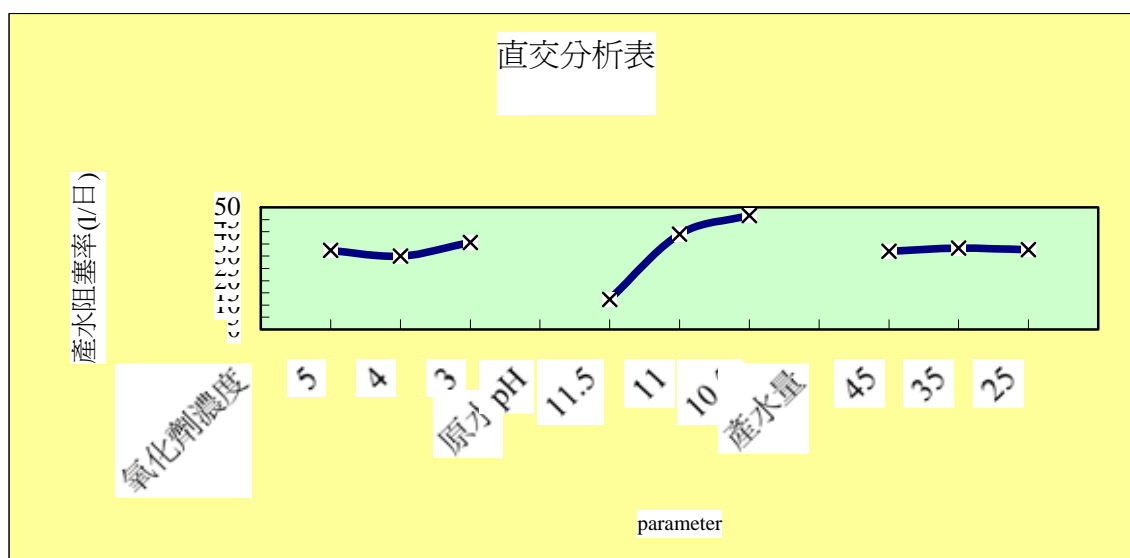


圖 5 直接分析數值結果

由分析結果可知：

- ①前處理系統處理效率（RO 產水阻塞率）只和原水 pH 值調整有關
- ②當 PH 值越高時，處理效果越好。
- ③一般 RO 膜操作 pH 值介於 2~11，故以 pH 值=11 求得系統最佳操作參數為：pH=11、氧化劑濃度 4mg/L、前處理處理量 40m³/hr

(2)前處理系統 MMF、ACF 反洗時間最佳化：

已求得系統最佳參數下前處理最大處理量為 40m³/hr，為符合原水處理量 880CMD 之要求，故前處理每日至少需運轉：880CMD/40(m³/hr)=22hr。困難點如下：

①MMF、ACF 反洗各需時 1 個小時→每日 MMF、ACF 至多僅能反洗一次

②場地受限無法再增設 Stand-by 前處理系統

我們將以 MMF+ACF 操作時間對去除 Particle 能力、處理量及壓差之影響為指標，以實測 Particle 數據分析求出最佳反洗時間。

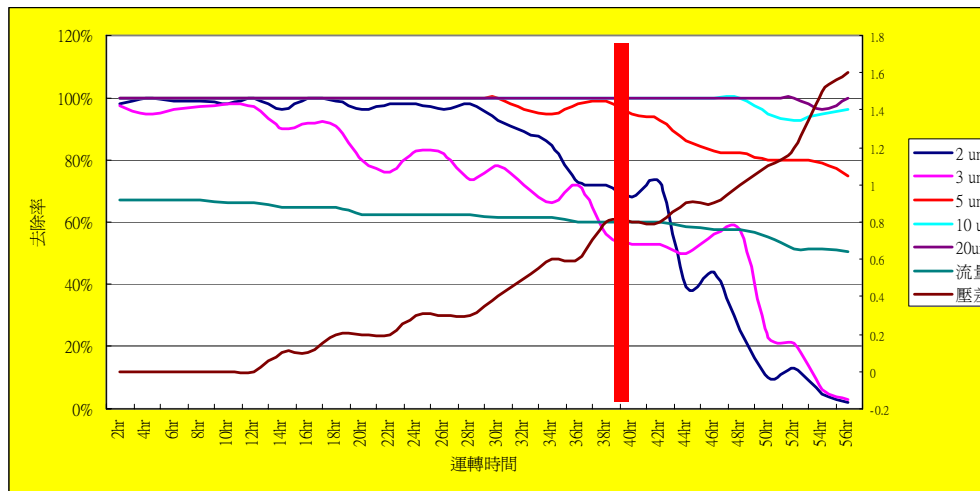


圖 6 MMF+ACF 操作時間對去除 Particle 能力

結果發現當系統操作 > 40hr 後 Particle 將大量洩漏，壓差急遽上升，流量快速減低。求得前處理系統最大操作時間需 < 40hr。故將前處理系統反洗時間定為 38hr 反洗一次。

38hr/24hr=1.58 天符合需求，故系統每日可運轉 22.7hr→22.7×40=900CMD。至此系統改善、最佳化調整完畢。

四、本系統設置操作優點

1. RO 膜使用 DI 區汰換再利用

本系統 RO 膜使用本廠純水區報廢之 RO 膜回收再利用，一般純水系統 RO 膜運轉 3~5 年皆須全面更新，故本系統再利用 RO 膜可自給自足。系統 RO COST=0。

2. 系統添加之藥劑皆可回收再利用

(1) RO 高鹼度產水與其他製程酸性回收水混合，取代原本產水供應系統 pH 調整之液鹼

(2) RO 高鹼度濃縮排水至 HF 處理系統再處理，取代原本 HF 處理系統 pH 調整之液鹼，故 LHF 系統添加之液鹼 COST=0

(3) 利用原水鐵離子自行反應形成混凝劑，操作不需再添加，COST=0

3. 工程金額節省：總工程費用:770 萬元→同處理量初設金額最低(友廠同處理量約 1,500 萬)

4. 工程流程簡易且佔地小

(1) 本系統因無須 Stand-by 之處理系統，佔地約節省 30%，同處理量佔地最省

(2) 相較他廠樹脂回收系統，佔地更約節省 65% 以上

5. 操作費用節省：產水成本：3.17 元/m³→業界最低(他廠平均約 10 元/m³)

表 6 LHF 系統運轉成本分析

計算項目		單價(元)	數量/日(次)	單位	次/年	再利用	再利用節省 (元/年)	小計(元/年)
公用	CDA	0.2	2	M ³	365*			146
	電							
	鼓風機	2	0.8952	度	365*			653
	Pump	2	812.128	度	365*			592,853
化學品	NaOCL	3	50	Kg	365*			54,750
	NaOH45%	4.65	336	Kg	365	回收DI樹脂再生廢液鹼使用	570,276	0
消耗品	無煙煤	12	1900	L	1*			22,800
	石英砂	9	950	L	1*			8,550
	活性碳	22	2000	L	1*			44,000
	Filter	125	48	支	24*			144,000
	RO膜管	25000	48	支	0.33333	使用DI 回收膜	400000	0
Total	以年計							867,753
	以天計							2,377
	產水量750cmd 以M ³ 計							3.17

6.投資效益高：每年操作成本及設置成本約 1.3 年回收

LHF回收工程預估效益分析	
自來水水費	12 元/M ³
科管局污水處理費	10 元/M ³
廢水處理費	5.0 元/M ³
每日回收產水再利用750CMD	
每日節省經費	自來水水費+科管局污水處理費
	= 750CMD*(12元/m ³ +15*0.8)
	= 18,000 元/Day
每年節省經費	6,570,000 元/年

7.系統操作保養簡易、安全性高：

(1)系統操作保養簡易：每月僅需 6hr 人力操作維護

	Loading (HR/次)	頻率	總時數 (HR/月* 人)
RO清洗	2	1次/月	2
FILTER更換	1	2次/月	2
Meter校正	2	1次/月	2

(2)系統操作安全性高：


RO回收系統操作安全性評比				
	再生/清洗週 期	再生清洗 時間	再生清洗藥劑量	再生清洗廢 液量
樹脂系統	次/日	3~4HR/次	45% NaOH:600L	35m ³
RO系統	次/月	1HR/次	45% NaOH:20L	0.5m ³
安全風險 考量要素 評比	人員每日再 生安全風險 高	再生時間 長風險高	高濃度/高計量藥 劑運送安全風險 高	需增設池槽 再處理廢安 全風險高液
評比結論	RO系統優	RO系統優	RO系統優	RO系統優

六、系統運轉實際成效

1.系統產水水質良好

水質長期監測皆符合客戶（C/T、C/S、L/S）需求，下列為冷卻水塔補

充水每月水質檢測數據及建議水質標準。

		Rumiz®椿達實業有限公司 Tel : 03-5247222 Fax : 03-5267222 住址：新竹市西大路190號
WATER ANALYSIS REPORTFor：聯華電子(股)公司FAB -8ESample Date：95.03.17		5267222 住址：新竹市西大路190號
Sampling Point Item	Sampling Points	Control Limits
	CW冷卻水	CW冷卻水
pH	8.4	7.5 ~ 9.5
Specific ConductanceMicromhos 25°C (電導度)	1081	1200 ↓
M-AlkalinityAs CaCO ₃ ppm (M-鹼性度)	101	120~300
Total HardnessAs CaCO ₃ ppm (總硬度)	45	450 ↓
Silica as SiO ₂ ppm(二氧化矽)	2	<120
Total IronAs Fe, ppm (全鐵)	0.21	<2.0
Copper As Cu, ppm (銅離子)	0.23	< 0.3
M.B Count , cfu/ml(總細菌數)	*	< 50×10 ⁴
藍氏指數 LSI.(碳酸鈣飽和指數)	0.37	+0.50 ~ +2.50
安定指數RSI	7.66	
磷酸根PO ₄	<0.2	
MolybdateAs MoO ₄ (鉬酸鹽)	5.6	5 ~ 10
Chelate agent	18	

冷卻水塔補充水水質建議值

項目	水質限值
pH	7.0~10.0
M-Alkalinity(as CaCO ₃) , mg/L	7.0~10.0
Mn , mg/L	7.0~10.0
SiO ₂ , mg/L	< 50
T-Fe , mg/L	< 0.5
TDS , mg/L	< 500
Bacteria , organism/L	< 100
SO ₄ ⁻² , mg/L	< 200
PO ₄ ⁻³ , mg/L	< 1
COD , mg/L	< 10
SS , mg/L	< 3
Turbidity , NTU	< 10

*林園廠參酌台鋼公司及美國 EPA 與 WPCF 標準，訂定之建議值。
資料來源：陳彥旻，2003

2.回收再利用效果良好

(1)LHF 系統運轉至今實際回收產水量為 100,7381m³，共節省自來水費:1,208 萬元、污水廢：967 萬元。相當於 1/5 座寶山水庫之蓄水量。

(2)系統運轉穩定且產水量持續成長

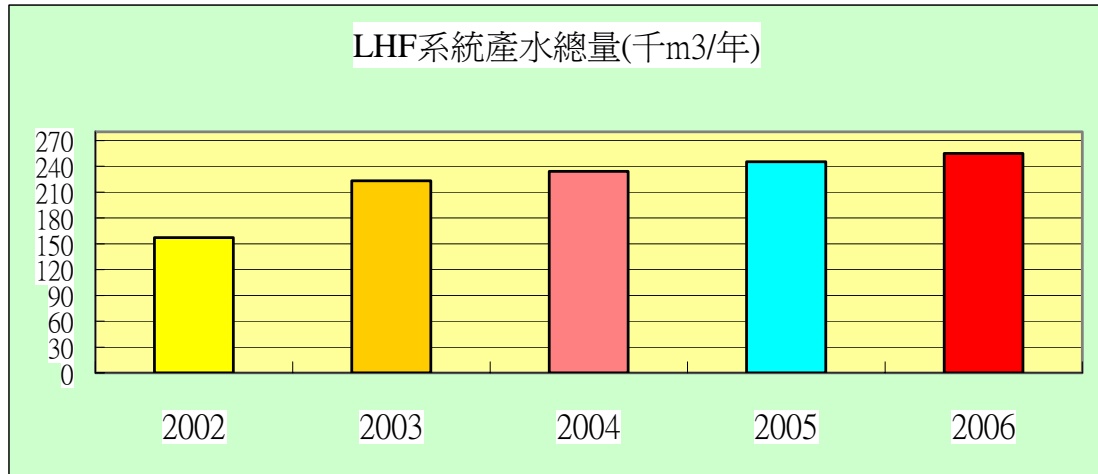


圖 7 LHF 系統運轉至今產水量成長

七、結 論

- 1.本廠捨棄廢水處理放流之既有模式，利用舊有設備導入回收再利用觀念，不但取得最適化之操作參數，更大幅提高 RO 產水系統之回收率，達到水資源循環再利用之成效。
- 2.本系統成功的發展出一套新型態之回收再利用模式及觀念：
 - (1)舊系統改善、調整。
 - (2)系統耗材、藥品等操作資源再利用，成功創造超低操作成本
 - (3)佔地小、操作維護簡易，十分適合提供其他有相同問題之廠區作為解決問題的參考。
- 3.本系統運轉成效良好，產水供給二及客戶使用，成功的將廢水處理廠轉變成廢水回收再利用廠。大幅提昇同仁成就感及使命感。

八、參考資料

- 1.歐陽喬暉，「下水道工程學」，長松出版社，1992。
- 2.杉山勇等，「半導體製造用超純水的最新動向-HERO SYSTEM」，電子月刊第六卷第11期，2000。
- 3.吳玉印，「新版實驗計劃法」，中興顧問公司發行，1988。
- 4.李茂松，廖啟鐘，張王冠，「積體電路產業氫氟酸廢水結晶處理整合回收技術」，1998 工程實務研討會論文集，1998。
- 5.黃炳照等，「電化學與電極材料之應用」，化工技術第一卷第五期，1993。
- 6.阮國棟，「氟化物之污染特性及處理技術」，工業污染防治，第29期，第67-77頁，1989。
- 7.周珊珊、曹連桂、黃森元、李茂松、彭淑惠，「含氟廢水之流體化床結晶處理技術」，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，台中，第310-319頁，1994。
- 8.高大華，「印刷電路板製造業含氟廢水與含銅污泥之處理」，臺灣工業技術學院化學工程系碩士論文，1996。
- 9.高偉峰、鄧昭芳、李建賢，「半導體工業最重要的毒性物質：氫氟酸中毒」，*J Emerg Crit Care Med.*, Vol.10, No.1, pp.1-10,1999.
- 10.張季娜等，「田口式品質工程導論」，品管學會，1989。
- 11.盧文章等，「薄膜程序回收石化產業放流水之應用」，環保月刊第一卷第一期，2001。
- 12.曹志明，「氟化鈣結晶動力學之研究」，國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文，1994。
- 13.莊達人，「VLSI 製造技術」，高立圖書，1998。
- 14.許明華、馬念和、阮國棟，「氟化物水污染處理技術及管理策略」，工業污染防治，第60期，第16-27頁，1997。
- 15.虞國興，「工業用水合理範圍訂定」，經濟部水資源局，1999。
- 16.謝志強，「半導體製程廢水回收使用之可行性評估」，國立成功大學化學工程研究所碩士論文，1996。
- 17.E.Barrado, et al., 1998, Optimization of the Operation Variables of a Medium-Scale Reactor for Metal-Containing Wastewater Purification by Ferrite Formation., *Wat. Res.* vol. 32, No 10. pp. 3055-3061。