

利用電過濾 / 電透析 同步處理及回收晶圓 廠化學機械研磨廢水

◎執筆 / 楊金鐘 · 楊叢印

摘要

本研究藉由掃流薄膜電過濾及電透析的原理，利用自行設計製作的一套獨創性模組處理化學機械研磨 (CMP) 廢水並評估濾液品質。CMP 廢水係採集自半導體業某一晶圓廠，此廢水含奈米微粒，呈乳白色外觀，其基本性質為含有高濃度的總固體物 (1,522 mg/L) 及濁度 (135 NTU)。CMP 廢水經前置過濾後，隨即進入此套雙效處理模組 (亦即，電過濾及電透析)，處理後之濾液分二股收集 (類似一般電解水的產生方式)，其水質則分別加以檢測。實驗結果顯示，最佳之電解氧化水其氧化還原電位及 pH 分別為 211.8 mV 與 4.52，電解還原水則為 -165.0 mV 與 11.21。使用此處理模組證實能有效減少 CMP 廢水中之濁度與總有機碳，分別能將其降至 1 NTU 及 1.1 mg/L 以下，濾液之總固體物絕大部分皆已被去除；另外，由此二股濾液的 pH、導電度及氧化還原電位可知，其水質與文獻所載之電解氧化水與電解還原水性質相似。因此，由本研究之結果顯示，此獨創性模組除了可妥善處理 CMP 廢水外，亦能同步產製具電解水性質之濾液供回收再利用。本研究亦發現電極表面積、電極材質、二個電極室之容積比及處理時間皆會影響產製的電解水品質。

關鍵字

化學機械研磨廢水、掃流過濾、電過濾、電透析、電解水、廢水回收

前言

目前，CMP 製程已經廣泛被使用於半導體業晶圓的製造程序，對於晶圓表面全面性平坦化是一有效的製程^[1]。但晶圓經由 CMP 製程處理後會附著許多來自於研磨液及晶圓本身的細小顆粒。雖然 CMP 製程是現代半導體業晶圓製造重要的技術，但是 CMP 製程在無塵室中是一個高污染的製程，因為過程中使用了研磨液(slurry)。一般而言，此研磨液主要包含有 5~10% 的 30~100 奈米的微細研磨粉體及其他化學物質，這些化學物質包含：1. pH 緩衝劑，如 KOH、NH₄OH 等；2. 氧化劑，如雙氧水、硝酸鐵等；及 3. 介面活性劑^[2]。一般而言，介面活性劑的使用可以提高粉體在水溶液中之懸浮穩定性。因此，CMP 廢水包含來自於研磨液、晶圓本身以及 CMP 後續清洗程序所產生的各種無機及有機污染物質^[2]，大部分的無機物質係以氧化物存在，主要的非溶解性無機物來自研磨液的砥粒(包括：SiO₂、Al₂O₃ 及 CeO₂ 等)，還有一些在研磨時從晶圓本身掉下來的無機物質(例如金屬、金屬氧化物及低介電材料等)；溶解性的無機物質則包含溶解性矽酸鹽與氧化劑^[2,3]。CMP 廢水中的有機物包含介面活性劑、金屬錯合劑以及其他物質。於 CMP 後清洗程序為了移除在晶圓表面的上述物質，需要使用大量的超純水。據估計，以一個設有 20 個 CMP 機具的晶圓廠而言，每天將產生 700m³ 的 CMP 廢水^[3]。而根據參考資料^[3]的報導，在 1999 年及 2000 年估計分別有 4.088×10⁸m³ 及超過 5.223×10⁸m³ 的超純水用於 CMP 製程，此用水量佔了整個半導體業用水量的 40% 左右。如此龐大的 CMP 製程用水相對產生大

量的 CMP 廢水，此廢水不但量大且鹼度、總固體物及濁度亦高，必須妥善加以處理。目前，CMP 廢水的處理方法包含：

1. 由其他製程的廢水加以稀釋
2. 溶氣浮除^[4]
3. 混凝/膠凝或結合微過濾/超過濾^[5]
4. 電分層/電混凝^[6]
5. 掃流電過濾^[7]
6. 電聚浮除^[8]
7. 其他

若使用混凝/膠凝、電分層/電混凝或電聚浮除處理，通常會產生大量的污泥，而污泥處理/處置已成為很多國家的環境問題(包括台灣在內)；若單獨以浮除處理的話，處理效果往往不是很令人滿意^[4]。掃流微過濾/超過濾技術已廣泛地用於水處理及固液分離技術^[9]。此外，為了有效提高微過濾/超過濾的效率，電過濾已實施多年^[10]，證實可以減少濾餅的產生並增加過濾流量。

電解水的應用領域涵蓋飲用水、醫療、農業及其他等^[11]。日本人研究電解水已 60 餘年，目前已有許多關於電解水的專利刊登在日本及美國專利公報中，一些日本公司，例如 NEC、Organo^[12] 及 Toshiba^[13] 等已經成功地應用電解氧化水及電解還原水於晶圓及電子零件的清洗上。通常，電解水的品質受許多因素的影響，例如電極種類(白金、石墨或鈦合金等)、電極表面積、電解時間等^[11]。

本研究主要目的係評估比較二個略為不同的處理模組針對實際 CMP 廢水的處理效果。為了達到此目的，本研究使用自行設計製作之獨創性處理模組，同步進行電過濾及電透析作用，CMP 廢水

經此處理模組處理後，其濾液可分成二股不同特性的水分別收集之，並比較此二股處理水特性與一般的電解水特性的相似程度；另外，亦藉由改變電極材質、電極表面積及處理時間…等來探討此處理模組處理水的特性（例如濁度、總有機碳…等），以判斷此處理模組之功能與效果。

實驗材料與方法

1. CMP 廢水

本研究之 CMP 廢水係採集自國內某半導體業晶圓製造廠，此 CMP 廢水包含研磨廢液及研磨後清洗廢水，是屬於 Oxide-CMP 與 Metal-CMP 製程之混合廢水，廢水外觀呈乳白色。

2. 實驗設備

(1) 電過濾 / 電透析處理系統^[14] (圖 1)：

本研究採用之處理模組有模組 A (鈦合金陽極，表面積 38.4cm^2 ；鈦合金陰極，表面積 50.9cm^2 ；陽極室容積 89.5cm^3 ，陰極室容積 40.5cm^3) 及模組 B (鈦合金陽極，表面積 38.4cm^2 ；不銹鋼陰極，表面積 130cm^2 ；陽極室容積 45.0cm^3 ，陰極室容積 32.5cm^3)。

(2) 陶瓷濾膜：特殊碳製材質，孔徑 3×10^5 Dalton (約 $0.02\ \mu\text{m}$)。

(3) 電極：使用不同表面積的陽極，分別為小陽極 (表面積 12.8cm^2) 及大陽極 (表面積 38.4cm^2)，除非有特別說明，否則本文所展示之實驗數據皆是以大陽極所做的結果。

(4) 電源供應器：Good Will，PPT-3615 型。

(5) pH 計：WTW，pH537 型。

(6) 導電度計：METTLER TOLEDO，MX300 型。

(7) 界達電位分析儀：Zeta Meter System 3.0+。

(8) 濁度計：HACH，2100P 型。

(9) 總有機碳分析儀：0.1. Analytical，TOC 700 型。

(10) 粒徑分析儀：Malvern 4700 型。

(11) SEM/EDS：Jeo1 JSM-35CF。

(12) 石墨爐式原子吸收光譜儀：Varian，Spectr AA 880z 型。

(13) 火焰式原子吸收光譜儀：Shimadzu，AA 660 型。

(14) 離子層析儀：DIONEX，DX-100 型，Column 型號：AS4A-SC。

3. 實驗步驟與方法

為了保護濾膜，本研究先行利用

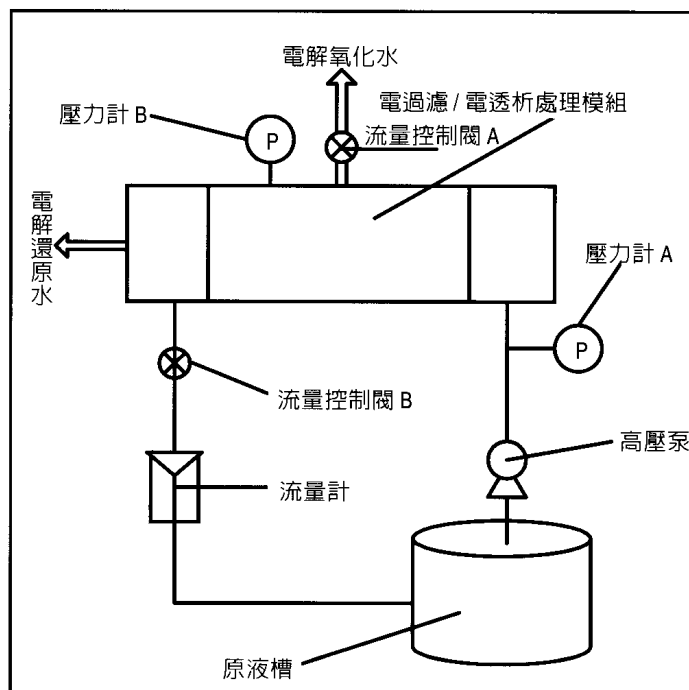


圖 1 電過濾 / 電透析處理系統示意圖

1.2 μm 的玻璃纖維濾紙進行預過濾，再以此預過濾後之液體作為本研究後續實驗之原液，進入處理模組中。處理後濾液分二股收集，以不同實驗條件進行實驗並分析濾液特性。實驗條件為：

- (1) 外加電場強度 15V/cm
- (2) 廢水流量 3.0L/min.
- (3) 濾液流量 8.0mL/min.
- (4) 陶瓷濾膜(電過濾) 穿透壓差 10kgf/cm²
- (5) 交換膜(電透析) 穿透壓差 3kgf/cm²

每組實驗進行時間為 30 分鐘，後續表中出現 0 分鐘的數據係表示未施加電場的情況下所獲得之結果。

結果與討論

(一)CMP 廢水基本性質

本研究所採集之 CMP 廢水中的固體物粒徑分析，如圖 2 所示；由圖可知，粒徑在 100nm 以上者佔 90% 左右，且其粒徑分佈範圍甚廣，主要介於 96 到 450

nm 之間，而此分布較以往相關資料^[4]所述為廣，且大於 100nm 以上粒徑較多；而粒徑平均值為 216.3nm，中值為 248 nm。以本研究採用之陶瓷濾膜孔徑為 $3 \times 10^5 \text{Dalton}$ (約 0.02 μm) 來看的話，幾乎能將所有 CMP 廢水中固粒濾除。由 CMP 廢水烘乾後殘留固體物之 SEM/EDS 分析得知，其主要物質為矽與鉀。矽的主要來源，除了造成其乳白色效應之主要成分物質 SiO_2 外，還有可溶性鹼金屬矽酸鹽(例如 K_2SiO_3)；而鉀的成分來源，研判有兩種可能：一是維持研磨粉體鹼性環境的 pH 緩衝劑 KOH，二是後續清洗製程中所使用之鹼性清洗液 KOH/ NH_4OH 所導致。另外，有相關的研究以 X-光螢光分析法(XRF)分析 CMP 廢水中的固體物體，亦證實其中主要成分為 SiO_2 及 KOH^[4]。圖 3 為界達電位的檢測結果，顯示 CMP 廢水中懸浮微粒之平均界達電位約為 -78.23mV (CMP 廢水之 pH 值約 8.6)，這便是造成其懸浮微粒高穩定

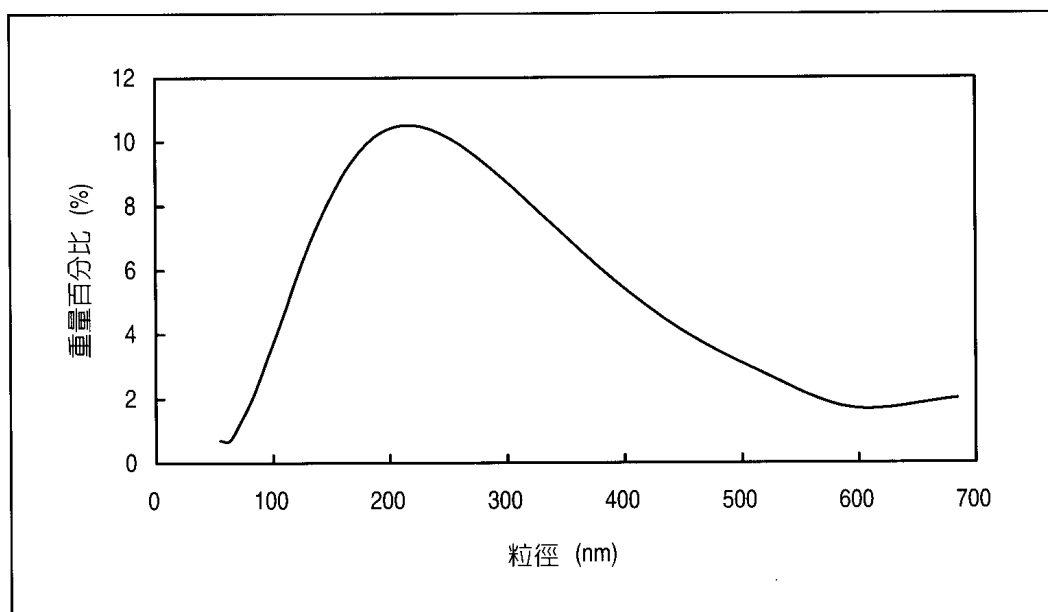


圖 2 CMP 廢水之固體物粒徑分析

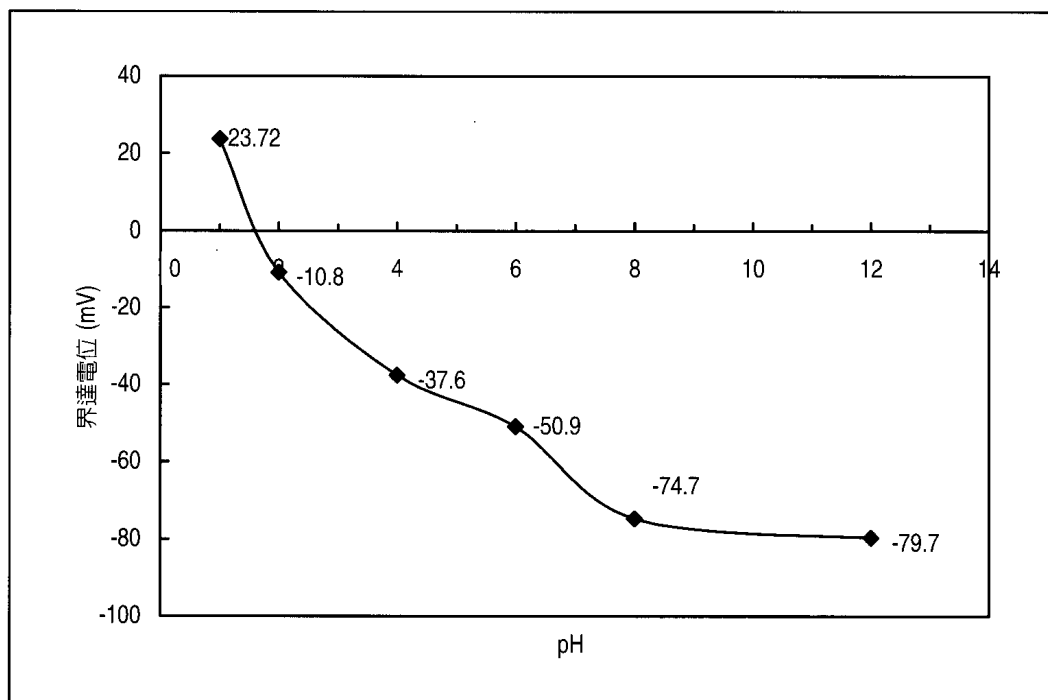


圖3 CMP 廢水中懸浮固體之界達電位與 pH 值之關係圖

性的主要原因。

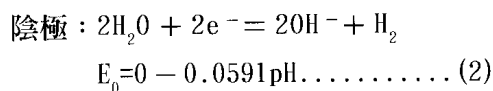
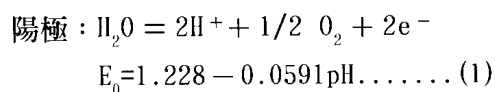
表1為CMP廢水的水質項目的檢測結果，分述如下：導電度測值為127.2 μ S/cm；總鹼度測值為43mg/L，判定主要是由於氫氧化物(如KOH)及矽酸鹽類(如 K_2SiO_3)所引起；總固體量高達1522mg/L，濁度為135NTU，研判廢水中總固體及濁度來源主要是來自於研磨液砥粒(如 SiO_2)及其他溶解性固體物…等，此亦可從廢水中矽含量(約610 mg/L)得到驗證；另外，在金屬濃度測定方面，發現鉀離子濃度為25.6 mg/L，鋁離子濃度約5mg/L，此二者是金屬中含量較高者，研判鉀金屬主要來自於研磨液中pH調整劑(如KOH)，以及後續清洗製程中所使用的鹼性清洗液等，而鋁金屬應是由於鋁導線在研磨過程中所被磨耗掉之鋁金屬，以及研磨液砥粒中之 Al_2O_3 。

表1 原始CMP廢水特性^[13]

水質項目	CMP 廢水
pH	8.57
導電度 (μ S/cm)	127.2
總鹼度 (mg/L as $CaCO_3$)	43
界達電位 (mV)	-78.23
總固體量 (mg/L)	1522
總溶解固體量 (mg/L)	62.2
濁度 (NTU)	135
固體物之 BET 比表面積 (m^2/g)	59.42
總有機碳 (mg/L)	15.16
矽 (mg/L)	609.3
鋁 (mg/L)	4.81
鐵 (mg/L)	0.32
銅 (mg/L)	0.39
鈣 (mg/L)	0.22
鎂 (mg/L)	0.07
鉀 (mg/L)	25.6
氯 (mg/L)	0.14

(二)CMP 廢水以電過濾 / 電透析處理模組處理後濾液之水質特性

圖 4 至圖 6 為使用不同處理模組處理後之濾液(電解水)水質變化情形。由圖 4 可知，電解氧化水之導電度隨處理時間明顯增加，此趨勢以模組 A 較模組 B 明顯；在電流效率的衰減方面，主要受氣泡附著於電極狀況、電極種類及電極表面積影響，以模組 A 而言，30 分鐘的處理時間電流由 72 mA 降至 44mA；以模組 B 而言，卻由 85mA 降至 41mA，顯示電流效率的衰減以模組 B 較大。在氧化還原電位(ORP)及 pH 值方面，由圖 5 與圖 6 可知，濾液之特性與表 2 所列之一般電解水特性相似。通常，電解水係因水的電化學反應(電解現象)而改變其水質特性，其反應式如下^[11]：



在本研究中，最佳之處理水水質並無法由同一處理模組所獲得，最佳之電解氧化水氧化還原電位(211.8mV)出現在模組 B 之實驗，而最佳之電解還原水氧化還原電位(-165.0mV)則出現在模組 A 之實驗，顯示處理模組其陰、陽極室容積的比例亦是影響電解水水質的因素之一。

在水中溶氧(DO)方面，在 30 分鐘的處理時間之後，電解氧化水由於水的電解產生氧氣的關係，致使其 DO 值有升高的趨勢，以模組 A 而言，由 5.51 mg/L 升至 6.23mg/L，反之，電解還原水因為處於一個還原態的反應，導致溶氧值下降，由 5.51mg/L 降為 3.81mg/L，相同的現象也出現在模組 B 的實驗。濾膜的過濾效果主要以濁度及總有機碳

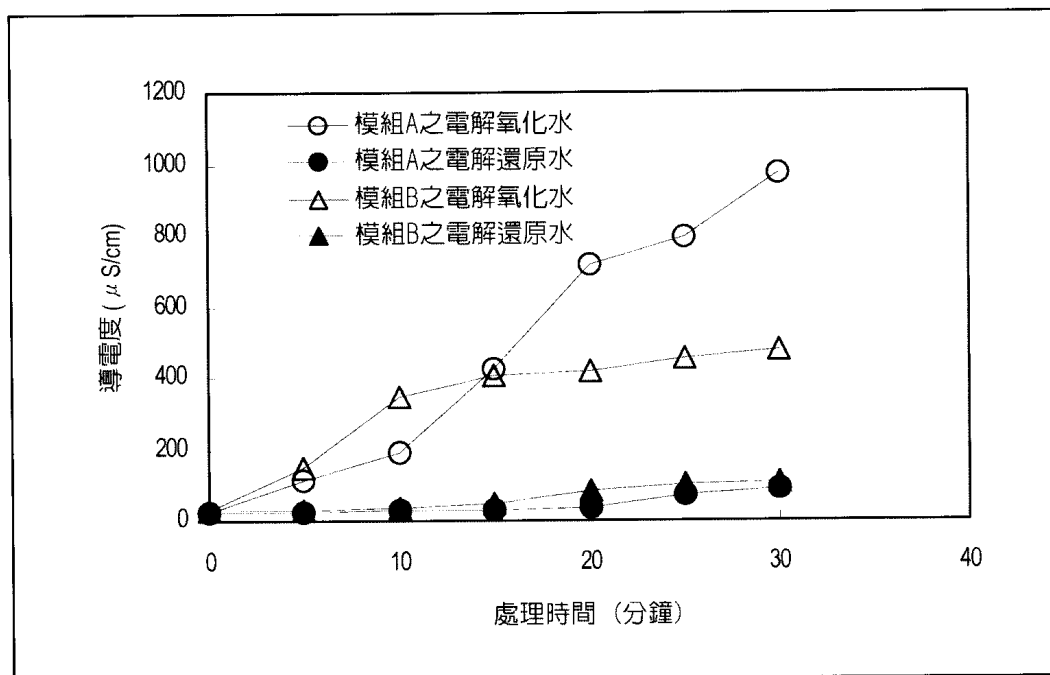


圖 4 不同處理模組處理 CMP 廢水之濾液導電度隨時間變化圖

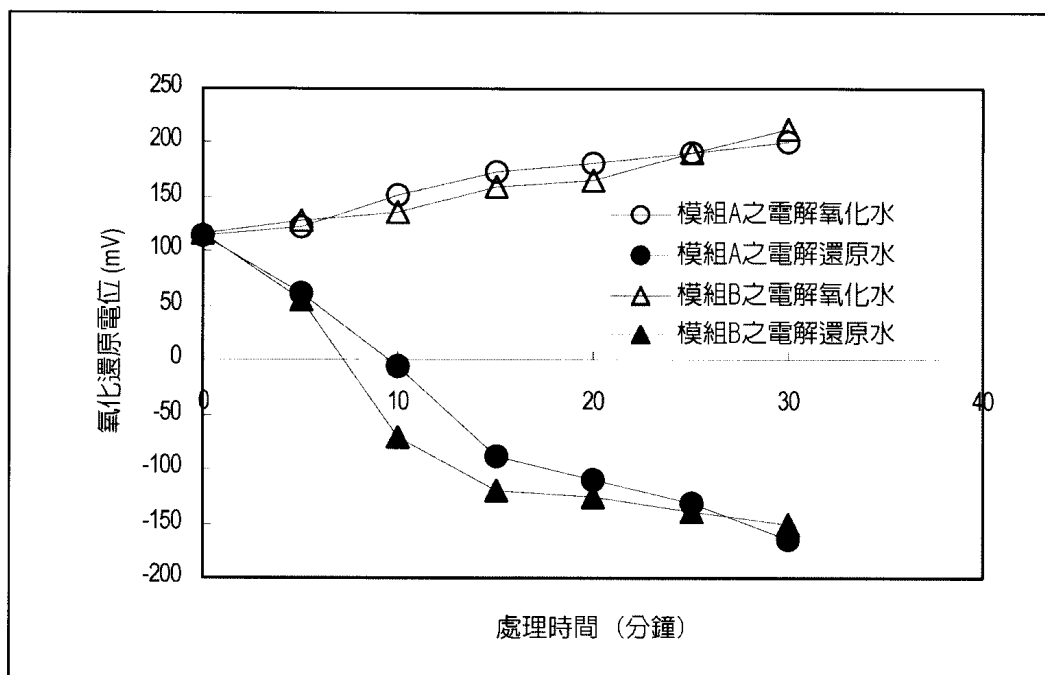


圖 5 不同處理模組處理 CMP 廢水之濾液氧化還原電位隨時間變化圖

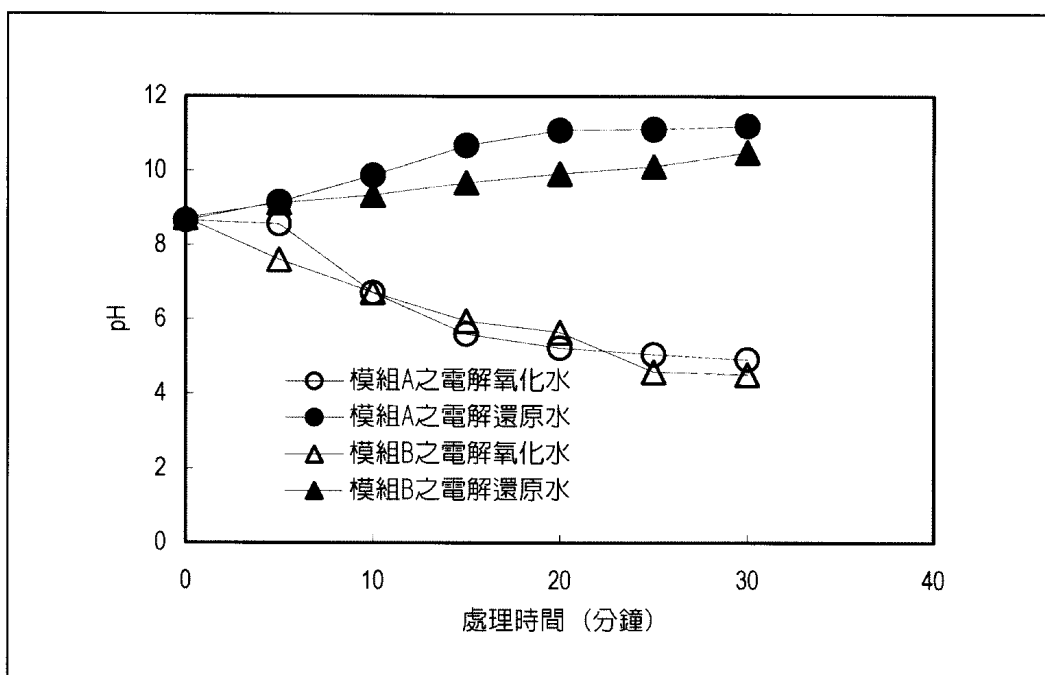


圖 6 不同處理模組處理 CMP 廢水之濾液 pH 值隨時間變化圖

表 2 電解水與自來水水質特性^[11]

	自來水	電解還原水	電解氧化水
氧化還原電位 (mV)	500	-250	750
pH	7.2	8.9	3.7
溶氧 (mg/L)	8.2	7.2	9.5
硬度 (mg/L)	61	75	45
鈣 (mg/L)	14.2	17.4	10.3
鎂 (mg/L)	6.5	8.0	4.9
氯 (mg/L)	19.0	13.8	26.3
硫酸根 (mg/L)	27.7	18.8	24.6

為判斷依據，實驗結果顯示，濁度可由原始 CMP 廢水之 135 NTU 降至濾液的 1 NTU 以下；總有機碳方面，可由 15.16 mg/L 降至約 1.1 mg/L 左右。另外，研究結果也發現使用較大的陽極面積能有效增大電流，此現象在參考資料^[11]亦有報導。至於處理時間、電極材質及電極表面積對於電解水水質的影響在市售的電解水製造機之設計與製作上亦多有考量

^[15]，儘可能朝著縮短製造時間、使用優良的電極材質及增大電極表面積方面努力，目的不外乎增加電解之效率，以獲得較大量且品質較佳之電解水。本研究為了瞭解電極表面積對處理水水質之影響，亦採用不同表面積的陽極進行測試，實驗結果如表 3 所示，以氧化還原電位而言，使用小陽極處理 30 分鐘後的電解還原水，其 ORP 值為 -72.0 mV，

表 3 模組 A 及不同表面積之陽極處理 CMP 廢水後之濾液品質

處理時間 (分鐘)	導電度 (μ S/cm)		氧化還原電位 (mV)		pH	
	A	C	A	C	A	C
0	25.7	25.7	110.5	110.5	8.54	8.54
30	513 (880)	72.4 (154)	154 (178)	-72.0 (-129.7)	6.08 (5.12)	10.30 (10.87)
處理時間 (分鐘)	溶氧 (mg/L)		濁度 (NTU)		總有機碳 (mg/L)	
	A	C	A	C	A	C
0	4.98	4.98	0.62	0.62	1.12	1.12
30	6.04 (6.15)	3.96 (3.73)	1.40 (1.53)	0.78 (0.84)	1.08 (1.09)	1.12 (1.12)

註：(1) 未括號者為使用小陽極所做的結果，括號內的數字為使用大陽極所做的結果。

(2) 小陽極的表面積為 12.8 cm²，大陽極的表面積為 38.4 cm²。

(3) 電流：開始處理時為 80 mA，處理時間 30 分鐘後分別為 21 mA（使用小陽極）及 39 mA（使用大陽極）。

(4) 表中代號 A 為電解氧化水，代號 C 為電解還原水。

但使用大陽極則能降至 -129.7mV ；而 pH 值也有相同的趨勢，驗證電極表面積亦是影響電解水水質的主要因素之一。

結語

本研究利用同步電過濾 / 電透析原理自行設計製作新穎處理模組處理晶圓廠化學機械研磨廢水，並產製電解水回收再利用，同時評估不同操作參數對於回收水品質之影響。綜合各項實驗結果，可歸納出以下幾點結論：

1. 本研究自行設計製作之新穎處理模組經實驗證實能有效處理 CMP 廢水並將其轉變成乾淨且附加價值較高的電解水，有助於 CMP 廢水之回收與高階再利用。
2. 本研究所採用之處理模組證實能有效減少 CMP 廢水中之濁度與總有機碳，分別能將其降至 1NTU 及 1.1mg/L 以下。
3. 在處理模組及電極的差異方面，採用鈦合金陰極的模組 A 處理效果較採用不銹鋼陰極的模組 B 為好，而較大的陽極表面積效果又比較小的陽極表面積為佳。
4. 本研究發現，同一處理模組之陰、陽極室容積比例愈接近於 1，則產製之電解水水質愈佳。
5. 較長的處理時間有助於產製的電解水特性的提升。■

參考資料

1. Golden J. H., Small R., Pagan L., Shang C. and Ragavan S. (2000) "Evaluating and Treating CMP Wastewater", Semiconductor International Online, October.

2. 羅金生 (2001)，「半導體廠化學機械研磨 (CMP) 廢水回收再利用可行性評估」，碩士學位論文，國立台灣大學環境工程研究所，台北市。
3. Yang G. C. (2002) "CMP Wastewater Management Using the Concepts of Design for Environment", Environ. Progr., 21(1), 57-62.
4. 詹耀富 (2000)，「以柱槽溶氣浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研究」，碩士學位論文，國立成功大學資源工程研究所，台南市。
5. 黃信仁 (2001)，「半導體工廠化學機械研磨廢水之處理研究」，碩士學位論文，國立台灣科技大學化學工程研究所，台北市。
6. Belongia B. M., Haworth P. D., Baygents J. C. and Raghavan S. (1999) "Treatment of Alumina and Silica Chemical Mechanical Polishing Waste by Electrodecentration and Electrocoagulation", J. Electrochem. Soc., 146(11), 4124-4130.
7. 蔡秀惠 (2001)，「利用外加電場掃流微過濾程序處理化學機械研磨廢水」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市。
8. 范文彬 (2001)，「利用電聚浮除法處理半導體業 CMP 廢水之研究」，碩士學位論文，淡江大學水資源及環境工程學系，台北縣。
9. Al-Malack M. H. and Anderson G. K. (1997) "Use of Crossflow Microfiltration in Wastewater Treatment" Wat. Res., 31(12), 3064-3072.

10. Huotari H. M., Tragardh G. and Huisman I. H. (1999) "Crossflow Membrane Filtration Enhanced by an External DC Electric Field: A Review", Trans. IChemE, 77, Part A, 461-467.
11. 詹舒斐、陳仁仲、王今方(2001), 「電解水基礎研究」, 節水季刊, http://wcis.erl.itri.org.tw/publish/waterpbrs/sen_pub/volume21/p07.html。
12. Aoki H., Nakamori M., Yamanaka K., Imaoka T., Futatsuki T. and Yamashita Y. (1997) "Method and Apparatus for Cleaning Electronic Parts", U.S. Patent No. 5635053.
13. Hiroshi K., Ichiro K. and Naoto M. (2000) "Electrolytic Ionized Water Producing Device, Method for Producing Electrolytic Ionized Water, Cleaner and Method for Cleaning Semiconductor Device", Japan Patent No. 033376A2.
14. 楊金鐘、楊叢印(2001), 「一種將廢液薄膜過濾並同步產製電解水之方法與設備」, 中華民國專利申請中。
15. 養生企業股份有限公司網站(2001), 網址: <http://www.drwater.com.tw>。

作者簡介

楊金鐘－

現職：國立中山大學環境工程研究所教授
 學歷：美國柏克萊加州大學博士（1983）
 經歷：工研院能資所研究員、中山大學環工所副教授、中山大學環工所所長等
 專長：有害廢棄物管理與處理、廢棄物資源回收與再利用、土壤及地下水污染場址評估與整治、半導體業廢水處理與回收

楊叢印－

現職：國立中山大學環境工程研究所博士生
 學歷：中山大學環工所碩士
 專長：半導體業廢水處理與回收、有害廢棄物管理與處理