

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

整合式薄膜系統回收CMP廢水之研究

CMP wastewater reclamation by using an integrated
membrane filtration system

研究生：林庭瑋

指導教授：黃志彬 教授

中華民國 101 年 10 月

整合式薄膜系統回收CMP廢水之研究

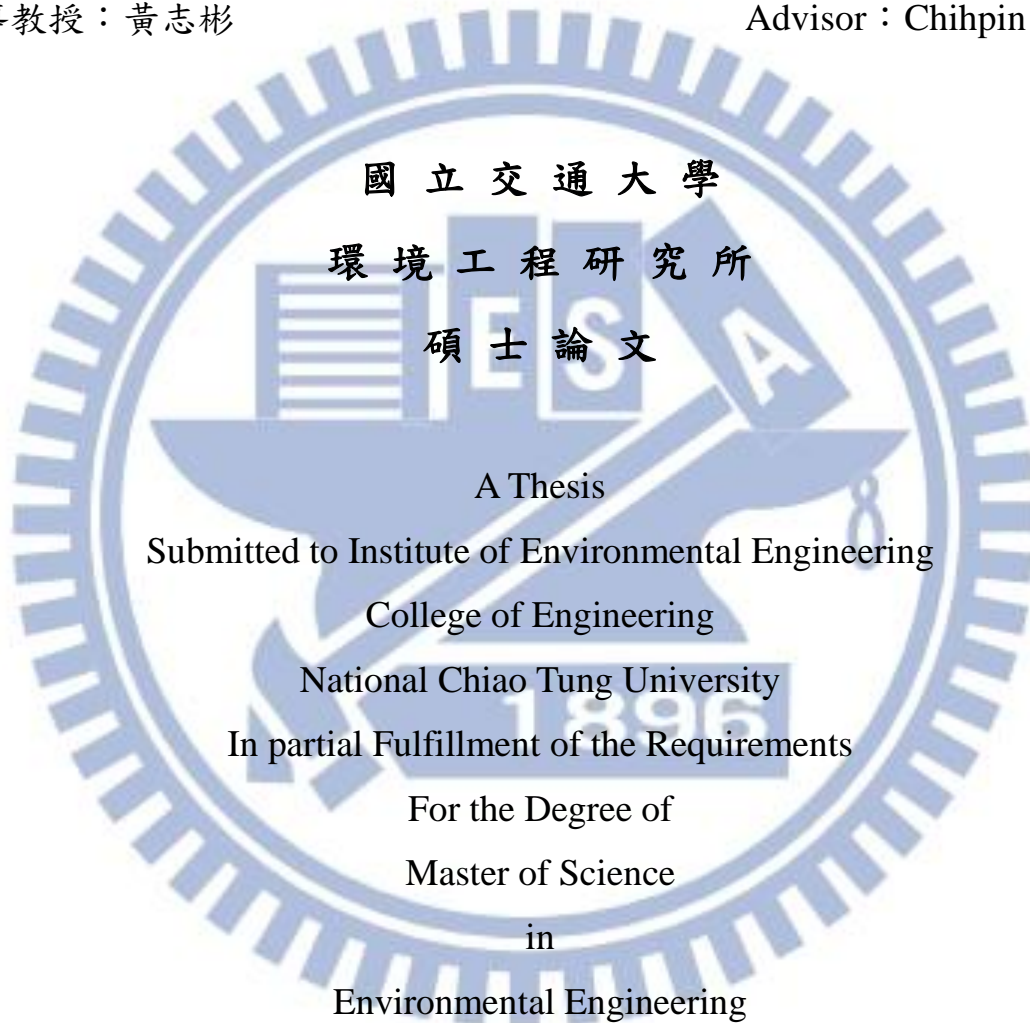
CMP wastewater reclamation by using an integrated membrane
filtration system

研究生：林庭瑋

Student : Ting Wei Lin

指導教授：黃志彬

Advisor : Chihpin Huang



October 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 10 月

整合式薄膜系統回收 CMP 廢水之研究

研究生：林庭瑋

指導教授：黃志彬 教授

國立交通大學環境工程研究所

摘要

化學機械研磨(chemical mechanical polishing, CMP)為半導體製程其中之一環，所產生之廢水含有奈米研磨砥粒及超純水，大量表面帶負電性之膠體顆粒穩定懸浮於廢水中造成高濁度，雖有處理上之困難但也具有水回收價值。近年薄膜程序開始被用於 CMP 廢水的處理及回收上，其中又以超過濾(ultra-filtration, UF)能攔阻去除奈米研磨砥粒及產生高品質濾液被廣泛應用，亦有合併各種前處理或電過濾等發展，但是目前各廠水回收成本仍偏高，因此若能將水中固體物回收再利用能更具經濟價值，減少污泥處置費。

本研究利用一兩段式薄膜過濾程序，先以掃流式 UF 薄膜過濾處理氧化層研磨(oxide-CMP)廢水，令薄膜濃縮液不斷循環迴流過濾而提升濃度，再以截流式微過濾(microfiltration, MF)薄膜過濾廢水濃縮液截留固體物。除了解各項操作變因對過濾效能之影響，並研究同時 CMP 廢水處理、回收薄膜濾液及研磨砥粒之可行性，期盼發展為一環境友善之 CMP 廢水處理回收技術。

研究結果顯示，在掃流式 UF 處理 oxide-CMP 廢水之濾程中以 30 kDa 之 UF polyvinylidene fluoride (PVDF)膜有較佳的產水通量。在 1-2 bar 較低之操作壓力下，較能減緩薄膜通量之衰減，較高之操作壓力雖有較好之初始通量，但通量衰減快且進入穩定期後之產水通量較低；掃流速度之提升能加強水流剪力，對於薄膜表面積垢物的累積有抑制作用，越高之掃流速度過率有越高之平均通量。因此掃流式薄膜濃縮過濾應之操作以低操作壓力、高掃流速度為主，可以讓薄膜能更長時間連續操作，減少清洗頻率。在薄膜清洗方面，低壓高流速的操作情況下不可逆

積垢情形不嚴重但仍會隨著操作次數的增加導致通量回復率降低，FE-SEM 圖顯示反洗後仍然有研磨砥粒及結垢沉積於薄膜表面，若欲以化學清洗應以鹼液為主。UF 薄膜對處理 CMP 廢水有品質較佳之濾液，對水中之濁度去除率可達 99% 以上，但對導電度、溶解矽及溶解性有機物等物質去除率較差。

截流過濾探討不同進流水濃度對過濾效能之影響，廢水經過濃縮後不僅體積減量、回收濾液，結果亦顯示隨著濃縮液濃度提升單位時間內能留阻較多之固體物量，故先濃縮後過濾能提升過濾效率，減少反洗次數。所使用之 MF 薄膜中以孔徑 1 μm 、親水改質之 polytetrafluoroethylene (PTFE) 薄膜在濃縮液濁度達到 2740 NTU 時有最高之固體物留阻效率，其濾液產量較高但濾液水質、通量回復率較差；孔徑 0.3 μm 之 PVDF 薄膜雖然在濃縮液濃度為 2000 NTU 附近即達到最高之留阻效率，但具有相對良好的濾液水質及較高之通量回復率。截流過濾自濃縮液中回收之濾餅，經 EDS 分析其組成元素幾乎為矽跟氧，顯示回收之固體物有相當高之純度，將濾餅再分散於水中其界達電位、粒徑分佈並無太大改變，仍具有 -40 mV 左右之高負電荷及奈米粒徑。

本研究顯示以兩道薄膜程序同時處理廢水、回收濾液及研磨砥粒是可行的，期望能藉由回收研磨砥粒之效益與減少污泥處置費用來沖銷目前較高的水回收成本。

關鍵字：化學機械研磨、薄膜程序、研磨砥粒、廢水回收

CMP wastewater reclamation by using an integrated membrane filtration system

Student: Ting Wei Lin

Advisors: Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Chemical mechanical polishing (CMP) is a part of semiconductor manufacturing process, which produces wastewater that contains nano-sized abrasives and ultra-pure water. Due to the large amount of negatively charged colloids suspended in the CMP wastewater, the turbidity is very high in CMP wastewater. In recent years, membrane processes begin to be applied for treatment and recycling of CMP wastewater. Ultra-filtration (UF) membrane is widely used because it can remove nano-sized particles and produce high quality effluent. There are also many membrane processes like combination of pretreatment membrane unit or electro-filtration, but the cost of wastewater recycling is still high. If the SiO_2 abrasives could be recycled and reused, it has economical profit and reduces the cost of sludge disposal.

This study used a 2-step membrane filtration process as an integrated membrane system to treat oxide-CMP wastewater. The wastewater was first treated by a cross-flow UF membrane unit and the concentrate was continuously recycled to increase the concentration. Then the concentrate was filtered by a dead-end microfiltration (MF) module to separate solids from wastewater. The purposes of this study are to investigate the effect of the operational conditions on the filtration efficiency and to investigate the possibility of simultaneously recycling the effluent and the high-pure CMP abrasives.

The results showed that in cross-flow UF test, the 30 kDa polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane had better performance than 30 kDa polystyrene. Operation under

lower driving pressure at 1-2 bar has lower flux decline than the higher one at 3 bar, which had higher initial flux but had lower flux in stable period. Increasing of cross-flow velocity not only had higher average flux but also increased the shear force that could decrease the accumulation of foulants. Therefore, in the cross-flow filtration, operated under low driving pressure and high cross-flow velocity could extend the operational period that could reduce the frequency of backwash. In these conditions, the flux recovery still declined because of the irreversible fouling. The FE-SEM images showed that there were still some abrasives and scaling deposits on the membrane surface after ultrasonic cleaning. As a result, the alkali needed to be used in chemical cleaning. Better effluent quality was obtained in UF membrane. The removal of turbidity could reach over 99%, but the removal of conductivity, dissolved silica and dissolved organics were poor.

In dead-end filtration test, more solids could be recovered due to the high concentrate CMP wastewater concentrated by the UF membrane. The concentrated CMP wastewater resulted in reducing volume, increasing the efficiency of dead-end filtration and decreasing the backwash frequency. The polytetrafluoroethylene (PTFE) MF membrane with 1 μm pore size and hydrophilic surface modification had the highest solid retention efficiency with feed turbidity of 2740 NTU, but had lower permeate quality and flux recovery. On the other hand, the PVDF MF membrane with 0.3 μm pore size had highest solid retention efficiency with feed turbidity around 2000 NTU, and the permeate quality and flux recovery were better than the PTFE membrane. The dead-end filtration recovered the solids as cake formed on membrane. EDS spectrum showed that the components of recovered solids were almost Si and O, which means the purity of recovered solids was high. After redispersing the solids in DI water, it still had high negative surface charge around -40 mV and similar size distribution compared with the raw oxide-CMP wastewater.

The study showed that simultaneously recycling effluent and solids is feasible by using the integrated membrane system. We expect that the recovered abrasives and the saving of sludge disposal can offset the high cost of wastewater recycling.

Key words: CMP, membrane process, abrasive, wastewater recycling

致謝

光陰總是在忙碌的時候偷偷溜走，猛然驚覺不知何時已經寫到這論文最後的致謝部分。在這段期間受到實驗室老師、一起努力的同學們，以及眾多學長姐、學弟妹的照顧，不僅讓我在學問跟研究上有長足進展，更在做人處事的應對上有數不盡的收穫，不勝感激。

首先要謝謝黃志彬老師在專業知識以及論文相關方面的指導，使我們具備了獨立思考和邏輯推理的能力，無論研究路上遇到什麼困難老師總是能適時給予意見讓研究能有所突破。接著感謝袁老師對我論文還有研究內容不厭其煩的付出，上您的課總是讓人有不斷接觸新領域的新鮮感，還不時會提供好吃的食物餵養我們。感謝跑實驗時百般相助讓我得以順利完成實驗的劉棋彬、翁榮華學長，以及在現場幫助過我的警衛、廠務們，感謝協助我將模組從僅有構想當中建構出來的沈世如學長、柯榮恩先生以及涑達工程全體同仁，並給予我技術上的協助。感謝口試委員李篤中老師及萬騰州老師對於論文的指教與寶貴建議。

感謝文彬、志麟與育俊等博後學長先後對於研究上的指導，使我不致於像無頭蒼蠅走錯方向，並敦促容易怠惰的我。感謝 OK、大王、恰恰、阿賢等實驗室學長姐在生活與課業中的幫忙與鼓勵，助理小甜、大為、瑄瑄以及靖宜對我們學生的支援，有你們在才能讓我們心無旁騖的埋首研究。感謝眾多可愛的學弟妹陪我走過這段不算短的日子，特別感謝小胖與佳卉對孤獨老人的照料不遺餘力，僅能以抬水、買便當、大夜班及打蟑螂來回報，謝謝 Jody、羽婷、昕維總是不斷地替繁忙的生活帶來歡笑，感謝 GaGa 及小佑能在面對難關時能一致槍口對外。然後感謝一起共度過這段酸甜苦辣的同學 SuSu、建文、文美、阿富，因為有你們仍不停歇的陪伴與鼓勵，才讓這本論文最後能夠開花結果，還有陳老師家的祥哥、弘爺、阿芳，張老師家的 Ashley，有你們讓研究所生活無處不充滿歡樂。

最後感謝我的家人們，因為你們的默默的支持還有容忍我的任性，使得我在碩士班這段路上走得無後顧之憂。總之要感謝的人太多了，順便感謝老天安排我經歷這段過程，讓我能更了解自己、更加成長、更加堅強。

一百零一 初秋 于 新竹



目 錄

中文摘要	III
英文摘要	V
目 錄	VII
表目錄	XI
圖目錄	XII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 CMP 廢水特性與現行處理方法	3
2.1.1 CMP 廢水特性	3
2.1.2 現行 CMP 廢水處理方法	4
2.2 薄膜程序	13
2.2.1 薄膜廢水處理應用	13
2.2.2 薄膜操作條件與限制	14
2.2.3 薄膜積垢原因與清洗方法	16
2.2.4 薄膜程序處理 CMP 廢水	18
2.3 CMP 廢水之回收與再利用	23
2.3.1 我國 CMP 廢水與水回收現況	23
2.3.2 研磨廢液回收至製程再利用	25
2.3.3 回收之含矽固體物處置與資源化研究	25
第三章 研究方法與實驗材料	27
3.1 研究方法	27
3.2 實驗設備與材料	29
3.2.1 薄膜模組	29
3.2.2 薄膜材料	30
3.2.3 氧化層化學機械研磨廢水	32
3.3 儀器與方法	33
3.3.1 濁度	33
3.3.2 pH	33

3.3.3 總固體物	33
3.3.4 導電度	33
3.3.5 顆粒粒徑/界達電位	33
3.3.6 FE-SEM 及 EDS	34
3.3.7 總有機碳	34
3.3.8 薄膜超音波物理清洗	34
3.3.9 表面親疏水性—接觸角	34
3.3.10 溶解矽	35
第四章 結果與討論	37
4.1 CMP 廢水水質特性	37
4.2 掃流薄膜濃縮過濾之操作探討	39
4.2.1 操作壓力影響	39
4.2.2 掃流速度影響	42
4.2.3 長時間過濾與濃縮操作	44
4.2.4 過濾前後薄膜表面特性探討	46
4.2.5 掃流過濾薄膜清洗與通量變化	50
4.2.6 掃流過濾試驗濾液水質	51
4.3 截流過濾之操作探討	53
4.3.1 進流水濃度影響	53
4.3.2 截流過濾濾液水質	56
4.3.3 截流過濾薄膜清洗與通量變化	58
4.3.4 回收固體物之收集與特性分析	62
4.4 系統操作條件之探討	65
4.4.1 截流過濾效率探討	66
4.4.2 系統操作評估	67
第五章 結論與建議	69
5.1 結論	69
5.2 建議	70
參考文獻	71

表目錄

表 2-1 CMP 廢水中各項成份	4
表 2-2 現行 CMP 廢水處理研究相關文獻.....	8
表 2-3 常用薄膜化學清洗藥劑	17
表 2-4 薄膜程序處理 oxide-CMP 廢水之相關文獻整理.....	20
表 2-5 經濟部工業局清潔生產評估系統半導體產業廢水回收率評分指標	24
表 3-1 UF 及 MF 薄膜之基本特性.....	31
表 4-1 Oxide-CMP 廢水水質特性.....	37
表 4-2 UF-PVDF 及 UF-PS 未經過濾與過濾超音波反洗後之 EDS 元素半定量 分析.....	49
表 4-3 UF 薄膜之濾液水質	51
表 4-4 UF 薄膜濾液對原水物質之去除率	52
表 4-5 MF-PFE 截流過濾不同進流水濃度初始濾液濁度與平均濾液濁度 ..	56
表 4-6 MF 薄膜過濾清洗後之通量及濾液回復率	59
表 4-7 回收 CMP 濾餅再分散至 DI 水後之界達電位與粒徑分佈	63

圖目錄

圖 2-1 矽酸物種對應 pH 值之關係.....	14
圖 2-2 三種薄膜積垢型態示意.....	16
圖 3-1 研究架構.....	27
圖 3-2 本研究實驗設備流程圖(a)掃流過濾濃縮模組、(b)截流過濾模組 ...	29
圖 3-3 實驗設備(a)掃流式平板薄膜模組、(b)掃流式平板測試模組全景 ...	30
圖 3-4 實驗設備(a)截流式薄膜濾芯、(b)截流式薄膜測試模組	30
圖 3-5 UF-PS 及 UF-PVDF 膜之清水通量	31
圖 3-6 科學園區 P 廠 oxide-CMP 廢水原液.....	32
圖 4-1 P 廠 CMP 廢水之(a)二氧化矽研磨砥粒 FE-SEM 圖、(b)粒徑分佈 ..	38
圖 4-2 UF-PVDF 膜於 1-3 bar 操作壓力下之通量變化	40
圖 4-3 UF-PS 膜於 1-3 bar 操作壓力下之通量變化.....	40
圖 4-4 不同操作壓力下 UF-PVDF 及 UF-PS 膜操作期間平均產水通量....	41
圖 4-5 UF-PVDF 膜於 5-15 cm/min 掃流速度下之通量變化	42
圖 4-6 UF-PS 膜於 5-15 cm/min 掃流速度下之通量變化.....	43
圖 4-7 不同掃流速度下 UF-PVDF 及 UF-PS 膜操作期間平均產水通量....	43
圖 4-8 UF-PVDF 膜循環過濾濃縮 CMP 廢水 20 小時之濁度與通量變化...45	
圖 4-9 UF-PVDF 薄膜掃流過濾通量與濃縮液濁度之關係.....	45
圖 4-10 過濾前之 UF-PVDF 薄膜 SEM 圖.....	46
圖 4-11 過濾清洗後之 UF-PVDF 薄膜 SEM 圖.....	47
圖 4-12 過濾前之 UF-PS 薄膜 SEM 圖	47
圖 4-13 過濾清洗後之 UF-PS 薄膜 SEM 圖	48
圖 4-14 UF-PVDF 薄膜過濾清洗通量及通量回復率變化.....	50
圖 4-15 不同濃度進流水之 MF-PTFE 膜截流過濾通量變化.....	53
圖 4-16 不同濃度進流水之 MF-PVDF 膜截流過濾通量變化.....	54

圖 4-17 截流過濾濾液量與進流水濁度之關係	55
圖 4-18 濁度倍率與濾液量衰減之關係	55
圖 4-19 截流過試驗濾液初始及平均濁度去除率與進流水濁度之關係	57
圖 4-20 MF-PVDF 膜五次過濾反洗後之通量變化及濾液產量	58
圖 4-21 MF-PTFE 五次過濾反洗之通量變化及濾液產量	58
圖 4-22 過濾前之 MF-PVDF 薄膜 SEM 圖	60
圖 4-23 過濾後之 MF-PVDF 薄膜 SEM 圖	60
圖 4-24 過濾前之 MF-PTFE 薄膜 SEM 圖	61
圖 4-25 過濾後之 MF-PTFE 薄膜 SEM 圖	61
圖 4-26 濾餅實體照(a)過濾後濾芯薄膜上殘留之濾餅、(b)風乾乾燥後脫落之 濾餅	62
圖 4-27 收集之濾餅經再分散後溶液之粒徑分布	63
圖 4-28 收集之二氧化矽固體物壓錠後之(a)FE-SEM 圖、(b)表面元素分析及 圖譜	64
圖 4-29 不同進流濃度下截流過濾單位時間可處理固體物量	67

第一章 前言

1.1 研究緣起

我國乃國際半導體產業重鎮，近年來各企業不斷擴廠以因應市場需求，因我國水資源並不豐富而科學園區用水量卻隨新廠闢建及製程改良而上升，更凸顯改善高科技產業用水問題的重要性。化學機械研磨(chemical mechanical polishing, CMP)平坦化技術為晶圓製程中之重要技術，當製程之精密度上升其所需的製程用水量亦會隨之增加，並產生大量處理不易之廢水。是故在水回收標準及不斷提升的同時，如何有效率的回收與再利用大量的製程廢水將是重要議題。

CMP 廢水依製程分成氧化層研磨(oxide-CMP)廢水及金屬層研磨(metal-CMP)廢水，其中又以 oxide-CMP 廢水產量最高。Oxide-CMP 製程產生之廢水含大量奈米尺寸之二氧化矽研磨砥粒，其表面帶有極高的負電荷而懸浮於水中不易沉降。傳統化學混凝法處理 CMP 廢水需付出混凝劑、高分子絮凝劑(polymer)等藥劑成本，產生大量、沉澱性不佳的污泥，占地面積大且亦需時常隨著進流水水質變化調整加藥策略。而薄膜技術發展數十年，已被廣泛應用於水處理、水回收相關領域，薄膜技術擁有污泥產量小、占地空間小、操作彈性高及穩定的出流水水質等優點。其中超過濾(UF)薄膜不僅可以有效地攔阻水中極細微尺寸之研磨砥粒，且產生之濾液水質良好具有回收再利用之價值。Oxide-CMP 廢水因製程大量使用超純水，成分較單純，透過截流式的過濾將水中固液分離，研磨砥粒具有回收價值，可再減少污泥處理的問題。但薄膜積垢仍是影響操作之主要缺點，薄膜積垢會導致通量下降、透膜壓力上升、薄膜壽命縮短及清洗成本增加等問題需克服。

近年來 CMP 廢水薄膜處理、評估等相關研究，幾乎都是僅以掃流式或截流式之單一濾程處理，且多半會伴隨前加藥處理以提升過濾效率，但前加藥並不利於固體物之回收，因此期能開發出一不需加藥亦能有效率回收高純度 CMP 研磨砥粒之技術。本研究以新竹科學工業園區某晶圓廠之實場 oxide-CMP 廢水為對象，以掃流合併截流之整合薄膜過濾系統處理之，將廢水脫水提升濃度並產生濾液供做回收用途，再以截流過濾做為徹底將水中固體物分離之手段，使處理過程中僅

產生濾液及高純度污泥，藉此研究在無化學藥劑添加的情況下對廢水之處理效果及評估濾液、CMP 研磨砥粒之回收可行性，期待透過此薄膜程序能有效結合 oxide-CMP 廢水之處理及回收，減少相關成本，達到無害之水處理與回收新技術。

1.2 研究目的

本研究目的是以掃流過濾後加截流過濾之兩段整合式薄膜系統過濾處理新竹科學工業園區某晶圓廠之 oxide-CMP 廢水，研究薄膜操作變因之影響，在無加藥前處理情況下，同時回收濾液及研磨砥粒，評估再利用可能性。



第二章 文獻回顧

2.1 CMP 廢水特性與現行處理方法

2.1.1 CMP 廢水特性

化學機械研磨(chemical mechanical polishing, CMP)技術最早係由美國 IBM 公司於 1985 年提出，此技術為一結合機械研磨與化學反應之晶圓平坦化製程技術，為目前最有效之晶圓平坦技術。其原理為利用適當之化學藥劑(研磨漿液)與晶圓表面凸起之介電層起化學反應，並藉由機械力將起伏加以磨平，藉由調整各項操作參數可以達到 90% 以上的平坦度。隨著半導體元件細微化的趨勢，CMP 技術的改良能提升製程良率並確保晶圓表面之平整度，為半導體生產國爭相研究之議題^(土肥俊朗，2000)。

CMP 研磨漿液依製程不同可分為氧化層及金屬層兩類，除了研磨砥粒及超純水外還添加許多化學藥品用以調整研磨漿液之 pH 值、表面電性、顆粒懸浮性與電位值來達成研磨的均勻性。半導體廠產生之廢水概略可分為酸鹼廢水、含氟廢水及 CMP 廢水，其中 CMP 廢水又依製程可再略為區分為氧化層研磨(oxide-CMP)與金屬層研磨(metal-CMP)廢水，主要成分為研磨漿液廢液、晶圓研磨碎屑、研磨後清洗所用之鹼性藥劑(含 NH_4OH 或 KOH)及超純水。化學機械研磨漿液成分複雜，當中含約 5-10% 總懸浮固體物，及大量介面活性劑、金屬離子、氧化劑及各種複雜的化學添加劑，如表 2-1 所示。Oxide-CMP 廢水中之 SiO_2 研磨砥粒成懸浮狀分佈於含分散劑之鹼性水溶液中故呈鹼性，pH 介於 8-10 之間，顆粒表面帶有強負電荷使其在水中因電性相斥而呈現穩定(stable)狀態不易聚集沉降，造成放流水含有大量濁度。metal-CMP 廢水含有氧化劑及大量金屬離子，其性質偏酸性，pH 約 2-4。現況傾向將不同性質之廢水分流處理，也仍有少部分合流處理。

表 2-1 CMP 廢水中各項成份^(鄧, 2002)

金屬導線	Cu^{2+} , complex Cu^{2+} , Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, WO_3 , WO_4^{2-} , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe^{2+} , Fe^{3+}	
研磨砥粒	SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , ZrO_2	
無機物質	氧化劑	KMnO_4 , KIO_4 , H_2O_2 , NO_3^- , NH_2OH , NH_4^+ , S_2O_5^- , HClO_3
	酸鹼	HF , HNO_3 , H_3BO_3 , NH_4^+ , citric acid, KOH
	隔離層	Ta and Ti oxides, or W
有機物質	介面活性劑、分散劑	EDTA, polyacrylic acid, alkyl sulfates (RHSO_4)
	防蝕劑	Benzotriazole, alkyl amines (RHNH_2)
	金屬複合劑	EDTA, ethanolamine
	有機酸	oxalic acid, citric acid, acetic acid, peroxy acetic

2.1.2 現行 CMP 廢水處理方法

本研究所用之薄膜程序處理法將於稍後之章節進行討論，除此之外目前常見之 oxide-CMP 廢水處理技術約可分成四類：(1)化學加藥混凝法(chemical coagulation)、(2)溶氣加壓浮除法(dissolved air flotation)、(3)電混凝法/電聚浮除法(electro-coagulation)、(4)磁化法(magnetization)。概略原理及文獻整理分別敘述如下：

(1) 化學加藥混凝法：

利用帶正電金屬鹽混凝劑(coagulant)或高分子絮凝劑(polymer)，以混凝四種主要機制：電性中和、電雙層壓縮、沉澱拌除及架橋作用使水中帶電性懸浮顆粒去除其穩定性，使顆粒凝集成較大較重之膠羽後由沉澱去除。化學混凝為一發展成熟之固液分離法，亦適用於表面帶強負電荷之 SiO_2 研磨砥粒。其缺點為需應對水質波動時即時改變加藥方針，操作彈性較差，且有占地面積大與污泥沉降性差、污泥處置費用等問題^(Ndiaye et al., 2004)。CMP 廢水成分中含大量超純水及顆粒但缺乏緩衝物質，對酸鹼的緩衝能力偏低，故添加大量混凝劑同時需以液鹼中和以防止

pH 值降低導致之混凝效能低落，也時常需輔以絮凝劑增加膠羽沉降性，故化學藥劑成本過高也是化學混凝法須克服的問題。劉(2000)以各種鐵鹽及 PACl 混凝劑搭配助凝劑混凝處理 CMP 廢水，在 pH 及電性中和皆獲得良好控制的情況下濁度去除率可達 90%。黃(2001)比較陰離子及陽離子高分子物質雙重絮凝與傳統單一絮凝對混凝效果之影響，雖然雙重絮凝加藥量並無比較節省，但所獲得之膠羽的沉降性較佳，也可以減少過量加藥之風險，經過適當混凝前處理之 CMP 廢水再經過超過濾，可以降低薄膜阻塞的情形。涂(2002)比較 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 及 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等混凝劑對 CMP 廢水處理的效率，其中以較少見之 CuSO_4 作為混凝劑在加藥量 20 ppm 時有最好的去除效果，濁度可以降至 2.5 NTU，但上澄液中之銅離子殘留量偏高；然而最佳加藥量點時所需要最少藥劑量的則是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，但處理效果略差，回收之二氧化矽純度可以達 95%。然而當實場的進流廢水水質變化時，化學混凝往往是因應速度較慢的處理方法，除了加藥量的改變需靠一系列瓶杯試驗(Jar Test)來取得最佳加藥方式，還必須嚴格控制 pH 以獲取最好的混凝效果，且污泥沉降性普遍不佳，故近年其他的處理方法也開始大量被研究。

(2) 溶氣加壓浮除法：

藉由加入陽離子界面活性劑、活化劑或油酸鈉等補集劑，利用加壓使氣體溶於水中再釋放形成微小氣泡，氣泡於水中與微粒形成比水輕之氣/固/液三相混合物，待混合物浮至水面上進行刮除，藉此達到固液分離的目的。浮除法相較於化混法，有著反應時間較快、污泥量少等優點，加藥量少也相對環保，但固體物去除率稍差。對固體物的去除率已漸漸透過方法改良而提高，詹(2000)與連(2001)研究浮除法對 CMP 廢水濁度去除皆可達 10 NTU 以下，但對 TOC、導電度或其他溶解性物質之去除效果仍有待改進^(蘇, 2004)。浮除法與化學混凝法比較，對水中濁度的去除效率可增加約 40%，且藥劑花費較低^(Tasi *et al.*, 2007)，但浮除法操作過程操作參數較為複雜，須同時考慮操作壓力、氣固比與迴流比、浮除藥劑種類與加藥量與 pH 值，才能針對處理效果最佳化^(蘇, 2004)。

(3) 電混凝法/電聚浮除法：

利用鐵或鋁材質做為犧牲陽極誘發氧化反應產生金屬離子做為混凝劑，此外因外加電流於水中形成電場，驅使水中帶電物往異性電極移動而增加碰撞並提升形成膠羽沉降的機率；而電聚浮除法兼具傳統化學混凝法與浮除法之特性，以鈍性金屬材質之陰極誘發還原反應產生氫氣，可在不外加空氣同時進行浮除，此方式之污泥產量相對傳統化學混凝法少，亦對水中導電度有不錯之去除率，為近年來被大量研究之處理方法。缺點為當水中顆粒負荷過高，如 CMP 廢水，有可能使膠羽過重而降低浮除效果，故電聚浮除法對高濁度廢水去除效果不佳，此時會予以添加介面活性劑增加浮除效率^(李, 2004)。范(2001)比較電混凝、傳統化學混凝及預混凝對實場 CMP 廢水去除效率之影響，得到結果顯示相較於傳統化混法，電混凝法具有更好的處理效率及更少的污泥產量，且少量加藥前處理雖然會使得污泥量上升，但對水中顆粒的去除效果更好，但耗電量仍然偏高。Kin *et al.* (2006) 利用犧牲電極產生之亞鐵離子，在雙氧水添加的情況下產生 Fenton 反應，對水中有機物去除效果良好。其中邱(2002)的研究顯示電流密度的增加及顆粒停留時間上升皆能增加處理效率，但也有研究顯示這些參數過高也有可能使處理效果下降^(林, 2003; Den and Huang, 2005)，Chou(2009)的研究結果有針對最佳操作電流強度及時間進行探討，故進行電混凝法時這些參數都必須納入考量。

(4) 磁化法：

磁化法分成外加磁場磁化前處理及投入磁種絮凝兩種，前者研究使用電磁場將廢水磁化作為混凝前處理，經研究結果顯示磁化後水樣之物化性質有些許的變動，不僅可以加強混凝的效果，混凝後之膠羽沉降性較未磁化更佳^(林, 2005; 李, 2006)。後來則有投入含奈米磁性顆粒之磁性流體作為磁種(magnetic seed)處理廢水之研究，在偏酸的環境下帶正電之磁種顆粒(Fe_3O_4)會與帶負電之膠體粒子結合，並隨著碰撞而互相吸引而聚集形成大的膠羽，其中核心之磁種比重較大(約 5 g/cm^3)，能增加膠羽重量並加速膠羽沉澱，而通常可外加磁場增加處理效率^(林, 2011)。其優點為製備容易成本低廉，對水中金屬離子亦有不錯之吸附效果，可去除多種類之污染物，且具有操作簡單、佔用空間小及低耗能之特點^(王, 2005)。目前研究較常以

磁性流體作為絮凝劑，可減少絮凝劑的用量並提升去除效果，也有以磁種絮凝外加超音波震盪的方式處理晶背廢水，無論哪種其污泥產量皆少於傳統化學混凝法，且具有透過回收程序回收磁種再利用之潛力^(王，2005；Chin *et al.*, 2006；林，2011)。

上述 CMP 廢水處理方法中除化學混凝法應用經驗已成熟外，其餘方法皆為近年才開始研究用於 CMP 廢水之處理，因此我國科學園區半導體廠較早建廠者目前仍以化學混凝處理為大宗，現行 CMP 廢水各項處理技術相關文獻整理如表 2-2。

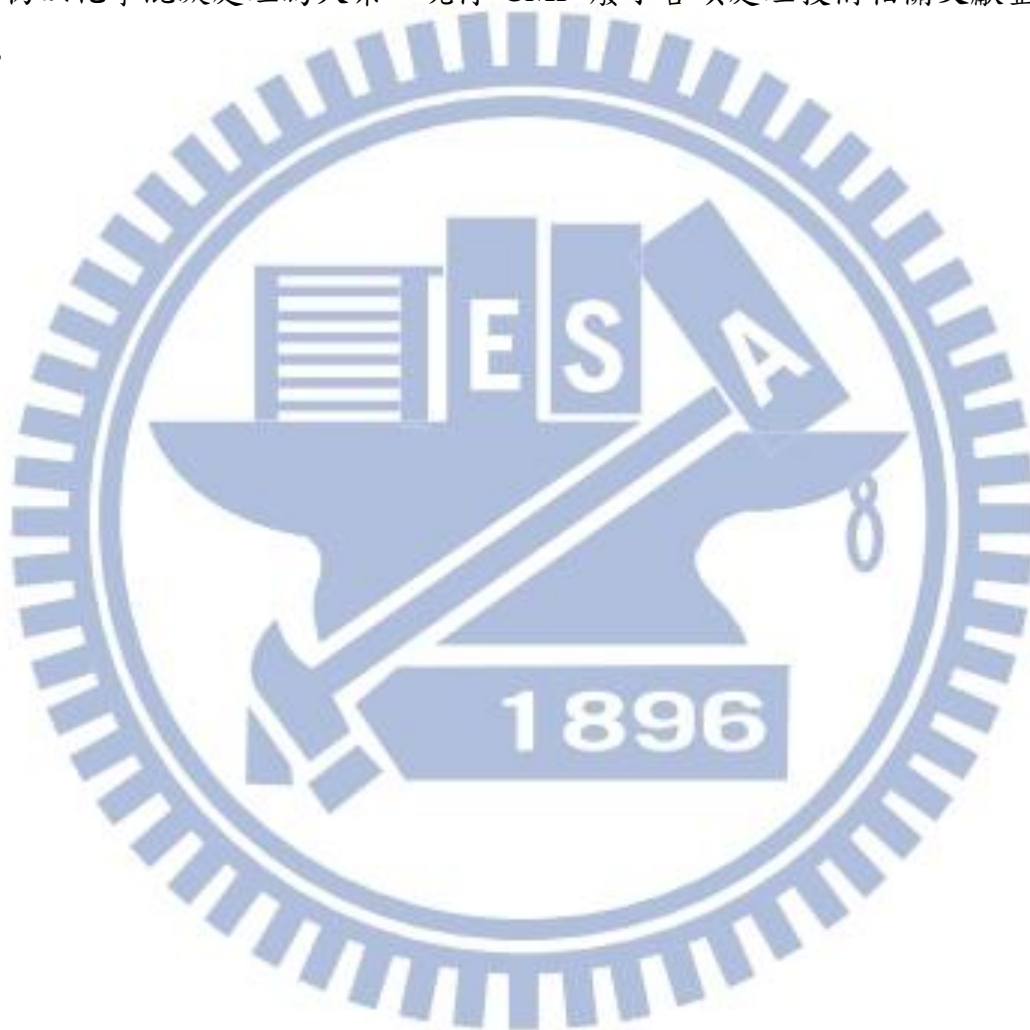


表 2-2 現行 CMP 廢水處理研究相關文獻

方法名稱	作者	方法概述	成果摘要
化學混凝法	劉，2000	以 FeCl ₂ , FeCl ₃ , FeSO ₄ , PAC 及幾丁聚醣等做為混凝劑，並探討搭配助凝劑的處理效果	若有效控制 pH 及顆粒電性中和機制，大部分的混凝劑去除率皆達到 90% 以上
	黃，2001	探討混凝-絮凝、雙重絮凝處理 CMP 廢水及回收水之可能性，並研究混凝絮凝後合併超過濾處理的效果	以 PAC 及陽離子高分子物質做為混凝劑可有效去除濁度，但有過量加藥的風險，相較單一絮凝，雙重絮凝之膠羽有較佳沉澱性，此外預混凝可減緩超過濾薄膜積垢的產生，提升濾液量
	涂，2001	使用 Al ₂ (SO ₄) ₃ , CuSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ 等混凝劑，控制加藥濃度及 pH，並研究 PAC 對 Cu-CMP 廢水混凝效果	濁度可降至 3 NTU 以下，濁度去除率達 95% 以上，其中 CuSO ₄ 對濁度降低效果最好但會導致殘餘銅離子濃度偏高，但 Al ₂ (SO ₄) ₃ 用量最少，pH 之控制為影響混凝效果之重要關鍵，回收之二氧化矽純度可達 95%
	Ndiaye <i>et al.</i> , 2004	以 FeCl ₃ 為混凝劑，兩種低毒性陽離子絮凝劑混凝處理含大量膠體矽顆粒之廢水，並與超過濾做比較	固體物去除率達 89%，但膠羽沉降性不佳，且單位水量處理所占用土地面積高於超過濾處理法

(續) 表 2-2 現行 CMP 廢水處理研究相關文獻

方法名稱	作者	方法概述	成果摘要
溶氣加壓浮除法	詹，2000	以柱槽容器浮選結合溶氣壓差法處理 CMP 廢水之顆粒濃集與分選問題，添加銅、鋁離子為活化劑並以油酸鈉為捕集劑，戊醇為起泡劑	以加藥量 450 mg/L 硫酸銅、110 mg/L 油酸鈉 0.44 mL/L 戊醇及 pH 7.3 情況下，廢水固體含量可降至 0.02%，濁度降至 8 NTU 以下，並符合放流水銅離子標準，回收率可達 89%
	連，2001	以分散式空氣浮除法處理 CMP 廢水，討論添加陽離子界面活性劑及調整酸鹼值對結果的影響	濁度可到 10 NTU 以下，添加陽離子活化劑改變微粒表面特性對浮除法效果有限，再有捕集劑 CTAB 的添加下改變 pH 值不會對去除效率產生影響
	蘇，2004	利用加壓空氣再釋放形成奈米級氣泡，再浮除前添加活化劑及捕集劑提升對水中顆粒的去除率	濁度去除率達到 95% 以上，SS 去除率 100%，但有殘存 TOC、導電度偏高及 pH 值影響等問題，且過程中添加之 CTAB 捕集劑效果不顯著
	Tsai <i>et al.</i> , 2007	結合 PAC 及油酸鈉做為活化劑／捕集劑，以混凝程序加強奈米微氣泡浮除去除效率	總矽、總固體物及濁度去除率皆高於 95%，較傳統化學混凝淨化效果高 40%，藥劑耗費也較低
電混凝/電聚浮除法	范，2001	利用電聚浮除法處理半導體 CMP 廢水，與傳統混凝法做比較，最後研究預混凝對電聚浮除法之影響	電聚浮除法對實場廢水之濁度去除率達 99% 以上，溶解性固體物去除率 90% 以上，添加 NaCl 可以增強處理效果，但耗電量較高，預混凝可提升效果但會增加污泥量並降低耗電量，但也會導致污泥殘留量上升

(續) 表 2-2 現行 CMP 廢水處理研究相關文獻

方法名稱	作者	方法概述	成果摘要
電混凝/ 電聚浮 除法	邱, 2002	以誘導電極之電解混凝系統處理商用氧化矽研磨顆粒, 並經線上光學膠羽偵測儀以動態監測控制混凝程序	電混凝濁度去除率達 92.5%, 並有鐵膠羽污泥量少、導電度低的出流水, 隨著電流密度與時間增加對懸浮物的去除效率越高
	林, 2003	利用鐵板為犧牲電極, 電解混凝人工配置之 CMP 廢水, 改變不同實驗參數探討對混凝效果之影響與機制	濁度去除率達到 95%, 實廠廢水可達 99%, 電流密度過高或過低皆會降低處理效率, 增加極板數可增加去除效率、降低成本, 此外與傳統化學混凝相比其成本相去不遠, 但可達到污泥減量
	李, 2003	以電聚浮除法處理 CMP 廢水, 添加界面活性劑並研究其影響	單以電聚浮除法濁度去除率達 96.9%, Si 去除率 98.9%, 卻有膠羽浮除性不佳、污泥體積百分比過大等問題, 加入陽離子型界面活性劑 CTAB 後去除率會再提升並加強膠羽的浮除性, 濁度去除率可達 99%, 總 Si 去除率 99.2%
	Den and Huang, 2005	以電混凝法處理含矽顆粒 CMP 廢水, 並探討操作參數之電流密度及顆粒停留時間對處理效率之影響	提升電流密度或停留時間皆可增加濁度之去除率, 無論對高或低濃度之廢水去除率皆可達 95%, 所產生之污泥較傳統混凝法少, 研究指出在 30 分鐘內濁度去除率主要受到亞鐵離子量之限制, 超過此門檻處理效率會劣化
	Kin <i>et al.</i> , 2006	以鐵為陽極, 在有雙氧水存在的環境下同時進行電混凝和 Fenton 反應來處理化學機械研磨廢液	對廢液中研磨砥粒有 95% 以上之去除率, 處理後之濁度降至 0.3 NTU, 同時 Fenton 反應能有效去除水中有機物質

(續) 表 2-2 現行 CMP 廢水處理研究相關文獻

方法名稱	作者	方法概述	成果摘要
電混凝/ 電聚浮 除法	Chou, 2009	以電混凝法處理實場 oxide-CMP 廢水，並研究對 COD 及濁度之去除效率	研究顯示電解時間 12 分鐘、電流 20 V、電解質 200 mg/L 情況下為最佳之操作條件，此時 COD 及濁度去除率分別為 90% 及 98%
磁化法	林, 2005	研究以電磁場磁化晶背研磨廢水，並研究其物化特性之變化，以及對化學混凝及逆滲透處理的影響	經磁化後之廢水濁度下降 10-12%，導電度上升 54-60%，但對界達電位影響不大，經混凝後膠羽沉澱速度明顯加快，對逆滲透的速增加 8-9%，回收率提高 4%
	王, 2005	以自行製備之奈米磁性顆粒配合介面活性劑絮凝化學機械研磨廢水，研究外加磁場再回收氧化鐵顆粒	以磁性顆粒連續流處理 CMP 廢水，1 g 之磁性顆粒可負載 359 mg 之總矽量，若加入低濃度之 CTAB 則每克負載量可上升至 1917 mg 總矽量，且加入 CTAB 不影響處理後之 TOC，但過高的加藥量會導致處理效率大幅降低
	李, 2006	以磁場預先磁化晶背研磨廢水再進行混凝，並探沉澱時間、殘餘濁度對磁場之變化	磁化後之晶背研磨廢水溫度隨磁化時間及強度而增加，濁度下降 7-32%，此外外加磁場使得處理過之水樣膠羽有較為集中沉澱之現象，也比無磁化水樣濁度降低，沉降速率加快
	Chin <i>et al.</i> , 2006	以磁種添加至 oxide-CMP 廢水中使奈米矽顆粒聚集，合併使用外加磁場進一步提升濁度去除率	在 pH=6 情況下添加奈米顆粒之磁種後，CMP 廢水的濁度從 110 NTU 下降至 7 NTU，將此廢水放置於強度超過 800 G 之磁場中，濁度會在降至 1 NTU 以下

方法名稱	作者	方法概述	成果摘要
磁化法	林，2011	添加磁種及 PAC 混凝晶背研磨廢水中，對污泥作超音波震盪，在外加磁場存在的情況下研究磁種回收之可行性，探討各項操作因子之貢獻度	磁種混凝試驗中以 pH 的 44% 貢獻量最大，其次是 PAC 添加量 24% 及磁場強度 15%；磁種回收則是 PAC 添加量 55% 最多，最佳條件下濁度去除率超過 95%，而在 1.24 g/L 的磁種加藥量幾乎可無限次回收，但污泥產量較高



2.2 薄膜程序

2.2.1 薄膜廢水處理應用

薄膜科技自 1960 年代發展以來，現今已在水處理領域被廣泛應用，其原理係以壓力為驅動力，依薄膜孔徑分佈直接達到對水中不同大小物質的選擇性，或以電動勢為驅動力之電透析(electro-dialysis)達到對離子的選擇性，藉以去除水中污染物產出水質良好之濾液。依照水流與薄膜表面方向的關係分成掃流式(cross-flow)與截流式(dead-end)兩種型態，掃流薄膜過濾的水流方向與薄膜表面平行，水流產生的剪應力具有抑制薄膜表面積垢生成的效果。雖然掃流薄膜過濾避免不了通量的下降，但隨著操作時間表面積垢物累積與脫附達到平衡會使得過濾通量呈現一穩定值，比起截流式更具有長操作時間、低反洗頻率等優點，目前廢污水薄膜處理多屬此形式。

薄膜依照孔徑大小主要分微過濾(microfiltration, MF)、超過濾(ultra-filtration, UF)、奈過濾(nano-filtration, NF)、逆滲透(reverse osmosis, RO)，又可依孔徑大小區分為多孔性薄膜(porous membrane)及非多孔性薄(non-porous membrane)。多孔性薄膜過濾機制靠表面過濾，利用水中物質大於孔徑而去除，此種薄膜形式含 MF 薄膜及 UF 薄膜，其中 UF 以分子量篩選(molecular weight cut-off, MWCO)區分其孔徑，單位為道爾吞(Dalton, Da)，一般 UF 膜約介於 10,000-300,000 Da。非多孔性薄膜則是利用過濾物與薄膜之物化作用來達成分離目的，如疏水性交互作用或電性相斥，此類薄膜有 NF 薄膜與 RO 膜。CMP 廢水因微粒尺寸的關係，以 UF 薄膜過濾處理效果較佳^(Browne *et al.*, 1999)，而高科技產則多使用 RO 系統作為超純水進料水的前端處理。

薄膜科技為一相對潔淨之水處理技術，少量甚至無須化學藥劑的添加就足以獲得相當良好之水質，即使原水端水質大量變化也不至於對過濾後水質造成很大影響，且有用地少、污泥量少、易自動化等特點。薄膜水處理技術在全球已有相當廣泛的應用經驗，可與其他處理單元合併或單獨使用，亦發展出如薄膜生物反應器(membrane bioreactor, MBR)等應用方式。然而薄膜技術之困難點在於薄膜積垢(membrane fouling)，其成因複雜且會造成通量衰減、薄膜壽命下降等問題，是

決定操作策略的重要考量。

2.2.2 薄膜操作條件與限制

影響薄膜操作的變因包含(1)進流水水質與顆粒特性、(2)薄膜材質與特性、(3)操作條件等，操作變因與產水通量(flux)、透膜水(permeate)水質、積垢生成等息息相關，下面整理各種操作條件對薄膜過濾可能造成之影響：

(1) 進流水水質

進流水性質直接地影響薄膜過濾的操作，例如進流水 pH 會影響水中固體物物種存在型態也會影響薄膜、顆粒表面所帶之電性。此外進流水 pH 與溫度值若超出薄膜的操作建議範圍，即有可能造成薄膜結構破壞致使壽命下降。水中若含微生物可能於薄膜表面形成生物膜堵塞孔洞。此外水中所含之各種親疏水性物質 (i.e. 腐植酸) 亦會對濾程造成程度不一的影響，CMP 廢水之研磨砥粒屬非晶型二氧化矽，表面會與水分子產生水合作用形成氫鍵形成矽氫氧基群，固屬親水性物質^(王, 2005)。Oxide-CMP 廢水呈微鹼性，但水中含有大量的溶解性矽酸易於薄膜表面結垢^(沈, 2008)，水中大量的顆粒也容易造成孔洞堵塞，圖 2-1 為水中矽酸物種對應 pH 值之平衡關係圖。

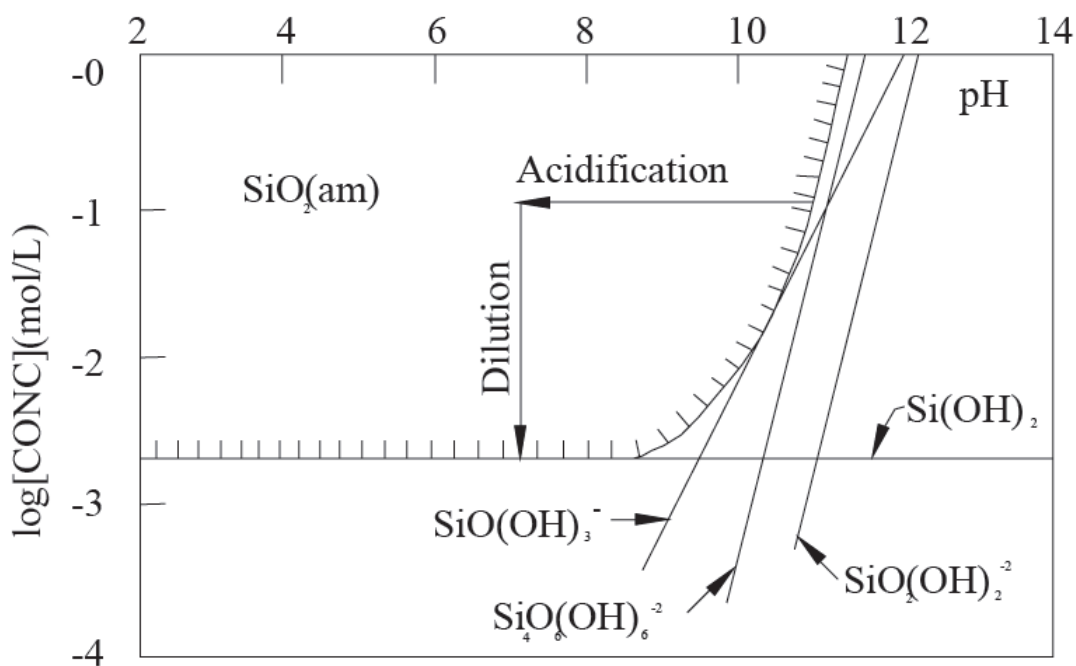


圖 2-1 矽酸物種對應 pH 值之平衡關係 (Faust and Aly, 1999)

(2) 薄膜材質與特性

孔洞為直接影響微粒去除之關鍵，若水中微粒粒徑小於薄膜孔徑，會導致出水品質下降，需視水中物質的大小選擇合適孔徑之薄膜。大孔徑的薄膜雖然初始通量高於小孔徑薄膜，但因較易形成不可逆積垢，導致反洗後通量回復率低於小孔徑薄膜^(Yuan *et al.*, 2000; Lee, 2008)。

薄膜表面因材質呈現不同之親疏水特性，親水性材質的薄膜通常擁有較好的通量但結構強度、耐酸鹼性皆不如疏水性材質。水中顆粒或溶解性物質之性質會對不同親疏水性薄膜材質分別會造成不同的積垢現象，如水中疏水性天然有機物質易與疏水性薄膜產生不可逆積垢。另外，薄膜表面粗糙度亦為重要因子，表面粗糙度較大者有較大的初始通量，表面較平滑者較易形成更緊緻的積垢層^(Riedl *et al.*, 1998)。

(3) 操作條件

操作壓力(driving pressure)與掃流速度為最主要影響薄膜操作的水力條件。操作壓力的高低直接地影響了產水速率，較高的操作壓有較好的初始通量，但薄膜表面的濃縮液(rejection)濃度也會提高，使積垢累積較為快速，因此實際操作時較低的操作壓力下反而有助於長時間操作，需視情況加以調整操作。

掃流速度(cross-flow velocity)的定義為進流水流量除以薄膜有效面積，公式如下：

$$v = \frac{Q}{A}$$

其中 v 為掃流速度

Q 為進流水流量

A 為薄膜有效過濾面積

藉加大泵浦出水量提升掃流速度能提高水平方向的剪應力，減緩或移除薄膜表面的極化現象造成的積垢物堆積，對增加過濾時的薄膜通量與延長操作時間皆有幫助^(Rossignol *et al.*, 1999)。但提高泵浦出水量亦會導致電費的增加及邊際效益的衰減，故如何在水力條件中獲取最佳的操作範圍將是薄膜操作的重要課題。

2.2.3 薄膜積垢原因與清洗方法

薄膜操作隨時間產生積垢與通量衰減造成滲速降低為操作過程中必定會遇到的問題，而了解積垢形成原因便能透過清洗積垢使回復通量並延長薄膜壽命。進流水體中所含之微粒及膠體，會因薄膜表面累積的濃度較近流水高而產生背向擴散(back diffusion)及在薄膜表面處產生極化現象(polarization phenomenon)，或部分水中物質會堆積在薄膜表面或孔洞形成積垢，都會降低通量。此外水中顆粒若帶有電性會與薄膜表面產生相吸或排斥現象也會影響積垢物的生成。

圖 2-2 為三種薄膜積垢型態示意圖，根據 Bourgeois *et al.* (2001)及 Barros *et al.* (2003)的研究指出，薄膜積垢主要分成三種型態：(a)薄膜表面形成濾餅層或凝膠(cake layer/gel)，由阻留物質堆積或極化現象所導致；(b)孔洞阻塞(pore plugging)，顆粒阻塞於薄膜孔洞內；(c)孔洞縮小(pore narrowing)，顆粒沉積或吸附於孔洞內部，導致孔洞逐漸縮小。

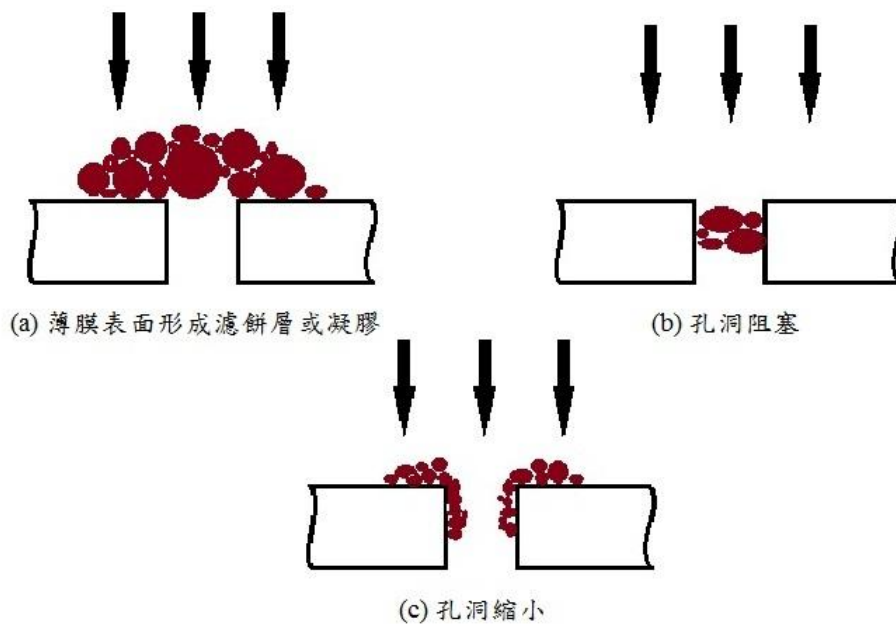


圖 2-2 三種薄膜積垢型態

薄膜操作過程中積垢造成通量衰減與透膜壓上升等問題，必須以透過薄膜清洗去除積垢物回復通量。清洗依方法分成物理清洗與化學清洗兩種，其中物理方法多用於操作間的可逆積垢物反沖洗，如超音波或清水的逆向反洗；化學清洗係利用化學藥劑充分洗淨不可逆積垢，此類積垢多數為天然有機物質(natural organic matter, NOM)及水中微量元素造成。Oxide-CMP 廢水中主要成分為奈米顆粒二氧化矽，較不易形成不可逆積垢，但溶解於水中之矽酸則易於薄膜表面與孔洞中產生結垢^(沈, 2008)。表 2-3 為各型薄膜積垢常用之化學清洗藥劑，對 CMP 廢水中無機的矽酸結垢以鹼液來清洗能有效回復通量及延長薄膜壽命^(Yang et al., 2003; 李, 2009)。

表 2-3 常用薄膜化學清洗藥劑^(杜, 2004; Brant, 2010)

積垢物質	清洗劑選擇
有機物	<ol style="list-style-type: none"> 1. 鹼液(NaOH) 2. 氧化劑(Cl₂ 或 H₂O₂) 3. 介面活性劑 4. 螯合劑 5. 酵素
生物性機垢	<ol style="list-style-type: none"> 1. 鹼液(NaOH) 2. 氧化劑(Cl₂ 或 H₂O₂) 3. 介面活性劑
金屬氧化物	<ol style="list-style-type: none"> 1. 酸液(HCl)
無機膠體	<ol style="list-style-type: none"> 1. 鹼液(NaOH) 2. 螯合劑

2.2.4 薄膜程序處理 CMP 廢水

薄膜處理法係利用外加壓力，以薄膜孔洞大小對水中顆粒的篩除達成固液分離目的，合適孔徑的薄膜對水中固體物有極高的留阻率，並產生水質良好的濾液。目前研究分成以直接掃流超過濾處理，及前加藥或外加電場掃流微過濾處理。表 2-4 為薄膜程序處理 CMP 廢水之相關文獻整理。根據文獻整理的方法，CMP 廢水之薄膜處理分為純粹以薄膜過濾及合併其他程序以增加處理效率，如前加藥或外加電場之電過濾。

因 CMP 廢水含有奈米粒徑的二氧化矽研磨砥粒，以 UF 薄膜能獲得較佳之產水水質與固體物去除率 (Browne *et al.*, 1999)。Ndiaye *et al.* (2004) 比較了傳統混凝及掃流 UF 過濾處理 CMP 廢水之優劣，顯示在固體物去除、單位處理面積及操作彈性都優於化學混凝法；但是薄膜法的缺點是需要前處理及有積垢問題，其中以孔徑 100 μm 過濾器預過濾廢水能促進矽膠體聚集，積垢問題則可透過提升流速來減緩。由 UF 薄膜過濾處理產出之水質良好濾液可回收取代自來水成為超純水製程補充水來達到水回收目標，將可使超純水製程更具有成本效益，研究也顯示 UF 薄膜適合做為 RO 系統的前處理程序，延長 RO 薄膜的操作時間及壽命，但 UF 對水中的溶解性矽酸去除效果不佳造成濾液污泥密度指數 (sludge density index, SDI) 偏高，仍是後續 RO 處理之隱憂 (林, 2005; Juang *et al.*, 2008)。

因 CMP 廢水含高濃度之帶電膠體，因此以電過濾促成之顆粒電泳現象使過濾時膠體遠離薄膜表面能增加過濾的濾速，且外加電場電透析能進一步將濾液處理成電解水，能應用於許多領域 (楊, 2003)，但外加電場的處理成本也較高，熊 (2004) 研究指出，電過濾合併 RO 每公噸產水成本估算達 33 元，雖可以透過系統優化再降低但仍高於目前之水價，且外加電場過濾對水中溶解性物質去除效果仍不佳 (楊, 2003)。薄膜過濾時，為去除水中的溶解矽酸，故過濾前以混凝劑或金屬鹽加藥前處理，可做為幫助顆粒聚集或去除水中溶解性物質之效果，如溶解性有機碳 (dissolved organic carbon, DOC) 及溶解性矽酸 (吳, 2001; 林 2005)。吳 (2000) 研究指出，前混凝處理能減緩薄膜質傳係數的降低，對 UF 攔阻 DOC 亦有幫助。陳 (2004) 以前混凝/膠凝程序合併截流過濾處理 CMP 廢水，得到以聚氯化鋁 (polyaluminum

chloride, PACl)做為前混凝對減緩薄膜通量下降有幫助，而添加微量之陽離子性聚丙烯醯胺做為膠凝劑可放大膠羽顆粒減輕薄膜積垢現象。林(2005)研究各種不同藥劑作為前處理手段去除水中之溶解性矽酸，其中以鎂鹽在高 pH 下生成之 $Mg(OH)_2$ 對水中矽酸有良好去除率，合併添加 PACl 可以再提升對矽酸的去除並放大水中顆粒，但會使掃流過濾的通量衰減變嚴重，而截流過濾的結果則剛好相反。陳(2004)以同步電混凝/電過濾法，期望藉由電混凝產生之金屬鹽類對水中顆粒產生混凝使顆粒聚集，以增加電過濾的速度並減少積垢現象的產生，而其處理後之濾液水質可達超純水系統進流水標準。

濾液回收部分，因研磨製程中大量使用超純水清洗使得 CMP 廢水比其他股廢水更具有水回收利用的潛勢^(Kim et al., 2002)。藉由 UF 薄膜處理產出之水質良好濾液可回收取代自來水成為超純水製程補充水來達到水回收目標，可使超純水製程更具有成本效益。比較以往廠內水回收多數用於次級用途，經 UF 薄膜處理後之水具有較好的水質可供 RO 系統使用。研究也顯示 UF 薄膜適合做為 RO 系統的前處理程序，延長 RO 薄膜的操作時間及壽命^(林, 2005)。

由文獻整理得知，目前關於薄膜處理皆是以單一濾程為主，且目標多半放在濾液的回收上，然而以目前做為 RO 系統補充水產水的成本仍高於使用自來水^(林, 2005)，而產生污泥之處置仍是一筆花費。故若能將水中研磨砥粒回收再利用，即使產水成本較高但其經濟價值應能更剩過單獨的濾液回收，並能減少污泥處理成本，將有助於提升經濟效益，其中薄膜處理法是現行 CMP 廢水處理方法中唯一能以純物理方式進行固液分離的技術，可取得無藥劑污染之高純度固體物，使研磨砥粒的物化特性不致太大變化。

表 2-4 薄膜程序處理 oxide-CMP 廢水之相關文獻整理

作者	方法概述	成果摘要
Browne <i>et al.</i> , 1999	管狀 UF 薄膜掃流過濾	Oxide-CMP 廢水經 UF 過濾有相當良好的濾液品質及懸浮物去除率，濾液可直接回收再利用，藉由定期逆洗其薄膜壽命可達一年以上
Ndiaye <i>et al.</i> , 2004	預過濾前處理 CMP 廢水後 以掃流 UF 過濾之	UF 比化學混凝在固體物去除、單位處理面積及操作彈性等各項評估上更具有優勢，但通量衰減是薄膜過濾的重大問題，必須仰賴前處理靠提高流速來減緩積垢
林，2005	掃流 UF 過濾合併 RO 處理含 CMP 廢水在內之四種不同種 類之工業廢水	UF 程序能大幅降低廢水中濁度及 SDI 值，但對離子性物質去除率較差，雖然對 RO 膜仍有很高的阻塞趨勢但適合作為 RO 的前處理，其中 CMP 廢水處理後之水質可做為超純水製程之進料水，但經計算每公噸的產水成本估算仍高於工業用水水價
Juang <i>et al.</i> , 2008	掃流 UF 過濾合併 RO 處理 CMP 廢水	以 UF+RO 程序處理 CMP 廢水所產生的濾液水質可供作半導體廠內各級水回收用途或用於超純水製程，UF 薄膜之濾液濁度去除率可達 98.1-99.4%，但對導電度及 TOC 去除效果稍差

(續) 表 2-4 薄膜程序處理 CMP 廢水之相關文獻整理

作者	方法概述	成果摘要
吳，2000	以氯化鐵及 PACl 前加藥合併掃流 UF 過濾處理氧化層及金屬層 CMP 廢水	以化學混凝做為前處理能減緩薄膜阻塞的程度化混前處理可減少原本 UF 薄不易攔阻的 DOC，金屬層研磨廢水適當之 pH 為 4-6，氧化層為 6，合適的 pH 範圍可減少混凝劑之用量，其中又以 PACl 效果較氯化鐵佳，對薄膜質傳係數下降有幫助
陳，2004	以數種常見混凝劑及 polymer 對 CMP 廢水做前處理再以 MF 薄膜截流過濾	混凝前處理可減緩薄膜通量衰減，但易造成薄膜不可回復阻力，添加微量之陽離子性聚合物可有效放大膠羽顆粒使薄膜通量上升並減緩積垢，故應合併使用兩者以達到較好之效果；於膠凝程序後添加次氯酸鈉做為氧化劑則可降低薄膜之不可回復阻力
林，2005	以鎂鹽、PACl 及 alum 前加藥，並比較 UF 薄膜掃流與截流兩種過濾形式之差異	鎂鹽較 alum 及 PACl 對矽酸擁有較高去除率，同時使用 PACl 及鎂鹽對矽酸之去除更佳，但使得掃流薄膜過濾的通量衰減較大，但截流過濾的結果則正好相反，此外矽酸移除率越高則後段 RO 水回收率越高

(續) 表 2-4 薄膜程序處理 CMP 廢水之相關文獻整理

作者	方法概述	成果摘要
楊，2003	MF 薄膜外加電場之掃流電過濾/ 電透析技術處理 CMP 廢水	外加電場過濾能提升 MF 產水率、提升水中金屬離子、帶電懸浮物之去除率並產生電解水，但對導電度及溶解固體物去除率稍差。以 0.5 N NaOH 清洗薄膜表面矽的積垢能延長薄膜壽命，水回收率可達 85% 以上，再經 RO 系統處理可在有效降低離子濃度
陳，2003	以同步電混凝/電過濾處理 oxide-CMP 廢水，電極釋放之鋁離 子混凝水中顆粒可增加過濾之效 能，使用孔徑 0.1 μm 薄膜	在 87.5 V/cm 及過濾壓差 2.5 kg/cm ² 的條件下有最高過濾速率，濁度可降至 1 NTU 以下，處理之濾液可達半導體廠純水系統進料水標準，當電場大於臨界電場時濾素會有下降之情形，過高之過濾壓差會導致濾速下降
熊，2004	以孔徑 0.1-0.45 μm 之薄膜外加電 場之掃流電過濾	濾速會隨電壓增加程線性上升，可大幅提升濾速，脈衝式電場約為固定式及未施加電場之平均值。濾液品質隨孔徑增加而下降，經計算每噸廢水之處理費用約為 33 元

2.3 CMP 廢水之回收與再利用

2.3.1 我國 CMP 廢水與水回收現況

我國高科技產業過去數十年發展迅速，更成為全球半導體產業重鎮，為了因應市場需求增加擴廠，其製程的研究與改良更是從不間斷。隨著製程越來越精細用水量也劇增，我國因特殊地理環境使得水資源不易駐留，造成有限的供水已漸漸不足以供應科技業的消耗量，而成為科學園區水資源管理的困難點，因此科技廠的水回收率規範也逐年上升。近年來又因國際上綠色科技產業意識之覺醒，消費者開始關注產品製造過程背後之環境成本，潔淨的製造過程對消費者的購買意願、企業競爭力與形象有正面的幫助。

根據經濟部技術處推算，六吋晶圓製程提升至八吋時超純水用量將從 1 噸/片增加至 2.5-3.0 噸片，而十二吋晶圓的超純水用量估計更達 10-15 噸/片^(黃, 2001; 李, 2003)，因此 CMP 製程超純水用量約占半導體晶圓廠用水的 30~40%，產生相當大量的 CMP 廢水且仍有隨製程精密化提升的趨勢。因此科學園區管理局訂定園區工業水回收標準，並在 CMP 廢水回收項目上建議傳統化學混凝可以搭配電混凝或薄膜處理等高級處理程序，可以提供次級用途再利用^(黃, 2005)。

儘管近年來在政府推動之下水回收率有逐年攀升的情況，因臺灣地區自來水水價與世界各國相較屬偏低的情況，廠商多數無意願付出成本使用回收水取代購買自來水。因此政府積極推廣清潔生產制度，輔導廠商導入清潔生產，2012 年 12 月行政院核定智慧綠建築方案中，指示經濟部工業局推動綠色工廠標章，將清潔生產評估系統為主軸，其中亦包含廢水回收項目。表 2-5 為 101 年經濟部工業局綠色工廠標章制度半導體業清潔生產評估系統中，廢水回收率指標評分表，可以發現較後期建置的十二吋晶圓廠及 DRAM 廠雖然耗水量高但所規範的水回收率標準也較高，而欲在此項目取得較高評分至少需有 85% 以上之廢水回收率。

表 2-5 經濟部工業局清潔生產評估系統半導體產業廢水回收率評分指標

晶圓廠類別	廢水回收率基準值 (%)	配分
6 吋以下	低於 64.65	2.0
	64.65	4.0
	70.46	5.0
	78.00	6.0
	80.74	7.0
	85.11	8.0
8 吋	低於 75.24	2.0
	75.24	4.0
	83.45	5.0
	85.00	6.0
	85.78	7.0
	87.75	8.0
12 吋代工	83.99	2.0
	83.99	4.0
	85.30	5.0
	85.76	6.0
	86.12	7.0
	87.69	8.0
12 吋 DRAM	低於 82.50	2.0
	82.50	4.0
	85.50	5.0
	86.38	6.0
	87.00	7.0
	88.00	8.0

越來越進步的製程造成用水量節節攀升，除了改良製程減少純水用量，越來越高的水回收規範使得大量製程廢水的處理勢必要與水回收進行整合。因我國未詳盡訂定回收水用途規範，大部分回收水用於冷卻、清潔、消防、景觀用水等次級用途；若是水質要求較高之製程、原料、鍋爐用水則需以較高級處理程序處理之。在台灣地區工業用水水價低廉情況下 CMP 廢水回收再利用成本似乎過高，但若將未來污水排放費徵收、水回收率規範等考量進去則具有相當之經濟效益，魏(2006)在 CMP 廢水回收再利用評估研究中最佳化模擬後證實，即使在現今的水價下，CMP 廢水的回收再利用依然具經濟效益。

2.3.2 研磨廢液回收至製程再利用

CMP 廢水組成包含製程中研磨顆粒、晶圓研磨碎屑及大量超純水，研究證實若能將製程廢水濃縮再加以少量化學藥劑調理或混入新的研磨漿液便具有製程再利用的可能。為研究如何快速使研磨廢液脫除水分且不致影響其物化性質，純物理分離之薄膜技術可為良好的選擇。

Kim *et al.* (2001)提出利用 pH、固體物含量及顆粒粒徑來定性研磨漿液，研究發現混合全新與使用過的研磨漿液在維持固定固體物含量下，漿液經數次研磨後磨削去除率(removal rate)及粒徑幾乎無變化。Kim 於 2002 年利用管柱式 UF 薄膜將使用過之 CMP 研磨漿液提升濃度後回收，UF 出流水以 RO 系統將水中化學物質分離後再添加至濃縮漿液中並產生 RO 出流水，經少量鹼液及新研磨漿液調理過後之廢水濃縮液與全新研磨漿液性質相近，可使用在前段的研磨製程，並不影響磨削去除率及平坦度^(kim, 2002)。Seo(2005)研究了以不同比例混合回收與新的研磨漿液對研磨過程的影響，並指出使用回收研磨漿液可節省大量耗費。除美國已有數項相關專利外，法國也有 CMP 製程合併研磨漿液回收系統的研究，使用循環管柱式 UF 薄膜進行研磨廢液濃縮調理後再利用^(Testa *et al.*, 2011)。

2.3.3 回收之含矽固體物處置與資源化研究

藉由純粹薄膜之固液分離可得到不添加化學藥劑之回收固體物能供做其他用途，大量回收科學園區產生之 CMP 污泥取代部分水泥原料可減少水泥業對砂石開採的依賴，並減少污泥處理棄置的費用。徐(2005)提出 CMP 廢棄污泥含有大量二氧化矽成分且物化特性穩定，能做為環保水泥原料之用途，研究顯示添加奈米顆粒之 SiO₂ 製成波特蘭水泥(Portland cement)，不僅能做為填充物補強結構，亦可當作卜作嵐反應(Pozzolanic reaction)的活化劑，提升早期強度^(Jo, 2007; Zhang *et al.*, 2012)。研究亦指出，半導體產業產生之奈米顆粒 SiO₂ 及 CaF₂ 對人體有害，即使掩埋仍有污染水源的風險，研究中將不同比例的乾燥污泥取代部分波特蘭水泥用於混凝土原料，並發現其抗壓強度較純水泥混凝土表現更好，可以同時達到廢棄物處置及混凝土原料減量的功用^(Lee *et al.*, 2009)。

另外回收之二氧化矽也能廣泛運用到各種產業，利用其特殊的物化性質可做應用玻璃製造形成劑、陶瓷業防火材料、高分子複合材料、塗料與油墨原料及封裝材料等各方面應用^(涂, 2000)，使得回收高純度之二氧化矽更具其價值。

由上述文獻回顧可得知，目前對 oxide-CMP 廢水處理之研究仍以單一濾程為主；至於部分會合併前加藥或外加電場來提升處理效率，外加電場以產生電解氧化水為主^(楊, 2003)且有高耗能之疑慮；前加藥因額外的化學藥劑添加會影響水中固體物的回收品質，如考量回收高純度研磨砥粒的情況下並不適用。而單一掃流過濾程做為 CMP 廢水處理雖可長時間持續提供濾液但無法達到固液分離之目的，且水中顆粒濃度上升後通量會下降，國外雖有以機台旁架設掃流式薄膜做現地回收用途之研究，但大部分晶圓廠仍無此設計，其 CMP 廢水仍進行管末處理；單一截流過濾程雖可分離水中固體物，但在無前加藥的情況下效能不佳，且其薄膜積垢較掃流過濾更為嚴重，故將廢水循環濃縮後再截流過濾較有效率。以掃流薄膜過濾合併截流薄膜過濾之兩段式薄膜系統仍無相關研究，此設計乃期望擷取兩種過濾方式之優點，進而組成一同時間兼具廢水處理、濾液及固體物回收之薄膜系統。

第三章 研究方法與實驗材料

3.1 研究方法

本研究以新竹科學園區某晶圓廠 oxide-CMP 廢水為研究對象，以批次試驗，無前加藥方式流經掃流式平板模組搭配 UF 薄膜，廢水經薄膜過濾後排出濾液並取其進行各項水質分析；濃縮液則回流至進流水桶槽，經不斷排出濾液後廢水濃度會越來越高，藉此循環濃縮將廢水濃度提升、體積減量、產出濾液回收。經濃縮過之 CMP 廢水再以截流式過濾膜組搭配 MF 薄膜進行截流過濾試驗，在水中顆粒濃度提升、廢水體積下降的情況下廢液更適宜使用截流式過濾，在此階段水中研磨砥粒會被分離出來形成含水率較低之濾餅，體積亦大為減少，此濾餅可供做為研磨砥粒特性分析用。最後將所統整所有數據資料，進行整體薄膜系統效率評估。圖 3-1 為本研究實驗架構。

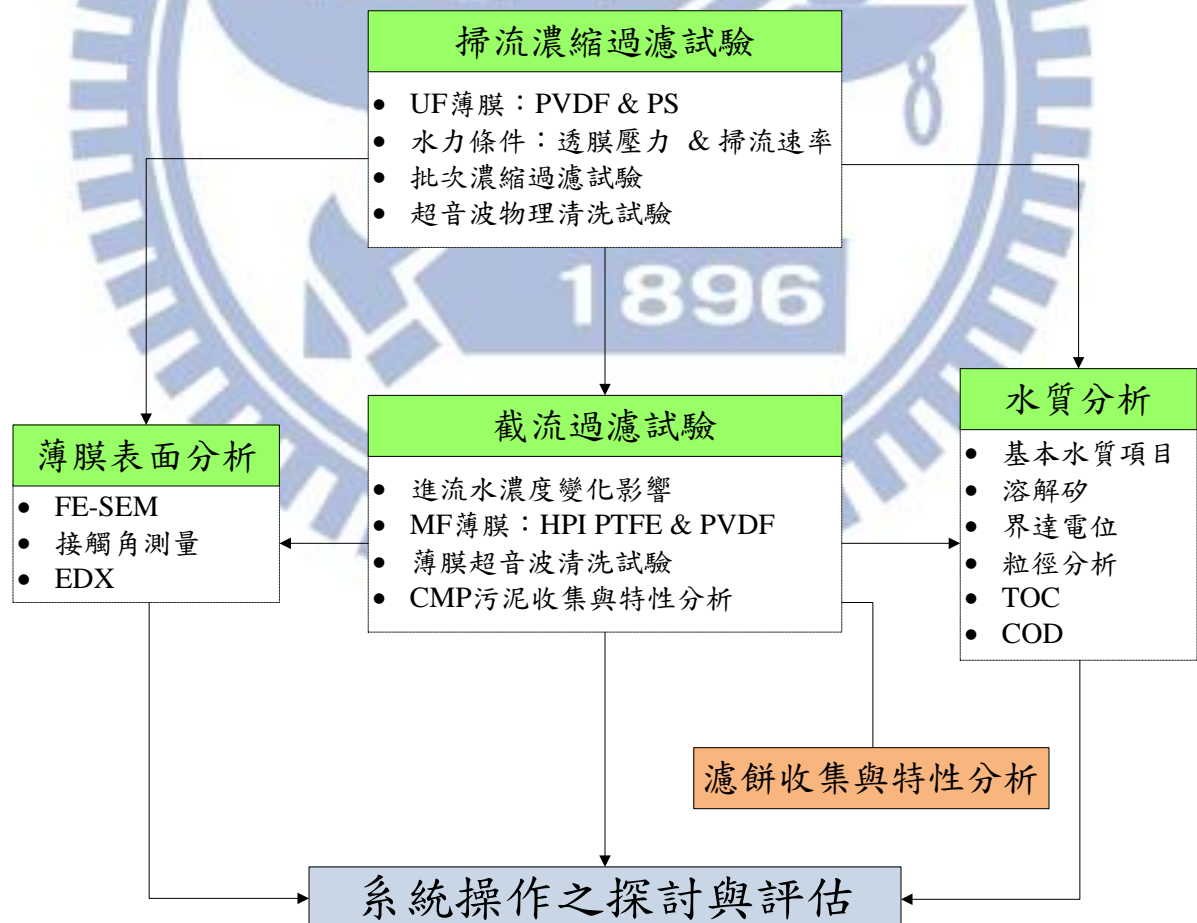


圖 3-1 研究架構

第一階段進行平板薄膜的掃流式過濾濃縮試驗，固定每批次試驗的過濾時間、進流水質、水量，改變操作變因(1)操作壓力分別為 1、2、3 bar、(2)掃流速度分別為 5、10、15 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ 及(3)薄膜材質為聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)與聚苯乙烯(polystyrene, PS)，記錄觀察初始通量與 12 個小時之濾液通量衰減變化。接著使用具有最佳平均通量之操作條件進行 24 小時連續過濾試驗，檢測水中固體物濃度變化與產水通量之相關性。薄膜反洗試驗則是使用上述操作條件，以 12 小時為一次操作間隔，以去離子水浸泡薄膜超音波震盪 10 分鐘，更換原水後進行下個批次試驗。

第二階段為截流薄膜過濾試驗，濃縮液經不斷循環過濾提升濃度及減少體積後，進行截流式過濾將水樣固液分離，本階段使用薄膜孔徑為 MF 薄膜以尋求較大的產水通量及較長的操作時間。截流式試驗的主要變因為改變進流水濃度及兩款不同孔徑、親疏水性 MF 薄膜，去探討變因對於薄膜阻塞、出流水水質、操作時間的影響，並藉由 SEM 及 EDS 等表面分析觀察 CMP 微粒過濾形成的積垢。最後統合兩階段過濾試驗結果做整合性評估。

3.2 實驗設備與材料

3.2.1 薄膜模組

本實驗薄膜模組結合一掃流平板模組及一截流過濾模組所組成，如圖 3-2 所示。其中掃流式平板膜模組由 MF-Osmonics SEPA CFII (USA)所生產，薄膜有效操作面積為 140 cm^2 。模組搭配電子天秤、流量計及壓力計進行即時監測與數據收集，透過可程式控制器(programmable logic controller, PLC)做為媒介，電腦可透過 PLC 控制模組，同時將各儀表之數值轉換為電腦可接收訊號並產生報表檔。圖 3-3(a)為掃流模組近照，圖 3-3(b)為掃流平板測試模組實照。

截流式過濾模組由 FUNDABAC[®] (CI)製造，型號為 TSD pocket filter，有效薄膜操作面積 120 cm^2 。此模組為一特殊設計之截流式薄膜過濾模組，藉由氣動泵浦加壓水樣至模組內過濾，模組中心有一過濾軸心如圖 3-4(a)所示，薄膜罩在軸心外並固定於過濾腔室正中央。其過濾之水流型態為 outside-in，濾液由外部加壓通過薄膜軸心排出，調整空氣進氣閥則可進行污泥餅的風乾及脫落。模組亦搭配電子天秤由電腦進行數據紀錄，圖 3-4(b)為整套截流式模組外觀。

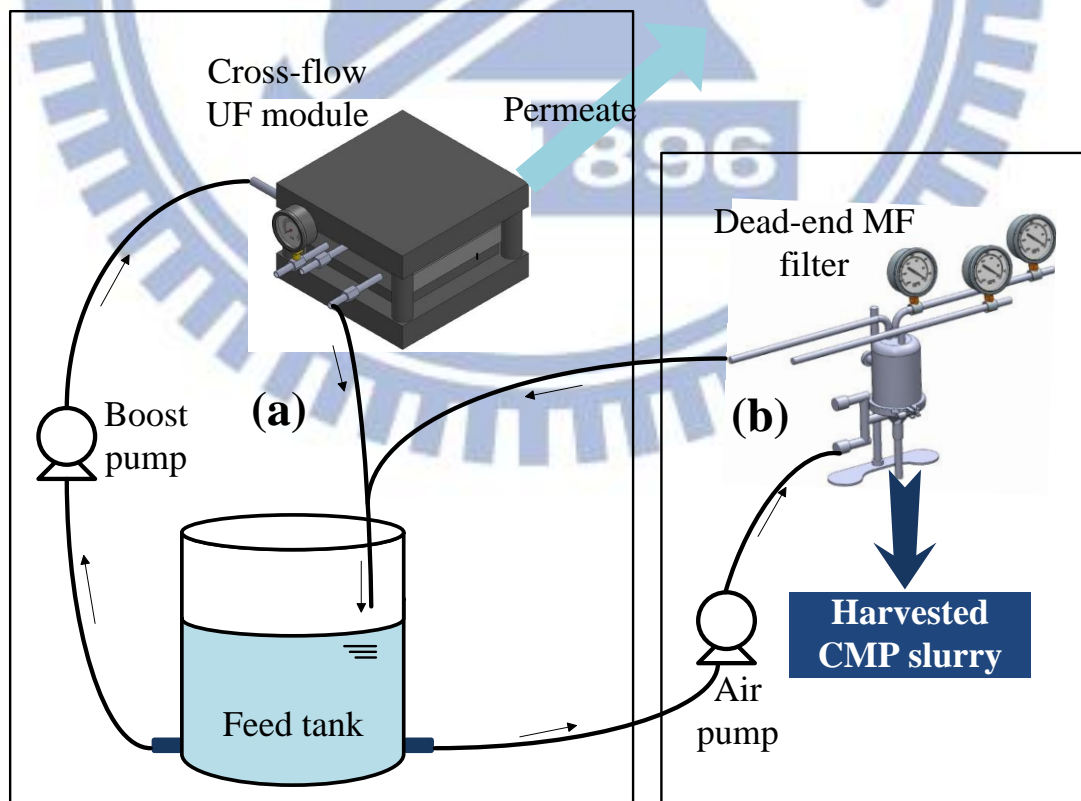


圖 3-2 本研究實驗設備流程圖(a)掃流過濾濃縮模組、(b)截流過濾模組

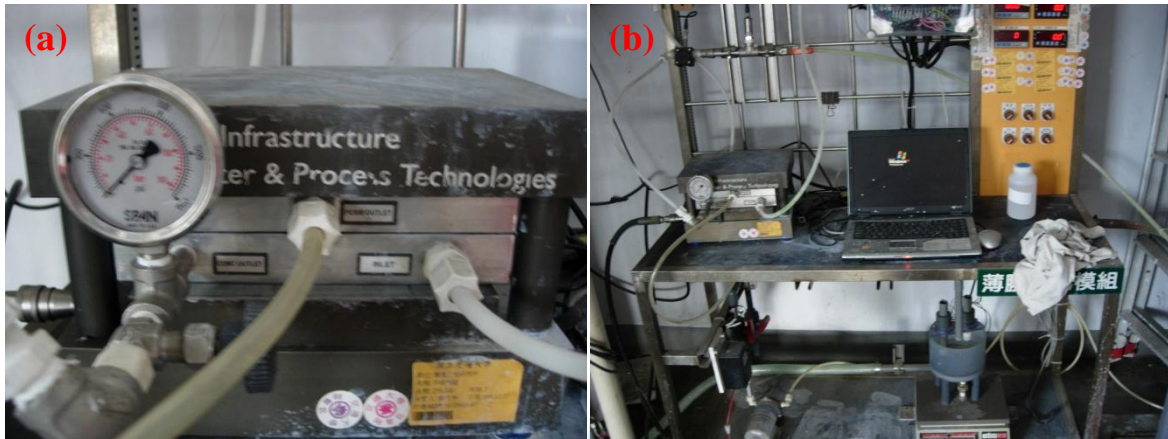


圖 3-3 實驗設備(a)掃流式平板薄膜模組、(b)掃流式平板測試模組全景



圖 3-4 實驗設備(a)截流式薄膜濾芯、(b)截流式薄膜測試模組

3.2.2 薄膜材料

掃流過濾試驗使用之超過濾薄膜為美國 GE 公司生產，篩選分子量 30 kDa 之 PVDF 薄膜(以下簡稱 UF-PVDF 膜)及 30 kD 之 PS (以下簡稱 UF-PS 膜)薄膜，兩者皆為疏水性，過濾試驗前以 95% 乙醇浸泡至少兩小時做為前處理，去除薄膜表面在製作過程中所殘留之化學物質。兩款 UF 薄膜使用圖 3-3 之平板模組過濾 DI 水之清水通量整理於圖 3-5，操作壓力為 2 bar，進流流量 2.4 LPM，從圖中可看出 UF-PVDF 較 UF-PS 有較大之清水通量。

截流式過濾使用之 MF 薄膜材料為 GE 公司生產，孔徑 0.3 μm 之 PVDF 薄膜(以下簡稱 MF-PVDF 膜)及中原大學薄膜中心製孔徑 1 μm ，經電漿親水改質之 MF PTFE (polytetrafluoroethene)薄膜(以下簡稱 MF-PTFE 膜)。實驗所用的薄膜相關資料整理於表 3-1。

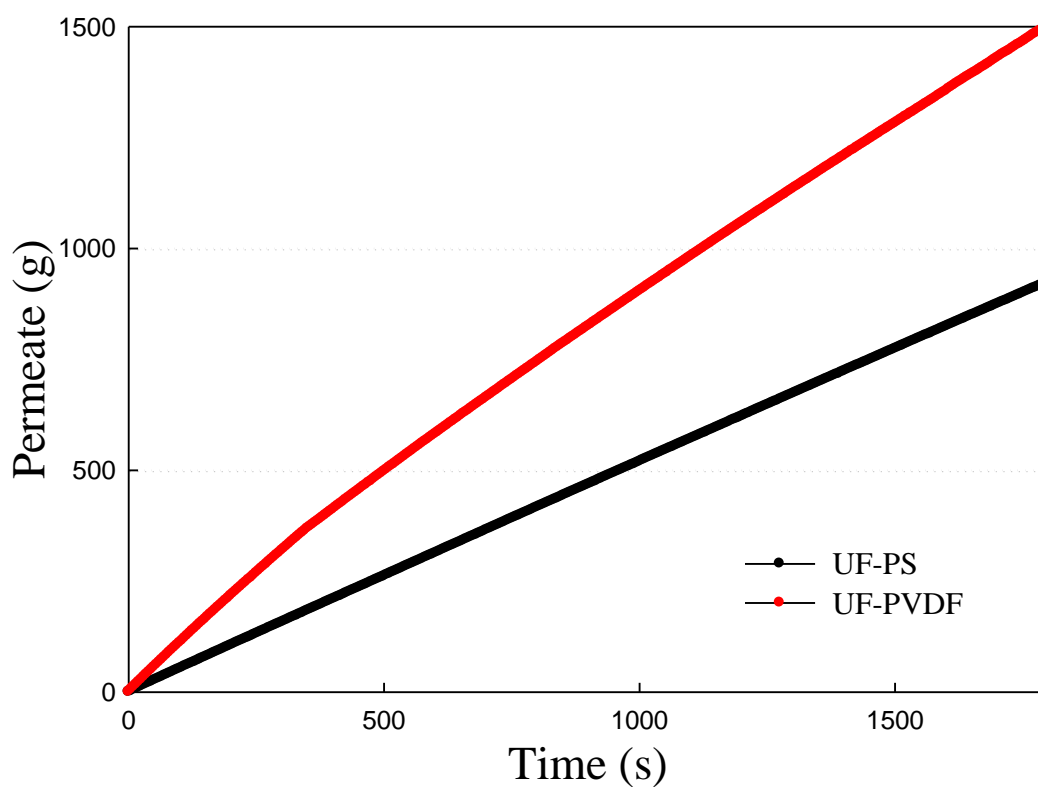


圖 3-5 UF-PS 及 UF-PVDF 膜之清水通量

表 3-1 UF 及 MF 薄膜之基本特性

	UF-PVDF	UF-PS	MF-PVDF	MF-PTFE
pore size	30 kDa	30 kDa	0.3 μm	1 μm
operating pH range	1-11	0.5-13	2-11	-
maximum temperature ($^{\circ}\text{C}$)	50	50	50	-
typical operating pressure (bar)	2-8	2-8	2-10	-
effective area (cm^2)	140	140	120	120

3.2.3 氧化層化學機械研磨廢水

本試驗所採用之 oxide-CMP 廢水來自新竹科學園區內某 DRAM 廠(以下簡稱 P 廠)之廢水廠 oxide-CMP 廢水調勻槽，為廠內所有 oxide 系製程廢水之混流，取水端前有經過一孔徑 5 μm 之陶瓷纖維膜，其濾液供做廠內水回收用途，濃縮液以泵浦抽取至廢水廠取水端即為本次試驗所用之廢水原水。此 oxide-CMP 廢水主要成分為二氧化矽研磨砥粒、大量製程使用之超純水及分散劑、鹼等化學藥劑，外觀呈白濁懸浮液狀，圖 3-6 為本實驗 oxide-CMP 廢水外觀實照。因廢水水源來自實場廢水，故此廢水水質會受廠內製程、配方、產能等因素而有所變動，採樣上同批次試驗之進流水樣以同時時間點同取水點所取之水樣為原則。



圖 3-6 科學園區 P 廠 oxide-CMP 廢水原液

3.3 儀器與方法

3.3.1 濁度

濁度試驗方法參照環檢署字 0940034336 號，NIEA W219.52C，水中濁度檢測方法—濁度計法。使用儀器為 WTW 公司製濁度計，型號 Turb 535，使用光源為鎢絲燈，適用分析濁度範圍為 0.02-1750 NTU。進行濁度測定前開機並暖機三十分鐘，以確保濁度計光源穩定，再使用濁度標準液進行校正後方可分析樣品。

3.3.2 pH

pH 測定方法參照環檢署字 0970071940 號，NIEA W424.52A，水之氫離子濃度指數(pH 值)測定方法—電極法。使用儀器為 SCHOTT 公司製造，型號為 CG840 之酸檢測量計，進行實驗前需以專用標準溶液進行 pH 4, 7, 10 三點校正。

3.3.3 總固體物

總固體物測定方法參照環檢署字 0950043953 號，NIEA W210.57A，水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法。將樣品均勻搖晃混合後，取 10 mL 至事先乾燥秤重好之秤盤，放入烘箱以 103-105°C 烘乾，待乾燥後將秤盤秤重並記錄讀值，加入樣品前後之差即可換算成總固體物。每個樣品做三重複取平均值。

3.3.4 導電度

導電度測定方法參照環檢署字 70017 號，NIEA W203.51B，水中導電度測定方法—導電度計法。使用儀器為 WTW 公司製造，型號為 Inolab Multi Level 1 之儀器，配合導電度測量專用電極，使用前須以 KCl 水溶液進行校正。

3.3.5 顆粒粒徑/界達電位

本實驗界達電位、粒徑分析使用英國 Malvern 公司製造，型號為 Zetasizer Nano-ZS 之雷射奈米顆粒/界達電位及分子量測量儀，適合測量低濃度顆粒之水樣，濃度過高需先去離子水進行樣品稀釋，所測定之顆粒粒徑範圍為 3 nm-10 μm。測量前需先去離子水清洗樣品槽，並去除氣泡以避免對樣品檢測產生干擾。

3.3.6 FE-SEM 及 EDS

本實驗所使用之 FE-SEM 為日本製，型號 JSM-6500F 之熱場發掃描式電子顯微鏡。本實驗薄膜材料均為非導電物質，故需視樣品情況鍍金 120 至 180 秒再進行 SEM 分析，除觀察表面結構外亦進行多點及範圍 EDS 將表面元素做半定量分析。

3.3.7 總有機碳

本實驗採用 SIEVERS TOC M800 總有機碳測定儀分析總有機碳(total organic carbon, TOC)，以檢測薄膜出流水是否達逆滲透補充水標準。儀器主要原理為利用氧化劑及酸劑將有機物氧化而二氧化碳，用其專利之薄膜隔離干擾離子界以量測 CO₂ 得到更準確的 TOC 值。為防止儀器管線堵塞，水樣測定前需先經過孔徑 0.45 μm 濾紙進行預過濾，並以鹽酸將 pH 調整至低於 2 以消化水樣。

3.3.8 薄膜超音波物理清洗

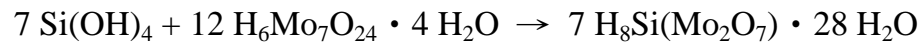
使用台灣 DELTA 公司製，型號 DC400 之之超音波震盪機，其最大功率為 400W。薄膜清洗以 500 mL 去離子水置於 PE 材質之保鮮盒中，再將薄膜浸泡其中以超音波震盪。

3.3.9 表面親疏水性—接觸角

使用型號為 Magic Droplet Model 100 之接觸角(contact angle)測量儀。原理係利用微小水珠滴落至樣品上，以軟體輔助分析水滴與樣品接觸面之角度，用以判斷材料之親疏水性。

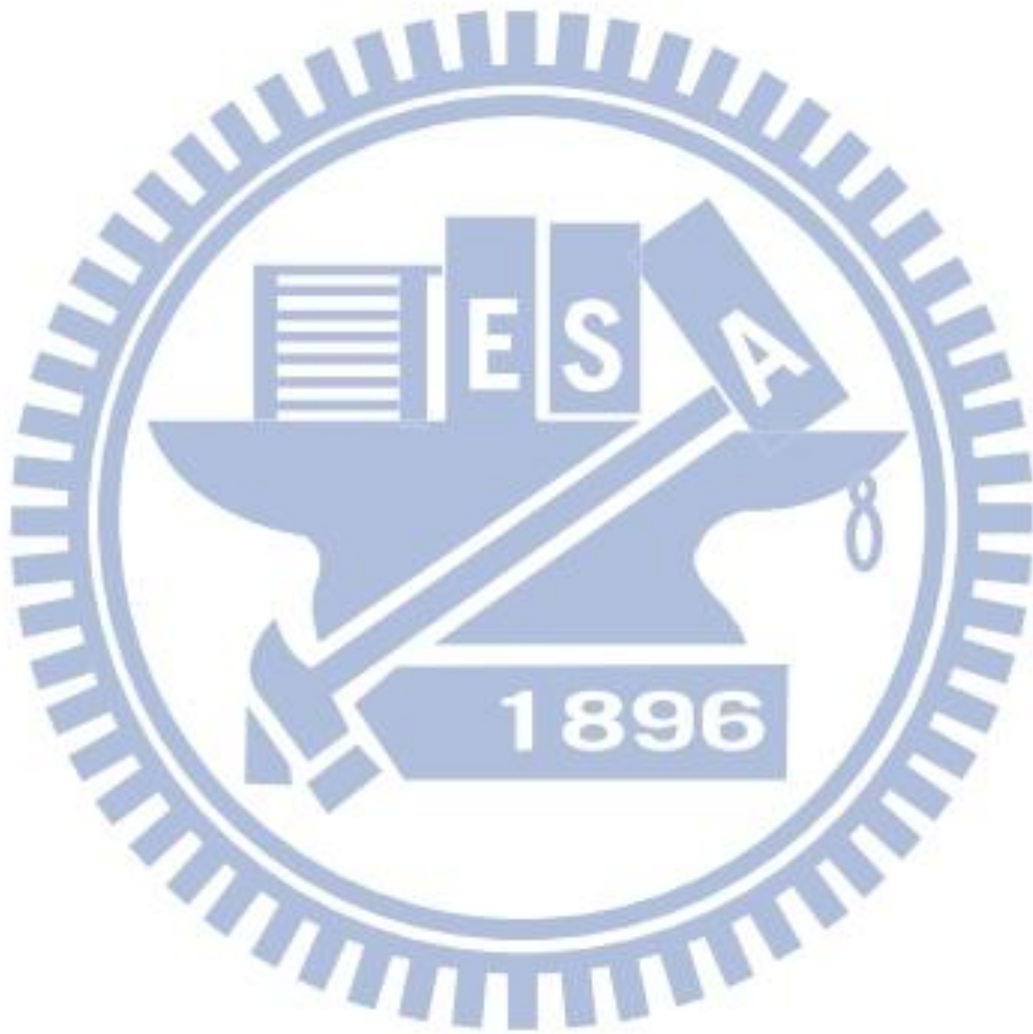
3.3.10 溶解矽

本研究溶解性矽酸測定原理依照環檢所字 0920080856 號，NIEA W450.50B，水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法來測定，其反應式如下：



當 pH 接近 1.2 時，鉬酸鉍會與水中的矽、磷反應而呈現黃色，此時加入草酸或檸檬酸去除磷鉬酸鹽之干擾，使得水中僅有鉬酸鉍與矽酸形成矽鉬酸 (silicomolybdic acid) 而呈現黃色。量測時利用美國 HACH 公司製造型號為 DR/4000 之分光光度計，偵測波長為 452 nm 進行分析，偵測範圍為 0.03 至 1000 mg/L。





第四章 結果與討論

4.1 CMP 廢水水質特性

本實驗所用之 P 廠 oxide-CMP 實廠廢水之基本水質如表 4-1 所示，其水質因大量懸浮之研磨砥粒而呈現高濁度等特性，其奈米研磨砥粒表面帶高負電荷而導致沉降極度困難。廢水中含有鹼、雙氧水及分散劑如磺酸鹽等，經製程大量超純水稀釋後仍呈現微鹼性，因其與同廠之 metal-CMP 廢水分流處理，故不含酸及重金屬。因顆粒粒徑屬奈米等級之緣故，遠小於環檢所公告懸浮固體物檢測法所用之 0.45 μm 濾膜，水中懸浮固體物之測量方法並不適用於 CMP 廢水^(楊, 2003)，一般都以濁度作為主要之濃度定量指標。

表 4-1 Oxide-CMP 廢水水質特性

濁度(NTU)	422 ~ 698
總固體物(mg/L)	2,900 ~ 4,693
導電度($\mu\text{S}/\text{cm}$)	140.9 ~ 299
pH	7.49 ~ 9.07
COD(mg/L)	16.7 ~ 43.2
總有機碳(mg/L)	9.7 ~ 20.1
界達電位(mV)	-45.6 ~ -51.67
平均粒徑(nm)	147.3 ~ 196.9
溶解矽(mg/L)	62.4 ~ 91.8

圖 4-1 (a)為 oxide-CMP 研磨砥粒於 FE-SEM 下放大五萬倍之照片，可以發現研磨砥粒大小屬於奈米等級，外觀為不規則之顆粒狀，由比例尺推算單一顆粒粒徑約介於 50-100 nm 之間；其廢水之粒徑分佈範圍如圖 4-1 (b)所示，介於 50 至 300 nm 之間，平均約 150-200 nm，推測部分研磨砥粒於水中會因顆粒自然聚集產生較大的粒徑而呈現此鐘型分佈狀態。

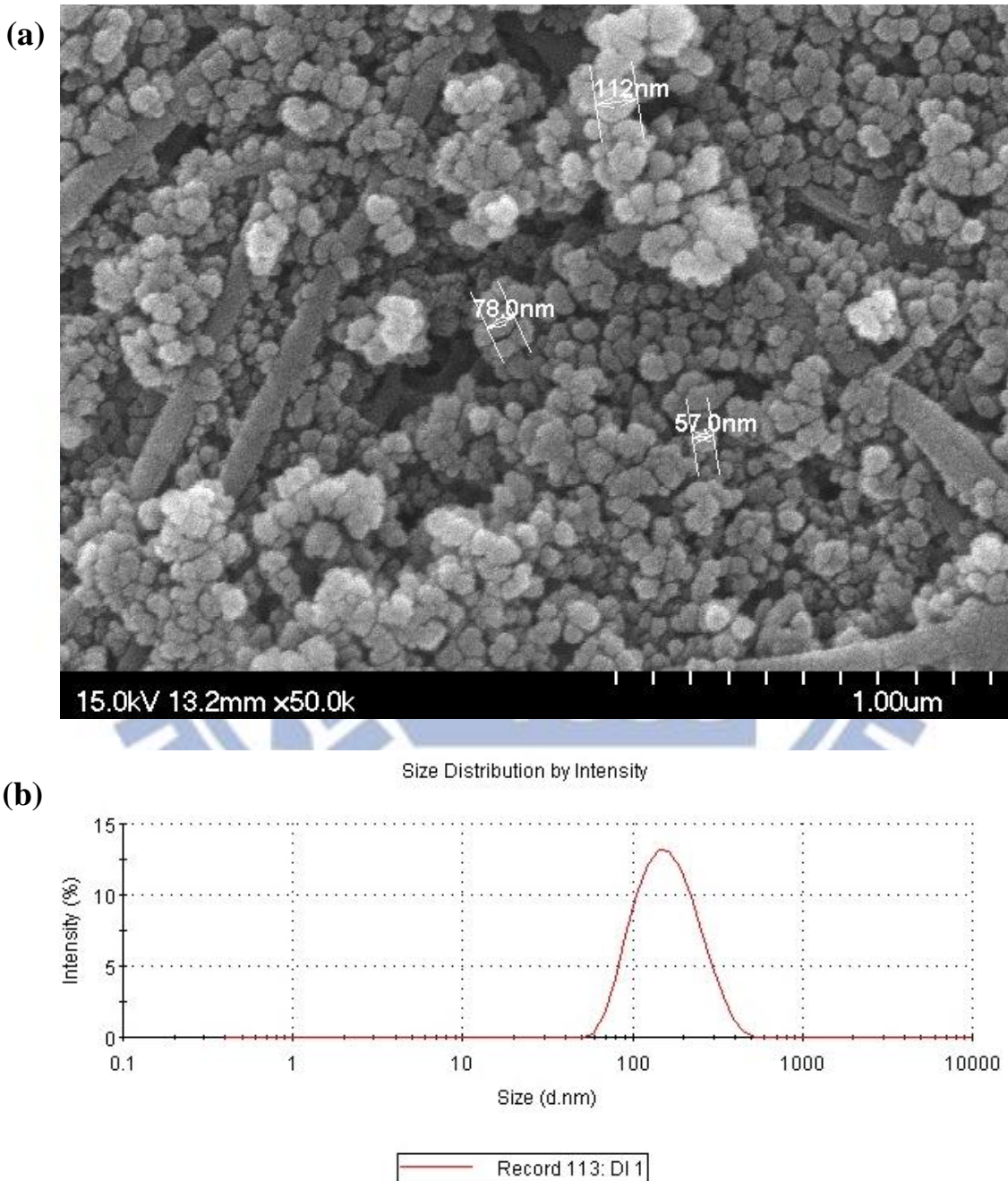


圖 4-1 P 廠 CMP 廢水之(a)二氧化矽研磨砥粒 FE-SEM 圖、(b)粒徑分佈

4.2 掃流薄膜濃縮過濾之操作探討

4.2.1 操作壓力影響

薄膜過濾試驗中，最直接影響的水力條件為操作壓力及掃流速度，而為了使廢水的濃縮更有效率，能長時間操作並提升通量是必須的。本研究取實廠 CMP 廢水以掃流式薄膜模組進行過濾試驗，使用薄膜為分子截流量 30 kDa 之 PVDF 及 PS 薄膜，濃縮液則排回原水桶混合進行循環濃縮。本階段試驗欲研究改變不同操作壓力對薄膜過濾之影響，操作壓力分別為 1、2、3 bar，固定每一批次試驗原水量 20 公升，紀錄 12 小時之操作濾液通量變化，如圖 4-2、4-3 所示，圖 4-4 為本試驗每次過濾之平均通量。由圖 4-2 至 4-4 可以發現，兩種薄膜在越大的越高壓力操作下雖然有較高之初始通量，但通量衰減幅度也越大。1 bar 及 2 bar 在進入穩定後有的通量相近，可以維持較良好之濾液產量，但 3 bar 穩定後通量反而低於較低之操作壓力，顯示其通量衰減較為嚴重，其中又以 UF-PVDF 膜最為明顯。因此，經 12 小時掃流過濾試驗後，UF-PVDF 在 1 bar 而 UF-PS 膜則是 2 bar 的操作條件下會有最高平均通量，通量圖顯示在低於一定壓力後差異便不再明顯，本階段試驗 UF-PVDF 膜較優於 UF-PS 膜，應與其較大之清水通量有相關性。

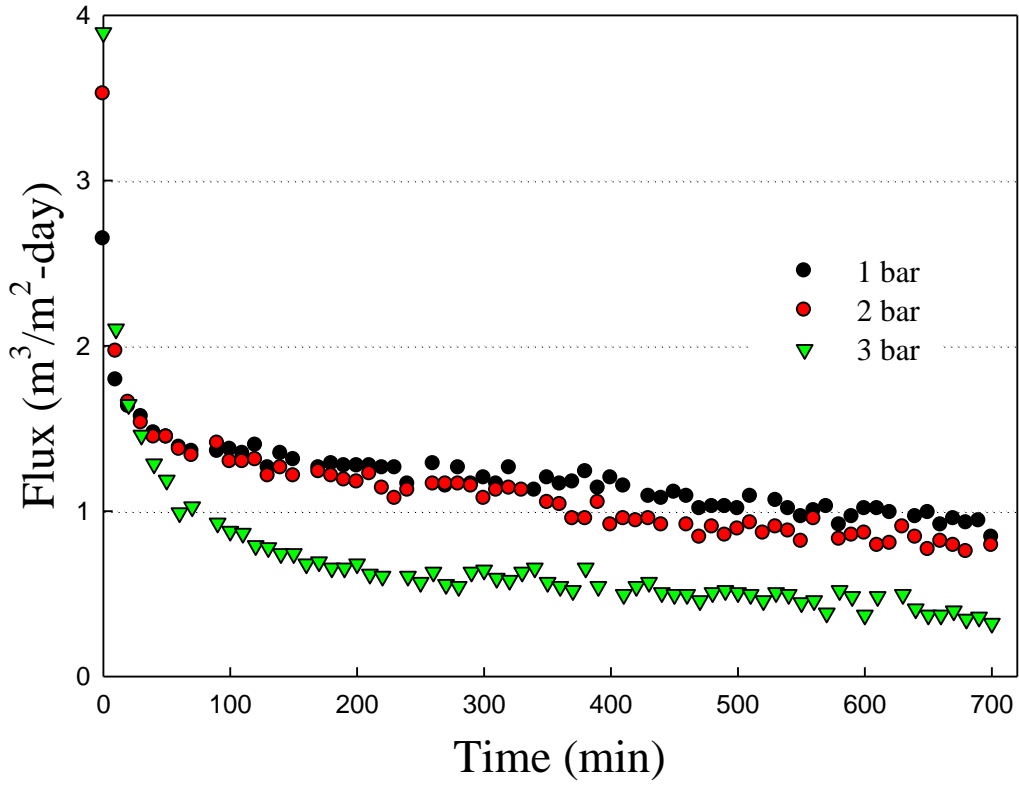


圖 4-2 UF-PVDF 膜於 1-3 bar 操作壓力下之通量變化

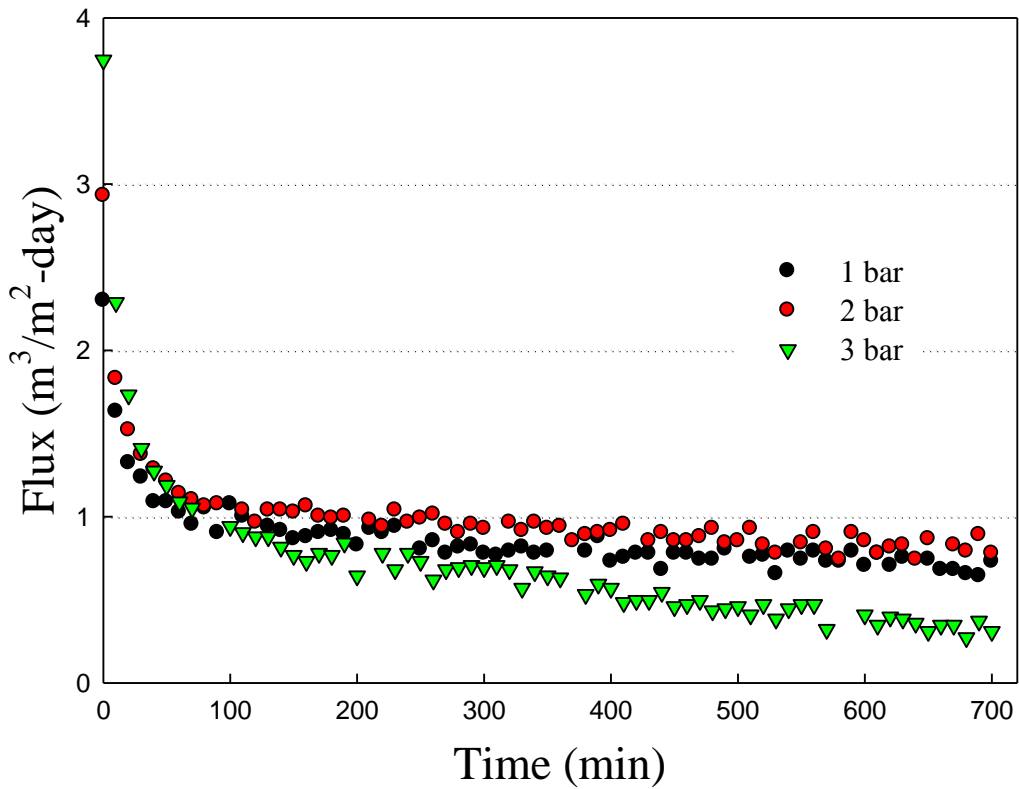


圖 4-3 UF-PS 膜於 1-3 bar 操作壓力下之通量變化

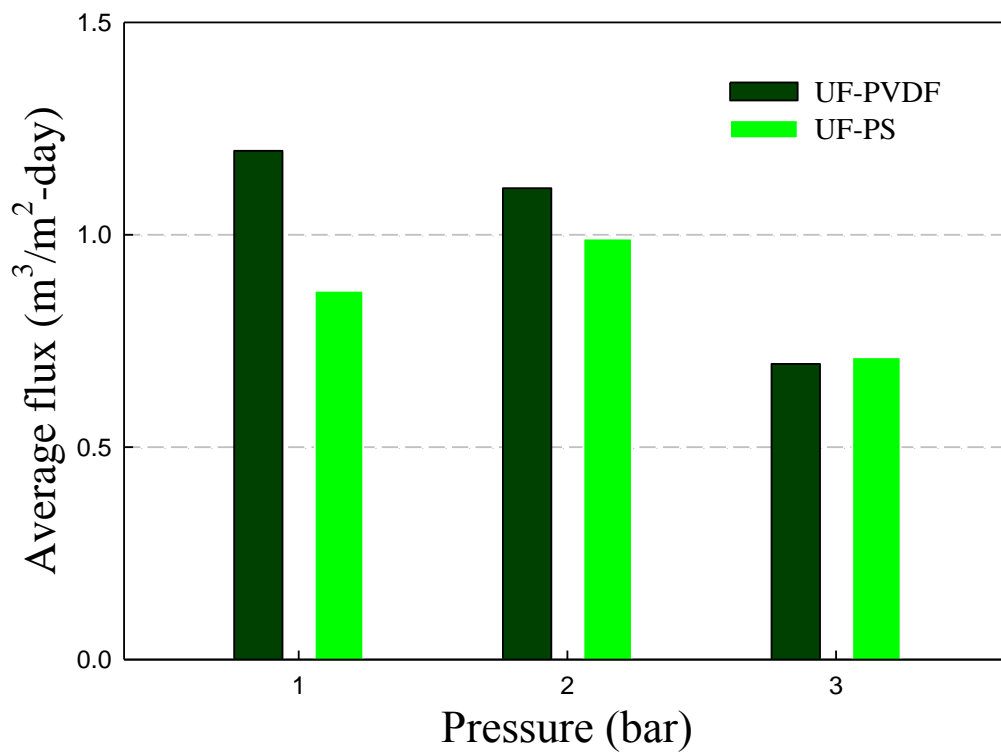


圖 4-4 不同操作壓力下 UF-PVDF 及 UF-PS 膜操作期間平均產水通量



4.2.2 掃流速度影響

本試驗掃流速度透過控制泵浦出水量與迴流閥來改變，藉由操作壓力試驗所得之結果將 UF-PVDF 膜及 UF-PS 膜分別以有最佳結果之 1 bar 及 2 bar 進行掃流速度變化試驗，圖 4-5、4-6 為 CMP 廢水分別在 5、10、15 cm/min 等不同掃流速度下以兩種薄膜過濾 12 個小時的通量變化。圖 4-5、4-6 中 5 cm/min 的掃流速度通量約在操作 120 分鐘衰減達到平衡，而隨著掃流速度的增加不僅使濾程提早進入穩定期，也使得穩定期後之產水通量上升，提升了長時間操作的效率。由圖 4-5、4-6 可以發現掃流速度對初始通量影響較小，但對延緩通量衰減及平均的產水通量有明顯影響，圖 4-7 顯示掃流速度提升對平均通量也有所提升，其中以 UF-PVDF 效果較明顯，UF-PS 膜雖有類似的趨勢，但提升幅度不如 UF-PVDF。掃流速度的提升增加了與過濾方向垂直的水流剪力，故可以一定程度減緩積垢物質於薄膜表面的堆積，亦對已堆積之積垢起了沖刷的作用。

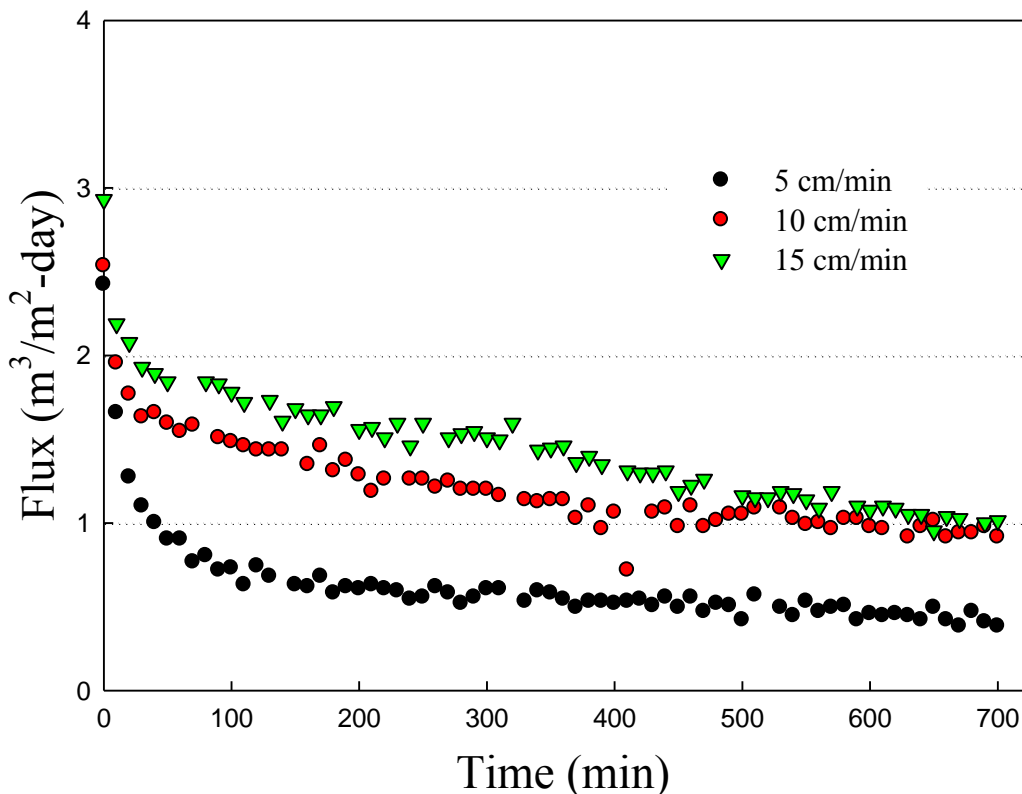


圖 4-5 UF-PVDF 膜於 5-15 cm/min 掃流速度下之通量變化

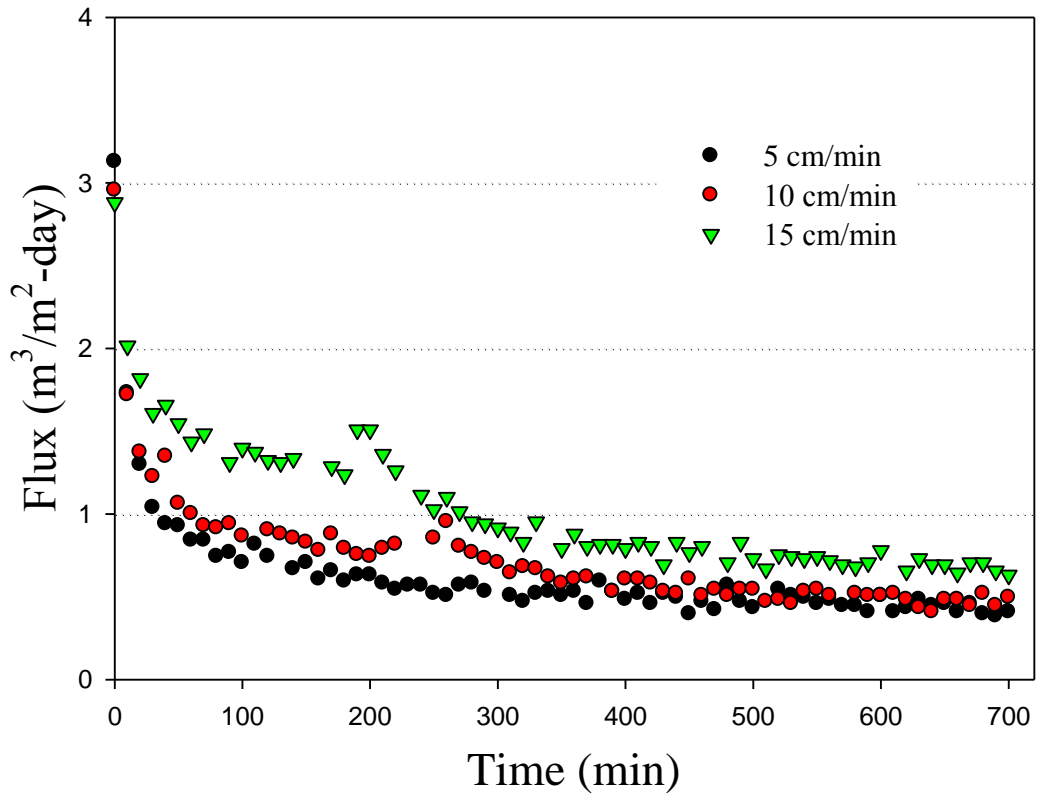


圖 4-6 UF-PS 膜於 5-15 cm/min 掃流速度下之通量變化

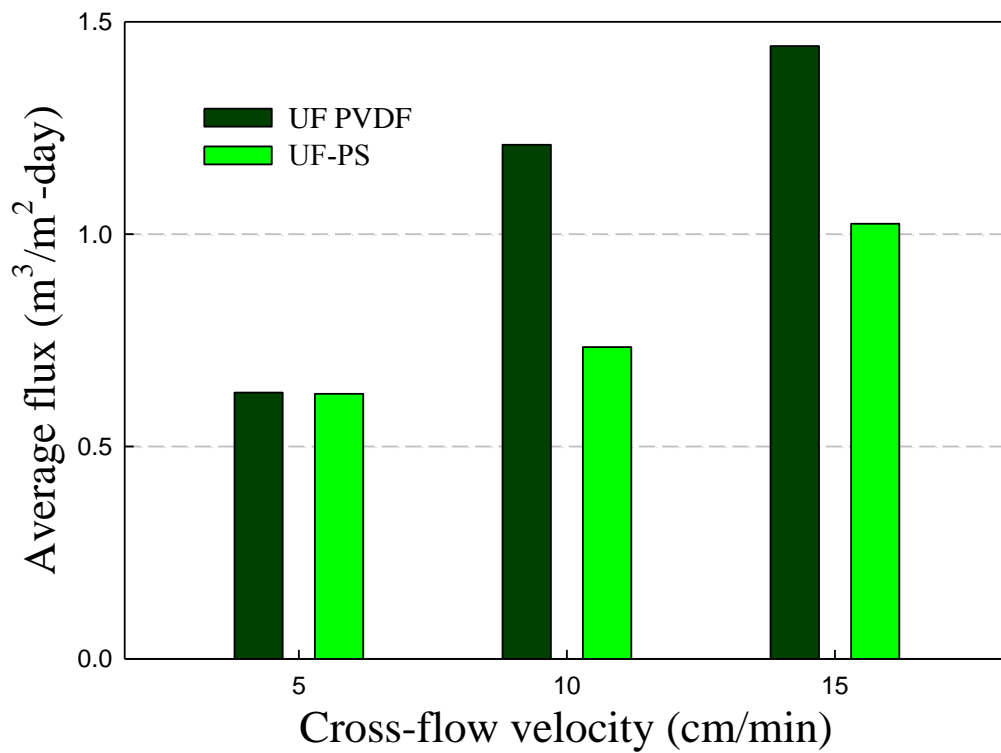


圖 4-7 不同掃流速度下 UF-PVDF 及 UF-PS 膜操作期間平均產水通量

4.2.3 長時間過濾與濃縮操作

為研究在最佳條件下操作批次濃縮試驗，進行不中斷之長時間的操作，以觀察產水通量與 CMP 廢水濃度之間的關係。圖 4-8 為 UF-PVDF 膜使用前述實驗中所得之最佳水力條件 1 bar 的操作壓力及 15 cm/min 的掃流速度進行 CMP 廢水的批次循環濃縮試驗，並觀察隨著濃縮倍率的提高濁度上升與通量衰減之間的關係，過濾試驗於 20 小時後因原水桶中廢水濃縮液量過少而停止。通量變化結果顯示進入穩定期後，產水通量仍隨著廢水濃度提升而逐漸下降，在過濾 16 小時後因水量的減少致使水中濁度快速上升，通量則成反比的快速下降。因此，對 CMP 廢水而言經由適當的水力條件調整後，掃流式薄膜過濾相當適合於長時間操作，可以相當長時間維持一定的產水通量。因為是批次試驗，當濃縮液體積不斷減小至一定程度後會導致濁度快速上升而通量快速下降，濁度與通量之間呈現線性下降的關係如圖 4-9。

本批次試驗總進流量 20 L，總產水量約 19.1 L，水回收率超過 95%，濃縮前後體積比值超過 20，最終濁度超過 5,900 NTU，總固體物超過 33000 mg/L，濃縮後濁度倍率 17.1，總固體物倍率 14.3。其中濁度濃縮倍率、固體物濃縮倍率略小於濃縮前後的體積比值，據推測應為部分懸浮固體物過濾時堆積於薄膜表面形成積垢而無法完全回收。

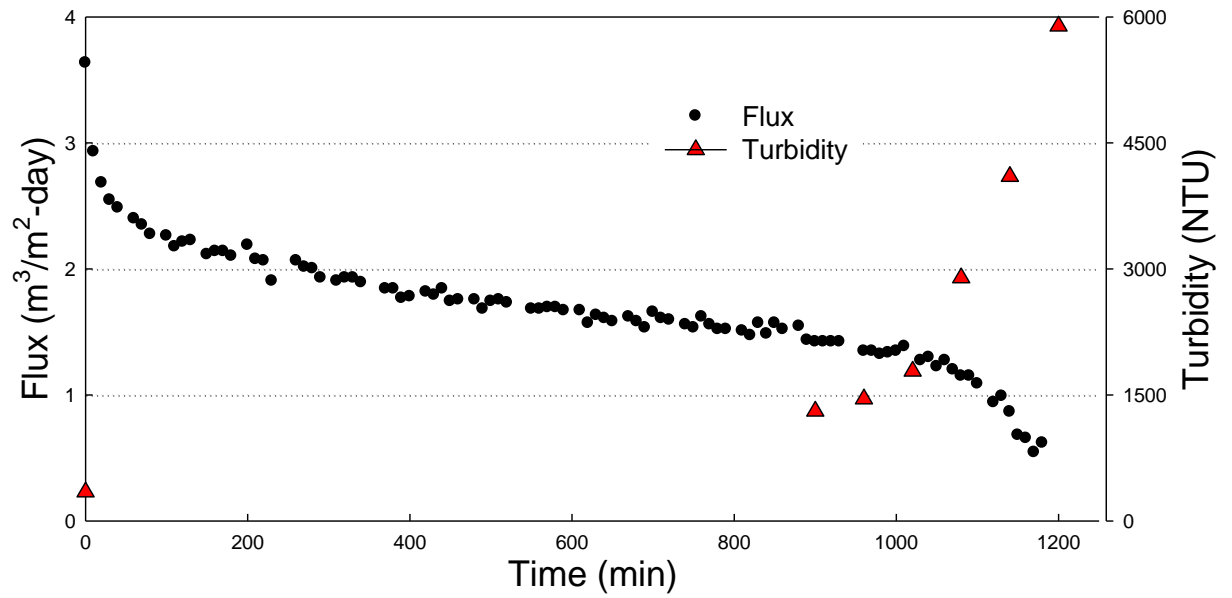


圖 4-8 UF-PVDF 膜循環過濾濃縮 CMP 廢水 20 小時之濁度與通量變化

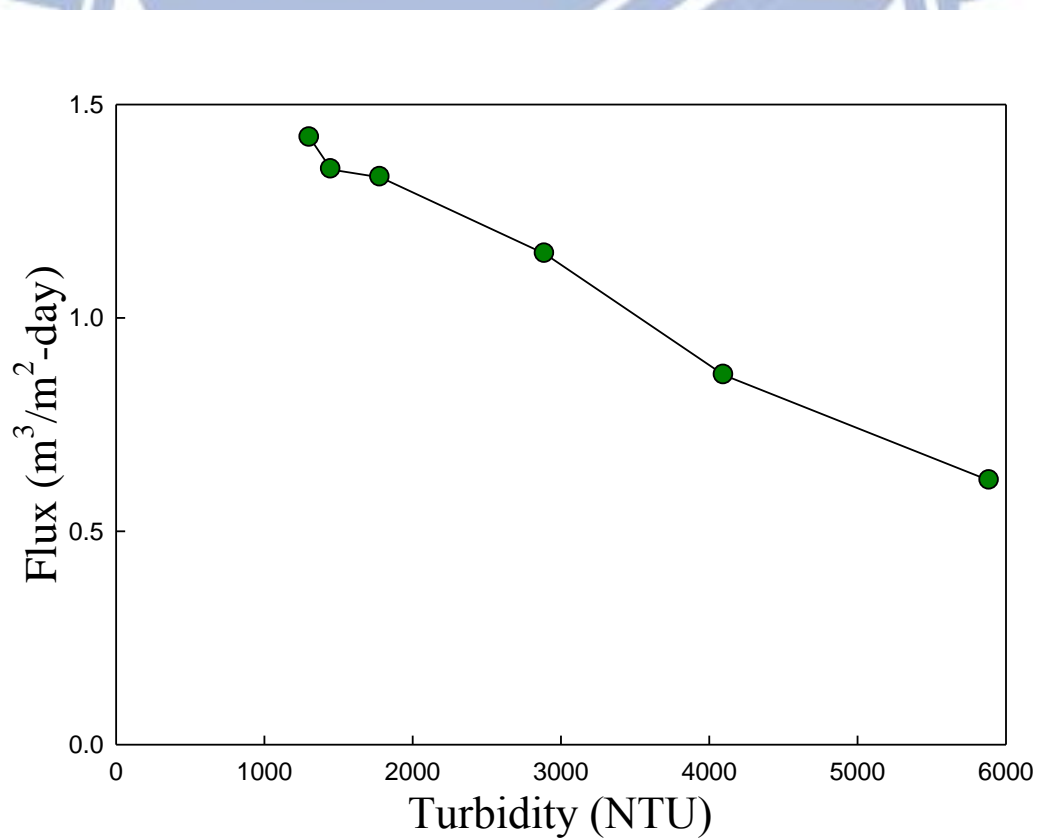


圖 4-9 UF-PVDF 薄膜掃流過濾通量與濃縮液濁度之關係

4.2.4 過濾前後薄膜表面特性探討

總結以上兩個水力條件試驗可以發現 UF-PVDF 薄膜平均表現優於 UF-PS 薄膜，因兩者具有相同的 MWCO 值，據推測原因可能為材質及製造過程造成表面特性不同所致。圖 4-10 至 4-12 為過濾前與過濾清洗後兩種 UF 薄膜 FE-SEM 拍攝的表面，可以觀察到乾淨薄膜表面 UF-PVDF 膜孔洞較多，因兩種薄膜之 MWCO 一樣，故孔隙率應是導致清水及過濾通量高於 UF-PS 膜之主要原因(清水通量參照圖 3-5)；表面 UF-PVD 膜較 UF-PS 膜有高低起伏，過濾之後皆可觀察到研磨砥粒與矽酸積垢的堆積，但 UF-PVDF 膜仍可觀察到孔洞結構，UF-PVDF 則堵塞的較為嚴重。Ken Riedl *et al.* (1998)利用原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)研究不同薄膜材質表面粗糙度，其中具有較高粗糙度之 UF-PVDF 薄膜表面接觸面積大，在通量方面表現普遍比較平滑之 PS 材質來得好，但粗糙之膜面使得積垢物較易堆積。

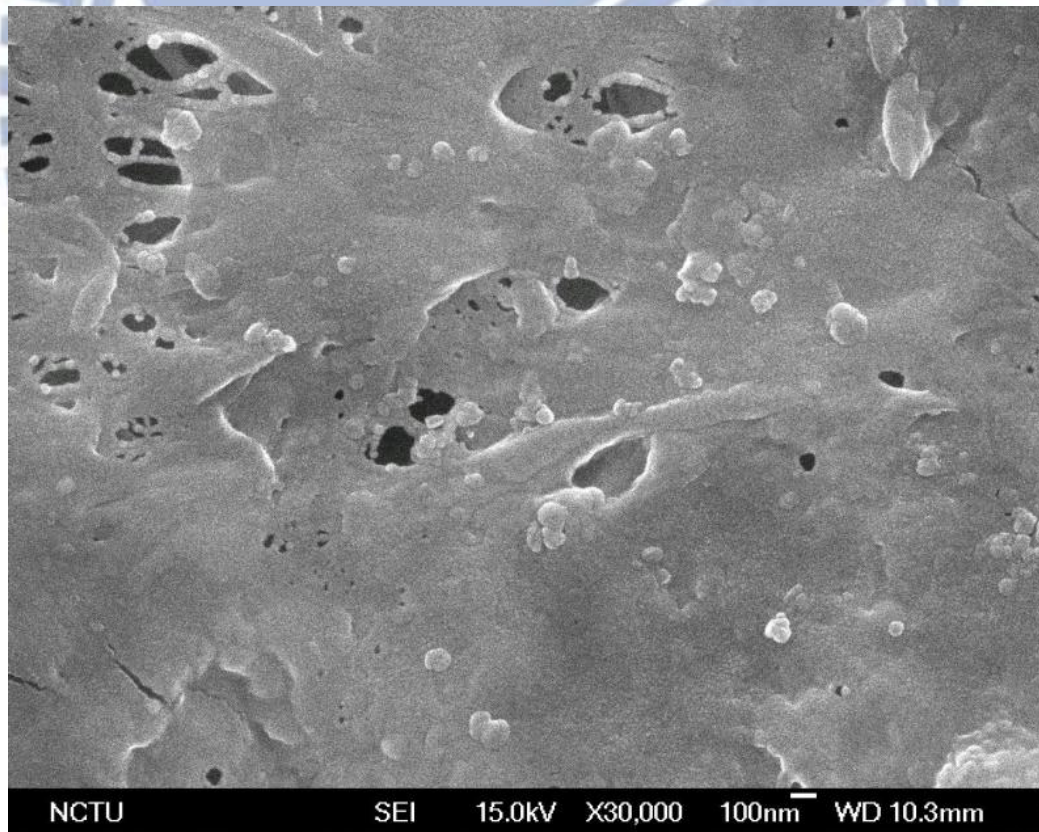


圖 4-10 過濾前之 UF-PVDF 薄膜 SEM 圖

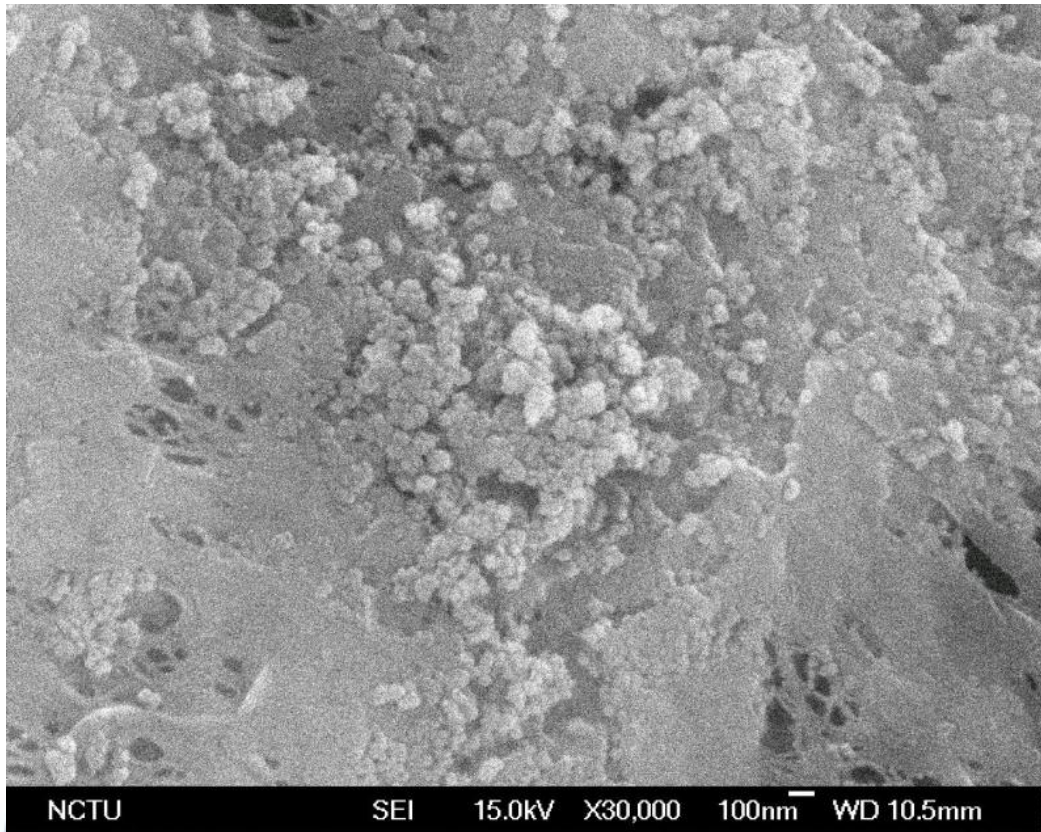


圖 4-11 過濾清洗後之 UF-PVDF 薄膜 SEM 圖

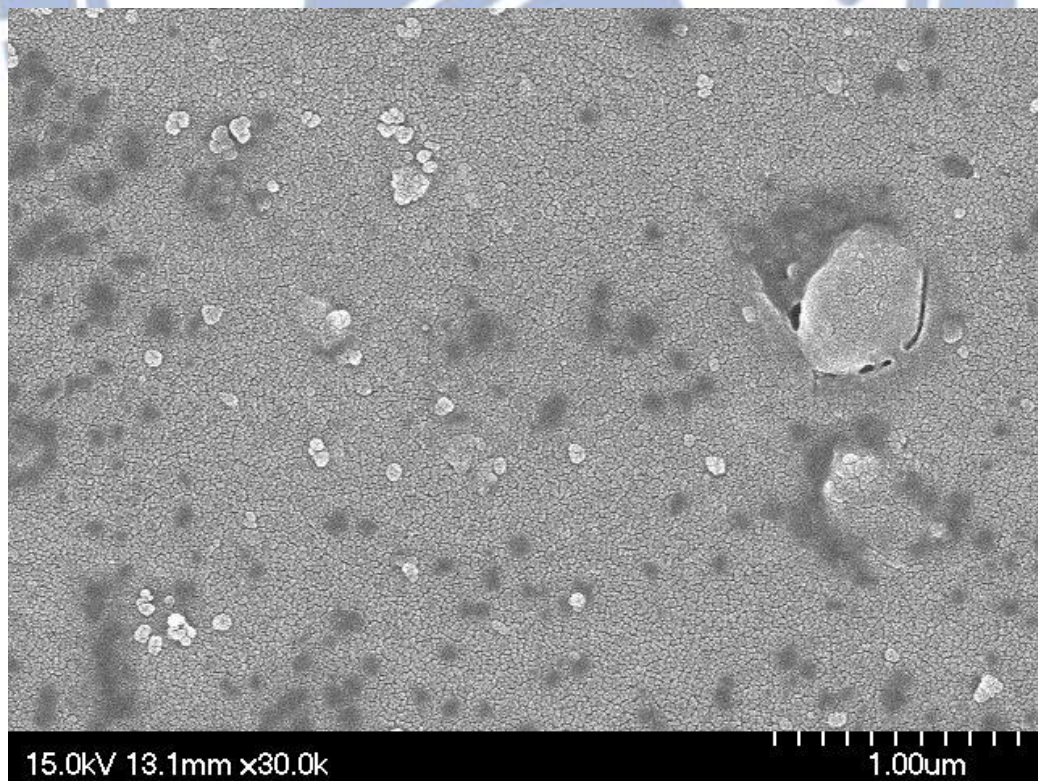


圖 4-12 過濾前之 UF-PS 薄膜 SEM 圖

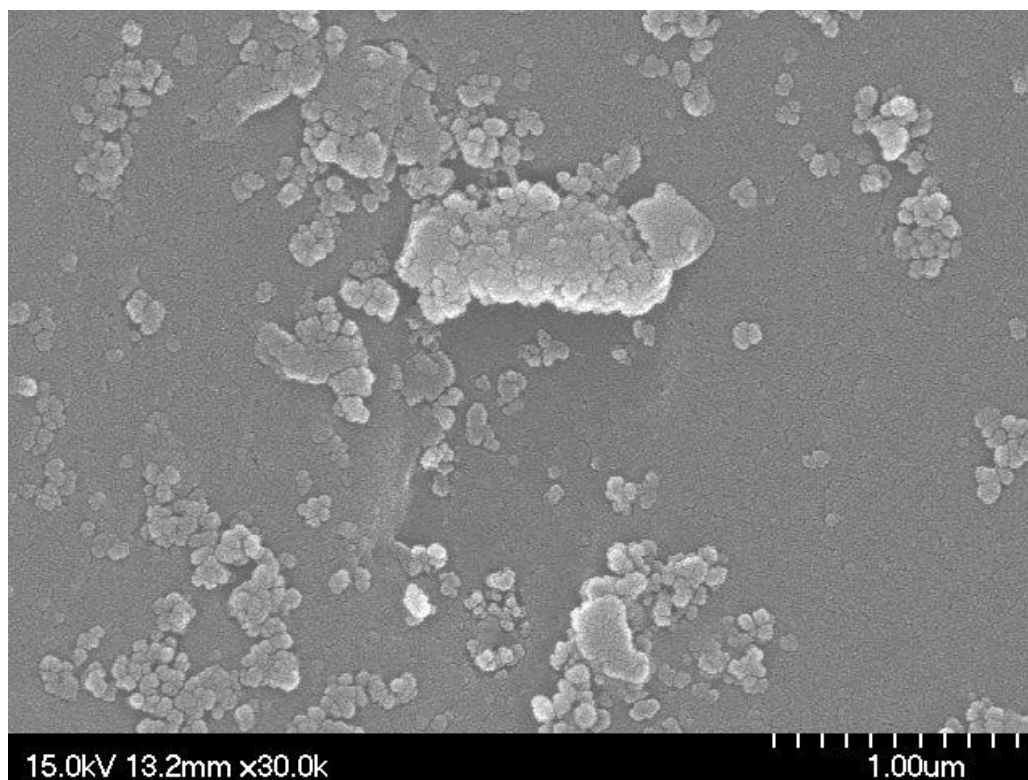


圖 4-13 過濾清洗後之 UF-PS 薄膜 SEM 圖

欲檢測矽酸是否殘留於薄膜表面，根據 EDS 半定量分析乾淨與過濾清洗後薄膜表面元素之結果如表 4-2，過濾前測到之元素為薄膜本身材質組成元素，過濾清洗後之薄膜上可觀察到少量矽元素，氧的比例亦有上升，顯示經物理沖洗上面仍殘留有矽酸鹽類的積垢物，以及微量之鉀、鈉等研磨漿液調整 pH 用的鹼液常見的元素。根據表中元素百分比顯示，表面較粗糙之 UF-PVDF 膜明顯累積較多之矽積垢物於薄膜表面，過濾前後矽元素上升幅度高於 UF-PS。接觸角方面，經一次過濾清洗後，兩種 UF 薄膜的接觸角皆有下降，UF-PVDF 之接觸角已由乾淨薄膜的 75.2 度下降至 54.1 度，而 UF-PS 則由 73.9 度下降至 53.7 度，顯示溶解性矽酸鹽等積垢物造成之水合作用使得薄膜表面變得較親水。

兩款 UF 薄膜親疏水性質相似，且具有相同 MWCO 值，皆對 CMP 顆粒有良好的留阻效果，但推測主要是孔隙率造成過濾效能上之差異，UF-PVDF 膜之 SEM 圖顯示其孔洞較多，其清水通量與過濾通量皆優於 UF-PS 膜，故以本研究所用之薄膜材質，以表面孔隙率較大之 UF-PVDF 效果較佳，可作為薄膜選擇之考量。

表 4-2 UF 薄膜未經過濾與過濾超音波反洗後之薄膜表面元素成分分析

Membrane	空白 UF-PVDF		過濾後 UF-PVDF		空白 UF-PS		過濾後 UF-PS	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
C	45.61	56.51	41.18	52.55	85.90	91.64	85.31	90.77
O	6.53	6.07	8.30	7.95	6.75	5.40	8.28	6.61
F	47.58	37.27	45.59	36.78	-	-	-	-
Na	-	-	0.24	0.16	-	-	-	-
Si	0.28	0.15	4.63	2.53	0.26	0.12	1.06	0.48
Cl	-	-	0.04	0.02	-	-	-	-
K	-	-	0.03	0.01	-	-	-	-
S	-	-	-	-	7.08	2.83	5.36	2.14
Totals	100.00	100	100	100	100	100	100	100

4.2.5 掃流過濾薄膜清洗與通量變化

本試驗選擇在水力條件試驗中通量表現較佳的 UF-PVDF 膜及水力條件進行數次的過濾反洗試驗，過濾後之薄膜以去離子水浸泡並用超音波震盪 20 分鐘作為物理清洗，再進行下個批次的廢水過濾，探討其通量回復的效率。如圖 4-14。結果顯示，UF-PVDF 薄膜在第一次反洗後，其初始及平均通量回復量皆高於第一次過濾，根據接觸角測量儀測定結果，推測為疏水性薄膜經過濾後由於水中親水性矽酸鹽類於表面產生結垢而使薄膜變得較為親水使通量上升(參考 4.2.4 節)。隨著過濾反洗次數的增加初始通量回復率雖然仍當好，因 UF 薄膜之孔徑小於水中砥粒之粒徑，易以 cake layer 之形式阻塞孔洞，此類積垢較易被清洗，但平均通量卻有不斷衰減的趨勢，通量曲線也下降較快，推測未經由化學清洗方式薄膜仍無法清除不可逆的矽酸鹽積垢；圖 4-11 之 SEM 圖可以發現過濾清洗後，仍有部分砥粒及疑似矽酸物質沉積於薄膜表面。

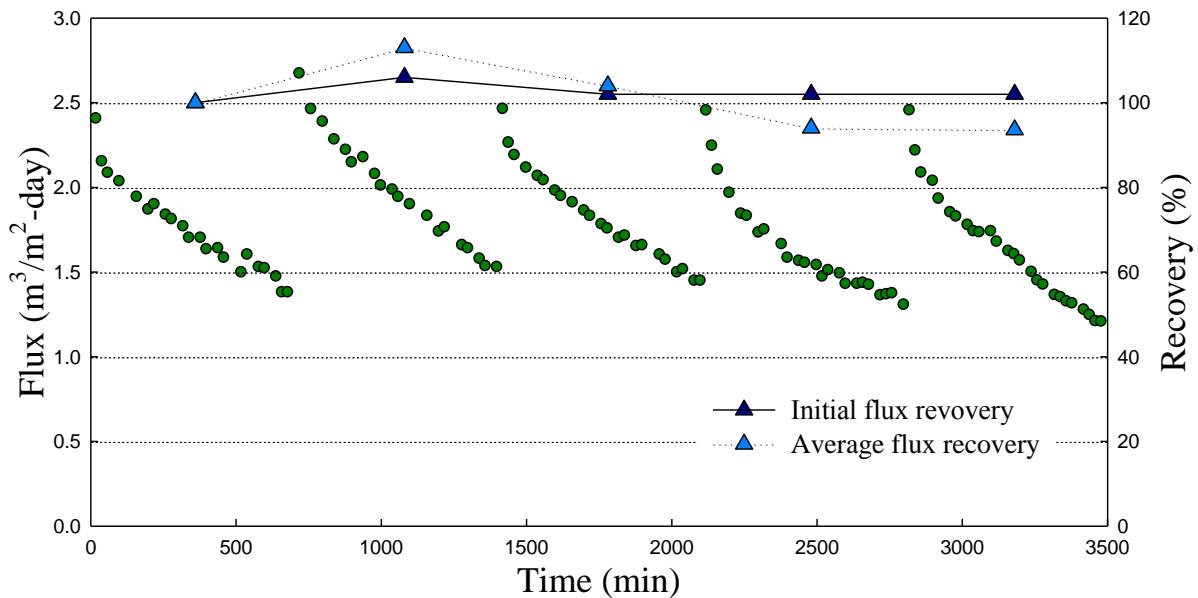


圖 4-14 UF-PVDF 薄膜過濾清洗通量及通量回復率變化

4.2.6 掃流過濾試驗濾液水質

掃流 UF 過濾濃縮時所排出之濾液水質良好，在此薄膜系統中用以供作水回收用途，表 4-3 為 UF-PVDF 及 UF-PS 兩種 UF 薄膜在掃流試驗期間所產生的透膜水水質，表 4-4 為相對應之去除率整理。UF 薄膜的因平均孔徑小於 SiO₂ 研磨砥粒之粒徑分佈，故對 CMP 廢水之懸浮固體有著極佳的截流效果，UF-PVDF 膜及 UF-PS 膜平均都有 99.9% 左右之去除率，濁度可降至 1 以下；總固體物因包含懸浮固體以及溶解性固體，可看出即使濾液中濁度非常低，但是還是有相當量之總固體物，大部分屬於溶解性固體，其中溶解矽占有比例不低。由於 UF 薄膜對水中溶解性物質篩除效果較差 (Juang *et al.*, 2008)，故因溶解性矽酸、廢水中有機分散劑物質等造成之高導電度、COD 及總有機碳等去除率較差，其中以導電度之去除率最差，據推測應與水中矽酸鹽及金屬離子有關。UF 濾液雖然乾淨，但水中若含大量之溶解矽易沉積於 RO 薄膜表面造成結垢，對 RO 系統之操作有不良影響 (Sheikholeslami *et al.*, 2002；林，2005；沈，2008)。

表 4-3 UF 薄膜之濾液水質

	UF-PVDF permeate	UF-PS permeate
濁度 (NTU)	0.28 - 0.71	0.20 - 0.50
總固體物 (mg/L)	110.0 - 266.67	120.0 - 223.33
導電度 (μS/cm)	114.1 - 274	122.8 - 264
pH	7.34-7.55	7.41- 8.08
COD (mg/L)	5.33 - 28.2	6.92 - 27.4
總有機碳 (mg/L)	3.7 - 14.1	3.8 - 11.2
溶解矽 (mg/L)	41.5 -73.7	49.6 - 72.9

表 4-4 UF 薄膜濾液對原水物質之去除率

	UF-PVDF permeate	UF-PS permeate
濁度去除率 (%)	99.89 - 99.96	99.88 - 99.97
總固體物去除率 (%)	93.81 - 96.76	92.27 - 97.27
導電度去除率 (%)	9.5 - 19.59	10.81 - 16.06
COD 去除率 (%)	34.7 - 68.1	36.6 - 58.6
總有機碳去除率 (%)	29.9 - 61.9	44.3 - 60.8
溶解矽去除率 (%)	19.7 - 33.5	20.9 - 36.2

綜合掃流濃縮過濾試驗之結果，操作之水力條件應以低操作壓力、高掃流速度進行，其中操作壓力高低對過濾之操作同時有正反面影響，過高之操作壓力反而無助於長時間操作；而提高掃流速度雖能延緩通量衰減，但因需加大進流量故影響泵浦之能源耗費，故操作時應願選擇適當之操作範圍。薄膜選擇方面，表面較粗糙之 UF-PVDF 膜較容易累積矽酸積垢，然而本實驗中可能因 UF-PVDF 膜之開孔率大於 UF-PS 而導致整體通量表現較為優異。濾液品質方面，UF 薄膜對水中懸浮之奈米研磨砥粒有相當良好之去除效果，所產生之濾液濁度雖然可降至 1 以下，但對 COD 及 TOC 之去除效果較不好，而溶解矽及導電度去除率最差。本研究所使用 P 廠之 oxide-CMP 廢水雖經大量製程清洗用之超純水稀釋，其 COD 與 TOC 值並無特別高，但廢水中仍有偏高的溶解矽且過濾去除率較差，為後續處理之隱憂，且造成偏高之導電度。

經由循環濃縮之廢水濃縮液，因 UF 薄膜留阻了絕大部分之懸浮固體物使濃度上升，此時截流過濾可將水中大量之研磨砥粒自廢水中分離。其中掃流 UF 過濾可於濃縮時回收其排出之濾液，而稍後將探討的截流過濾部分則是以廢水中固體物為回收目標。

4.3 截流過濾之操作探討

4.3.1 進流水濃度影響

CMP 廢水經掃流式過濾濃縮後，收集之濃縮液由空氣泵浦抽取至截流過濾單元進行固液分離，並取濾液及污泥進行分析。本試驗為探討濃縮至不同濃度之 CMP 廢液對過濾之影響，以數個相較於實場原水不同濃度倍率之廢水濃縮液進行截流過濾試驗。圖 4-15 與 4-16 為改變進流水濃度對 MF-PVDF (0.3 μm) 及 MF-PTFE (1 μm) 兩種 MF 薄膜的過濾通量圖，過濾壓差為 2 bar，過濾時間為每次三小時，進流濃縮液之濁度為原水 307.7 NTU，濃縮液濁度分別為 743.5、1152、1,990 及 2,740 NTU，其濃縮倍率以原水濁度為基準分別為 2.42、3.74、6.46 及 8.91 倍。

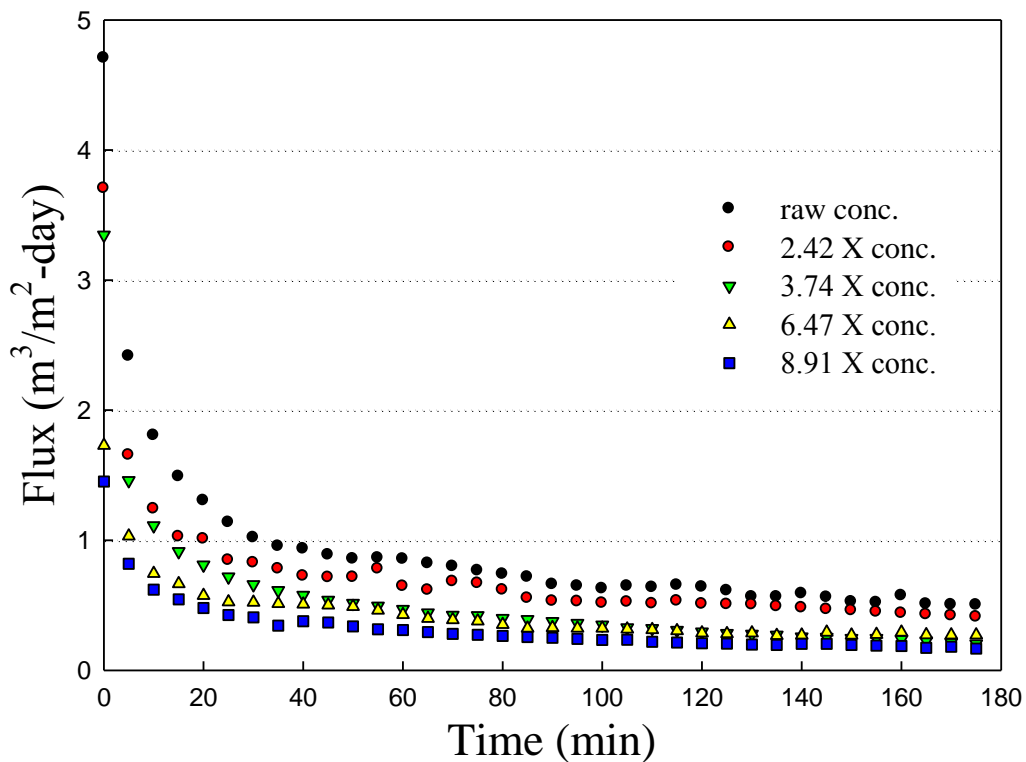


圖 4-15 不同濃度進流水之 MF-PTFE 膜截流過濾通量變化

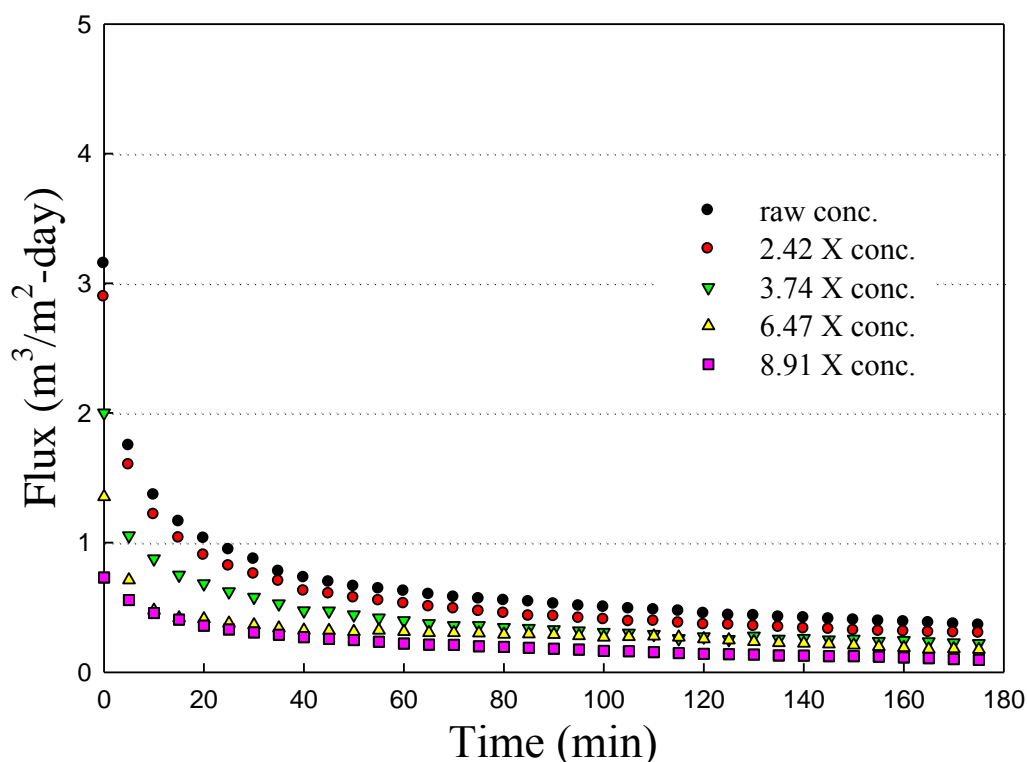


圖 4-16 不同濃度進流水之 MF-PVDF 膜截流過濾通量變化

從過濾通量圖顯示截流過濾通量衰減速度明顯高過於掃流過濾，約於六十分鐘後即達到穩定，此時約只剩初始通量的 20-25%。受薄膜孔徑影響，孔徑較大之 MF-PTFE 在初始通量或平均通量方面皆比 MF-PVDF 更好，但出流水質方面以 MF-PVDF 明顯較為乾淨。此外試驗中進流水濃度亦直接影響了整體的過濾量，濃縮倍率越高的進流水整體通量呈現下降的趨勢，圖 4-17 為進流水濁度對濾液量的影響，隨著濁度上升其濾液未見以反比之趨勢衰減，而是以接近線性的衰減。故以原水過濾時之濁度及濾液量為基準之將濁度上升倍率對濾液量倍率做圖得到圖 4-18，其中 NTU_c / NTU_0 代表濃縮液相較於原水的濁度倍率， P_c / P_0 為濃縮液濾液量與原水濾液量之比值，可發現在雖然濾液量雖是 MF-PTFE 膜較多，但濾液衰減量方面卻是 MF-PVDF 膜表現稍好，但當濃縮倍率增加至原水之 8.91 倍時，MF-PTFE 膜濾液量衰減至 35.7%，MF-PVDF 膜則降至 32.5%，衰減量開始超過 MF-PTFE 膜。整體而言雖然濃度提升至近 9 倍，但濾液量仍有 1/3，衰減量較預期為低。

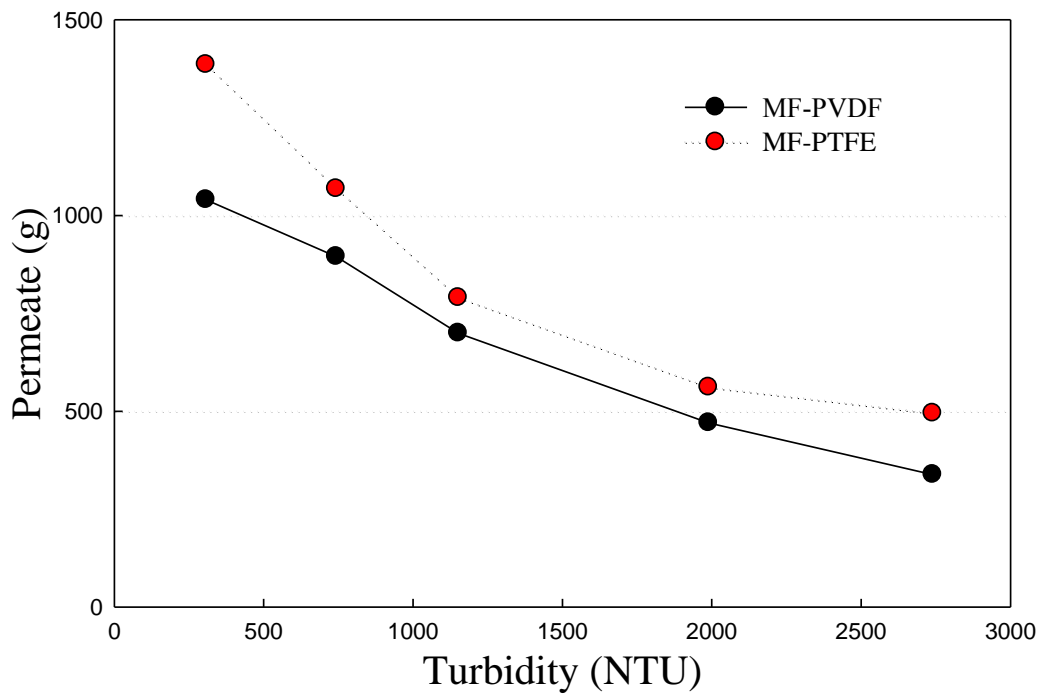


圖 4-17 截流過濾濾液量與進流水濁度之關係

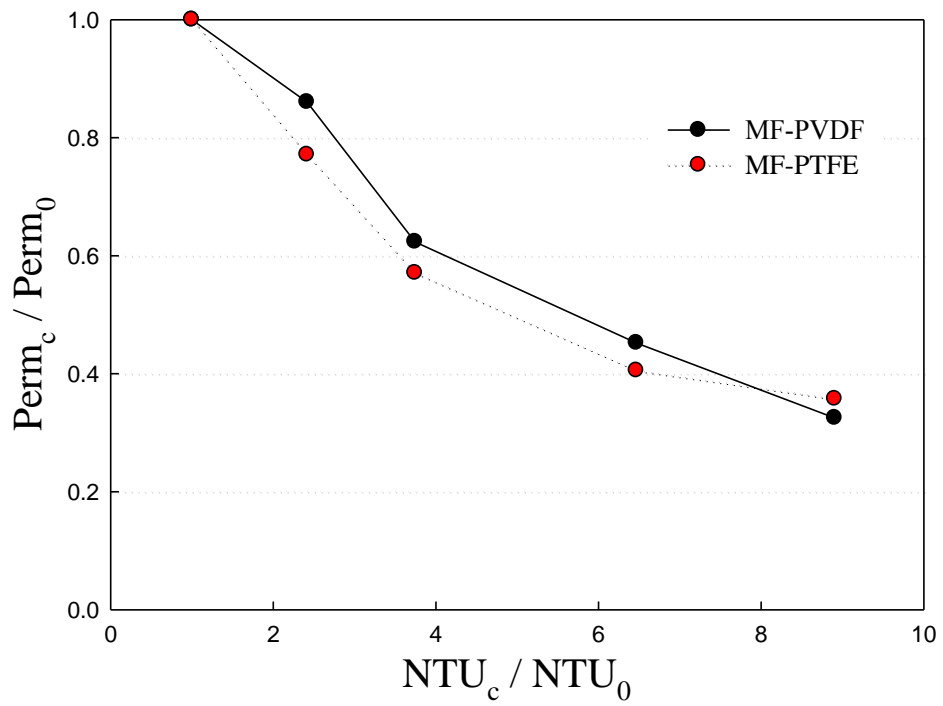


圖 4-18 濁度倍率與濾液量衰減之關係

4.3.2 截流過濾濾液水質

本實驗設定之水回收濾液主要來源雖為掃流 UF 過濾，但透過研究截流過濾仍可觀察固體物留阻狀況。表 4-5 為兩種 MF 薄膜過濾不同濃度進流水之初始濾液濁度及平均濾液濁度整理，可發現隨進流水濁度增加導致過濾過程中濾液濁度都會上升，而且孔徑較小之 MF-PVDF 之濾液較乾淨。

表 4-5 MF-PFE 截流過濾不同進流水濃度初始濾液濁度與平均濾液濁度

	Feed wastewater	Raw	2.42 χ	3.74 χ	6.46 χ	8.91 χ
	Feed turbidity (NTU)	307.7	743.5	1152	1990	2740
MF-PTFE	Initial turbidity (NTU)	153.0	164.6	189.6	257.8	327.2
	Average turbidity (NTU)	34.4	77.9	85.4	90.9	101.1
MF-PVDF	Initial turbidity (NTU)	27.49	32.5	58.62	66.88	80.27
	Average turbidity (NTU)	2.93	3.23	7.6	10.53	13.11

圖 4-19 將過濾濾液濁度換算為濁度去除率與進流水濃度作圖，過濾初期濾液濁度雖然會因進流水濁度增加而上升，因兩種薄膜孔徑皆大於 CMP 研磨砥粒之粒徑分佈，過濾初始時之濾液濁度必定偏高，並且隨進流水濃度提升而上升，其中以 MF-PTFE 膜較為明顯。在原水濁度較低時去除率只有約 50%，但進流水濃度 8.9 倍時可達約 88%，MF-PVDF 過濾原水時去除率 91%，而進流水濃度 8.9 倍時可達 97%。孔徑較大 MF-PTFE 膜之濾液量多於 MF-PVDF 膜，但其濾液品質較 MF-PVDF 膜差，由此圖得知平均濁度去除率方面較不受到進流水濃度變化影響，因積垢物的累積產生之濾餅過濾(cake filtration)現象會使出流水逐漸變澄清，越濃的進流水濾餅過濾現象越明顯、發生時間越快，因一定時間後濾液變得澄清而使得平均濁度去除率較高，但濾餅過濾現象會導致通量快速的下降。兩種 MF 薄膜以 MF-PVDF 膜表現較穩定，任何濃度皆可超過 99%，MF-PTFE 則約 88-96%，隨著進流水濃度上升而增加。

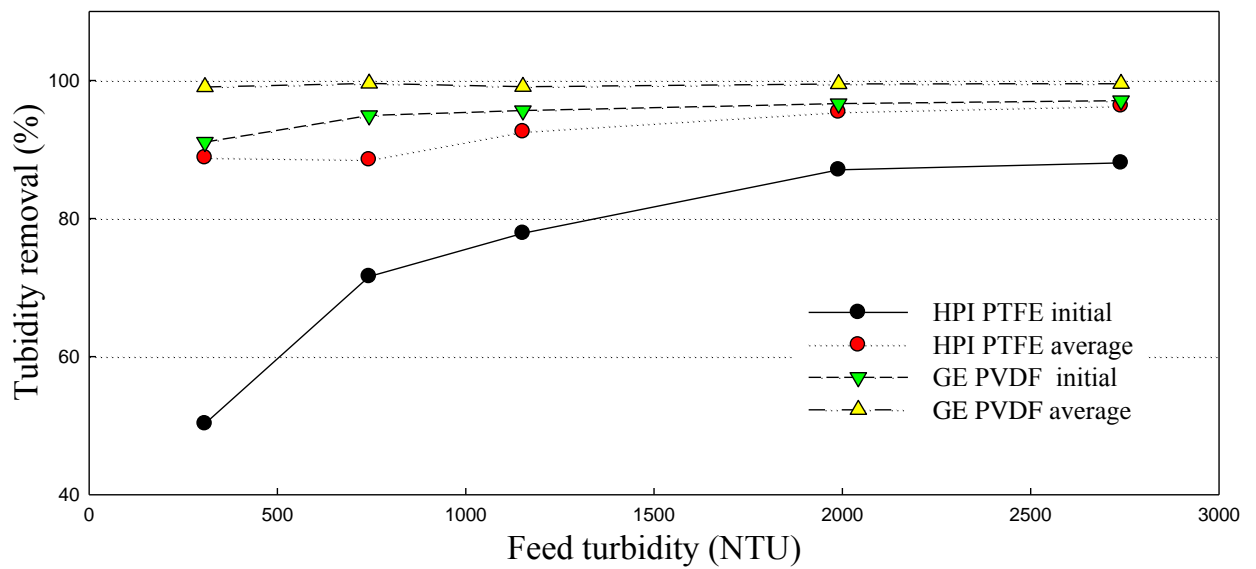


圖 4-19 截流過試驗濾液初始及平均濁度去除率與進流水濁度之關係

因使用為 MF 薄膜，所以過濾之初的濾液品質稍差，即使有 cake filtration 現象，濾液的平均濁度還是略遜於 UF 薄膜之濾液，但仍優於原水，故若如無法達到較次級之回收標準，因其水量較原水而言相對小且乾淨，仍可迴流至 UF 濃縮過濾階段在與原水混合後再處理，以達到零廢水排放之目的。在本研究中孔徑較小之 MF-PVDF 膜有著優異的濁度去除率，意義上等同固體留阻率，即使濾液量較小但平均濾液濁度去除率可超過 99%，其濾液品質已接近次級用途標準。

4.3.3 截流過濾薄膜清洗與通量變化

截流過濾方式相較於掃流式，其過濾方向與薄膜表面垂直，濾液因壓力驅使而穿透薄膜而水中固體物被截留於薄膜表面，是一種完全的固液分離法。圖 4-20、4-21 分別為 MF-PVDF 及 MF-PTFE 兩種薄膜截流過濾 CMP 廢水原液，一次濾程時間為 2 小時，中間以超音波震盪清洗 20 分鐘後再次進行過濾試驗，重複數次所繪製之通量變化與濾液產量關係圖，表 4-6 為兩種 MF 薄膜截流過濾清洗後之通量及濾液回復率。

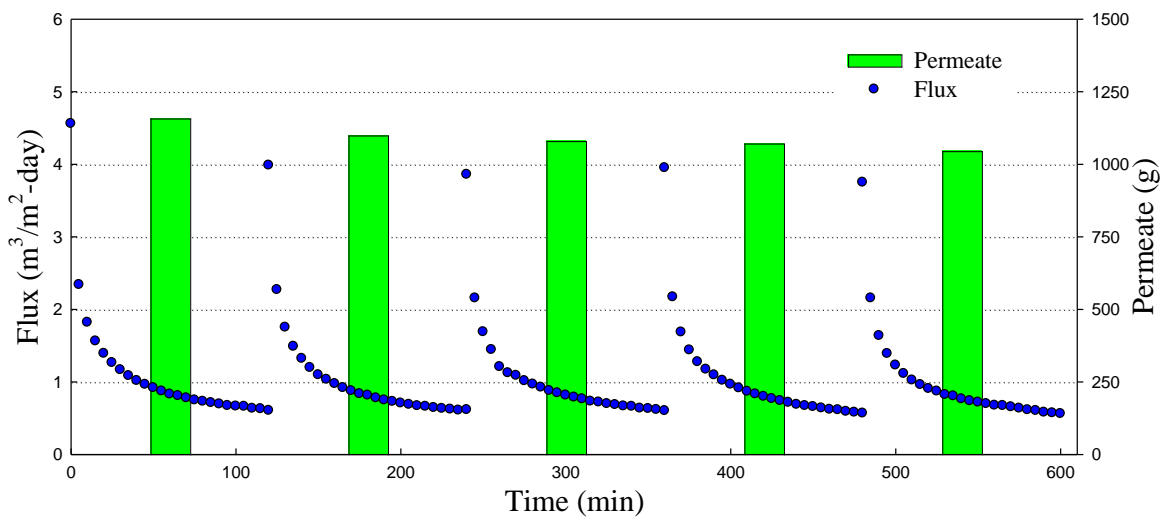


圖 4-20 MF-PVDF 膜五次過濾反洗後之通量變化及濾液產量

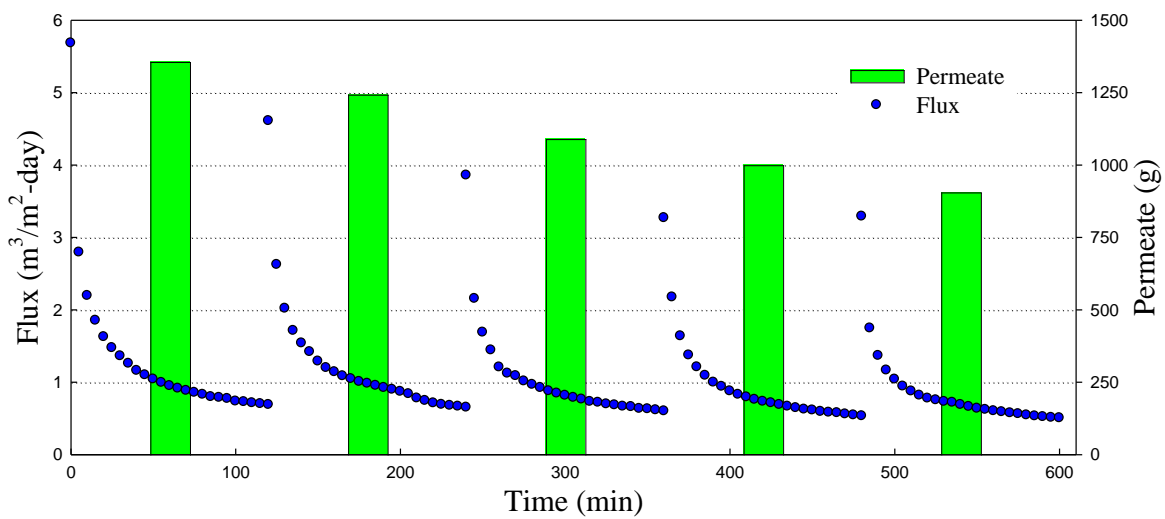


圖 4-21 MF-PTFE 五次過濾反洗之通量變化及濾液產量

表 4-6 MF 薄膜截流過濾清洗後之通量及濾液回復率

	MF-PVDF		MF-PTFE	
	Flux recovery (%)	Permeate recovery (%)	Flux recovery (%)	Permeate recovery (%)
1 th	100	100	100	100
2 th	87.4	94.9	81.1	91.7
3 th	84.6	93.3	67.9	80.4
4 th	86.6	92.5	57.5	73.7
5 th	82.2	90.3	57.9	66.8

兩種薄膜清洗回復率皆隨著過濾的次數增加而下降，顯示截流過濾較掃流過濾更容易產生不可逆積垢，其中 MF-PVDF 隨過濾次數增加呈現穩定的衰減；而 MF-PTFE 膜雖有較高於 MF-PVDF 膜的濾液產水量，但物理清洗的初始通量回復率較差，在第四次的過濾後濾液量開始低於 MF-PVDF 膜；五次濾程結束後 MF-PTFE 膜濾液產量衰減至第一次過濾時的 66.8%，MF-PVDF 膜仍有第一次過濾的 90%，其所需之化學清洗頻率應較少。

為探討造成此現象之原因，以 FE-SEM 拍攝過濾結束並以超音波清洗後之 MF-PVDF 及 MF-PTFE 薄膜，如圖 4-22 至 4-25。根據 SEM 所照出來之薄膜表面結構推測，表面具有網狀、結構較立體之 MF-PTFE 膜經截流過濾，部分微粒容易殘留在孔洞內導致孔洞堵塞，以超音波物理清洗後效果依然有限，MF-PVDF 膜表面對比於 MF-PTFE 膜呈現較平面之狀態，使得顆粒較易堆積在表面而於超音波清洗時脫落，但從 SEM 圖中仍可發現過濾後有非顆粒狀的物質累積在薄膜表面，應是截流過濾造成水中溶解矽酸於薄膜表面產生嚴重的極化作用而沉積造成之結垢。此積垢無法被超音波清洗去除，與 UF 薄膜的結果類似，若欲去除仍需以鹼液作為化學清洗。

綜合前面截流試驗之結果，MF-PVDF 雖然再過濾速度上不若 MF-PTFE，但在濾液品質、固體物截留及反洗通量回復率上表現明顯較佳。

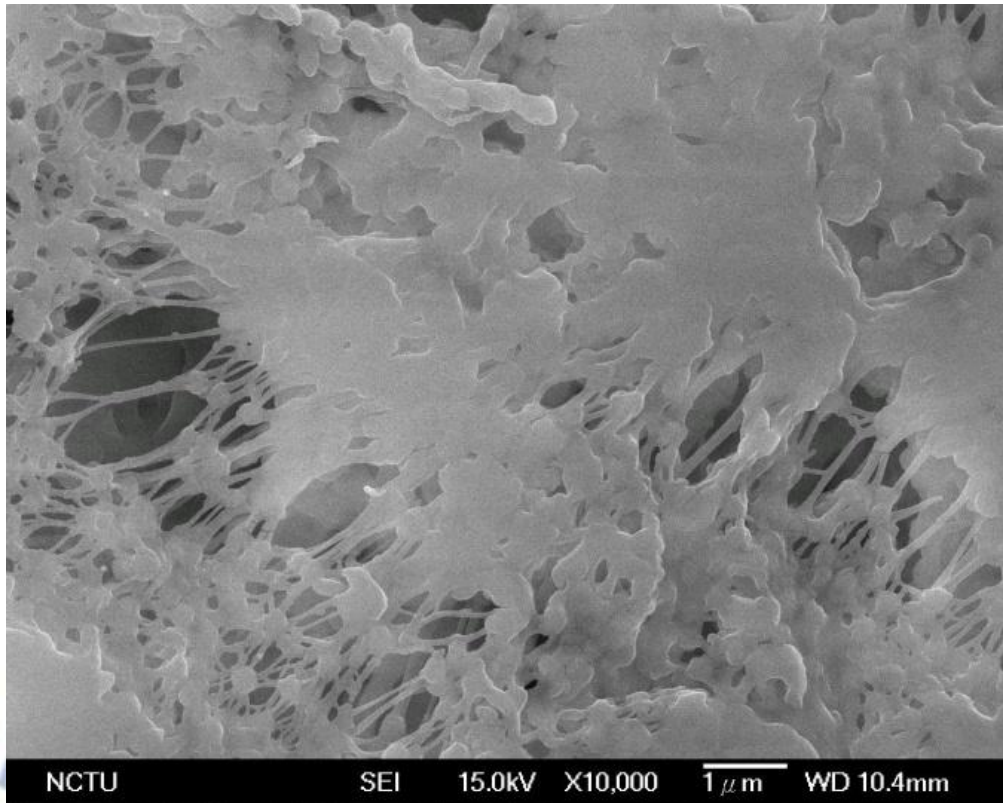


圖 4-22 過濾前之 MF-PVDF 薄膜 SEM 圖

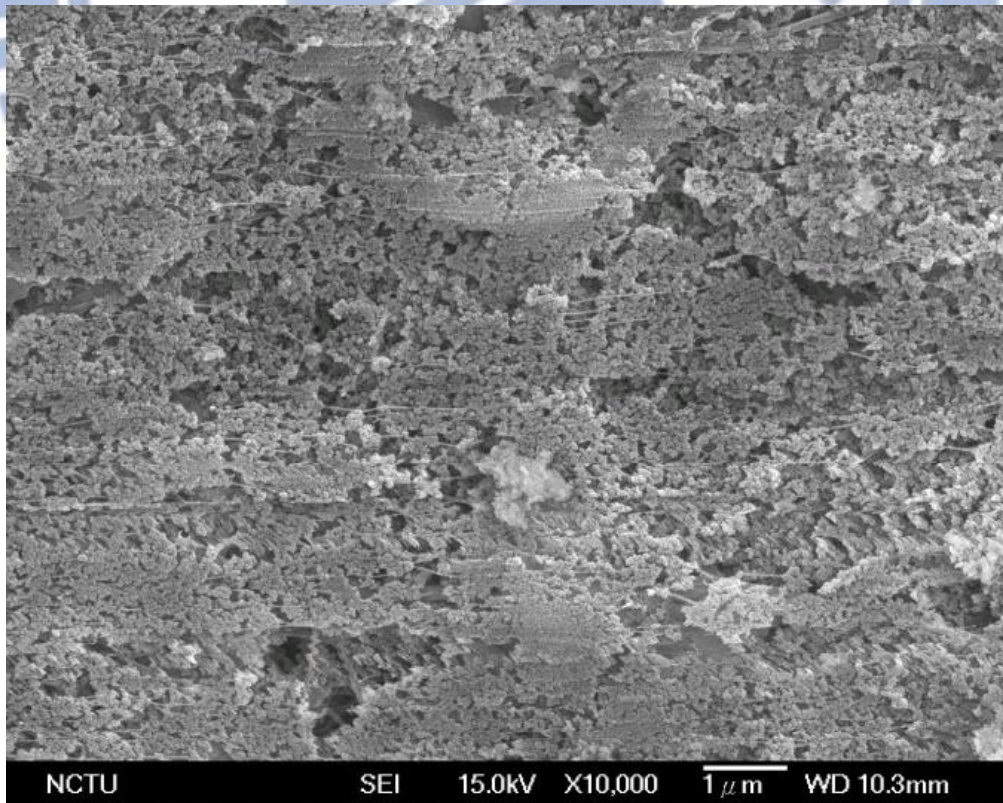


圖 4-23 過濾後之 MF-PVDF 薄膜 SEM 圖

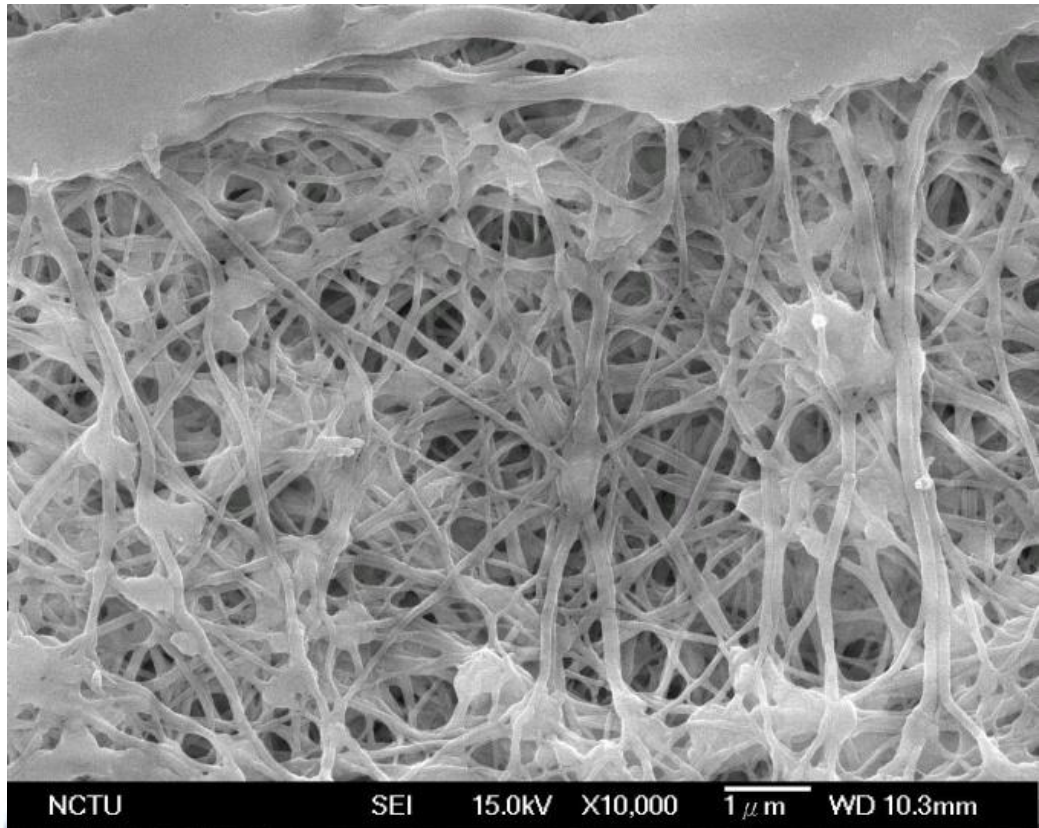


圖 4-24 過濾前之 MF-PTFE 薄膜 SEM 圖

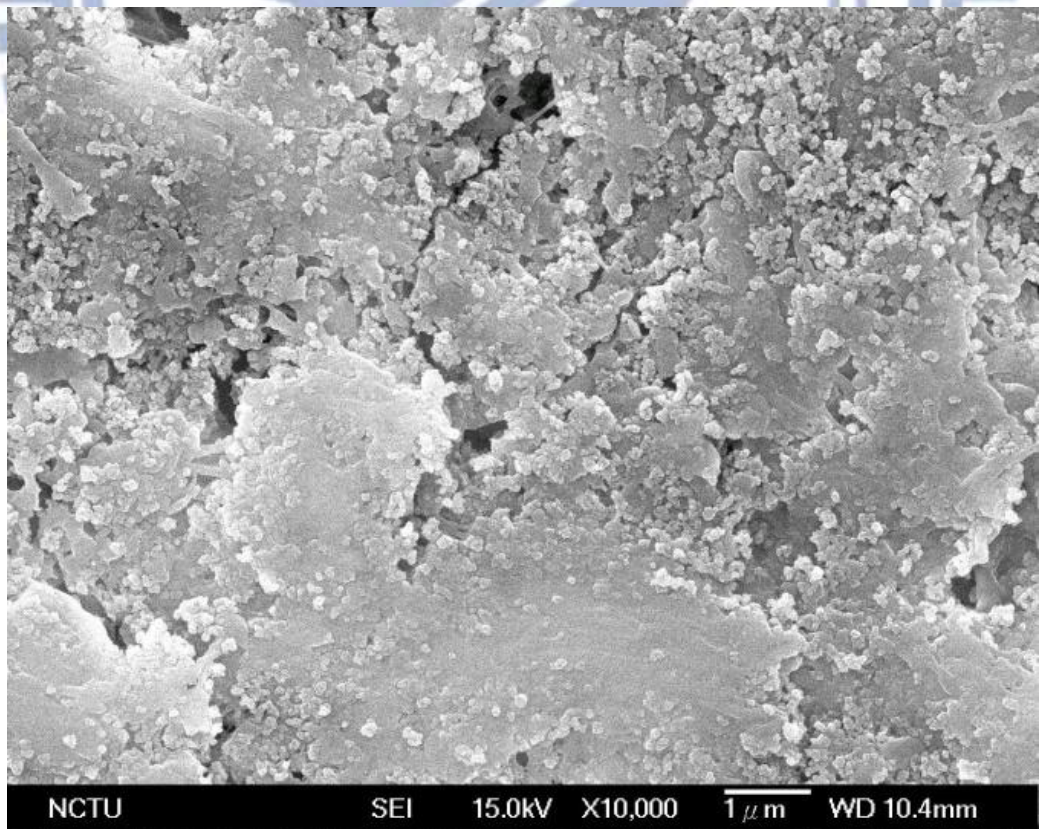


圖 4-25 過濾後之 MF-PTFE 薄膜 SEM 圖

4.3.4 回收固體物之收集與特性分析

圖 4-26 (a)為截流過濾後殘留於濾芯上之研磨砥粒濾餅實照，其外觀呈現白色泥狀，兩種 MF 薄膜的結果相似，經測量其污泥含水率約 74.1-77.6%，其體積較濃縮液狀態大幅減少，而風乾乾燥後外觀為純白色易碎塊狀物如圖 4-26 (b)，會自薄膜上剝離。

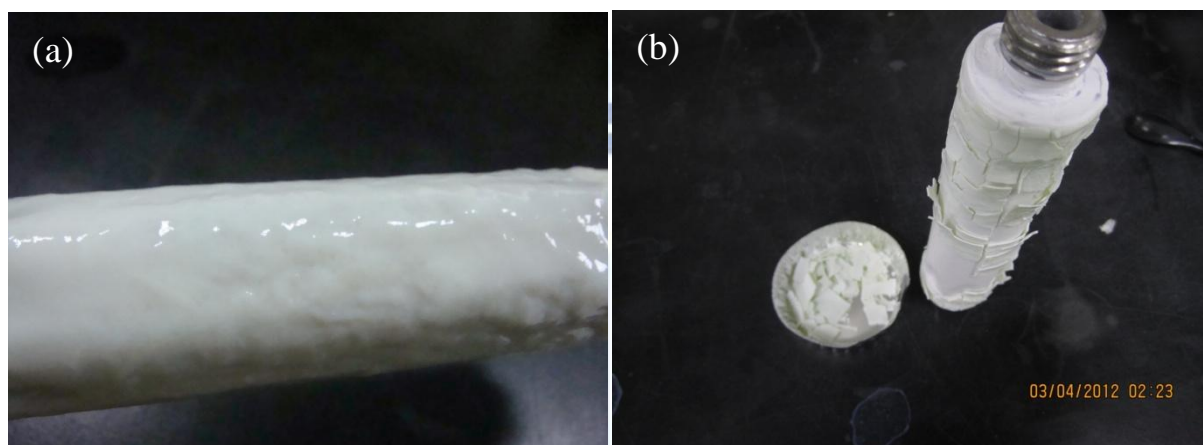


圖 4-26 濾餅實體照(a)過濾後濾芯薄膜上殘留之濾餅、(b)風乾乾燥後脫落之濾餅

為了初步探討 CMP 砥粒回收製程再利用之可能性，將收集下來之 CMP 濾餅放置於去離子水中，以超音波震盪後使用攪拌器將研磨砥粒再次分散於水中，並測量分散液表面界達電位及粒徑分佈等兩樣具代表性之物理性質，如表 4-7 所示。由於無法取研磨漿液原液，故經數次分散液測量後與 CMP 廢水原水作比較，其粒徑之分佈如圖 4-27 所示，仍為 50-300 nm，分布狀態與原水相似(參照圖 4-1 (b))，其平均粒徑 168.3-174.4 nm，也與廢水原水相當，但仍有少量波峰屬於粒徑較大之部分，應是未完全分散之部分；界達電位測定範圍為-38.8 至-42.5 mV，顯示表面仍帶有高負電荷，但比起廢水原液略減，據推測應是分散於 pH 呈現中性之去離子水中，表面電荷會較原水之微鹼性環境下稍低。最後以刻意添加過量之濾餅至去離子水中進行再分散試驗，可能因缺少分散劑之緣故，導致再分散溶液濁度最高僅能達 1,600 NTU 上下、總固體物約 9,900 mg/L，如要作為再利用之研磨漿液可能需額外之調理。

表 4-7 回收 CMP 濾餅再分散至 DI 水後之界達電位與粒徑分佈

	1 st	2 nd	3 rd
Turbidity (NTU)	325.44	1553	1661
Zeta potential (mV)	-42.5	-39.2	-38.8
Particle size (nm)	174.4	167.5	168.3

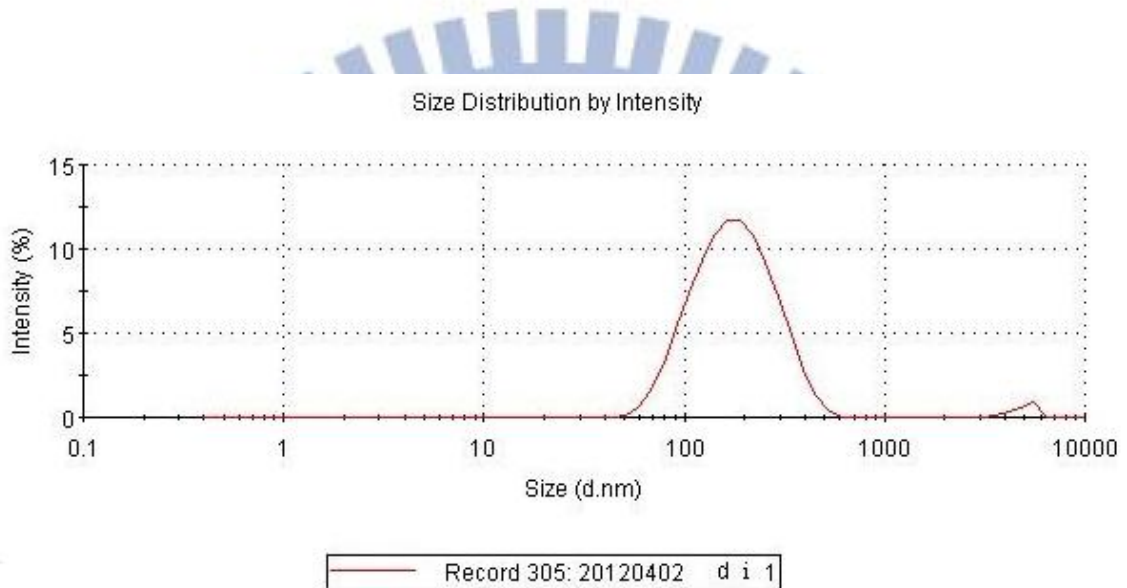


圖 4-27 收集之濾餅經再分散後溶液之粒徑分佈

為測量是否有其他物質於截流過濾過程中殘留至濾餅內，圖 4-28 (a)為將收集之污泥用壓錠機壓錠後以 FE-SEM 觀察，於放大五萬倍的情況下可見研磨砥粒顆粒成緊密狀聚集，且幾乎無雜質之類的物質被觀察到；圖 4-28 (b)以 EDS 分析表面元素之圖譜及半定量分析，可得知表面幾乎以矽及氧元素為主，其他元素僅存在極微量，沒發現介面活性劑、分散劑等有機物殘留造成之碳元素，亦無觀察到 oxide-CMP 廢水中鹼液所含之金屬離子如鉀，推測水中溶解性物質在經截流過濾時也僅極少量殘留於濾餅中，應多殘留於薄膜表面。因過濾過程無額外添加化學藥劑，所收集之固體物為相當高純度之二氧化矽，經截留過濾後相較廢水濃縮液其體積更縮小，輸送上更具便利性。

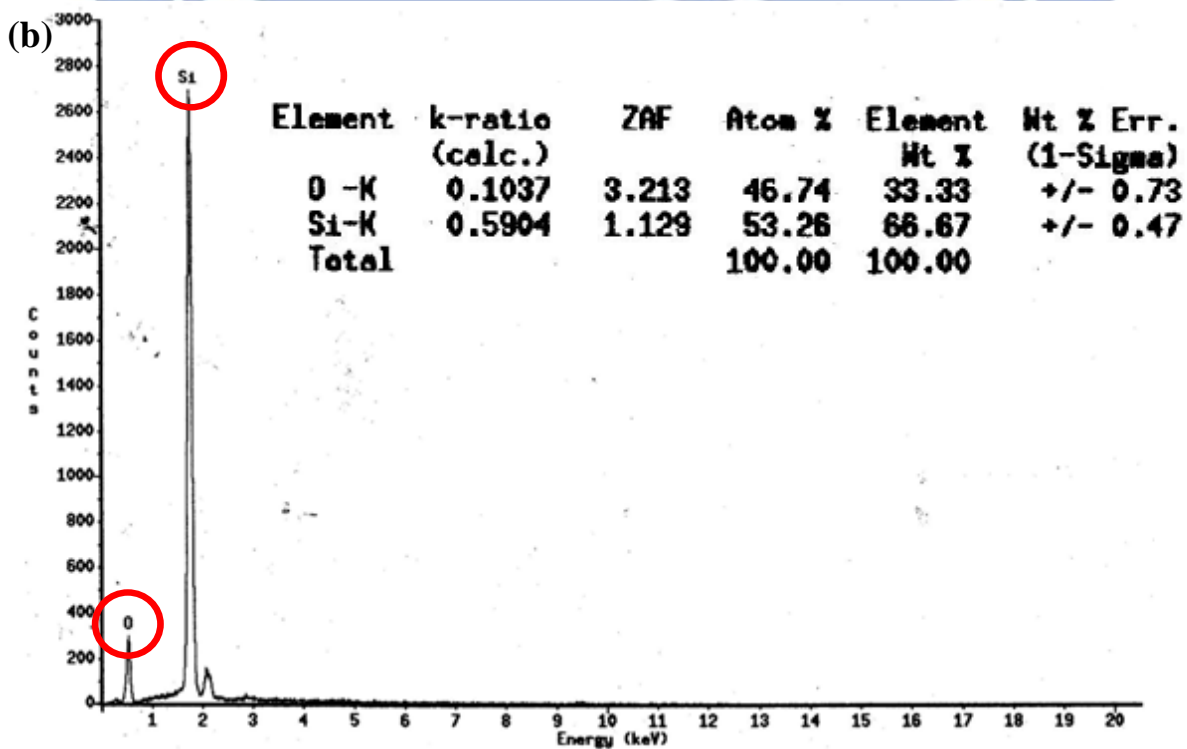
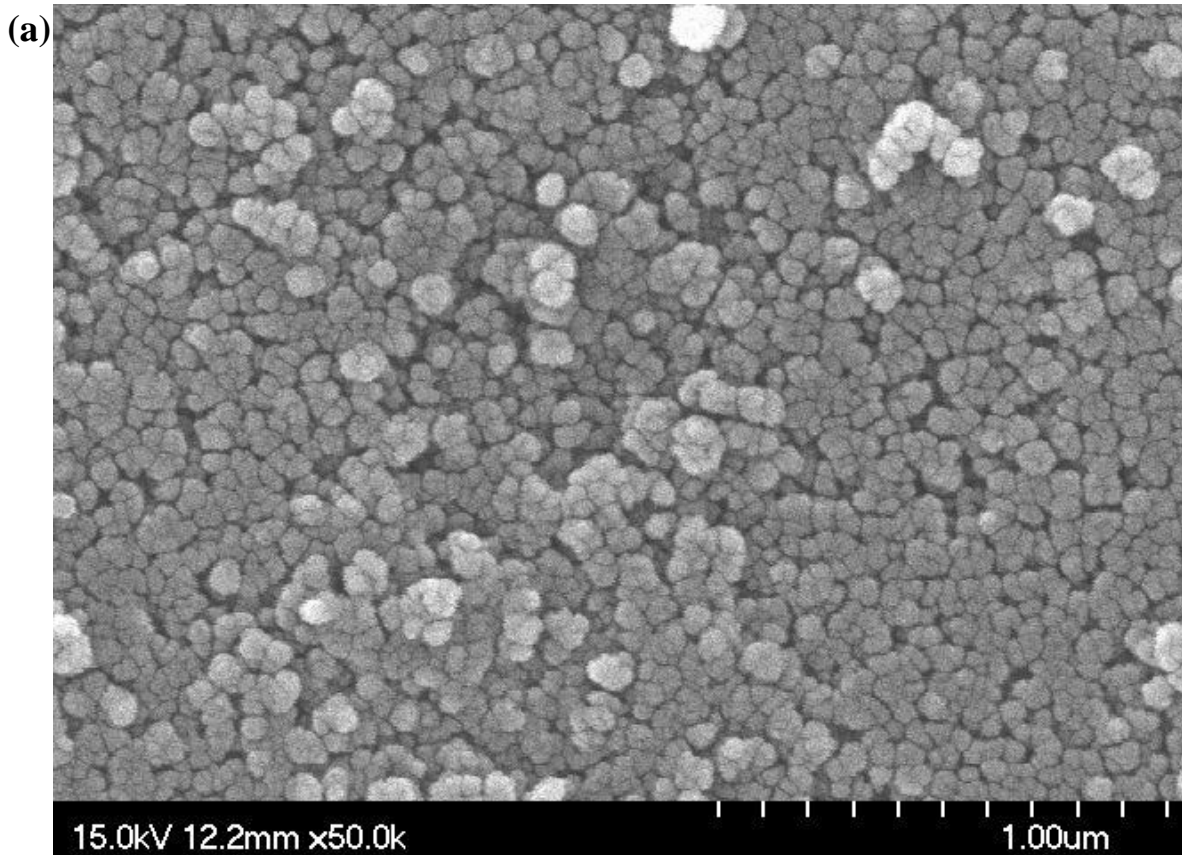


圖 4-28 收集之二氧化矽固體物壓錠後之(a)FE-SEM 圖、(b)表面元素分析及圖譜

4.4 系統操作條件之探討

本研究希望藉由處理 oxide-CMP 廢水固液分離的同時回收高純度二氧化矽顆粒，因此在前段以超過濾處理時將濃縮液迴流使原水桶中之廢水濃度提升，使廢水體積減量並讓後段截流過濾效率更高。掃流濃縮過濾水力條件試驗的結果顯示，較低操作壓力及較高的掃流速度可以使 UF 薄膜延緩衰減並增加產水通量，對長時間之操作有幫助；此外根據圖 4-8 的結果，在掃流速度能有效減緩積垢物堆積的情況下，長時間掃流的產水通量與廢水中研磨砥粒之濃度成反比，如圖 4-9 所示。截流過濾試驗方面，雖然高濃度之廢水濃縮液會導致單位時間濾液量下降，但與 UF 不同的是其濾液量衰減幅度較小，根據圖 4-18 顯示廢水中研磨砥粒濃度增加至 8.9 倍其濾液量仍有將近原水過濾時濾液量之 1/3。

實驗所用之掃流平板薄膜模組，有效過濾面積僅 140 cm²，但由於實廠的掃流過濾有效面積可透過更換不同形式薄膜模組而大幅提升，如使用管柱膜、中空纖維膜等，而截流過濾較不易提升過濾面積，僅能透過增加壓力來提升過濾速度，且截流過濾較掃流過濾更易造成不可逆之積垢阻塞(參照圖 4-14、4-20、4-21)，因此藉由濃縮廢水以減少截流段之過濾量、過濾次數有其必要性。比較起掃流過濾，截流過濾階段較可能是此薄膜系統的限制因子，故欲探討整個系統之操作模式可先由截流段過濾效率探討，包含截流過率之效率探討及整體系統操作評估。

4.4.1 截流過濾效率探討

將截流過濾試驗單位時間濾液量乘上濁度濃縮倍率在乘上固體物留阻率(濾液平均濁度去除率)，可得到一 recovery index 數值，其意義為多少量之廢水原水中所含之固體物在單位時間內被截留，此數值越高相當於在單位時間內截留越多之固體物，公式如下：

$$\text{recovery index} = P_c \times \frac{C_c}{C_0} \times R_c \times \frac{1}{T}$$

其中 P_c 為進流水濃度 C 時之濾液量，單位為克

C_c 為濃度 C 進流水之濁度， C_0 為原水之濁度，單位為 NTU

R_c 為過濾濃度 C 時之濾液平均濁度去除率

T 為一次濾程所需時間，本研究中固定為三小時

將 recovery index 值對濁度做圖，藉以計算不同濃度廢水濃縮液進行過濾單次濾程之回收效率如圖 4-29，結果顯示隨著廢水濃縮液上升雖然導致濾液下降，但是換算回原水量後發現其實單位時間內回收效率是上升的，比起原水直接過濾更好；且圖中 MF-PTFE 膜的在低濁度下單位時間回收效率稍好於 MF-PVDF 膜，雖對濁度的去除率則稍不如 MF-PVDF 膜，但單位時間內可以過濾較多廢水，進流水濁度達到 2740 NTU 時 recovery index 可達到每小時 1414，回收效率是原水直接過濾的 3.4 倍；MF-PVDF 則在濁度 1990 NTU 時有每小時最高之 recovery index 值 1008.6。此外，圖中 MF-PVDF 膜在濁度超過 2000 NTU 後其效率便不再增加，因此對 MF-PVDF 膜而言 CMP 廢水約只需濃縮至濁度 2000 NTU，繼續提升也無法繼續增加效益，而 MF-PTFE 至原水 8.9 倍濃仍不見轉折點，顯示進流水濃度在往上回收效益可能還會提升。本研究截流試驗一個濾程共 180 分鐘，但其實通量衰減約於 60 分鐘處即達穩定，後段產水通量甚小，如將濾程時間縮短，則 recovery index 之值可以更高。

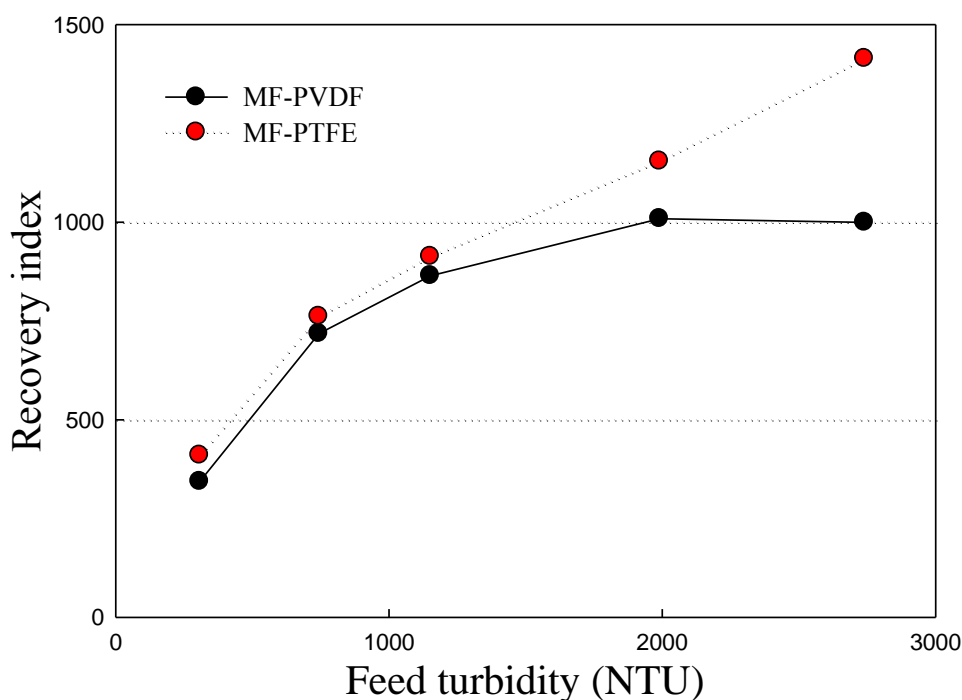


圖 4-29 MF 薄膜對應

4.4.2 系統操作評估

前述可得知在適當的薄膜選擇下高濃度之進流水有較好的過濾效益，廢水體積減量後能減少過濾及反洗次數，然而廢水濃縮度提升所耗費的是時間及電力成本，但優點是回收更多 UF 濾液、減少廢水體積及提升固體物留阻率。本研究濃縮試驗採批次式濃縮，在濃縮液體積減少至一定程度後濃度會快速上升如圖 4-8，以實驗條件中每批次 20 公升原水、薄膜有效面積 140 cm² 而言，至少需經過 16 小時廢水濃度才開始大幅提升，所產之廢水量亦不足以提供數次截流濾程所用，但此問題可透過提升掃流過濾薄膜有效面積來解決。如需改以半連續式進水則所耗時間更長，更有加大薄膜有效面積提升濃縮速度之需要，但提升過濾面積需以耗能更大之泵浦推動進流水確保掃流速度或外加曝氣以延緩積垢。

較佳之操作模式為掃流過濾階段能快速濃縮廢水至截流過濾所需濃度，所耗費時間以約略等於截流過濾處理濃縮液總濾程及反洗時間最佳，以減少兩個過濾階段模組之間置時間，故可針對此做最佳化，本研究受到掃流薄膜之有效面積限制，無法取得與截流過濾試驗對等之效率。

探討過濾形探討式方面，若直接以MF作為截流過濾 oxide-CMP 廢水之流程，其 recovery index 會相當差，顯示回收顆粒的效率並不好，並無法產生乾淨濾液供回收用；若以 UF 作為截流過濾之手段，則又因孔洞小於廢水中顆粒容易引起嚴重堵塞而需要相當高之反洗頻率，且一般商業化之實場廢水截流過濾設備其濾布或薄膜孔徑皆以 MF 為主，較易找尋可用之實場化設備。兩段式過濾不僅可以回收 UF 濾液且可以減少後段截流過濾之負擔。因此本試驗以兩段式 UF 掃流過濾搭配 MF 截流過濾，取兩種過濾形式之優點，可使濾液及廢水中之固體物回收皆有良好的效果。



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究使用薄膜程序處理科學園區 DRAM 廠之實場 oxide-CMP 廢水，因含製程中所用之大量超純水而具有回收之潛勢，因目前水回收成本偏高，若能將廢水中大量懸浮之奈米二氧化矽顆粒有效，可再利用於 CMP 製程之研磨漿液或其他二次性原料，將可使 CMP 廢水處理及回收更具經濟效益。本研究以兩段式薄膜過濾系統作為實場 oxide-CMP 處理法，並探討其作為回收 UF 濾液及廢水中研磨砥粒、減少廢水排放及污泥產量之環境友善處理方法的可行性，所得之結論如下：

1. 針對 P 廠 oxide-CMP 廢水水質檢測部分，含奈米粒徑之研磨砥粒，其表面帶高負電荷使其穩定懸浮於廢水中造成大量濁度，其廢水具有高導電度、高溶解性矽酸等特點，但 COD 及 TOC 經過大量超純水稀釋而不高。
2. 掃流式平板薄膜操作以低壓、高掃流速度較能延緩通量衰減，提升穩定期以後之產水通量，有利於長時間操作；以超音波物理清洗通量回復率佳，但之不可逆積垢仍需仰賴鹼液化學清洗。
3. UF 薄膜過濾對 oxide-CMP 廢水濁度去除佳，但對矽酸、導電度及溶解性有機物質去除率較差，其濾液品質已足夠做為次級用途，若做為 RO 系統補充水則濾液中之溶解矽酸對 RO 膜有較不利的影響。
4. 截流過濾之濾液產量受進流水濃度提高而下降，但 cake filtration 現象可讓固體物去除率提升，孔徑較小之 MF-PVDF 膜濾液量較少但有擁有較高之濁度去除率，MF-PTFE 濾液多但其不可逆積垢較為嚴重。

5. 無任何化學藥劑前處理之截流過濾所取得研磨砥粒濾餅，其成分為相當高純度之 SiO_2 ，將之再分散於懸浮水體中其界達電位、粒徑分佈等性質均無太大改變，具有回收再利用之潛勢。
6. 以薄膜程序處理 oxide-CMP 廢水同時回收 UF 濾液及研磨砥粒並且零排放是可行的，其中系統之最佳化可由較難放大規模之截留過濾段作為出發點，找出過濾效能與耗費時間、能源、回收效益之平衡點。

5.2 建議

本研究使用實場 oxide-CMP 廢水作為研究對象，目前仍屬於實驗室規模之前導試驗，如需實際應用至實場中仍有諸多操作性、效能提升及經濟評估等相關研究可供深入探討，茲對未來工作有數項建議如下：

1. 設法增加掃流段濃縮及截流段固體物攔阻之效率，探討整合掃流與截流過濾之最佳操作模式。
2. 提升整體處理規模，嘗試以連續式或半連續式等方式操作此系統，研究其操作與影響變因上之差異。
3. 進一步探討 UF 薄膜濾液後續高級處理及回收之二氧化矽研磨砥粒再利用用途，並評估整體經濟效益。

參考文獻

- Barros, S. T. D., Andrade, C. M. G., Mendes, E. S. and Peres L. (2003) "Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration" *Journal of Membrane Science*, 215, 213-224.
- Bourgeois, K. N., Darby, J. L. and Tchobanoglous, G. (2001) "Ultrafiltration of wastewater : effects of particles mode of operation, and backwash effectiveness" *Water Research*, 35, 77-90.
- Brant, J. A., Kwan, P., Daniel, U. and Valencia, R. (2010) "Pilot-Scale evaluation of chemical cleaning protocols for organic and biologically fouled microfiltration membranes" *J. Envir. Engrg.*, 136, 542-553.
- Browne, S., Krygier, V., O'sullivan J. and Sandstorm, E. L. (1999) "Treating wastewater from CMP using ultrafiltration" *Micro*, 17, 77-82.
- Chin, C. J., Chen, P. W. and Wang, L. J. (2006) "Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation" *Chemosphere*, 63, 1809-1813.
- Den, W. and Huang, C. P. (2005) "Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater" *Colloids and Surfaces A: Physicoche. Eng.*, 254, 81-19.
- Faust, S. D. and Aly, O. M. (1999) "Chemistry of water treatment 2nd edition" Chap.6. removal of particulate matter by coagulation. *LEWIS*.
- Jo, B. W., Kim, C. H., Tae, G. H. and Park, J. B. (2007) "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles" *Construction and Building Materials*, 21, 1351-1355.
- Kim, H. J., Eom, D. H. and Park, J. G. (2001) "Physical and chemical characteristics of reused oxide chemical mechanical planarization slurry" *The Japan Society of Applied Physics*, 40, 1236-1239.
- Kim, M. S., Woo, S. W. and Park, J. G. (2002) "Point of use regeneration of oxide chemical mechanical planarization slurry by filtrations" *The Japan Society of Applied Physics*, 41, 6342-6346.
- Kin, K. T., Tang, H. S. and Chan, S. F. (2006) "Treatment of chemical mechanical planarization wastes by electrocoagulation/electro-fenton method" *IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING*, 19, No. 2.
- Lee, E. K., Chen, V. and Fane, A. G. (2008) "Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration—effect of membranes and operation modes" *Desalination*, 218, 257-270.
- Lee, T. C. and Liu, F. J. (2009) "Recovery of hazardous semiconductor-industry sludge as a useful resource" *Journal of Hazardous Materials*, 165, 359-365.

Lee, T. C. (2009) "Recycling of municipal incinerator fly-ash slag and semiconductor waste sludge as admixtures in cement mortar" *Construction and Building Materials*, 23, 3305-3311.

Ndiaye, P. I., Moulin, P., Dominguez, L., Millet, J. C. and Charbit, F. (2004) "Treatment of silica effluents: ultrafiltration or coagulation decantation" *Journal of Hazardous Materials*, B116, 75-81.

Rossignol, N., Vandanjon, L., Jaouen, P., and Quemeneur, F. (1999) "Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium: compared performances of cross-flow microfiltration and ultra-filtration" *Aquacultural Engineering*, 20, 191-208.

Seo, Y. J. (2005) "Oxide-chemical mechanical polishing characteristics using silica slurry retreated by mixing of original and used slurry" *Microelectronic Engineering*, 77, 263-269.

Sheikholeslami, R. and Bright, J. (2002) "Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes" *Desalination*, 143, 255-267.

Testa, F., Coetsier, C., Carretier, E., Ennahali, M., Laborie, B., Bulgarelli, F. and Moulin, P. (2011) "Retreatment of silicon slurry by membrane processes" *Journal of Hazardous Materials*, 192, 440-450.

Tsai, J. C., Kumar, M., Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2007) "Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater" *Separation and Purification Technology*, 58, 61-67.

Yang, G. C. C., Yangm T. Y. and Tsai, S. H. (2003) "Crossflow electro-microfiltration of oxide-CMP wastewater" *Water Research*, 37, 785-792.

Yuan, W. and Zydney, A. L. (2000) "Humic acid fouling during ultrafiltration" *Environ Sci. Technol.*, 34, 5043-5050.

Zhang, M. H. and Islam J. (2012) "Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag" *Construction and Building Materials*, 29, 573-580.

土肥俊郎著，王建榮、林必窕、林慶福編譯，半導體平坦化 CMP 技術，全華科技圖書，民國 89 年。

王立仁(2005)，「自磁種凝絮污泥回收再利用奈米磁性顆粒—以化學機械研磨廢水為例」，國立中央大學環境工程研究所碩士論文。

沈世如(2008)，「CMP 廢水中溶解矽於 UF 薄膜結垢之研究」，國立交通大學工學院碩士在職專班永續環境科技組碩士論文。

吳宏基(2001)，「以超過濾薄膜結合混凝前處理回收半導體工業之研磨廢水」，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

李正周(2009),「UF 薄膜處理單元矽酸積垢清洗策略研究」, 國立交通大學工學院碩士在職專班永續環境科技組碩士論文。

李啟旻(2003),「添加界面活性劑於電聚浮除法處理化學機械研磨(CMP)廢水之研究」, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。

李惠嬌(2006),「磁化效應對晶背研磨廢水混凝沉澱處理影響之研究」, 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程學系碩士班碩士論文。

杜松翰(2004),「沉浸式生物博膜系統之阻塞機制與清洗方式探討」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

林何印(2005),「超濾與逆滲透薄膜程序處理及回收工業廢水之研究」, 國立中央大學環境工程研究所碩士論文。

林欣慧(2005),「利用 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水中矽酸之研究」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

林柏廷(2004),「化學機械研磨廢水之電混凝沉澱操作參數及模廠操作最佳化之研究」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

林福地(2011),「超音波應用於磁性顆粒回收再利用篩選關鍵因子之研究-以晶背研磨廢水為例」, 國立雲林科技大學防災與環境資源研究所碩士班碩士論文。

林鴻偉(2005),「電磁效應對晶背研磨廢水處理效能影響之研究」, 國立雲林科技大學環境與安全衛生工程學系碩士班碩士論文。

柯宏杰(2005),「以電解混凝法處理化學機械研磨廢水-影響因子及反應機制」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

涂佳薇(2001),「半導體化學機械研磨(CMP)廢液之資源化處理研究」, 國立成功大學資源工程研究所碩士論文。

黃信仁(2001),「半導體工廠化學機械研磨廢水之處理研究」, 國立台灣科技大學化學工程學系碩士學位論文。

黃俞昌,「科學園區節約用水之努力與做法」, 節水季刊, 第 37 期, 民國 94 年。

陳佳欣(2004),「Dead-end 式薄膜微過濾處理化學機械研磨廢水：前處理方式之評估及其影響」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

連介宇(2001),「半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除程序處理之研究」, 國立台灣科技大學化學工程系碩士論文。

彭建文(2011),「MF 薄膜搭配淨水操作程序處理水庫水之薄膜過濾效能與積垢研究」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

楊叢印(2003),「結合電過濾/電透析技術處理 CMP 廢水並同步產製電解水之研究」,國立中山大學環境工程研究所博士論文。

熊紀中(2004),「以電場掃流過濾分離 CMP 廢水之研究」,中原大學化學工程學系碩士學位論文。

劉訓瑜(2000),「化學機械研磨廢水混凝沈澱效能之評估」,國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

鄧宗禹、黃志彬、邱顯盛(2002),「化學機械研磨廢液之處理與回收：一、技術簡介」,奈米通訊,第9卷,第1期,第32-41頁

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」,國立成功大學資源工程研究所碩士論文。

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」,國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。

魏薇(2004),「半導體化學機械研磨(CMP)廢水之回收再利用評估」,淡江大學水資源及環境工程學系碩士班碩士論文。

蘇揚根(2004),「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」,國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

新竹科學園區管理局, <http://www.sipa.gov.tw/>

「經濟部工業局綠色工廠標章制度半導體業(IC製造)清潔生產評估系統評估指引」,經濟部工業局,民國101年,
http://www.ftis.org.tw/isdn/download/greenfactory/B02-Semi_Guide.pdf。