

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

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

Operational parameters of electrocoagulation-sediment for CMP
wastewater treatment and optimization of pilot-plant operations

研究生：林柏廷

指導教授：黃志彬 博士

共同指導：鄧宗禹 博士

中華民國 九十三年 六月

化學機械研磨廢水之電混凝沉澱操作參數 及模廠操作成本分析之研究

**Operational parameters of electrocoagulation-sediment for CMP
wastewater treatment and optimization of pilot-plant operations**

研 究 生：林柏廷

Student : Potin Lin

指 導 教 授：黃志彬

Advisor : Chih-pin Huang

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For a Degree of

Master of Science

In

Environmental Engineering

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十三年 六月

博碩士論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文中書名頁之次頁用)

本授權書所授權之論文為本人在國立交通大學(學院)環境工程系所 _____ 組， 92 學年度第__二__學期取得碩士學位之論文。

論文名稱：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
指導教授：黃志彬 教授、鄧宗禹 博士

同意 不同意 (國科會科學技術資料中心重製上網)

本人具有著作財產權之上列論文全文(含摘要)資料，授予行政院國家科學委員會科學技術資料中心(或改制後之機構)，得不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行或上載網路。
本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，註明文號者請將全文資料延後半年再公開。

同意 不同意 (圖書館紙本影印)

本人具有著作財產權之上列論文全文(含摘要)資料，授予教育部指定送繳之圖書館及國立交通大學圖書館，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會及學術研究之目的，教育部指定送繳之圖書館及國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，不限地域與時間，讀者得進行閱覽或列印。
本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，註明文號者請將全文資料延後半年再公開。

■ 同意

本人具有著作財產權之上列論文全文(含摘要)，授予國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會及學術研究之目的，國立交通大學圖書館及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路	■ 立即公開
校外網際網路	■ 立即公開

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意之欄位若未勾選，本人同意視同授權。

研究生：林柏廷

學號：9119505

親筆正楷：_____ (務必填寫) 中華民國 _____ 年 _____ 月 _____ 日

摘要

化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing, CMP)為現今積體電路與光電元件不可或缺的製程之一，其產生的大量稀釋研磨廢水的處理也成為不容忽略的問題。此股廢水具有顆粒微小、粒徑分佈狹窄、及穩定性高的性質。本研究之目的即是針對此股廢水之特殊性質，利用「電解混凝」處理程序，並設計一電極板(陽極為鐵板、陰極為不鏽鋼板)交叉上下排列方式組成之反應槽，形成彎曲流道來增加顆粒與極板間之接觸機率，藉此提升顆粒之去除效率。研究共分實驗室規模及模廠規模兩種，實驗室規模方面，研究乃以人工配製之研磨廢水以及國內某晶圓廠之氧化層研磨廢水為處理對象，利用不同操作條件，包括施加電流密度、水力停留時間、不同初始濁度、初始導電度、初始 pH 及不同極板數目進行實驗，探討各參數對於處理效果之影響與可能機制。模廠規模方面則利用實驗室規模以及模廠規模之實驗結果尋求最佳操作條件，並在相同之處理效果條件下，比較化學混凝程序及電解混凝程序之成本，探討電解混凝程序實廠化之可行性。

實驗室規模之實驗結果顯示，較高之電流密度、較長水力停留時間、較多之極板數及較低初始濁度均能使濁度之去除率增加，且操控之操作條件下人工廢水最佳之濁度去除效率可達到 95%，實廠廢水更達到 99% 的效果，此外亦發現增加導電度雖可有效降低操作成本，但相對亦犧牲部份去除效率，操作時應評估一適當值。研究中並針對實驗室規模之結果提出以「庫侖電量」作為電流與水力停留時間之綜合參數，經實驗結果證實此參數與濁度去除率具有高度之線性關係，可用此關係決定電解混凝程序之操作參數值。

模廠規模則已確定電流密度為 1.92 A/dm^2 ，流量為 1.5 L/min ，pH 值、導電度不調整以及極板數 20 塊為最佳操作條件，且此條件處理水水質與化學混凝程序相當，以此結果比較成本，發現電解混凝程序與化學混凝程序之成本相差不大，需利用其它方法減少操作成本，但

污泥產量方面卻可減少一半，因此仍有實廠化之可能，未來仍需以更大規模之設備評估研究之。



Abstract

Chemical-Mechanical-Polishing (CMP) is one of key process in the manufacturing of integrated circuit and opto-electrical devices. The ultrafine particles contained in the CMP wastewater are difficult to remove due to the narrow size distribution and high stability. This study, therefore, is to focus on the application of the continuous-flow electrocoagulation process, including a laboratory-scale and a pilot-scale system, for separation of the highly charged particles from the CMP wastewater. The purpose of the laboratory-scale study was to investigate the effects of important operating parameter on the removal efficiency of turbidity using synthetic “oxide-CMP” wastewater. These parameters included the current density, hydraulic retention time (HRT), initial wastewater turbidity and conductivity, and the number of electrodes. The best operation parameters determined from the laboratory-scale study were then applied to the pilot-scale system for treatment of actual CMP alkali wastewater from a semiconductor fab. Upon further optimization of the parameters, the operating costs were estimated and compared with chemical coagulation process at the same level of turbidity removal to evaluate the feasibility of the full-scale operation.

The results from the laboratory-scale study show that higher current density, longer HRT, more electrodes, and lower initial turbidity, generally improved the removal efficiency of turbidity. Removal efficiency up to 99% for the synthetic CMP wastewater was achieved. The “Coulomb equivalence” was used to serve as a comprehensive design parameter to correlate the operating current density and HRT with the expected turbidity removal efficiency. Furthermore, the operating costs could be substantially reduced by increasing the conductivity of wastewater, although this strategy required compromise of the removal efficiency.

In the pilot-scale study, the optimum operating conditions were 1.92 A/dm² for current density, (176 mins) for HRT, and 20 electrodes. No modification of wastewater pH and conductivity was needed. The effluent qualities as well as the operating costs were similar to those treated by chemical coagulation process. However, the sludge volume was reduced by as much as 50%.

目 錄

第一章 前言	1
1.1 研究緣起及目的	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 化學機械研磨液	3
2.2 化學機械研磨廢水	5
2.2.1 化學機械研磨製程	5
2.2.2 化學機械研磨廢水特性	6
2.3 研磨廢水處理現況	8
2.4 研磨廢水新式處理技術之研究	10
2.5 電化學混凝程序	11
2.5.1 電化學反應	11
2.5.2 電解混凝程序	11
2.5.3 電解混凝程序之影響因子	12
2.6 電解混凝處理CMP廢水發展現況	15
第三章 實驗材料、設備與方法	17
3.1 實驗材料	17
3.1.1 人工CMP廢水	17
3.1.2 實廠CMP廢水	17
3.1.3 酸鹼液	19
3.1.4 調整導電度實驗藥品	19
3.2 實驗設備	20
3.2.1 電解混凝處理系統設備	20
3.2.2 水質項目之偵測設備及偵測方法	23
3.3 實驗方法	28
3.3.1 實驗室電解混凝程序架構	28
3.3.2 實驗室設備之電解混凝程序流程	28
3.3.3 模廠電解混凝程序實驗架構	29
3.3.4 模廠電解混凝程序流程	29
第四章 結果與討論	33
4.1 人工CMP廢水之電解混凝操作之參數	33
4.1.1 人工CMP廢水之性質	33
4.1.2 電流密度對於處理效率的影響	34
4.1.3 水力停留時間對於處理效率的影響	35

4.1.4 極板數對於處理效率的影響-----	41
4.1.5 極板數目與濁度穩定時間之關係-----	42
4.1.6 不同初始濁度對於處理效率的影響-----	43
4.2 實廠CMP廢水之電解混凝操作參數之影響—導電度及pH值-----	46
4.2.1 實廠廢水基本性質-----	46
4.2.2 導電度及pH值對於實廠CMP廢水處理效果之影響-----	47
4.2.3 模廠最佳操作條件之測試-----	60
4.3 操作成本與安全評估-----	69
4.3.1 最適操作庫侖電量之決定-----	69
4.3.2 化學混凝程序與電解混凝程序成本之比較-----	70
4.3.3 氫氣產生量-----	74
第五章 結論與建議-----	76
5.1 結論-----	76
5.2 建議-----	77
參考文獻-----	78
附錄-----	81



表 目 錄

表 2.1	常見的研磨液及物化性質	4
表 2.2	CMP 廢水內含物質	7
表 2.3	新竹科學園區薄膜程序利用概況	9
表 3.1	人工氧化層 CMP 廢水水質	18
表 3.2	新竹科學園區某半導體廠氧化層 CMP 廢水水質	18
表 3.3	新竹科學園區某半導體廠氧化層 CMP 廢水水質	19
表 3.4	鐵板材質及規格	21
表 4.1	13 塊極板情況下各水力停留時間與對應雷諾數值	36
表 4.2	5 塊極板情況下各水力停留時間與對應雷諾數值	37
表 4.3	不同極板數目(極板間距)對於去除效率的影響—人工廢水	41
表 4.4	不同極板數目對於最終 pH 值之影響	43
表 4.5	不同初始濁度廢水之電解混凝實驗結果	44
表 4.6	添加金屬層 CMP 廢水及不同鹽類增加水體導電度之實驗結果	49
表 4.7	添加不同硝酸鈉濃度於氧化層 CMP 廢水之處理結果	52
表 4.8	添加不同比例金屬層 CMP 廢水於氧化層 CMP 廢水處理	52
表 4.9	不同 pH 值下氧化層 CMP 廢水之處理效果統整表	54
表 4.10	模廠各操作流量之相對雷諾數值	62
表 4.11	電流密度調整實驗各參數水質處理效果	66
表 4.12	電流密度調整試驗水質處理效果	68
表 4.13	電解混凝程序與化學混凝程序出流水水質比較	71
表 4.14	化學混凝程序與電解混凝程序成本比較	74

圖 目 錄

圖 2.1	化學機械研磨程序及產出廢水示意圖	6
圖 3.1	實驗室規模連續式電解混凝系統設備及運轉方式	22
圖 3.2	模廠整體設備	26
圖 3.3	反應區(電解槽、沉澱槽及鐵架)	26
圖 3.4	電源供應器	27
圖 3.5	氧化層 CMP 廢水儲存槽	27
圖 3.6	實驗室規模研究方法架構(上一人工 CMP 廢水;下一實廠 CMP 廢水)	30
圖 3.7	模廠設備配置及運轉方式	31
圖 3.8	模廠研究方法架構及流程	32
圖 4.1	不同電流密度及水力停留時間下濁度去除率變化	38
圖 4.2	不同電流密度及水力停留時間下濁度去除率變化	39
圖 4.3	各電流密度下雷諾數與濁度去除率之關係	40
圖 4.4	各電流密度下雷諾數與濁度去除率之關係	40
圖 4.5	不同極板數目下濁度隨處理時間變化之情形	42
圖 4.6	不同初始濁度之出流水水質相片	45
圖 4.7	實廠氧化層 CMP 廢水水質變化	46
圖 4.8	電流密度及水力停留時間對實廠廢水之濁度去除之關係	47
圖 4.9	添加不同鹽類於廢水中濁度降低之情形	49
圖 4.10	陰離子與二氧化矽顆粒產生競爭吸附現象之示意	50
圖 4.11	不同鹽類及廢水之添加對於實廠 CMP 廢水處理效果的影響	50
圖 4.12	添加硝酸鈉對於濁度、TOC、二氧化矽及 pH 值之影響	52
圖 4.13	添加不同濃度之硝酸鈉對於處理效果(出流水)的影響	53
圖 4.14	不同體積之金屬層 CMP 廢水對於處理效果(出流水)的影響	53
圖 4.15	SiO ₂ 於各 pH 值環境下之界達電位值	55
圖 4.16	於各種 pH 值環境下鐵離子主要存在物種示意	56
圖 4.17	SiO ₂ 於各 pH 環境下之平均顆粒粒徑	57
圖 4.18	不同初始 pH 值對於濁度、總有機碳濃度及二氧化矽濃度之影響	58
圖 4.19	不同初始 pH 值對於出流水導電度之影響程	58
圖 4.20	不同 pH 值下濁度去除率與殘餘鐵量之關係	59
圖 4.21	電解混凝程序於不同流量下處理氧化層 CMP 廢水之濁度變化	63
圖 4.22	電解混凝程序於不同電流密度下處理氧化層 CMP 廢水之濁度變化	66
圖 4.23	電流密度調整試驗之濁度變化	68
圖 4.24	庫侖電量密度與濁度去除率之關係	70