

國立交通大學

產業安全與防災碩士在職專班

碩士論文

晶圓廠含氟廢水加藥模式之探討

Dosing Control Module for the treatment of
Fluoride-containing Wastewater in Semiconductor
Fabrication

研究生：謝政宏

指導教授：黃志彬 教授

中華民國九十五年八月

晶圓廠含氟廢水加藥模式之探討

研究生：謝政宏

指導教授：黃志彬博士

國立交通大學產業安全與防災碩士在職專班

摘 要

半導體廠需使用大量氫氟酸來清洗晶圓，而除了氫氟酸外也常常混有磷酸或硫酸等混酸在其中；含氟廢水之處理主要添加氯化鈣形成氟化鈣的沈澱，但是當含氟廢水含有磷酸、硫酸皆有可能與氫氟酸競爭鈣鹽，為了達到放流標準常常需要添加非常過量的氯化鈣並會產生大量的污泥。

本實驗主要是探討磷酸與硫酸與氫氟酸競爭鈣鹽的影響，在實驗中發現氯化鈣的加藥量為 2 倍的理論加藥量便可達到放流標準，過多的加藥量對氟離子之去除已無經濟效益；而 pH 大於 5 時，皆可達到放流標準，但是在高 pH 值下會產生大量的磷酸鈣污泥，所以最佳操作條件為 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 及 pH 5，在這操作條件下除了可以達到放流水標準，也使污泥產生量最少。

Dosing Control Module for the treatment of Fluoride-containing Wastewater in Semiconductor Fabrication

student : Chen-Hung Hsieh

Adviser : Chihpin Huang

Degree Program of Industrial Safety and Risk Management
National Chiao Tung University

Abstract

A great deal of hydrofluoric acid is used to clean wafers in semiconductor factories. Besides hydrofluoric acid, semiconductor wastewater also contains other mixed acids, such as phosphoric acid or sulfuric acid. The treatment of wastewater and fluoride mostly by adding calcium chloride produce settleable solid of calcium fluoride. However, phosphoric acid or sulfuric acid in wastewater might compete with hydrofluoric acid for calcium. In order to comply with the limits of effluent, the one dosing of calcium chloride is usually applied, and therefore, generating huge amount of sludge.

The aim of this study is to investigate the competition among phosphoric acid, sulfuric acid and hydrofluoric acid for calcium salt. The result shows adding double theoretical dose of calcium chloride can reduce the concentrations of fluoride in wastewater to comply with the effluent limit. For removal of Fluorine ion, adding more than twice dose of chloride calcium will not increase the economic benefit. To fit the standard of effluent, the pH value should be greater than 5. However, High pH value will cause much mud of calcium phosphate. Rate of Ca to F at pH 5 is recommended an optimal condition for

operation. At this condition, the quick of treaded effluent could comply with the effluent limits with the least product in of sludge.



誌 謝

個人在任職於某半導體公司，在職場工作過程中，發覺現場許多實務需要由理論推導證實，個人也希望能有機會在工作中繼續學習進修，原本是希望計畫外的事，但卻因緣際會讓我再次有拾起書本的機會，回到校園重溫學生生活。三年多來，在恩師黃志彬教授的諄諄教誨下，讓我在研究過程中對知識的探索有了另一番的認識，對於實廠的操作有莫大的幫助，讓我在工作上獲益良多。

在這幾年的進修中變化很大，經歷了人生大事結婚生子，公司也因提升產能計劃，個人也參與建廠規劃，對個人一直在課業時間與工作競賽中調適，但幸運的是於修課過程有同學新富、慧君相互鼓勵及學長昌隆、學弟妹昌郁、淑芬及同事善修、明政在實驗過程中的指導。而我太太是我最大的精神支柱，為我照顧家庭及小孩，讓我無後顧之憂，有爸爸、媽媽的關心與鼓勵。須特別感謝袁如馨教授及工研院環安中心周珊珊組長於百忙之中抽空來幫我論文口試，且對於論文內容不足之處給予詳實的指導。由於求學過程或多或少對於工作上會有些干擾，但長官們及同事們都給予最大的支持與關心。謹以此致謝函，表達個人最誠摯的感謝與感恩。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 半導體產業簡介	3
2.1.1 半導體產業概況	3
2.1.2 半導體製造流程	4
2.1.3 半導體製程廢棄物	6
2.1.4 半導體含氟廢水來源	8
2.1.5 半導體製造業之含氟廢水基本性質	11
2.1.6 半導體廠含氟廢水處理現況	13
2.2 氟化物之性質及處理技術	15
2.2.1 氟化物之性質及污染來源	15
2.2.2 氟化物對人體及環境的影響	16
2.2.3 氫氟酸的基本性質	17
2.2.4 氫氟酸的應用及傷害	20
2.2.5 含氟廢水處理技術	21
2.2.6 廢水中氟濃度的監測	22
第三章 實驗材料設備與方法	26
3.1 實驗藥品材料	26

3.1.1 實驗材料	26
3.1.2 實驗藥品	26
3.2 實驗器材	27
3.3 實驗項目及步驟	28
3.3.1 8 吋及 12 吋晶圓廠含氟廢水水質特性分析比較	28
3.3.2 最佳原水 pH 及加藥比測試	29
3.3.3 不同氯化鈣加藥時間及反應槽最終 pH 測試	30
3.3.4 沈澱物飽和指數計算	31
第四章 實驗結果	32
4.1 8 吋及 12 吋晶圓廠含氟廢水水質特性比較	32
4.2 不同原水 pH 及加藥比之測試	36
4.2.1 在不同原水 pH 條件及加藥比下所殘留氟離子濃度	37
4.2.2 在不同原水 pH 條件及加藥比下所殘留磷酸根離子 濃度	39
4.2.3 在不同原水 pH 條件及加藥比下所殘留硫酸根離子 濃度	41
4.2.4 最適原水 pH 及加藥比	43
4.3 不同加藥時間及最終反應 pH	44
4.3.1 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留氟 離子濃度	45
4.3.2 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留磷 酸根濃度	46
4.3.3 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留硫 酸根濃度	47
4.4 趨勢研判	48

4.5 含氟廢水系統操作現況	51
4.5.1 廢水分流及調勻之重要性	51
4.5.2 含氟廢水處理系統操作策略	54
第五章 結 論	57
第六章 建 議	60
參考文獻	61



表 目 錄

表 2.1 RCA 配方與清洗目標	8
表 2.2 半導體也常見之清洗/蝕刻劑之化學物種及欲去除對象	9
表 2.3 園區半導體廠含氟廢水水量、濃度與使用鈣鹽資料	12
表 2.4 半導體及光電產業之含氟廢水處理方式廠商比例之統計	14
表 3.1 不同原水 pH 及加藥比實驗之操作變數表	29
表 3.2 不同加藥時間及反應前後 pH 調整實驗操作變數表	30
表 4.1 8” & 12”晶圓廠含氟廢水來源分類及排水比例	32
表 4.2 8”及 12”晶圓廠氟系廢水水質資料	33
表 4.3 8” & 12”晶圓廠含氟廢水水量比例	34
表 4.4 12”晶圓廠機台含氟排水水質分析	35
表 4.5 實廠廢水經濃度調整前後廢水水質資料	36
表 4.6 不同 pH 下不同鈣化合物之 SI	49

圖 目 錄

圖 2.1 積體電路的製作流程	4
圖 2.2 積體電路晶圓製造方塊流程圖	5
圖 2.3 IC 製造業作業流程與廢棄物來源	6
圖 2.4 IC 封裝業作業流程與廢棄物來源	7
圖 2.5 氫氟酸製造流程圖	17
圖 2.6 氫氟酸解離物種分佈圖	18
圖 2.7 磷酸解離之物種分佈圖	19
圖 2.8 氟離子濃度與受 pH 影響關係圖	25
圖 4.1 含氟廢水加鈣化學反應後殘留氟離子濃度與 pH 的關係	38
圖 4.2 含氟廢水加鈣化學反應後殘留氟離子濃度與加藥比的關係	38
圖 4.3 含氟廢水加鈣化學反應後殘留磷酸離子濃度與 pH 的關係	40
圖 4.4 含氟廢水加鈣化學反應後殘留磷酸離子濃度與加藥比的關係	40
圖 4.5 含氟廢水加鈣化學反應後殘留硫酸根離子濃度與 pH 的關係	42
圖 4.6 含氟廢水加鈣化學反應後殘留硫酸離子濃度與加藥比的關係	42
圖 4.7 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留氟離子之影響	45
圖 4.8 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留磷酸根之影響	46
圖 4.9 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留硫酸根之影響	47
圖 4.10 不同物種在不同 pH 之飽和指數	50
圖 4.11 排水管路連續監測氟離子濃度變化圖	51
圖 4.12 進流氟離子濃度對添加氯化鈣加藥比之趨勢	52
圖 4.13 含氟廢水調勻槽氟離子濃度趨勢圖	53
圖 4.14 回饋控制之氯化鈣加藥流量控制方式	56
圖 4.15 前饋控制之氯化鈣加藥流量控制方式	56

第一章 前言

半導體產業為我國兩兆雙星的產業之一，其對電子產業的重要性不可言喻，但在晶圓製造的過程中需要消耗大量的超純水，隨著製程技術的進步，晶圓面積增大，線寬縮小，元件積集度不斷提升，可以預期的是製程用水量也將以倍數激增，其中 60~70% 的超純水是用於洗滌程序（依據國內經濟部技術處估計，六吋晶圓平均用水量為 1 Ton/Wafer，而八吋晶圓為 2.5~3 Ton/wafer，若提升至 12 吋晶圓則用水量將增至 7~10 Ton/Wafer），此外製程中所使用的化學品用量也將大幅提高，清洗後所排放的廢水量也相對大增，加重對環境的負荷。

由於晶圓製造程序十分複雜，且積體電路製造產品類型及規格相當多樣化，因此製程單元組合多不相同，所以製程排出之廢水種類及內含之化學物質相當多且複雜，而廢水絕大多數為超純水清洗晶圓、去光阻及蝕刻等製程所排出之廢水，若依照廢水之成分特性大致可區分酸鹼廢水、含氟廢水及研磨廢水三大類，廢水中主要污染物質為有機物、懸浮固體物及氟離子。

在半導體廠中含氟廢水佔總廢水排放量約達 50%，其處理所需化學藥品費用則達到總廢水化學藥品費用的 80%，而氯化鈣的費用就佔了 60%，每月需要數十到百萬的化學藥品費用；本實驗主要探討目前半導體廠最常使用之處理方法-加入氯化鈣的化學混凝沈降法，藉由有效的控制鈣氟比及反應時 pH，達到節省成本的目的，而化學藥品的減量除了可節省運轉成本外，對於自然環境的危害也可降至最低。

目前國內半導體廠對含氟廢水處理方式多採用添加氯化鈣與廢水中的氟離子形成氟化鈣，再利用混凝沈澱方式形成氟化鈣污泥來去除廢水中的氟離子；傳統之含氟廢水處理流程設計多採用三槽式設計，第一反應槽主要是添加氯化鈣與廢水中的氟離子形成氟化鈣，再於第

二及第三反應槽添加混凝劑(PAC)及高分子聚凝劑(Polymer)將廢水中之膠羽形成氟化鈣污泥來予以去除，其中氯化鈣之加藥量控制主要採用回饋控制的方式來控制，在第三反應槽的出口設立氟離子分析儀，當出口氟離子升高時則提高氯化鈣的加藥量，此種加藥控制方式並無法準確控制加藥量，導致系統添加過量的氯化鈣；近來也有許多廠對於含氟廢水處理系統入口進行廢水中氟離子濃度的偵測，並以此偵測濃度來控制氯化鈣的加藥量，但廢水的 pH 會直接干擾氟離子變化，選擇電極的準確與否，氟離子選擇電極之最佳量測範圍在 pH 5~9，因此如何精準量測廢水氟離子濃度對氯化鈣加藥量的控制有著極關鍵之影響。

本實驗探討方式是針對含氟廢水特性，在半導體製程中有不少因製程的需求會採取不同混酸比例的方式進行晶圓的蝕刻及清洗，因此排放的廢水中會含有可觀的 HF、H₂SO₄、HNO₃、NH₄OH 及 H₃PO₄ 等，均可能是影響鈣氟比的主要因素，本實驗藉由在不同的操作條件下改變不同反應槽 pH 及加藥比（鈣氟比）來探討廢水中 PO₄³⁻及 SO₄²⁻跟 F⁻對鈣鹽競爭做一討論，期能找出一個可以達到放流水標準之最經濟且有效的操作條件，並利用此參數來進行現場調整，期能在維持正常排放標準下，有效的控制加藥量，達到藥品減量的目標。

第二章 文獻回顧

2.1 半導體產業簡介

2.1.1 半導體產業概況

自從 1947 年貝爾研究室的 Shockley, Brattain 和 Bardeen 發明電晶體以來，人類的文明就進入資訊時代，這主要是因為後來電晶體是用矽來製造的，而矽的結晶方法又發展到顛峰（其純度可以達到 ppt = part per trillion 10^{-12} ），其原料二氧化矽（ SiO_2 ）為地殼最豐富的砂。矽是半導體，可以製造積體電路（Integrated circuits, I.C）（張俊彥，1997）。自 1970 年起，由於個人電腦的普及化，全球的半導體產業以平均 21.9% 之高成長率成長，近幾年則在網際網路、低價電腦與通訊產業蓬勃發展的風潮下，1999 年全球半導體市場規模達 1,494 億美元，與 1998 年相較成長近 19%。在國內的表現部分，由於政府的大力支持與充足的人力資源，1999 年我國 IC 產業產值達 4,235 億台幣，成長率高達 49%（王興毅等，2000），大幅超越全球半導體產業平均成長率，台灣已成為亞太半導體生產製造中心。而隨著全球不斷的資訊化革命下，對於半導體的需求每日俱增，半導體產業已經成為台灣最具全球競爭力的產業。

2.1.2 半導體製造流程

半導體是一種導電性介於導體及非導體之間的材料。矽是目前超大型積體電路（Very large scale integration, VLSI）所用的半導體材料。積體電路製造的簡易流程如圖 2.1^(莊達人, 1998)。

半導體廠主要可分為晶圓（Wafer）製造廠及晶圓封裝廠，半導體的基本製程大致可分為潔淨、微影、蝕刻、擴散、薄膜沈積、平坦化等等^(張俊彥, 1997; 莊達人, 1998; Kern, 1993)，其流程如圖 2.2

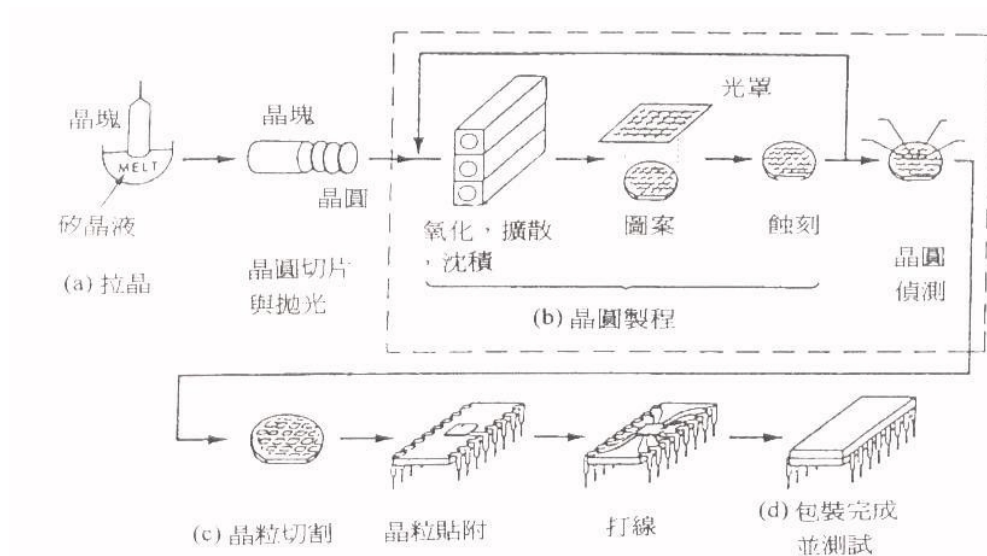


圖 2.1 積體電路的製作流程^(莊達人, 1998)

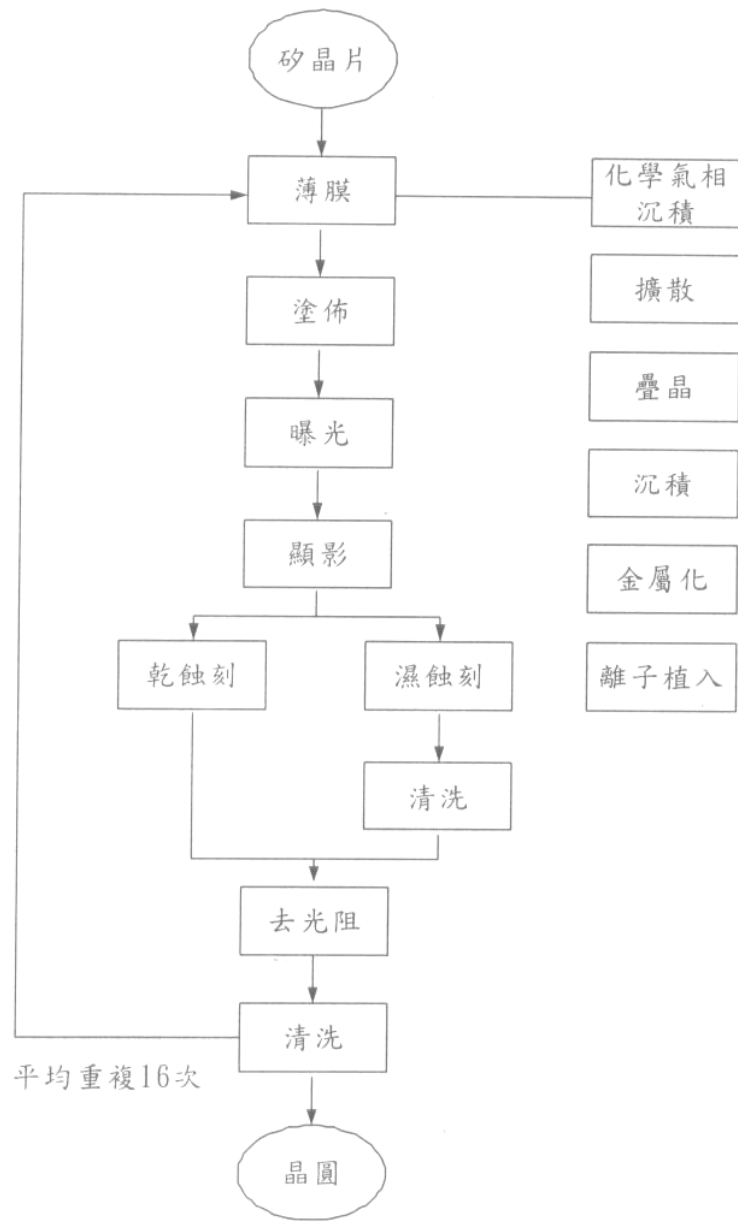


圖 2.2 積體電路晶圓製造方塊流程圖^(邱作基, 1997; Zant, 1996)

2.1.3 半導體製程中產生廢棄物

半導體生產的過程是十分繁複的，在製造的過程中會產生氣、液及固態三相之各種各類具危害性與毒性的廢棄物。而半導體製造業分為 IC 製造及封裝製造作業，如圖 2.3 及 2.4，其污染各有不同，說明如下：

1. IC 製造業由於產品類型及規格相當多樣化，因此製程單元組合多不相同，製程所排出之廢水種類及造成污染的化學物質相當多且繁雜，而廢水來源絕大多數為超純水清洗晶片、去光阻及蝕刻等製程所排出之廢水，若依照廢水成分特性大致上可分為酸鹼廢水、研磨廢水及含氟廢水三大類，廢水中的主要污染物質為有機物、SS 及 F^- 。

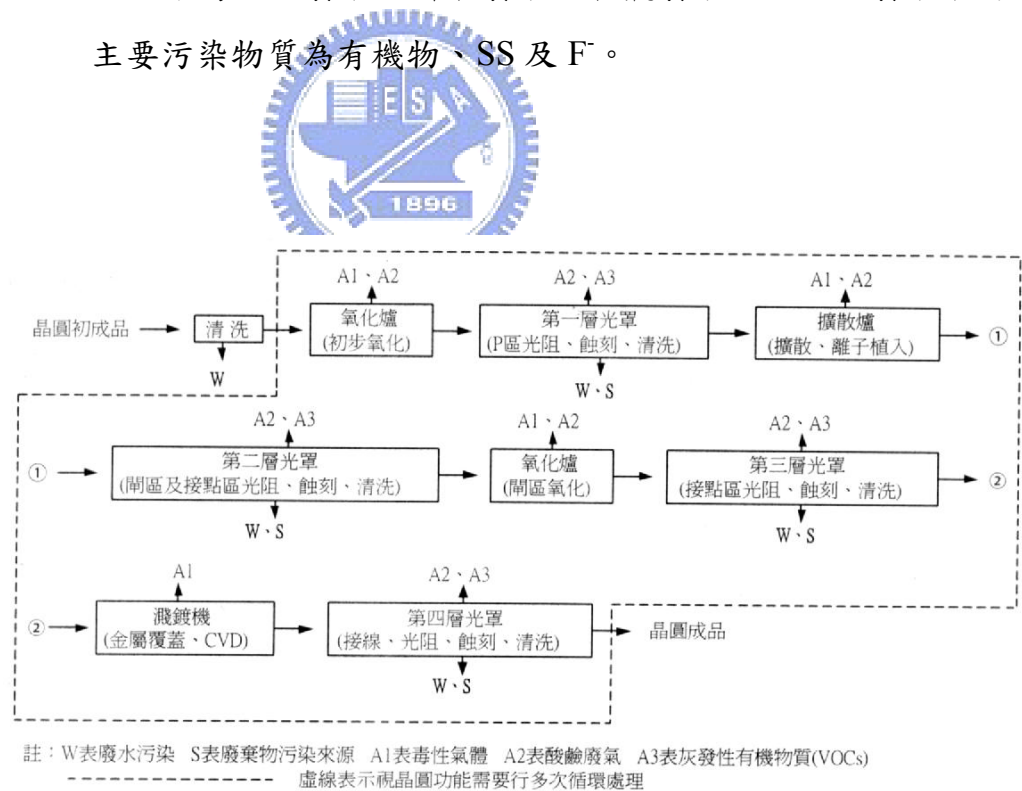


圖 2.3 IC 製造業作業流程與廢棄物來源^(中國技術服務社)

2. IC 封裝製造作業主要污染源為切割、電鍍、浸錫、清洗等廢水。其電鍍程序依產品差異而有不同，包括鍍錫鉛、鍍鎳及鍍銀等，綜合其廢水主類可依污染性及其來源區分為研磨廢水、脫脂廢水、酸鹼廢水、氰化物廢水及重金屬廢水等類，廢水中主要污染物為 SS、油脂、有機物、重金屬（Cu、Ni..）等。

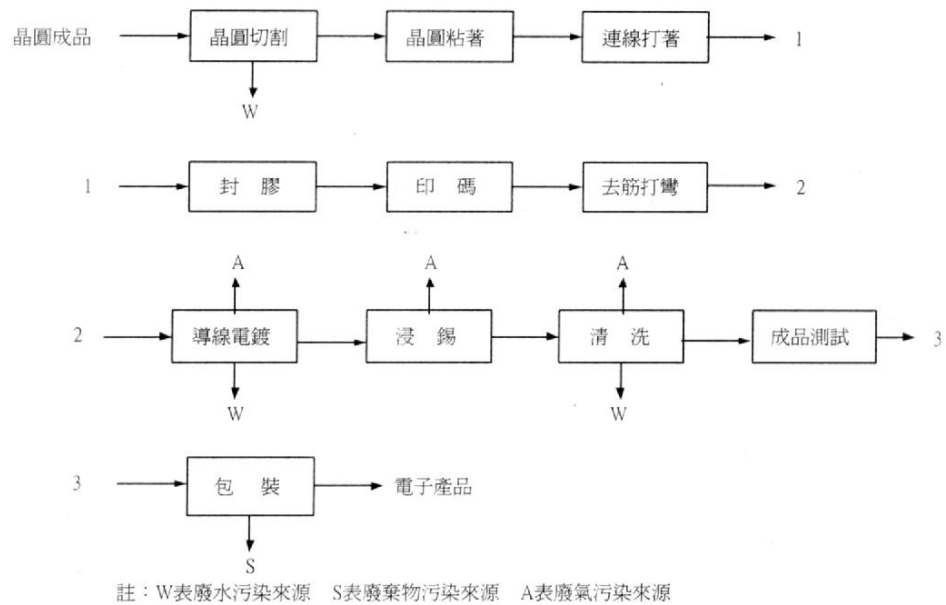


圖 2.4 IC 封裝業作業流程與廢棄物來源^(中國技術服務社)

2.1.4 半導體含氟廢水來源

半導體含氟廢水主要來自矽的濕式蝕刻及清洗製程，包括 HF 和 NH₄F 等，詳細說明如下：

1. 晶片清洗：

在晶片製程上，晶片清洗是每一個步驟所須之必要程序，主要是要清除晶圓上的髒污，如微粒 (Particle)、有機物 (Organic) 及金屬離子等雜質，此外如閘層氧化 (Gate Oxide) 的微粗糙 (Micro-roughness) 及自然氧化物 (Native Oxide) 的清除亦在洗淨製程的範疇。

目前矽晶圓的清洗製程大多採用 RCA 的清洗方法，這清洗配方是由 Kern 和 Poutinen 兩人於 1960 年在 RCA 所發展出來的^(Kern, 1993; 林明獻, 2000)。半導體業使用之 RCA 濕式化學洗淨配方，內含的各種配方考量到各種的污染源，如表 2.1 所示；其中氫氟酸主要是用來清除金屬微粒與氧化層。



表 2.1 RCA 清洗溶液與清洗目標物^(Chang and Sze, 1996)

Cleaning Solution	Mixing Ratio	Temperature	Cleaning Targets
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	4 : 1	120°C	有機物
HF/H ₂ O	1 : 100	Room Temp	氧化層、金屬
NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1 : 1 : 5	70~90°C	微粒、有機物
HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	1 : 1 : 6	70~90°C	金屬

2. 蝕刻 (Etching)

廣義而言，所謂的蝕刻技術，包含了將所有材質整面均勻移除，或是有圖案的選擇性部分去除的技術，而其種類可大略分為濕式蝕刻 (Wet Etching) 與乾式蝕刻 (Dry Etching) 兩種方式。

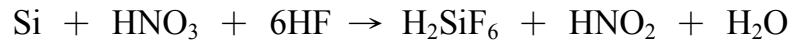
濕式蝕刻是利用合適的化學溶液如：硝酸 (HNO_3)、氫氟酸 (HF)、磷酸 (H_3PO_4) 等，先將未被光阻覆蓋所欲蝕刻的部分分解，然後轉成可溶於此溶液之化合物之後，達到去除的目的。濕式蝕刻的優點是製程單純，設備簡單，且成本低廉，產能高，並且具有優秀的蝕刻選擇比。由於化學反應沒有方向性，所以濕式蝕刻是等向性 (Isotropic) 的，會有側向的蝕刻，而產生切底 (Undercut) 的現象，導致元件線寬失真。因此，濕式蝕刻逐漸被乾式蝕刻所取代；但乾式清洗技術仍無法取代濕式清洗程序，除非在製程程序上有重大變革。目前在半導體製程中所使用的各項清洗液之化學物種類及去除對象整理於表 2.2。

表 2.2 半導體常見之清洗/蝕刻劑之化學品及欲去除對象^(管理局, 2001)

清洗/蝕刻劑名稱	化學物種類	去除對象
FPM	$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	自然 SiO_2 層
BHF	$\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$	氧化膜層
Hot H_3PO_4	H_3PO_4	氮化矽層的圖案製作與去除
APM	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	微粒、金屬離子、輕有機物
HPM	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	重金屬離子、鹼金屬離子、金屬氫氧化物
DHF	$\text{HF}/\text{DI Water}$	自然 SiO_2 層、磷矽玻璃，PSG、BPSG、Cu以外之金屬離子以便裸露純矽層供其他化學液作用
SPM	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	重有機物、氧化物

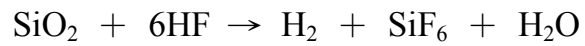
濕式蝕刻製程：

(一) Si 的蝕刻



硝酸與矽先反應生成 SiO_2 ，HF 再溶解 SiO_2

(二) SiO_2 的蝕刻



需加入緩衝劑 NH_4F ，以補充氟離子在溶液中因蝕刻反應的消耗。



2.1.5 半導體製造業含氟廢水之特性

含氟廢水多為高、低濃度分流，若為較具規模的廢水處理廠甚至將高低濃度分開處理，高濃度含氟廢水濃度可達到數千 mg/L，而低濃度多在 500 mg/L 以下，新竹科學園區半導體廠的含氟廢水濃度與水量詳細資料如表 2.3 所示，處理水量變動很大，廢水進流濃度也隨著各廠狀況而高低不同。含氟廢水幾乎為酸性，pH 值介於 2~5 之間，且常以不同比例混合廢酸存在，主要以硫酸根為主，磷酸根佔少量；其進流含氟廢水之導電度從數百到數千 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 不等。

關於園區廠商廢水廠操作上的問題，大多在 CMP 廢水併入含氟廢水系統的狀況下發生，不僅造成含氟廢水處理時加藥控制的問題，且影響處理水質。另一問題為含氟廢水之進流氟酸濃度變化大難以掌握，所添加的鈣鹽量多為經驗值，操作上會採用過量加藥方式以確保出流水濃度小於 15 mg/L 之園區納管標準；若選擇以石灰乳形式加入鈣鹽者，則會產生大量污泥，且對加藥管線有阻塞之虞，須定期更換管線。

表 2.3 園區半導體廠含氟廢水水量、濃度與使用鈣鹽資料
(科學園區管理局 2000-2001)

代號	廢水量 (CMD)	氟濃度 (mg/L)	使用鈣鹽種類
A	30~50	高濃度 3500 低濃度 90	Ca(OH) ₂ 、CaCl ₂
B	13~135	高濃度 8000 低濃度 80	Ca(OH) ₂
C	106	1000	CaCl ₂
D	450	240	CaCl ₂
E	40	200	CaCl ₂
F	272	500	CaCl ₂
G	316	低濃度 100	CaCl ₂
	30	高濃度 <49%	CaCl ₂
H	150	135	CaCl ₂
I	100	750	CaCl ₂
J	348	450	CaCl ₂
K	700	<200	CaCl ₂
L	300	>800	CaCl ₂
M	1	4534	CaCl ₂
N	100	1000	CaCl ₂
O	60	3250	CaCl ₂
P	2	1000	CaCl ₂
Q	30	2000	CaCl ₂
R	150	100	CaCl ₂
S	9.6	500~600	CaCl ₂
T	1488	230~2000	CaCl ₂
U	400	240	CaCl ₂
V	240~300	100~10000	CaCl ₂
W	100~130	3000~10000	CaCl ₂
	672	40~80	
X	200	1000	CaCl ₂
Y	318~380	1000	Ca(OH) ₂ 、CaCl ₂
Z	700	600~930	CaCl ₂
A1	600	1000	CaCl ₂
A2	120	500	CaCl ₂

2.1.6 半導體廠含氟廢水處理現況

含氟廢水的傳統處理方法，先以鈣鹽將氟離子固定，繼而經過傳統混凝沈澱程序，完成固液分離。早期鈣鹽多以 Ca(OH)_2 為主，但其溶解度不高，約只有 CaCl_2 的 20%，且管路有阻塞之虞，而由表 2.3 中加鈣鹽種類可知現今園區廠商多採用氯化鈣作為鈣鹽的來源，但 Ca(OH)_2 較 CaCl_2 產生膠羽重，易於沈降，所以仍有廠商混合氯化鈣採用。

關於後續混凝劑的部分，大多數採用 PACl，但亦有各式各樣的混凝劑，如：氯化鐵、硫酸鋁等。亦有不加混凝劑而直接加高分子聚合物者，端視各廠需要而作法不同，只要能有效的沈降使得固體及液體分開即可。

亦有使用流體化床結晶槽 (Fluidized-Bed Crystallizer, FBC) 處理含氟廢水^(李茂松, 1997)，此技術目前為國內工研院設計，擁有數家廢水處理實廠。流體化床結晶處理技術，為一種無污染與可回收資源的系統，主要係結合結晶與流體化床兩大單元的優點，利用結晶的高純度與脫水特性，使晶體表面純度大於 95%、含水率小於 10%，及流體化床的高效率及佔地面積小之特性；目前科學園區已實際應用廠商包括有漢磊一廠、立生半導體及茂德等。

表 2.4 為園區半導體業及光電業者氟系廢水處理策略統計^(科學園區管理局, 2001)，如表 2.4 所示，以氯化鈣固定氟離子後，再以聚氯化鋁混凝、Polymer 膠凝為最常見的作法，27 家廠商，就有 14 家超過半數使用；而採用石灰乳作為鈣鹽固定氟離子者，僅兩家廠商。較特別的有些廠商利用鐵鹽來進行混凝，一家採用硫酸亞鐵、一家採用氯化鐵，鐵鹽之最適操作 pH 約在 8.5~11.0，假如待處理廢水偏鹼性，則鐵鹽也是一個不錯的選擇。也有廠商使用鋁酸鈉者，但僅有一家採用，市售之

鋁酸鈉 1% 溶液之 pH 值約為 11.9，為一鹼性混凝劑，加入待處理水中會使 pH 升高，適合酸性或鹼度不足之原水，可減少液鹼用量。

完全不用混凝劑的廠商意外的相當多，共有 6 家，佔了總數的 22.2%，是第二大族群。而漢磊一廠、立生半導體及茂德則採用流體化床結晶法處理，產生之氟化鈣污泥其含水率小於 10%。

表 2.4 半導體及光電產業之含氟廢水處理方式廠商比例之統計
(科學園區管理局，2001)

廠商總數：27家（僅計有含氟廢水且有處理者）		
氟系廢水處理方式		廠商數目（所佔%）
流體化床結晶法		3（7.4%）
凝 沉 澱 處 理 法	$\text{CaCl}_2 + \text{PACl} + \text{Polymer}$	14（51.9%）
	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{PACl} + \text{Polymer}$	1（3.7%）
	$\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2 + \text{PACl} + \text{Polymer}$	1（3.7%）
	$\text{CaCl}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{Polymer}$	1（3.7%）
	$\text{CaCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{Polymer}$	1（3.7%）
	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{Polymer}$	1（3.7%）
	$\text{CaCl}_2 + \text{Polymer}$	6（22.2%）

2.2 氟化物之性質及處理技術

2.2.1 氟化物之性質與污染來源

氟 (Fluoride, F) 普遍存在自然界中，屬於活潑性的化學元素，很少以離子態或元素狀態存在於自然環境中，人們最常接觸到的是氟的無機或是有機化合物。

氟化物的來源分為自然環境及人為污染兩種。在自然環境中，氟化物一般以氟石 (Fluorspar, 又稱螢石, 主要成分為氟化鈣)、冰晶石 (Cryolite, Na_3AlF_6) 及氟磷灰石 (Fluorapatite, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) 等礦石存在於地殼中；而在海水中之氟化物濃度約為 1.4 mg/L，地下水之氟化物濃度高達 8~9 mg/L 者也屬常見，若以此等地下水做為飲用水來源，則必需先予以處理。在人為污染中，氟化物主要源自於半導體製造業、電線電纜業、玻璃製造業、鋼鐵業、電鍍業、氟化物製造業、鋁板印刷業、陶瓷業及磷肥、火箭原料、殺蟲劑、肥皂、牙膏、電子零件製造業等，據統計指出，每年含氟污染量在 2,000 噸以上^(許明華, 1996)。

2.2.2 氟化物對人體及環境的影響

在自然環境中的氟化物不但會危害動、植物，而且一旦被動、植物吸收蓄積，再被人體攝入後，更會對人體健康產生毒害，有關氟化物對人體健康的損益，需視暴露劑量而定。氟化物亦可由植物葉片吸收而累積，經由食物鏈而進入人體及動物體內蓄積，它對發育中兒童的影響較對成年人的影響為大，會造成生長遲緩，會侵蝕牙齒之琺瑯質產生黃斑牙，會使若干與代謝有關之酵素系統受到抑制，以及改變骨質、延遲女性月經及初潮年齡^(行政院環境保護署，1995)。

工業廢水、採礦水等含有氟化物污染的水灌入農田後，對農作物的發芽、生長發育產生不良的影響或使農作物的含氟量增高，有關無機氟化物污染亦可轉移到農作物和植物中，經植物體內轉化為有機氟化物，使毒性增強。河川中高濃度之氟化物對於水中生物具有毒性；另在大氣中之氟化物落塵及氣體亦對動、植物有損害^(許明華，1996)。

飲用水加氟可有效的抑制蛀牙的發生，氟在美國飲用水中濃度約為 0.1-1.0 mg/L，台灣省自來水標準最大容許量為 0.8 mg/L。氟也存在於許多植物之中，例如：飲料、果汁及茶中，近年來更廣泛應用於局部塗氟或大量添加於牙膏中用來防止蛀牙的發生。若長期飲用含過量氟化物的自來水時，則易引起牙齒及骨骼的氟化物症 (Fluorosis)，氟化物症包含骨硬症及斑齒症，前者為飲用水中含氟物在 8 mg/L 左右長期飲用，致使軟骨韌帶肌腱石灰化，脊柱及骨盤癒合成一體無法做前屈運動，關節也癒合為一；後者為牙齒正在形成時期之嬰兒飲用含氟量 3 mg/L 以上之飲用水時，牙齒琺瑯質發生形成不全現象，尤其前齒有白濁現象，嚴重者牙齒實質缺損及產生小孔洞，更嚴重者會發生褐色色素沈著現象^(阮國棟，1989)。

2.2.3 氫氟酸及磷酸的基本性質

氫氟酸，化學式為 HF，可以以氣態或液態方式存在，無色但有刺激性味道；氫氟酸屬於無機酸，是由氟化鈣與硫酸在高溫下作用而得

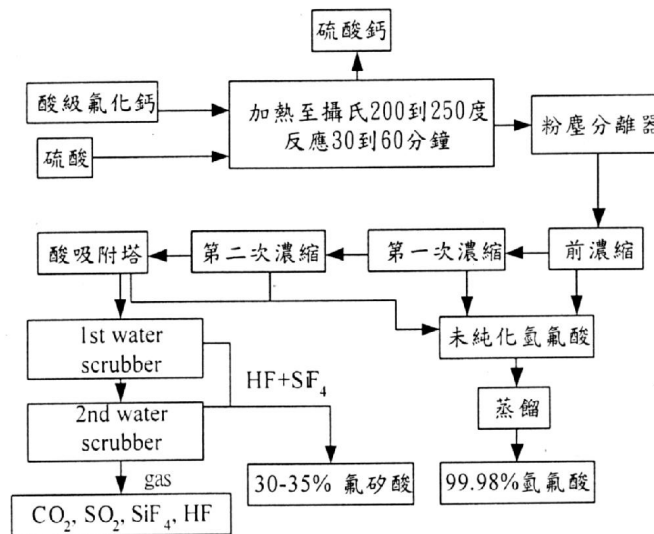
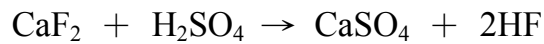


圖 2.5 氫氟酸製造流程圖 (Kirk and Othmer, 1991)

其製造流程如圖 2.5 所示，雖屬強酸類然其氫鍵結合力強不易解離 ($K_a = 6.46 \times 10^{-4}$) (Kulkarni et al., 1994) 比同樣鹵素族 (如：鹽酸) 酸類解離能力差一千倍以上；但是由於氟本身特殊理化性質加上氫離子危害，除非濃度很低很低時，氫氟酸依舊名列強酸之林。

因為氫氟酸與磷酸不屬於強酸，所以在水溶液中不能完全解離，視溶液之 pH 不同會以不同之型態存在；而硫酸屬於強酸，在水溶液中幾乎以硫酸根之型態存在。氫氟酸與磷酸之解離物種隨 pH 分佈如下：

I. 氫氟酸的解離：

氫氟酸屬於單質子酸，其方程式如下所示：



[HF]與[F⁻]存在的比例依溶液之pH而有不同，其比例計算式如下所示：

$$[\text{F}^-] = C_{T,\text{HF}} \times \left(\frac{1}{1 + [\text{H}^+]/K_a} \right)$$
$$[\text{HF}] = C_{T,\text{HF}} \times \left(\frac{1}{K_a/[\text{H}^+] + 1} \right)$$

如圖 2.6 可以發現，在 pH 小於 2 時幾乎是以[HF]的型態存在於水溶液中，隨著 pH 升高，[F⁻]的比例升高，在 pH 大於 5 後則在水溶液中幾乎以[F⁻]的型態存在。

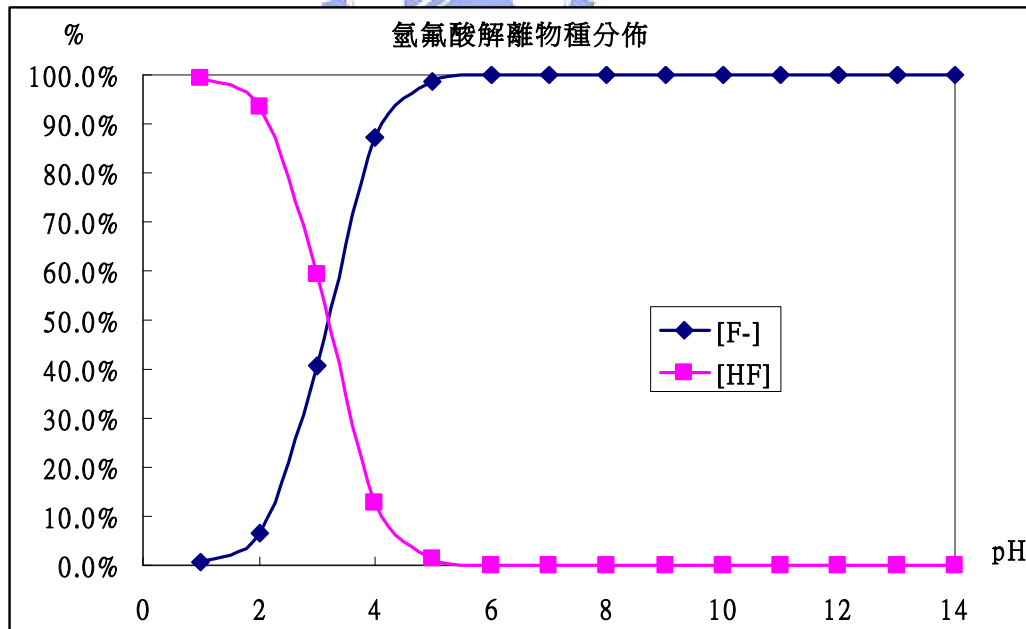


圖 2.6 氫氟酸解離物種分佈圖

II. 磷酸的解離：

磷酸屬於三質子酸，存在的物種可能有 $[H_3PO_4]$ ， $[H_2PO_4^-]$ ， $[HPO_4^{2-}]$ 及 $[PO_4^{3-}]$ ，各物種之分不依比例隨著 pH 而有所變化，磷酸之平衡常數式如下所示：

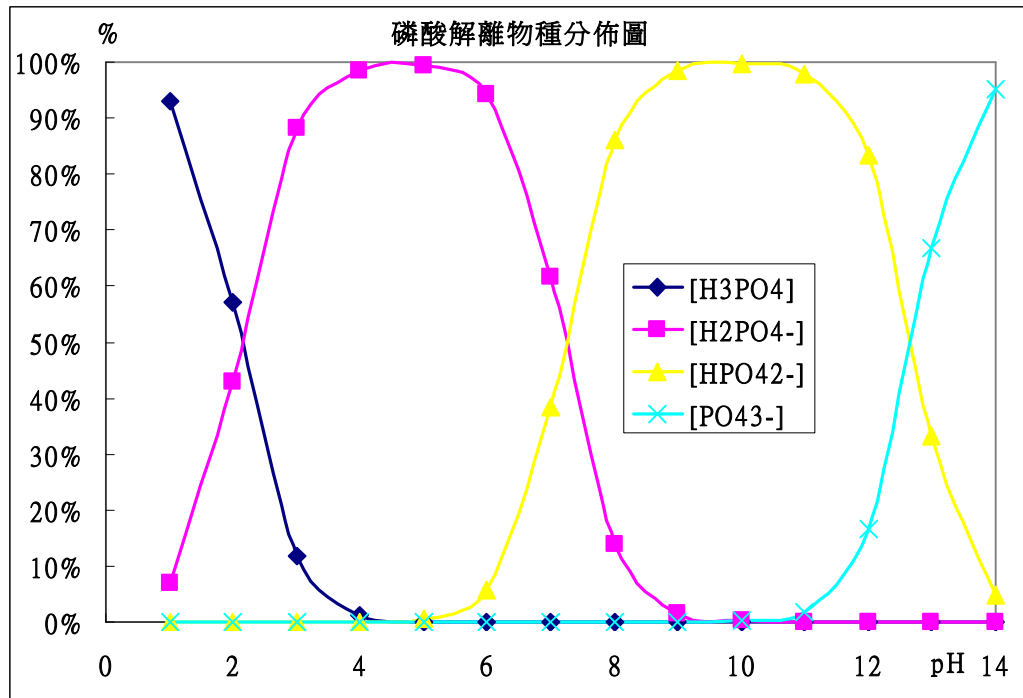
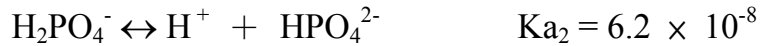
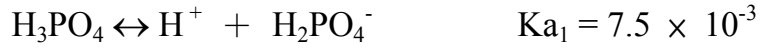


圖 2.7 磷酸解離之物種分佈圖

由圖 2.7 可以看出，在 $pH < 2.1$ 時主要存在的物種為 H_3PO_4 ，而在 $2.1 < pH < 7.2$ 主要以 $H_2PO_4^-$ 為主，在 $7.2 < pH < 12.7$ 則是 HPO_4^{2-} 為主要物種， PO_4^{3-} 則在 $12.7 < pH$ 才會變為主要物種。

2.2.4 氫氟酸的應用及傷害

氫氟酸 (Hydrofluoric acid, HF) 自 1931 年開始在商業上量產以來，以廣泛用於除銹、玻璃蝕刻、石油精煉、製革、洗染等多種用途，自從半導體工業發展以來，其使用量更是大幅快速的增加，根據統計，至少有 57 種職業會使用氫氟酸。氫氟酸可經由皮膚、眼睛、吸入或口服等途徑進入人體，產生毒性。氫氟酸是酸，但由於其氫離子對氟離子的親和力較強，解離度較低，所以在稀薄的溶液中游離氫離子較少，因此在接觸時常不會立即的疼痛（不像其他強酸會立即產生嚴重的疼痛），也正因為其對表面組織刺激性較弱，易導致患者在暴露後，因無立即明顯的症狀，而容易延誤治療的良機。雖然氫氟酸的酸性也可以產生嚴重的灼傷，但氫離子通常對人體的傷害只佔次要角色，而氟離子侵入組織深部，才是氫氟酸造成人體傷害得主要元凶^(高偉峰, 1999)。



2.2.5 含氟廢水處理技術

關於含氟廢水的處理方式有許多種，目前普遍使用的方法，大致可分為三類，第一類是採用鈣鹽、鎂鹽或明礬等混凝劑進行化學混凝沈澱法；第二類是利用離子交換法；第三類則是使用活性礬土及骨炭進行吸附法去除氟化物^(阮國棟, 1999)

1. 化學混凝沈澱法

一般工業含氟化物之廢水處理方式以鈣鹽沈澱法最常用^(Saha, 1993)，常使用之鈣鹽種類包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 及 CaCl_2 等皆能用來去除廢水中之氟化物，產生非溶解性的氟化鈣沈澱，其反應如下：



2. 離子交換法

可分為天然骨炭或合成氫氧基磷灰石處理法、離子交換膜處理法及合成離子交換樹脂處理法等。

3. 吸附法

主要是以活性礬土吸附法，活性礬土係粒狀、多孔物質，主成分為 Al_2O_3 ，起初以為係離子交換作用，最近則認為係依據 Langmuir isotherm 的吸附作用；亦有以鐵被覆廢觸媒吸附法，將工業使用後之廢觸媒被覆鐵，使其表面形成多孔性非結晶態的鐵氧化物，藉著表面吸附位置的增加及靜電吸引力的貢獻，因而加強對氟離子的吸附能力，達到除氟的目的^(蔡長益, 1997)。

近幾年半導體業發展迅速，製程所產生的含氟廢水也隨之增加，所以含氟廢水的處理技術逐漸受到重視，並研究發展出具有資源化，

經濟性價值的含氟廢水處理技術，如：結晶法、沈澱浮除法、逆滲透膜法等並簡述如下。

4. 結晶法

採用流體化床進行結晶程序，利用金屬鹽（碳酸鹽、氟化物、磷酸鹽或硫化物）具低溶解度及穩態晶體的特性，使晶體在流體化床中的擔體上成長，以去除廢水中的金屬離子或陰離子；其優點如下：廢棄物減量或資源化、初設成本低及操作成本低等優點^(周珊珊, 1994)。

5. 沈澱浮除法

初期藉著添加鈣鹽，使鈣離子與溶液中的氟離子形成氟化鈣固體沈澱，以達到控制殘餘氟離子濃度的目的，後期再藉著浮除方式，利用氣泡將氟化物固體帶至表面，降低溶液中懸浮固體濃度，達到去除氟化鈣的效果^(高大華, 1996; Huang and Liu, 1996)。

6. 逆滲透膜法

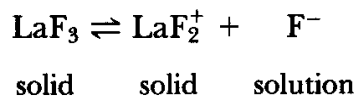
由於氫氟酸能透過逆滲透膜，在低壓系統下（1.4~2.8 MPa or 200~400 psi）以海水淡化型逆滲透膜討論氫氟酸的透過與雜質分離效果，探討回收再利用的可能性^(Mukherjee et al., 1996; Baker, 1991)。

2.2.6 廢水中氟濃度的監測

目前園區廠商在含氟廢水之分析主要是利用線上氟離子選擇電極來進行監測，而選擇性電極的使用有其條件且會受廢水中的離子所干擾，其原理及特性詳述如下：

1.分析原理：

離子選擇電極之分析原理為電位法。若選擇適當的離子選擇薄膜，可以分析不同的離子。以氟離子選擇電極而言，其薄膜為 LaF_3 當薄膜接觸到水溶液時，會產生如下之反應：



當外部氟離子濃度越低，則解離出氟離子的濃度越高，薄膜兩端的電位差最大。外部氟離子的濃度越高，則解離出的氟離子濃度越低，薄膜兩端的電位差變小。

$$\text{pF} = \frac{L - E_V}{0.0591}$$

由薄膜解離的機制，可以發現其濃度與斜率的變化與氫離子相反。對於帶正電的陽離子，在 25°C 下，電位與離子濃度的關係式為

$$\begin{aligned} E_V &= (0.0591/n) \text{pA} + L \\ &= -(0.0591/n) \log[A] + L \end{aligned}$$

其中 E_V 為量測電位，對 pA 作圖可得到斜率為 $0.0591/n$ ，結距為 L 的直線。就帶一電荷的離子，如氫離子，其斜率為 $0.0591/1$ 。帶兩個電荷的離子，如 Ca^{2+} ，其斜率為 $0.0591/2 = 0.02958$ 。

對所帶負電的陰離子， E_V 對 pA 作圖，所得到的斜率為 $-0.0591/n$ 。

在實際分析時，通常使用濃度差距 10 倍的待測離子標準液，對

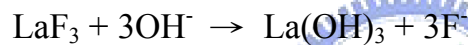
電極進行校正，直接可求得斜率值。

氟離子選擇電極是一種對溶液中 F^- 離子呈能士特效應的電極。其感測膜是由 LaF_3 單晶和為增加導電性加入的 Ca^{2+} 鹽經過加工而成的。內部參考電極為 $Ag/AgCl$ ，內部溶液為 0.1 mole/L NaCl 和 $10^{-3} \text{ mole/L NaF}$ 混和液。薄膜的內電阻約為 $100 \text{ K}\Omega - 1 \text{ M}\Omega$ 。測量時，參與導電和擴散的是 F^- 離子。薄膜電位與 F^- 離子活性的關係為：

$$E_{\text{膜}} = L - (RT/nF) \log [F^-]$$

— 電極對 F^- 離子活性反應範圍一般為 $1 \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。偵測極限由單晶 LaF_3 容積度所決定，約為 10^{-7} mol/L 。

對 F^- 離子選擇電極唯一的干擾離子為 OH^- 離子，這是由於溶液中 OH^- 離子會與膜表面發生下列化學反應，其反應式如下：



2. 影響氟選擇電極分析測值因子：

廢水中會影響氟離子電極的原因有很多，例如水樣 pH，金屬離子、溫度等皆會影響氟離子選擇電極的測值，其原因分述如下：

I. pH 對氟離子選擇電極的影響

當 pH 偏酸性時：

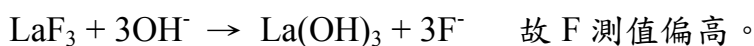
由於廢水中在低 pH 時，廢水中氫離子(H^+)濃度高會與水樣中的氟離子(F^-)進行下列反應：



因此會造成水樣中氟離子(Free Fluoride)濃度降低，導致 F 測值偏低。

當 pH 偏鹼性時：

在高 pH 值時，廢水中的 $[OH^-]$ 會與膜表面發生下列化學反應：



氟離子選擇電極偵測值受 pH 影響之趨勢如圖 2.8 所示。

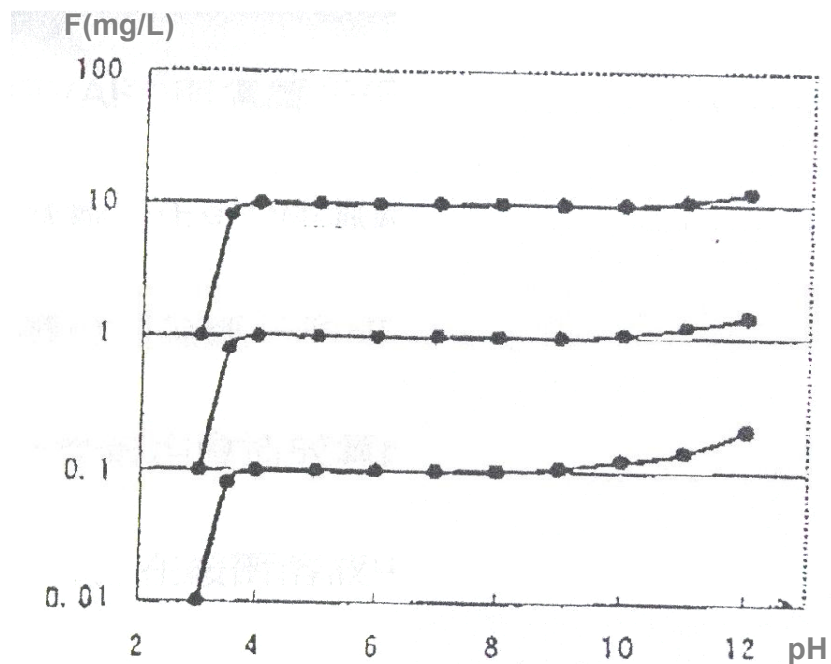


圖 2.8 氟離子濃度與受 pH 影響關係圖

II. 鋁離子及三價鐵離子對氟離子選擇電極的影響

鋁離子及三價鐵離子分別會與水中的氟離子形成 AlF_6^{3-} 及 FeF_6^{3-} 錯合物，所以當水中含有鋁、鐵時會使分析值偏低，可於水樣中添加離子強化劑來改善。

III. 溫度對氟離子選擇電極的影響

氟離子電極的電位差，會受到溫度的影響，電位的斜率隨著溫度的上升，絕對值會逐漸變大，每上升 $10^{\circ}C$ 的溫度會有 2 mV 的增加，一般而言沒有正確的一定值，電極的等溫交點是在 1 mg/L 的地方。

第三章 實驗材料設備與方法

3.1 實驗藥品材料

3.1.1 實驗材料

實驗所用之廢水採用晶圓廠現場所排放之含氟廢水，並添加現場所用的 HF/H₂SO₄/H₃PO₄ 調整至實驗設定濃度，並用廢水操作用的氯化鈣藥品經稀釋後來作為添加鈣鹽之來源。

3.1.2 實驗藥品

(1) 49% 氫氟酸溶液

在實驗中用來調整反應所需水樣之氟離子濃度

(2) 98% 硫酸溶液

在實驗中用來調整反應所需水樣之硫酸根離子濃度

(3) 磷酸溶液

在實驗中用來調整反應所需水樣之磷酸根離子濃度

(4) 37% 氯化鈣溶液

在實驗中用來調整配製反應所需之氯化鈣濃度

(5) 45% 氫氧化鈉

在實驗中用來調整反應槽之 pH 值至所需之範圍

(6) 32% 鹽酸

在實驗中用來調整反應槽之 pH 值至所需之範圍

(7) 1000 ppm F 標準液

在實驗中用來配置標準品以校正氟離子分析儀

(8) Fluoride Adjustment Buffer Powder Pillows Cat.2589-99

分析氟離子時添加來增加離子強度用藥包，每 25ml 水樣添加一包。

3.2 實驗器材

(1) Tohama JT-6

Jar Test 攪拌機，最大轉速 3000rpm。

(2) Merck Spectroquant NOVA-60

分光光度計，用來分析硫酸根及磷酸根。

(3) 滴定管

用來標定加藥用氯化鈣之鈣濃度。

(4) Hach SensION

HACH 離子選擇分析儀，可搭配不同離子選擇電極。

(5) Fluoride Electrode (Model 51928 Platinum series)

氟離子選擇電極



3.3 實驗項目及步驟

本實驗主要是要探討 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 對 F^- 競爭鈣鹽的影響，實驗分幾部分來做探討，第一部份採集某晶圓製造廠之 8 吋及 12 吋廢水處理設施的含氟廢水，分別分析廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 的濃度，並以其平均值來作為後續實驗廢水的濃度基準；並針對 12 吋晶圓廠內使用氫氟酸或混酸的生產機台排水進行採樣，以瞭解晶圓製造過程中排水之特性。

第二部分主要是討論在有硫酸根離子及磷酸根離子存在的狀況下，欲達到氟離子正常排放標準所需添加之鈣氟比及原水 pH 條件，並探討硫酸根、磷酸根與氟離子競爭鈣鹽的關係。

第三部分主要是以第二部分所得之經濟操作參數，改變氯化鈣的加入時間，來探討不同時間長短加入相同氯化鈣劑量對去除 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 之探討；及加入氯化鈣後是否調整廢水之 pH 維持廢水之酸鹼度，來探討反應槽 pH 對去除效果之影響。

並藉由各沈澱物種之過飽和度指數大小來判斷其沈澱物形成之趨勢為何。

3.3.1 8 吋及 12 吋晶圓廠含氟廢水水質特性分析比較

分別採取某晶圓廠中 8 吋及 12 吋含氟廢水儲槽之廢水，並分析廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 的濃度，比較 8 吋及 12 吋含氟廢水的特性，所佔陰離子濃度的比例。

藉由 24 小時自動連續採樣器進行機台中含氟廢水排水採樣，採樣器每小時自動採樣一次，每次採樣體積為 250 ml，連續進行採樣 24 hr，將採集之 24 瓶水樣充分混合後，並分析 pH、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 及導電度，了解各種不同機台含氟廢水排放的特性。

3.3.2 最佳原水 pH 條件及加藥比（鈣氟比）測試

在機台排水中採集含氟廢水，並調整實驗中所須陰離子濃度，調整原廢水中不同的 pH 值及最佳加藥量（鈣氟比），並分析廢水中與鈣鹽反應後所殘留 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 濃度與 F^- 離子競爭後濃度的關係比例。

表 3.1 不同原水 pH 及加藥比（Ca/F）實驗之操作變數表

實驗項目	實驗條件	分析項目
原水 pH	3、4、5、6、7、8	pH、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}
鈣氟比	0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、	
(Ca/F)	3.0	

實驗步驟：

1. 採集含氟廢水收集槽之廢水，並分析廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 所含陰離子的成分比例。
2. 添加 HF、 H_2SO_4 及 H_3PO_4 調整廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 濃度至接近設定濃度。（ F^- 設定濃度 350 ppm； SO_4^{2-} 設定濃度 250 ppm； PO_4^{3-} 設定濃度 100 ppm）
3. 取 37% 氯化鈣以大約以 1:5 比例稀釋，並分析其鈣離子濃度。（稀釋液 Ca 平均值 29000 ppm）
4. 分別取 500 ml 的調整後廢水，以 NaOH 調整其 pH 至 3。
5. 分別加入 6.3 ml (Ca/F=0.5)、12.6 ml (Ca/F=1)、18.9 ml (Ca/F=1.5)、25.2 ml (Ca/F=2)、31.5 ml (Ca/F=2.5)、37.8 ml (Ca/F=3)，並以 2500 rpm 轉速攪拌反應 30 min 後靜置。
6. 分別量測反應後 pH，再調整 pH 值至 3、4、5、6、7、8，並取上澄液分析 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 。
7. 將廢水 pH 分別調整至 4、5、6、7、8，重複步驟 4-6，分析其濃度。

3.3.3 不同氯化鈣加藥時間及反應槽最終 pH 測試

藉由 3.3.2 實驗中得到最佳原水反應的 pH 值及鈣氟比，在實驗中改變鈣鹽添加時間，對鈣鹽對反應速率及時間的影響，分析相同鈣鹽對不同加藥時間對去除 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 的影響。

表 3.2 不同加藥時間及反應前後 pH 調整實驗操作變數表

實驗項目	實驗條件	分析項目
原水 pH	5	pH、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}
鈣氟比 (Ca/F)	1	
氯化鈣加藥時間	5 sec、2 min、5 min	
反應槽最終 pH	5	

實驗步驟：

1. 分別取實驗 3.3.2 的調整廢水 500 ml，以 NaOH 調整其 pH 至 5。
2. 分別取實驗 3.3.2 步驟 5 的氯化鈣稀釋液 12.6 ml (Ca/F=1) 為最佳加藥量，分不同時間 5 sec、2 min、5 min 將氯化鈣加入廢水中反應，並維持 2500 rpm 轉速攪拌 30 min。
3. 分別量測反應後 pH 值的變化，取上澄液分析 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 的濃度比例。
4. 重複步驟 1-3，於步驟 2 加入氯化鈣後再以 NaOH 調整反應槽 pH，使反應槽 pH 維持 5。

3.3.4 沈澱物飽和指數計算

沈澱物形成的趨勢判斷主要是依據飽和指數 SI (Saturation Index) 的大小來判定，SI 之計算方式如下：

$$SI = \log (IP / K_{sp})$$

IP : Ion Product

K_{sp} : Solubility Constant

當 SI > 0 時，IP > K_{sp} 沈澱物形成

當 SI = 0 時，IP = K_{sp} 反應平衡

當 SI < 0 時，IP < K_{sp} 沈澱物溶解

故 SI 值愈大，形成沈澱物的趨勢就愈大，SI 愈小形成沈澱物之趨勢愈小，而 SI 小於或等於 0 時，則不反應亦即無沈澱物之產生。藉由探討在不同 pH 之反應初期那個物種之形成趨勢最大，以此結果與實驗數據進行比對。

第四章 實驗結果

4.1 8 吋及 12 吋晶圓廠含氟廢水水質特性比較

表 4.1 是園區某晶圓廠之 8 吋及 12 吋含氟廢水水量之來源及其廢水量的比例，在表 4.1 可以發現 12 吋晶圓廠的 Local Scrubber 排水幾乎佔總含氟廢水水量的一半以上，經調查後發現，12 吋晶圓廠的 Local Scrubber 全改為以濕式洗滌的機台，故耗水量遠較 8 吋晶圓廠為多，因此建議針對 Local Scrubber 之用水建立自給自足的循環回收系統，以節省自來水之用量。

表 4.1 8 吋 & 12 吋晶圓廠含氟廢水來源分類及排水比例

項目	含氟製程廢水	含氟再生廢水	Local Scrubber 排水	Central Scrubber 排水
8 吋晶圓廠	38%	27%	20%	15%
12 吋晶圓廠	27%	15%	56%	2%

針對 8 吋及 12 吋晶圓廠的含氟廢水原水儲槽進行不定時採樣，並分析廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 之濃度，由表 4.2 之結果，可以發現 8 吋晶圓廠的磷酸根平均濃度約為 104 ppm 遠比 12 吋晶圓廠的磷酸根平均濃度 2 ppm 為高，但是 12 吋晶圓廠的氟離子平均濃度 1330 ppm 則遠高於 8 吋晶圓廠氟離子平均濃度 356 ppm。

由表 4.2 發現在 12 吋晶圓廠的氟系廢水中，磷酸根的濃度相較於 8 吋晶圓廠氟系廢水中的磷酸根濃度可以說相當的低，除了可能在 12 吋的製程中，使用磷酸的量較少外，還有可能是因為現有的 12 吋晶圓廠都是近幾年才新建的，機台設計在廢水分流上都有一定的經驗，而相對的 8 吋晶圓廠大都是屬於較舊的廠房，在機台製程排水的分流規劃上較不像新廠規劃的較為完善。

在硫酸根濃度方面，12 吋晶圓廠的平均濃度為 370 ppm 左右，而 8 吋廠濃度則為 250 ppm，含氟廢水中硫酸根之來源最主要是製程中使用混酸的原因（硫酸加氫氟酸等）。

在比較兩個廠之含氟廢水的氟離子濃度，12 吋晶圓廠的氫氟酸用量雖然大於 8 吋晶圓廠，但濃度應不至於相差達 1000 ppm，但若將表 4.3 中特別高的氟離子濃度給予剔除（NO. 8 及 12），則 12 吋晶圓廠之平均氟離子濃度降為 373 ppm，與 8 吋晶圓廠平均值差異不大。

表 4.2 8 吋及 12 吋晶圓廠含氟廢水水質資料

NO.	8"廠氟系廢水水質			12"廠氟系廢水水質			
	F(ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	F(ppm)	F(ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
1.	190	63.9	215	176	176	1.9	308
2.	405	146.5	342	942	942	1.39	356
3.	366	127.3	286	302	302	0.5	388
4.	242	124	402	175	175	0.4	344
5.	374	146	260	106	106	0.56	342
6.	414	92.2	159	1237	1237	1.8	625
7.	589	78.1	198	97	97	0.3	342
8.	90	60.6	204	5560		0.2	432
9.	560	121.4	270	129.2	129.2	3.4	210
10.	330	82.8	130	459	459	9.3	445
				111.6	111.6	1.3	317
				6676		2.5	326
AVE.	356.0	104.3	246.6	1330.9	373.5	2.0	369.6

經調查 8 吋及 12 吋廠之化學品供應量，如表 4.3 所示，並將化學品之月平均用量除以月平均晶圓產出量（以 8 吋晶圓計），則發現 12 吋晶圓廠之磷酸單位晶圓使用量遠較 8 吋晶圓廠來的少，而 12 吋晶圓廠之氫氟酸使用量則較 8 吋晶圓廠略多。並比較兩個廠之排水分流方式，8 吋晶圓廠屬於較老舊之廠房，規劃初期並無特別將含磷酸廢水予以獨立分流，故於含氟廢水中含有較高濃度之磷酸根；而 12 吋晶圓廠屬於較新之廠房，於規劃及機台安裝初期，已將含磷酸之廢水規劃至一般酸鹼廢水系統，這樣之規劃除了可以降低磷酸根與氟離子競爭鈣鹽導致放流水氟離子濃度異常，並可以大幅減少磷酸與氯化鈣形成磷酸鈣污泥，降低污泥產生量。而在氫氟酸方面，可能是 12 吋之晶圓生產機台的氫氟酸清洗儲槽較 8 吋機台的大，當機台換酸時會導致含氟廢水的濃度瞬間拉高，導致 12 吋晶圓廠之氫氟酸平均濃度較 8 吋為高，若將較高之瞬時值不列入計算，則濃度應是不會相差太大的。

表 4.3 8 吋及 12 吋晶圓廠氫氟酸及磷酸用量比較表

	49%HF月平均用量 (L)	H ₃ PO ₄ 月平均用量 (L)
8" 晶圓廠	11000	4400
12" 晶圓廠	21000	1900
	單位晶圓化學品用藥量 (以8" 晶圓為單位)	
	49% HF (L/Wafer)	H ₃ PO ₄ (L/Wafer)
8" 晶圓廠	275.0	110.0
12" 晶圓廠	311.1	28.1

使用 24 小時自動連續採樣器進行 12 吋晶圓廠機台含氟排水之採樣分析，採樣頻率為每小時採樣一次，連續採樣 24 hr，每次採樣體積為 250 ml，將所有收集之水樣混合均勻後進行水質分析比較，其分析結果如表 4.4 所示；由表 4.4 發現某些機台之排水氟離子濃度相當的高，經調查後發現，這些機台主要使用的是 49 % 的氫氟酸或經 DI 水稀釋的 DHF，故在換酸瞬間時所排放的氟離子濃度相當的高，若能將較高濃度的排水予以分類再收集，並採取分批的方式慢慢排入廢水收集槽，相信對氟系廢水中氟離子的濃度變化會較為平均，應可使系統操作更加穩定。

表 4.4 12 吋晶圓廠機台含氟排水水質分析

排水來源	pH	F ⁻ (ppm)	導電度 (μ S/cm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
FW中間槽	1.9	6454	7940	20.3	335
DI再生排水	11.8	71	4560	2.7	13
L/S排水槽	3.1	374	333	0.3	7
WROS1	2.8	74	371	4.7	3
WED52	2.6	833	872	1.1	1
WDS51	1.8	10322	10890	1.8	21
WMS71	3.0	322	644	1.3	40
WRM51	2.9	158026	111900	2.5	10
WMT54	2.7	179	1756	0.8	18
WOT51	3.1	486	745	1.8	55
WWT54	2.6	388	410	0.3	11
WKZ71	1.9	275	330	0.2	57
WVZ51	0.9	0.7	51200	41.2	78200
WHZ51	1.5	292	1518	33.2	1550
WID51	3.3	684	1306	3.9	173
WKZ51	2.1	459	277	0.4	14
WFT51	5.3	27260	37800	9.9	49
WOD51	8.7	27	17.1	0.3	0
WBT52	3.5	30	40.6	0.9	0
WRP51	2.6	23921	10990	2.6	18.6
FW原水槽	9.7	334	4780	24.4	835
FW中間槽	1.8	3429	7790	18.5	575
L/S排水槽	3.1	123	197.6	2.7	0.2

4.2 不同原水 pH 及加藥比之測試

本實驗最主要是探討改變原水之 pH 值及不同加藥比（鈣氟比）的條件下，找出一個最經濟的加藥條件，可以達到園區放流水之氟離子納管標準；同時探討硫酸根及磷酸根對氟離子之去除是否造成影響，及如何在達到符合納管標準之前提下，減少磷酸鈣及硫酸鈣污泥之產生。

實驗之廢水來源主要是採取 8 吋及 12 吋晶圓廠之含氟廢水作為實驗之廢水，並分析實廠廢水中 F^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 之濃度；分析後廢水當時 F^- 濃度約為 360 ppm 恰符合實驗設計所需之濃度，而 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 濃度約為 166 ppm 及 2 ppm 小於實驗設計濃度，故以添加 H_2SO_4 及 H_3PO_4 來達到設定濃度，實驗廢水調整前後之水質如下表 4.5 所示。



表 4.5 實廠廢水經濃度調整前後之水質

分析項目	pH	F^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
調整前廢水濃度	2.58	355	166	2
調整後廢水濃度	2.31	353	262	105

4.2.1 在不同原水 pH 條件及加藥比（鈣氟比）下所殘留氟離子濃度

分別調整不同原水之 pH 及改變不同加藥比（鈣氟比），藉由分析氟離子之殘留濃度，討論氟離子與鈣離子在不同原水 pH 值及加藥比（鈣氟比）下，形成氟化鈣之趨勢；並希望在可以達到氟離子園區納管標準之條件下，得到最經濟之加藥條件。

由圖 4.1 及 4.2 可以看出在原水 pH 3 的狀況下，不管加入多少的氯化鈣都無法將氟離子去除到園區之納管標準，但隨著加藥比的增加殘留之氟離子濃度隨之大幅減少；而如果將原水 pH 調整到 4 的話，隨著鈣氟比加藥量的增加殘留氟離子濃度則緩慢減少，但是殘留之氟離子濃度仍然無法達到園區之納管標準；但如果將原水 pH 調整至 5 或更高，則可以看到在理論加藥比時，殘留氟離子濃度未能達到納管標準，但是一旦將加藥比增至 $Ca/F=1$ 或更高時則殘留氟離子濃度便可以符合納管標準（ <15 ppm），而在殘留氟離子濃度低於 15 ppm 之標準下，大幅增加氯化鈣之加藥量對氟離子之去除僅呈現微小之增加。

由以上之結果可見原水之 pH 對鈣離子與氟離子之反應有直接的影響，在原水 pH 大於 5 時，加以調整適當的加藥比（鈣氟比）就可以使殘留之氟離子濃度達到園區納管標準。

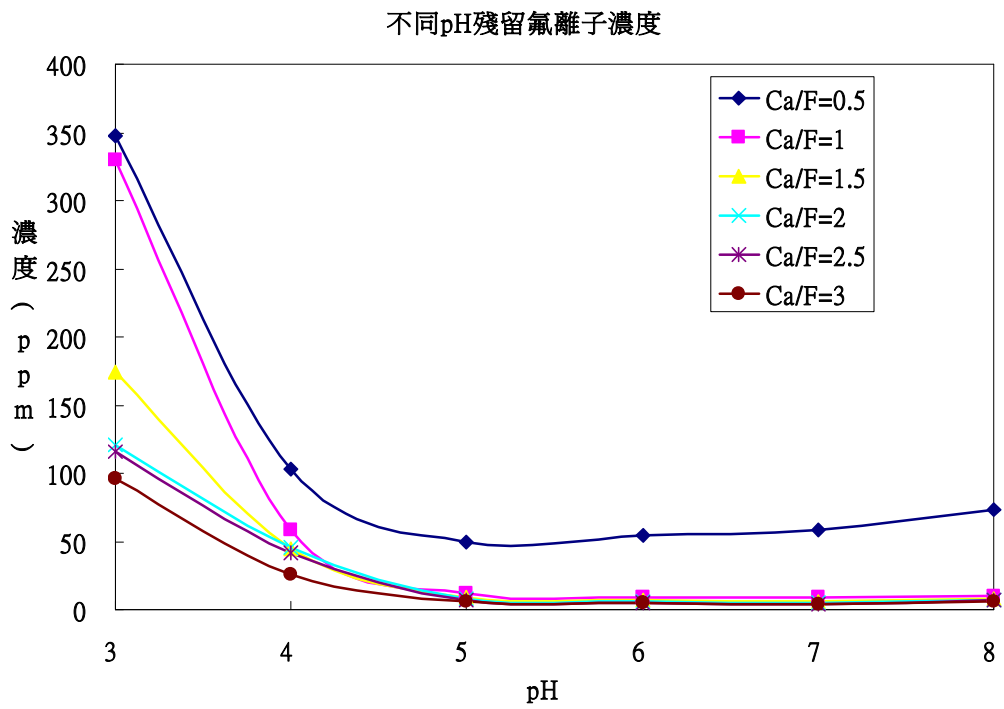


圖 4.1 含氟廢水加鈣化學反應後殘留氟離子濃度與 pH 的關係

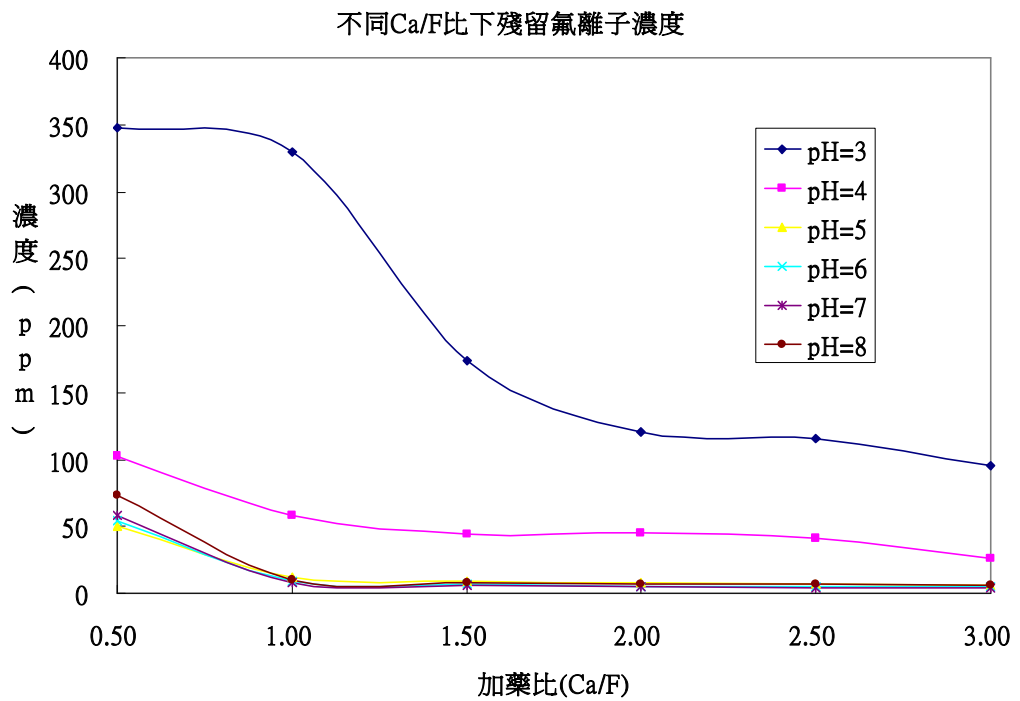


圖 4.2 含氟廢水加鈣化學反應後殘留氟離子濃度與加藥比的關係

4.2.2 在不同原水 pH 條件及加藥比下所殘留磷酸根離子濃度

分別調整不同原水之 pH 及改變不同加藥比，藉由分析磷酸根離子之殘留濃度，討論磷酸根離子與鈣離子在不同原水 pH 值及加藥比下，形成磷酸鈣之趨勢；磷酸鈣的生成會導致廢水污泥量的大增，且磷酸根可能與氟離子競爭鈣鹽，導致廢水排放不合格或浪費大量之氯化鈣，希望在可以達到氟離子園區納管標準之條件下，找到一個可以使磷酸根與鈣鹽的反應最少之操作條件。

由圖 4.3 發現在原水 pH 3 時殘留磷酸根濃度與在原水 pH 4 時相差不多，而如果再調整原水 pH 至 5 時，則殘留磷酸根濃度有減少趨勢，若持續調高原水 pH 至 6 或更高時，則殘留磷酸根濃度隨著原水 pH 之增加而減少；由以上之結果發現，磷酸根與鈣離子之反應與原水 pH 有關，在原水 pH 小於 4 時，磷酸根與鈣離子之反應與原水之 pH 無明顯之關連；而調整原水 pH 大於 5 時，隨著原水之 pH 升高，磷酸根與鈣離子之反應愈為明顯。

在不同加藥比條件下，觀察圖 4.4 發現，除了在原水 pH 5 及 6 這兩條曲線較可以明顯可以看出提高加藥比可以使殘留磷酸根濃度下降，其餘原水 pH 之曲線增加加藥比對磷酸根離子之去除並不明顯。

在 pH 值愈高情形下，殘留磷酸根濃度愈低，即反應生成磷酸鈣的量愈大；以前面 (4.2.1) 結果控制氟離子在可符合園區納管標準之操作條件為進流原水 pH 5 及加藥量 (以鈣/氟比表示) $Ca/F=1$ ，磷酸根與鈣鹽反應的比例約為 30%，若再提高原水 pH 雖然可以達到氟離子之排放標準但是磷酸鈣之反應比例將大幅增加，必會產生大量之磷酸鈣污泥。

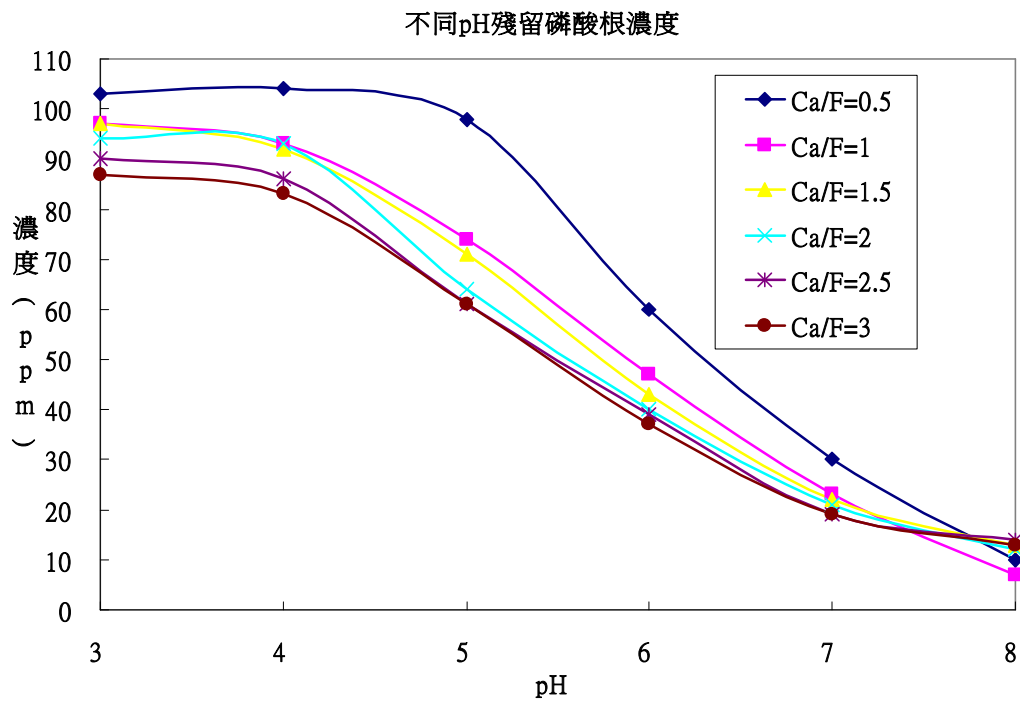


圖 4.3 含氟廢水加鈣化學反應後殘留磷酸離子濃度與 pH 的關係

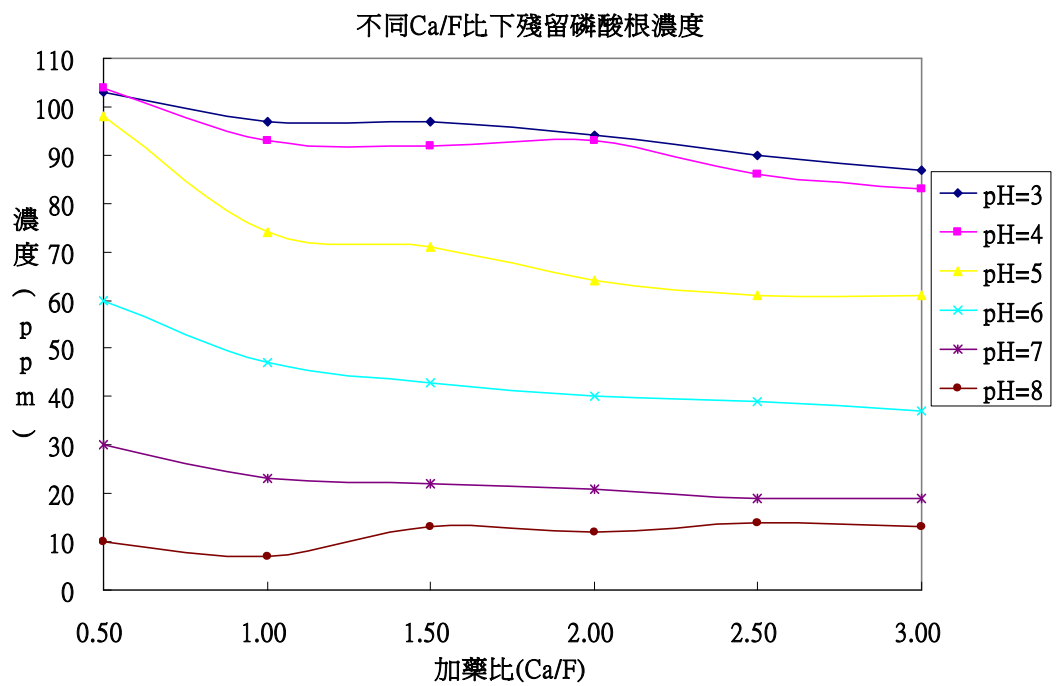


圖 4.4 含氟廢水加鈣化學反應後殘留磷酸離子濃度與加藥比的關係

4.2.3 在不同原水 pH 條件及加藥比下所殘留硫酸根離子濃度

分別調整不同原水之 pH 及改變不同加藥比，藉由分析硫酸根離子之殘留濃度，討論硫酸根離子與鈣離子在不同原水 pH 值及加藥比下，形成硫酸鈣之趨勢；硫酸鈣的生成會導致廢水污泥量的大增，且硫酸根可能與氟離子競爭鈣鹽，導致廢水排放不合格或浪費大量之氯化鈣，希望在可以達到氟離子園區納管標準之條件下，找到一個可以使硫酸根與鈣鹽的反應最少之操作條件。

由圖 4.5 中發現，不同原水 pH 似乎對硫酸根之去除並無明顯之效果，不管原水 pH 高低，硫酸根之殘留濃度都大於 200 ppm，可見原水之 pH 對於硫酸根與鈣離子之反應無明顯之影響。

改變加藥比對於殘留硫酸根濃度，由圖 4.6 可以發現，增加氯化鈣之加藥量對於硫酸根之去除並無很明顯效果存在，在加藥比 Ca/F=3 之條件下，硫酸根之最高去除率還沒達到 20%。

以 4.2.1 結果控制氟離子在可符合園區納管標準之操作條件為進流原水 pH 5 及加藥比 Ca/F=1，硫酸根與鈣鹽反應的比例約為 11%，若再提高原水 pH 或增加加藥量，硫酸根參與反應之比例皆小於 20%，顯示硫酸根與氟離子競爭鈣鹽的情形並不大。

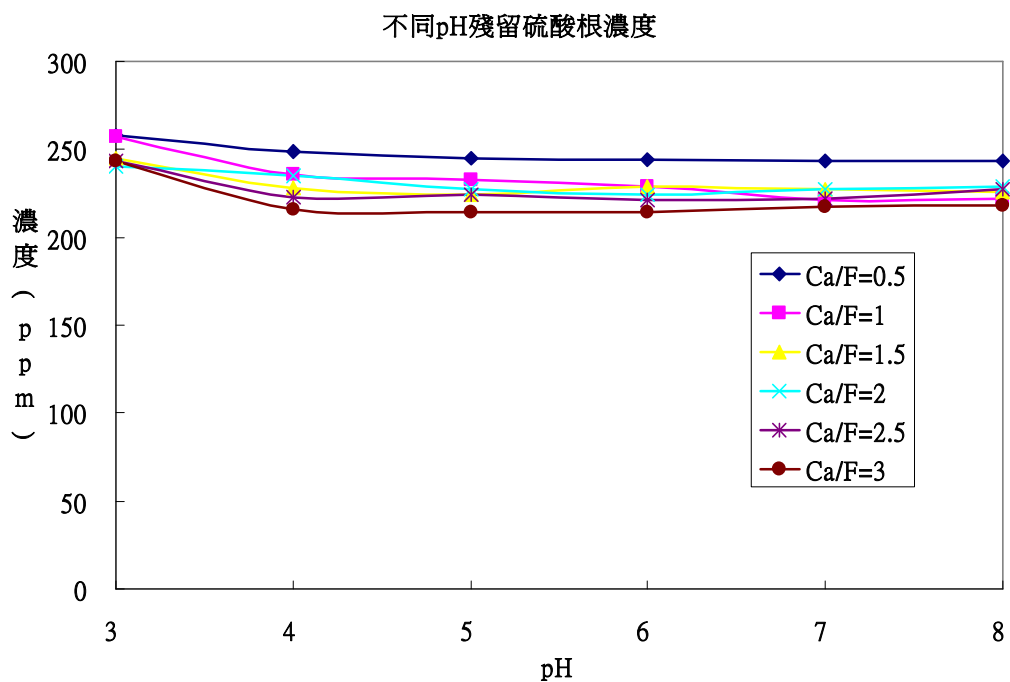


圖 4.5 含氟廢水加鈣化學反應後殘留硫酸根離子濃度與 pH 的關係

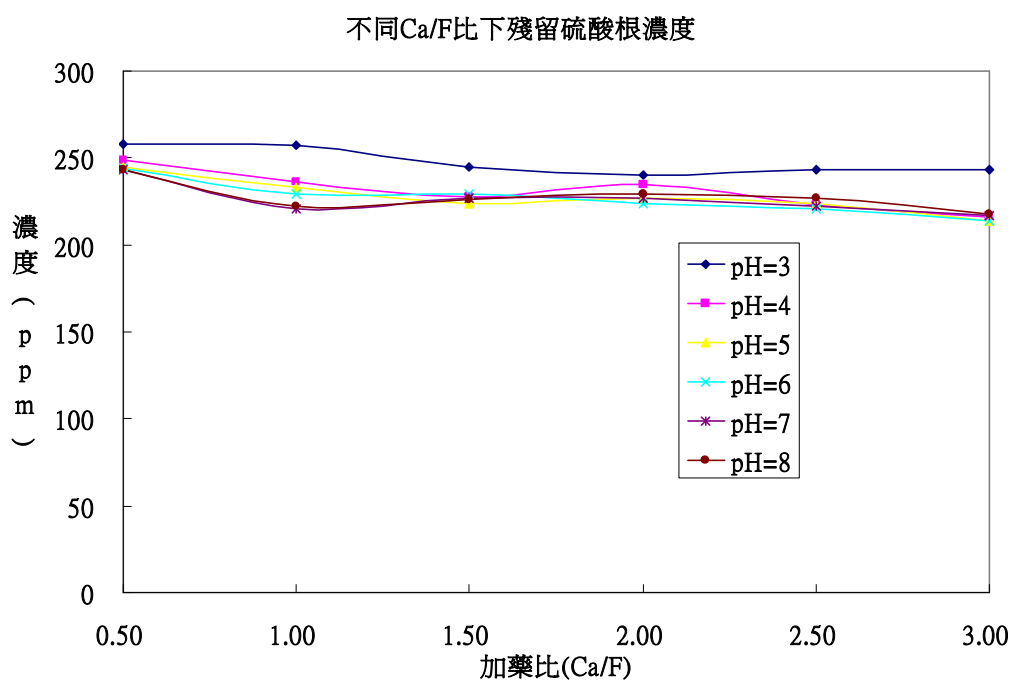


圖 4.6 含氟廢水加鈣化學反應後殘留硫酸根離子濃度與加藥比的關係

4.2.4 最適原水 pH 及加藥比

由 4.2.1~4.2.3 之結果得知在原水低 pH 時 ($\text{pH} \leq 4$)，不論加藥比控制為何都很難將殘留氟離子控制在納管標準內，而在 $\text{pH} \geq 5$ 時僅需添加稍微過量 ($\text{Ca}/\text{F}=1$) 之氯化鈣，便可以達到 15 ppm 之排放標準；但磷酸根之去除率會隨著原水 pH 之增高而增加，為避免磷酸根與氟離子競爭鈣鹽及產生大量的磷酸鈣污泥，故建議將原水之 pH 控制在 5 左右，可以達到氟離子達到放流標準，也可以使磷酸鈣污泥產生量降至最低。

氯化鈣的加藥量愈多對於磷酸根及氟離子之去除都有正面的幫助，但為避免過量的加藥導致化學品的浪費、污泥的大量產生及提高廢水排放導電度下，氯化鈣之加藥比僅需控制 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 即可。

在原水 pH 5 及加藥比 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 之操作條件下，氟離子殘留濃度為 12 ppm 總去除率 96.6%，此時磷酸根之去除率為 29.5%，而硫酸根去除率為 11.1%，由減少的離子濃度去推算產生之污泥重量比為 $\text{CaF}_2 : \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaSO}_4 = 100 : 7.23 : 5.87$ ，磷酸鈣及硫酸鈣污泥之產生量在此條件下所佔的比重極低。

4.3 不同加藥時間及最終反應 pH

以 4.2 節之實驗結果調整後之廢水並以其最經濟之加藥條件 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 及原水 pH 為 5 的結果，藉由改變氯化鈣加入反應槽的時間長短，觀察其殘留氟離子、硫酸根及磷酸根的變化，再以 NaOH 將反應槽之 pH 調回至 5。

加藥時間長短是採取將氯化鈣一次全部加入及在兩分鐘或五分鐘內慢慢將氯化鈣滴入反應槽中，希望藉由拉長氯化鈣加藥時間，觀察鈣離子是否可因此可以反應的更完全，並於加藥反應後再慢慢加入 NaOH 調整反應槽 pH 值至 5，進而探討維持反應槽 pH 對各反應物種之影響。



4.3.1 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留氟離子濃度

改變氯化鈣加入的時間，由一次瞬間全部加入及在兩分鐘或五分鐘內慢慢加入，探討加藥時間對反應之影響，由圖 4.7 結果發現，改變氯化鈣加藥時間，對氟離子與鈣離子之反應可能有影響，加藥時間愈長，殘留之氟離子濃度有較低之趨勢，但結果並不明顯；而由加藥反應後再調整反應槽 pH 至 5 的結果發現，再調整反應槽 pH 對於氟離子之去除有較為顯著的影響。

由以上結果研判過多的氯化鈣加藥或較長的加藥時間，對促進氯化鈣的反應並不明顯，而將加藥反應後反應槽的 pH 由 3.5 調整至反應前之 pH 5，殘留氟離子濃度由 12 ppm 降至 9.5 ppm，改變反應槽之 pH 卻得到較佳的效果。



不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留氟離子濃度之影響

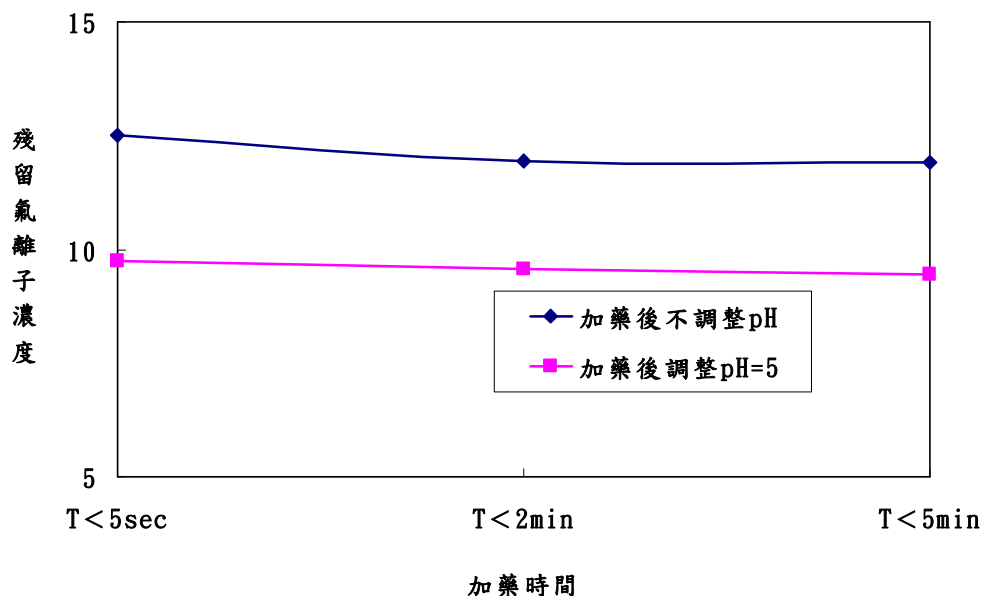


圖 4.7 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留氟離子之影響

4.3.2 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留磷酸根濃度

由圖 4.8 發現改變氯化鈣之加藥時間對磷酸根之去除並不明顯，但是若將反應槽 pH 調整至 5 則發現磷酸根的濃度大幅下降，可見 pH 對磷酸鈣的反應較為顯著。

由以上結果研判過多的氯化鈣加藥或較長的加藥時間，對促進磷酸鈣的反應並不明顯，而將加藥反應後反應槽的 pH 由 3.5 調整至反應前之 pH 5，殘留磷酸根濃度由 80 ppm 降至 40-50 ppm，改變反應槽之 pH 使得磷酸根快速減少，相對的會產生大量磷酸鈣污泥。

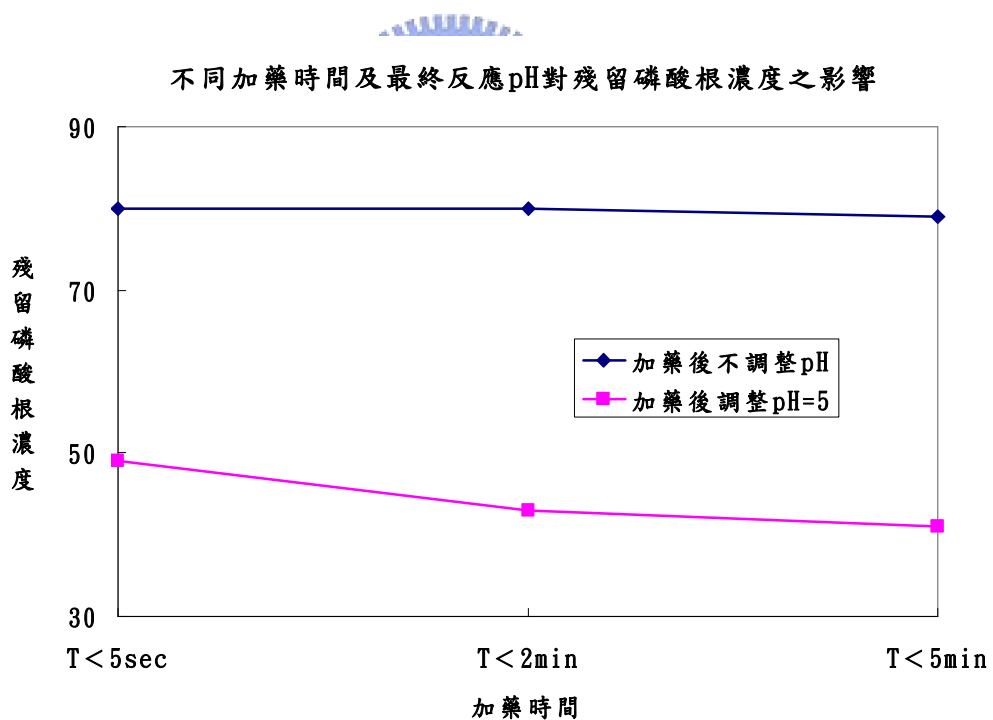


圖 4.8 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留磷酸根之影響

4.3.3 不同加藥時間長短及調整反應槽 pH 至 5 下殘留硫酸根濃度

由圖 4.9 發現改變氯化鈣之加藥時間對硫酸根之去除有降低的趨勢，但是若將反應槽 pH 調整至 5 則對硫酸根之去除效果並不明顯。

由以上結果研判過多的氯化鈣加藥或較長的加藥時間，對促進硫酸鈣的反應不明顯，而將加藥反應後反應槽的 pH 由 3.5 調整至反應前之 pH 5，殘留硫酸根濃度變化也不大，推論硫酸根在 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 及 pH 5 對鈣離子之競爭遠小於氟離子與磷酸根。

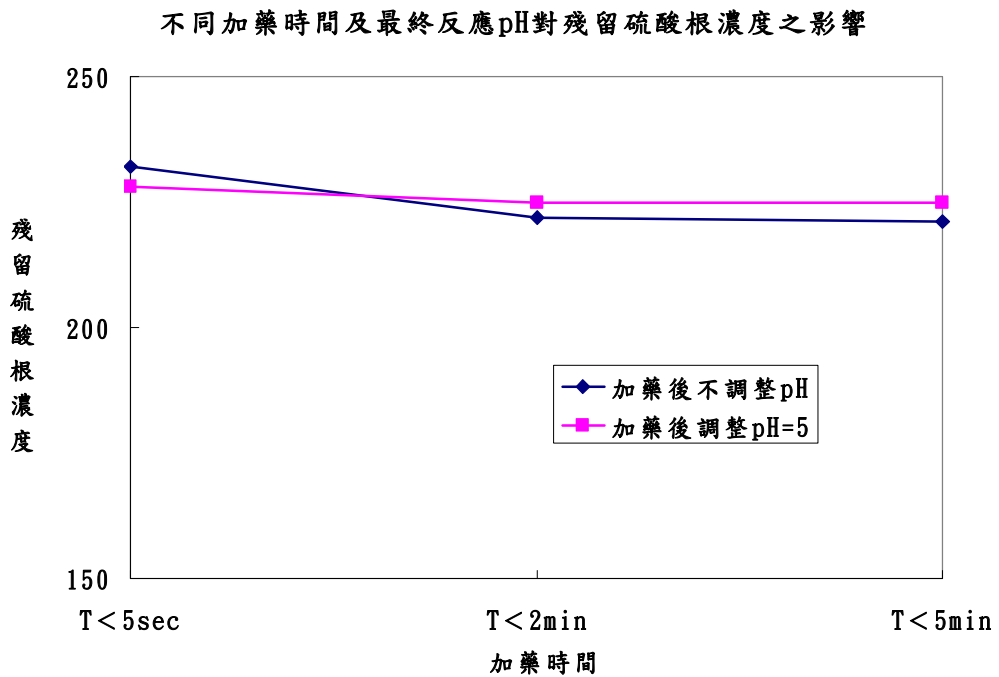


圖 4.9 不同加藥時間及最終反應 pH 對殘留硫酸根之影響

4.4 趨勢研判

因廢水中之物種相常的複雜，若要討論其所有物種之相互競爭或影響，且形成的沈澱物種類也相當的多，若要全部考慮將會非常的困難，故僅考慮氫氟酸、磷酸及硫酸與鈣鹽進行反應為主；而反應所形成的沈澱物種類繁多，故僅討論 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 及 CaSO_4 的形成，探討在不同 pH 之反應初期那個物種之形成趨勢最大，以此結果與實驗數據進行比對。

分別計算 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 及 CaSO_4 之飽和指數來作為該物種之反應形成趨勢，SI 愈高則代表該物種形成的趨勢愈大，反之 SI 愈小則該物種形成趨勢愈小。

各物種之溶解度積分別如下： CaF_2 $K_{sp}=1.7\times 10^{-10}$ ， $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $K_{sp}=1.3\times 10^{-23}$ ， CaHPO_4 $K_{sp}=2.7\times 10^{-7}$ ， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $K_{sp}=1\times 10^{-3}$ 及 CaSO_4 $K_{sp}=2.5\times 10^{-5}$ 。

在不同 pH 值下，氫氟酸及磷酸在存水溶液中之種類及濃度會有不同，所以會有不同之離子積，相對的飽和指數也會不同，因此在不同 pH 值時，各鈣化合物形成之趨勢就會不同，藉由不同 pH 各物種之 SI（如表 4.6 所示），來探討在不同 pH 值下所形成鈣化合物之趨勢。

表 4.6 不同 pH 下不同鈣化合物之 SI

pH	SI {CaF ₂ }	SI {Ca ₃ (PO ₄) ₂ }	SI {CaHPO ₄ }	SI {Ca(H ₂ PO ₄) ₂ }	SI {CaSO ₄ }
1	0.55	-16.44	-5.18	-6.66	0.61
2	2.50	-10.87	-3.39	-5.08	0.61
3	4.10	-6.24	-2.08	-4.45	0.61
4	4.76	-2.14	-1.03	-4.36	0.61
5	4.87	1.86	-0.03	-4.35	0.61
6	4.88	5.82	0.95	-4.40	0.61
7	4.88	9.45	1.77	-4.76	0.61
8	4.88	12.16	2.12	-6.06	0.61
9	4.88	14.27	2.18	-7.94	0.61
10	4.88	16.28	2.18	-9.93	0.61
11	4.88	18.27	2.17	-11.95	0.61
12	4.88	20.13	2.10	-14.09	0.61
13	4.88	21.33	1.71	-16.88	0.61
14	4.88	21.64	0.86	-20.57	0.61

由圖 4.10 可以看出隨著 pH 升高，CaF₂ 的 SI 隨著升高，意謂著形成 CaF₂ 的趨勢變大，在 pH 大於約 4.6 以上時，SI 幾乎不再變化，此時在水溶液中氫氟酸全部解離為[F⁻]，這個結果與 4.2 節之實驗結果有相同之趨勢，要將氟離子去除達到放流水標準之最低 pH 值為 5。

在磷酸根與鈣鹽的反應部分，由圖 4.10 可以發現 Ca(H₂PO₄)₂ 幾乎不可能存在，而隨著 pH 升高，Ca₃(PO₄)₂ 的 SI 也隨之增大，在 pH=4.5 時，Ca₃(PO₄)₂ 之 SI>0，代表 Ca₃(PO₄)₂ 會開始形成，且隨著 pH 升高，Ca₃(PO₄)₂ 形成趨勢愈大，這與 4.2 節之結果相仿，在 pH>4 時隨著 pH 上升，殘留之磷酸鹽愈低，在 pH<4 時，磷酸鹽之去除並不明顯。

因為硫酸是強酸，故在水溶液中硫酸會完全解離，故硫酸根與鈣鹽之反應與 pH 無直接關係，由圖 4.10 發現，在實驗濃度下之硫酸鈣 SI 僅略大於 0，故會形成硫酸鈣之沈澱但趨勢並不大，這與實驗結果相類似。

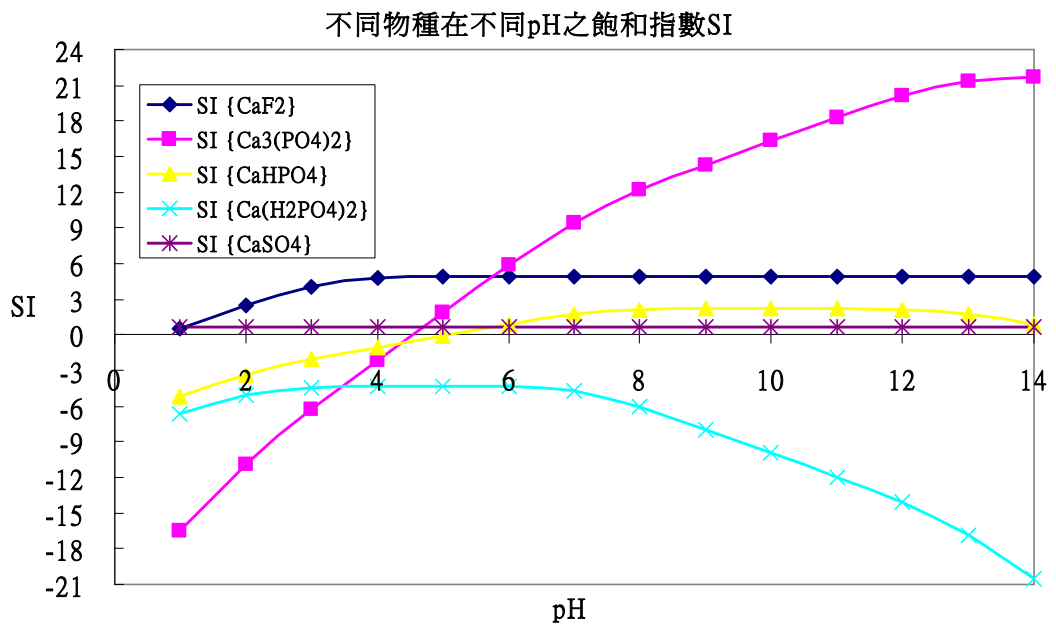


圖 4.10 不同物種在不同 pH 之飽和指數



4.5 含氟廢水系統操作現況

4.5.1 廢水分流及調勻之重要性

如果不能將高低含氟廢水給予適當的分流並漸序處理，或是有一個夠大的含氟廢水儲槽將廢水給予充分調勻，則廢水處理系統的含氟廢水進流濃度將會有很大的變化，於機台排酸時將會使廢水中的氫氟酸濃度瞬間拉高，而非排酸時間則廢水中氫氟酸濃度則偏低，藉由排水管路連續分析氟離子濃度如圖 4.11 所示，這樣會導致廢水處理系統處理的含氟廢水氟離子濃度忽高忽低，系統之加藥量也無法很精確去控制，如何使廢水處理濃度均勻且穩定，是系統可否穩定操作的第一要素；故晶圓廠排水的分流是有其必要性，規劃完善的分流除了可以使系統操作更加穩定，同時也可以降低廢水廠化學品的加藥量。

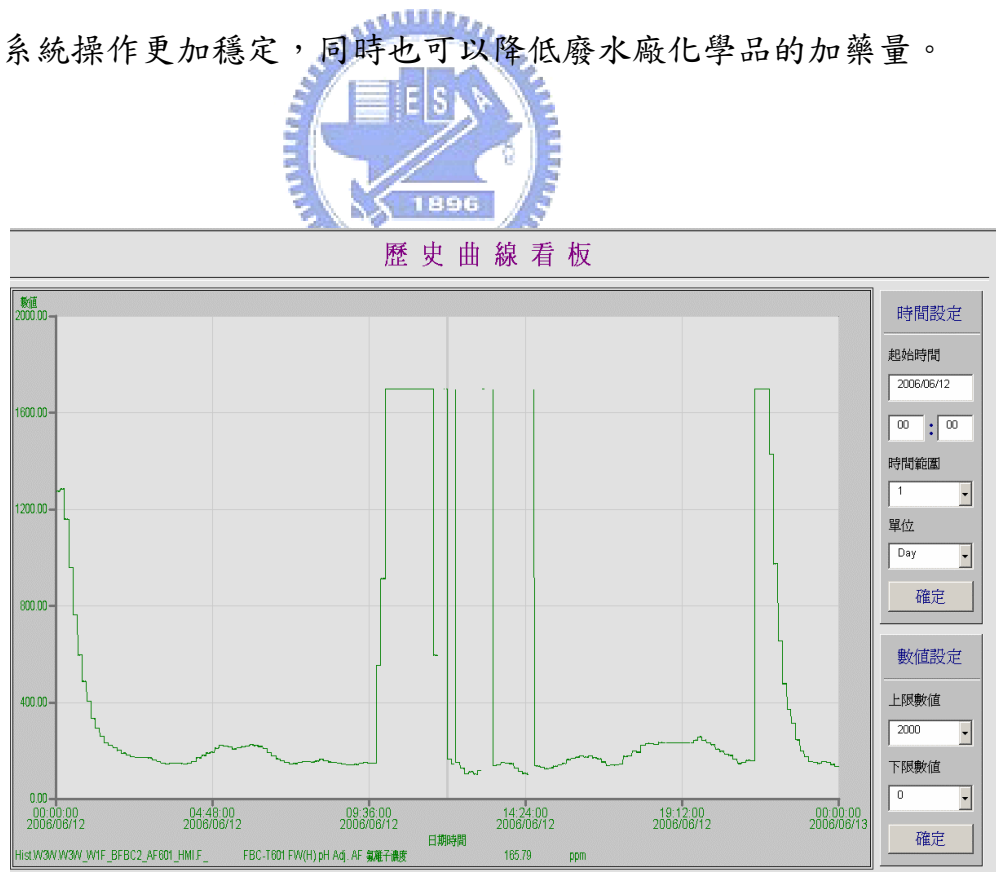


圖 4.11 排水管路連續監測氟離子濃度變化圖

以目前園區的含氟廢水處理流程設計，是由廢水儲槽液位來控制泵浦及系統的起停，以固定的進流流量輸送至處理單元並添加氯化鈣來去除廢水中的氟離子，所以廢水在處理系統的停留時間是固定的，氯化鈣的加藥控制則每個廠有不同之設計，但一般來說當系統入口或出口的氟離子高時則增加氯化鈣加藥量，當系統入口或出口的氟離子濃度低時則減少氯化鈣加藥量。

當廢水在處理系統的停留時間為一定下，在相同的加藥比下，高濃度的含氟廢水添加氯化鈣反應，依勒沙特列原理其反應生成氟化鈣的趨勢是遠比在處理低濃度含氟廢水時為大，所以欲達到相同的處理效果時，在處理高濃度含氟廢水時所需添加的加藥比（鈣氟比）會比處理低濃度含氟廢水為低。而處理氟離子對應加藥比（鈣氟比）趨勢如下圖 4.12 所示。

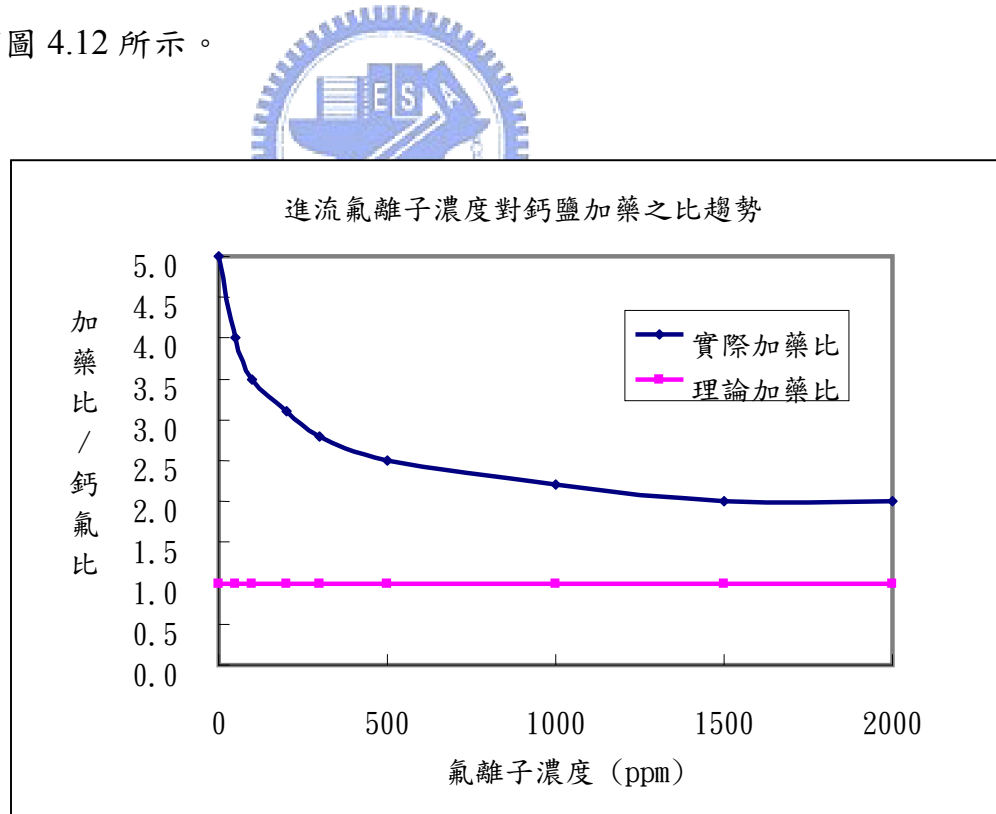


圖 4.12 進流氟離子濃度對添加氯化鈣加藥比之趨勢

以實廠之操作經驗來看在處理高濃度含氟廢水時所需添加之加藥比實際上比處理低濃度含氟廢水要為低，以現場運轉經驗來看，處理高於 500 ppm 氟離子濃度之廢水，所需添加的加藥比約為 2.5，而若處理小於 100 ppm 的含氟廢水，所需添加的氯化鈣加藥比則增加為 3~5，才可以將出流水之氟離子濃度處理至 15 ppm 以下。

以目前操作之含氟廢水調勻槽的氟離子濃度監測發現，目前 12 吋晶圓廠之含氟廢水處理系統處理的濃度平均值落在 300~600 ppm 的範圍，如圖 4.13 所示，如果能將含氟廢水的氟離子濃度控制在一定的範圍內，對於系統之穩定性及氯化鈣加藥量的控制會有很大的幫助。

若在含氟廢水中混入 H_3PO_4 及 H_2SO_4 等混酸者，使原本要固定氟的鈣鹽被磷酸根給消耗掉，過量的鈣鹽又與硫酸根形成硫酸鈣，不僅嚴重影響氟離子的去除效率，且導致污泥脫水性不佳，要解決此一問題，實有將含氟廢水單獨處理之必要，方為根本解決之道。

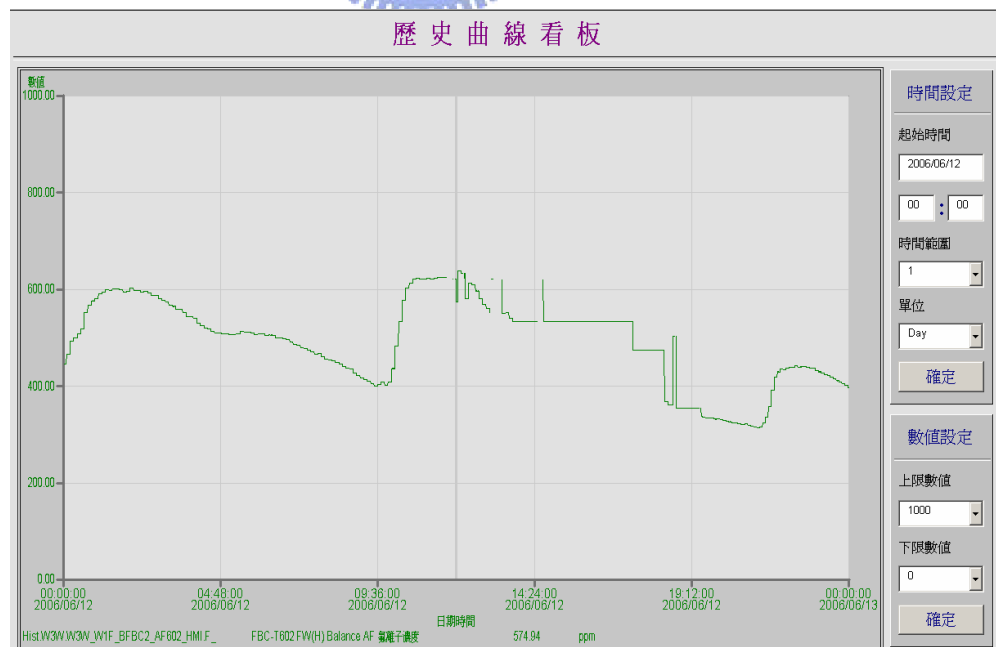


圖 4.13 含氟廢水調勻槽氟離子濃度趨勢圖

4.5.2 含氟廢水處理系統操作策略

(I) 反應槽 pH 操作範圍：

由 4.2 及 4.3 節的實驗結果，建議將第一反應槽之 pH 控制在 4~5 左右，在低 pH 時操作時，可降低磷酸根離子與鈣離子反應的比例，減少污泥產生量；而第二及第三反應槽則視各廠所添加的混凝劑及膠凝劑種類而有所不同。在筆者目前操作之廢水系統所採用的混凝劑及膠凝劑種類分別為多元氯化鋁及陰電性高分子聚合物，其操作之 pH 設定範圍分別為 5.5~6.5 及 6.5~7.5。

(II) 含氟廢水原水氟離子操作範圍：

因 12 吋晶圓廠含氟廢水濃度變化很大；氟離子濃度由數十至數萬的變化，如果能有效在機台端將高低濃度氟離子分流來處理，能夠達到最佳的處理效果，一般最佳處理含氟廢水之原水氟離子控制的濃度在 500 ppm~2000 ppm 之間。

(III) 線上氟離子分析儀位置：

較舊的半導體廠含氟廢水處理設施設計時，將分析進流廢水氟濃度的氟離子選擇電極放在第一反應槽廢水入口處，而第一反應槽有添加氯化鈣及進行 pH 調整，所以氟離子選擇電極放在第一反應槽常會有因結垢而需更換的現象，且第一反應槽會先進行進流廢水之 pH 調整，當進流廢水 pH 變化大時，氟離子選擇電極是否可以準確分析廢水中的氟離子濃度是一個大問號；所以大部分的廠商表示，氟離子選擇電極放置於第一反應槽的壽命極短，而氟選擇電極又非常昂貴且無法準確分析氟離子濃度，廠商在前端裝設氟離子選擇電極意願極低。

在近幾年新設的含氟廢水處理設施，在前端氟離子偵測部分已有新的方案，目前各廠採用的措施大致可分為下列兩方案：方案一：於

處理系統前端增設一個小型廢水採樣槽，將少量廢水導入採樣槽後調整 pH 至 5~9 後，將氟離子選擇電極放置於採樣槽分析氟離子濃度，此種作法可避免電極在第一反應槽結垢的問題延長電極使用年限，且可控制分析水樣的 pH。方案二：使用氟離子分析儀，分析儀會自動添加醋酸緩衝溶液，將水樣 pH 調整至 5~5.5 之最佳分析範圍，且儀器會定期清洗或酸洗電極，可延長電極的壽命；若在水樣干擾物質多時也可添加去離子干擾劑在緩衝溶液中，減少離子干擾所造成的誤差；故準確的監測氟離子濃度有其必要性，除了可達到氯化鈣減量的目的，鈣鹽添加量減少相對的污泥產生量也會降低，整廠之運轉成本會明顯減少。

(IV) 氯化鈣添加控制：

氯化鈣加藥控制模式分為前饋控制及回饋控制兩種模式，(1) 前饋控制意指氟酸廢水在進入反應槽之前同步測得氟離子濃度 (pH 值需調整 5~9，避免測得氟離子濃度有偏差)，藉由氟離子濃度來決定 CaCl_2 加藥量。(2) 回饋控制意指氟酸廢水與 CaCl_2 反應後測得之氟離子濃度來決定 CaCl_2 之再加藥量，用以彌補反應中之加藥量不足。

傳統的含氟廢水系統氯化鈣加藥主要是受第三反應槽出口的氟離子濃度所控制，當出流的氟離子升高時會增加氯化鈣加藥量，反之當氟離子濃度降低時則降低氯化鈣加藥量，此種回饋加藥量控制是非常不精準的，在維持正常排放下是很過量的一種加藥控制模式，回饋控制的加藥策略如圖 4.14 所示。

目前有些廠商為了降低氯化鈣的加藥量，將系統之加藥控制改由前端之氟離子來進行控制，當測得之氟離子高時則加藥流量大，而當測得之氟離子濃度低時則降低加藥流量，但是在處理高濃度及低濃度含氟廢水時所添加之氯化鈣加藥比是有差異的，前饋控制的加藥策略

如圖 4.15；所以目前筆者所設計及操作之廢水處理設施，是採取前饋及回饋控制並行方式進行，由前端所監測的氟離子濃度來控制固定的加藥比，而由後端的氟離子來微調氯化鈣的加藥比，來達到最佳的控制模式。

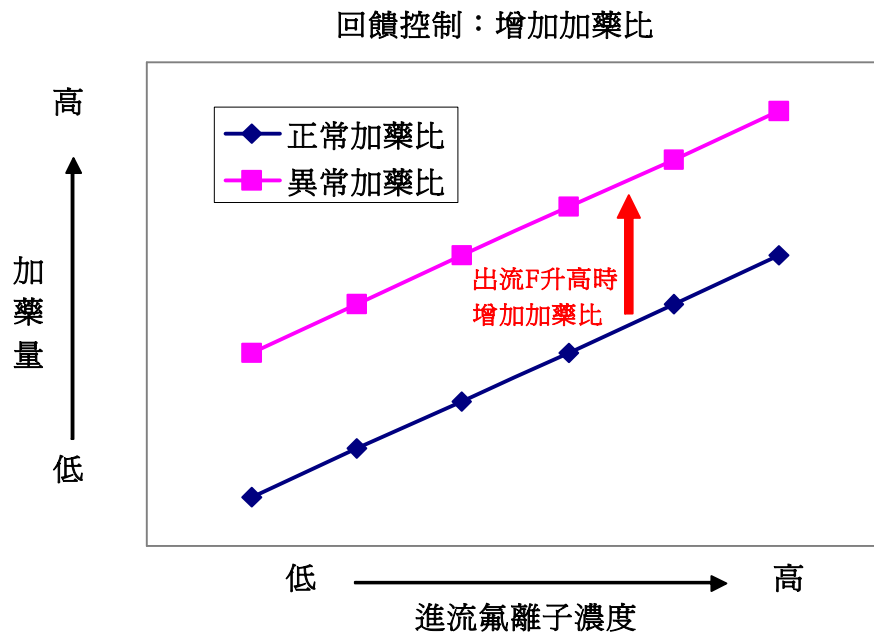


圖 4.14 回饋控制之氯化鈣加藥流量控制方式

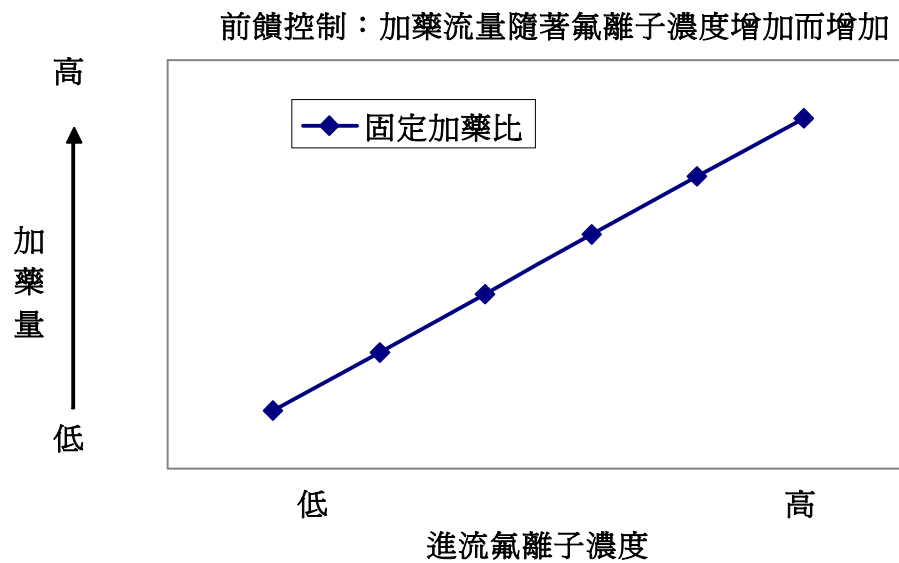


圖 4.15 前饋控制之氯化鈣加藥流量控制方式



第五章 結 論

1. 由氟化鈣之 SI 趨勢，需控制 $\text{pH} > 4.6$ 使得溶液中之氫氟酸以 $[\text{F}^-]$ 存在，也使 CaF_2 之 SI 達到最大，經實驗證實結果相近，需控制原水 $\text{pH} \geq 5$ 相近，方可以達到氟離子 $< 15\text{ppm}$ 之納管標準。
2. 磷酸跟隨著 pH 升高，在水溶液中存在之種類依序由 $[\text{H}_3\text{PO}_4] \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}]$ ，而與鈣鹽形成的鈣化合物主要為 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，其趨勢 SI 在 $\text{pH} > 4.5$ 時開始會形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，隨著 pH 愈大則趨勢愈大，在 $\text{pH} 5.8$ 時其形成趨勢與 CaF_2 相當。
3. 磷酸根之去除隨著 pH 愈大而愈顯著，這與 SI 隨著 pH 上升而升高趨勢相同，故在高 pH 時磷酸鈣的反應愈為完全。
4. 在鈣氟比等於理論值時 ($\text{Ca}/\text{F}=0.5$)，並無法達到將氟離子去除至納管標準，若採用鈣氟比 (Ca/F) = 1 時便可以達到小於 15 ppm 的標準，再加入過量的氯化鈣，雖然可以使殘留氟離子濃度再降低，但已不符合經濟效益。
5. 在鈣氟比 (Ca/F) = 1、 $\text{pH} \geq 5$ 殘留氟離子濃度都可以達到納管標準，但是隨著 pH 上升，殘留磷酸根會快速減少，表示產生大量的磷酸鈣沈澱，會產生大量的磷酸鈣污泥，故在可以達到納管標準之前提下，操作在較低之 pH ，可降低污泥產生量。
6. 調整第一反應槽之 pH 控制範圍至 4~5，應可使鈣鹽優先與氟離子反應，降低磷酸根與氟離子競爭鈣鹽的機會，同時可減少磷酸鈣污泥量的產生，降低污泥脫水機之負荷。
7. 在實廠的操作上加藥比 (鈣氟比) 控制在 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 應該無法將出流氟離子濃度降至 15 ppm 以下，但是若能準確分析進流及出流氟離子濃

度，再加上以前饋及後饋控制來準確控制氯化鈣加藥流量，應可將全廠含氟廢水的氯化鈣平均加藥比降至 2 左右，可大幅降低化學藥品費用。



第六章 建議

1. 一般最佳處理含氟廢水之原水氟離子控制的濃度在 500 ppm~2000 ppm 之間，為最佳的操作濃度；但因機台在換酸瞬間時所排放的氟離子濃度相當的高，若能將較高濃度的排水予以分類再收集，並採取分批的方式慢慢排入廢水收集槽，相對含氟系統廢水中氟離子的濃度變化會較為平均，應可使系統操作更加穩定。
2. 建議含氟廢水系統在操作上，將第一反應槽之 pH 控制在 4~5 左右，在低 pH 時操作時，可降低磷酸根離子與鈣離子反應的比例，減少污泥產生量；而第二及第三反應槽則視各廠所添加的混凝劑及膠凝劑的電性種類而有所不同；一般操作之 pH 設定範圍分別為 5.5~6.5 及 6.5~7.5。
3. 加藥控制模式可分為前饋及回饋控制兩種模式，若能依系統運轉狀況設計及調整其加藥控制模式，必能有效的控制鈣鹽加藥量，可避免過量及不足加藥的情況產生。
4. 在 12 吋晶圓廠的 Local Scrubber 大都以濕式洗滌的機台，故耗水量遠較 8 吋晶圓廠為多，而 Local Scrubber 所排之含氟廢水中氟離子濃度偏低，並不適合與含氟製程廢水混合處理，因此建議設置 Local Scrubber 排水之回收處理系統，處理後之回收水供 Local Scrubber 機台使用，建立自給自足的循環回收系統，以節省自來水之用量。
5. 在含氟廢水處理系統中 pH sensor 及 F 離子電極為系統監控的重要儀器，但在日常運轉上容易因 CaF_2 結垢造成儀器偏差，建議每日安排清洗及校正，以避免 sensor 鈍化，影響加藥量控制。

參考文獻

- 王興毅，鐘俐娟，陳幸雄，陳梧桐，「2000 年半導體工業年鑑」，工業技術研究院電子技術研究所
- 行政院環境保護署，「台灣地區氟的污染分佈及其對人體牙齒及健康的影響之研究」，第 4-66 頁，台北（1995）。
- 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）。
- 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）。
- 邱作基，「積體電路工業清潔生產技術指標探討」，清潔生產資訊，第 14 期，第 25-43 頁（1997）。
- 林明獻，「矽晶圓半導體材料技術」，全華科技圖書，台北（2000）。
- 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）。
- 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）。
- 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）
- 莊永豐，「Wastewater Treatment Recycle and Reuse in UMC」專題演講，國立台灣科技大學化工系，台北（2001）
- 莊達人，「VLSI 製造技術」，高立圖書，台北（1998）
- 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，台北（1996）
- 黃志彬、邵信、江萬豪、邱顯盛、烏春梅、李谷蘭（2001），「新竹科學園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提昇輔導計劃」，國立交通大學環境工程所，科學園區管理局。
- 黃崇真，「以沉澱浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究」，國立台灣科技大學化學工程技術研究所碩士論文（1997）。

Barker, R. W., E. L. Cussler, W. Eykamp, W. J. Koros, R. L. Riley and H. Strathmann(1991),"Membrane Separation System", Noyes, New York.

Gilles, D. G. and R. C. Loehr (1994), "Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry", Journal of Environment Engineering, ASCE, 120:1:72.

Chang, C. Y. and S. M. Sze (1996), "ULSI Technology", McGraw-Hill, New York.

Huang, C. J. and Liu, J. C. (1993),"Precipitate Flotation of Fluoride-Containing Wastewater from a Semiconductor manufacturer", Water Research, 33:16:3403.

Kern, W. (1993) , "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology", Noyes Publications,Westwood,NJ.

Saha,S. (1993) , "Treatment of Aqueous Effluent for Fluoride Removal" , Water Research, Vol.27, No.8, pp.1347-1350

Zant, P.V. (1996) , "Microchip Fabrication", McGraw-Hill, New York



個人簡歷

作者 謝政宏

籍貫 台灣省 苗栗縣

生日 1973/09/03

電話 0937-949020

住址 苗栗縣竹南鎮山佳里3鄰74號

學經歷

1988~1991 台灣省立苗栗農工 化學工程科畢業

1991~1993 國立聯合工商專校 化學工程系畢業

1993~1995 服役 屏東空軍基地

1995~1996 中國化學石油(股)有限公司 頭份廠 廢水處理技術員

1996~1998 國立雲林科技大學 環境與安全工程技術系畢業

1987 甲級空氣污染處理專責人員證照

1997~1998 國立雲林科技大學 環境與安全工程技術系學會會長

1988 甲級廢水處理專責人員證照

1998~1999 漢光科技(股)份有限公司 環安工程師

2001 甲級毒性化學物質處理專責人員證照

2002 國立交通大學 產業安全與防災碩士在職專班畢業

1999~至今 力晶半導體(股)份有限公司 廠務主任工程師

參考文獻

王興毅，鐘俐娟，陳幸雄，陳梧桐，「2000 年半導體工業年鑑」，工業技術研究院電子技術研究所

行政院環境保護署，「台灣地區氟的污染分佈及其對人體牙齒及健康的影響之研究」，第 4-66 頁，台北（1995）。

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）。

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）。

邱作基，「積體電路工業清潔生產技術指標探討」，清潔生產資訊，第 14 期，第 25-43 頁（1997）。

林明獻，「矽晶圓半導體材料技術」，全華科技圖書，台北（2000）。

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）。

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）。

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）

莊永豐，「Wastewater Treatment Recycle and Reuse in UMC」專題演講，國立台灣科技大學化工系，台北（2001）

莊達人，「VLSI 製造技術」，高立圖書，台北（1998）

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，台北（1996）

黃志彬、邵信、江萬豪、邱顯盛、烏春梅、李谷蘭（2001），「新竹科學園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提昇輔導計劃」，國立交通大學環境工程所，科學園區管理局。

黃崇真，「以沉澱浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究」，國立台灣科技大學化學工程技術研究所碩士論文（1997）。

Barker, R. W., E. L. Cussler, W. Eykamp, W. J. Koros, R. L. Riley and H. Strathmann(1991),"Membrane Separation System", Noyes, New York.

Gilles, D. G. and R. C. Loehr (1994), "Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry", Journal of Environment Engineering, ASCE, 120:1:72.

Chang, C. Y. and S. M. Sze (1996), "ULSI Technology", McGraw-Hill, New York.

Huang, C. J. and Liu, J. C. (1993),"Precipitate Flotation of Fluoride-Containing Wastewater from a Semiconductor manufacturer", Water Research, 33:16:3403.

Kern, W. (1993) , "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology", Noyes Publications,Westwood,NJ.

Saha,S. (1993) , "Treatment of Aqueous Effluent for Fluoride Removal" , Water Research, Vol.27, No.8, pp.1347-1350

Zant, P.V. (1996) , "Microchip Fabrication", McGraw-Hill, New York



個人簡歷

作者 謝政宏

籍貫 台灣省 苗栗縣

生日 1973/09/03

電話 0937-949020

住址 苗栗縣竹南鎮山佳里3鄰74號

學經歷

1988~1991 台灣省立苗栗農工 化學工程科畢業

1991~1993 國立聯合工商專校 化學工程系畢業

1993~1995 服役 屏東空軍基地

1995~1996 中國化學石油(股)有限公司 頭份廠 廢水處理技術員

1996~1998 國立雲林科技大學 環境與安全工程技術系畢業

1987 甲級空氣污染處理專責人員證照

1997~1998 國立雲林科技大學 環境與安全工程技術系學會會長

1988 甲級廢水處理專責人員證照

1998~1999 漢光科技(股)份有限公司 環安工程師

2001 甲級毒性化學物質處理專責人員證照

2002 國立交通大學 產業安全與防災碩士在職專班畢業

1999~至今 力晶半導體(股)份有限公司 廠務主任工程師