

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

CMP 廢水中溶解矽於 UF 薄膜結垢
之研究

Scaling of Silicate on the UF Membrane in
CMP Wastewater Treatment



研究生：沈世如

指導教授：黃志彬 博士

中華民國九十七年元月

CMP 廢水中溶解矽於 UF 薄膜積垢之研究

研究生：沈世如

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學工學院碩士在職專班永續環境科技組

摘要

隨著國內半導體產業逐漸進化至奈米級科技，化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing, CMP）為其製程進化至奈米化之重要關鍵技術，然目前 CMP 製程需耗費大量超純水，且產生之廢水較難處理，對於水資源有限之台灣環境而言，如能將其處理回收使用於純水前段，對工廠節水效能及製程廢水回收率將助益極大。

惟一般 CMP 廢水處理回收之處理系統中存在薄膜單元嚴重積垢問題，造成處理回收成本遠高於自來水水費，導致僅少數大廠有意願投入處理回收行列。故本研究希望能解決薄膜積垢問題，排除推廣 CMP 廢水處理回收之障礙，營造永續產業發展環境。

藉由國內外相關研究文獻整理後發現，薄膜單元積垢問題主要源於 CMP 廢水中矽化合物所形成，而其中以固態顆粒矽積垢行為研究居多，鮮少針對溶解矽酸所造成之積垢問題深入探討。因此，本研究將針對 CMP 廢水中溶解態矽酸對超過濾（ultrafiltration, UF）薄膜之積垢行為為對象，並參考實廠 CMP 廢水溶解態矽酸濃度之人工原水與高濃度人工原水，進行多組不同過濾時間實驗。

研究結果顯示，UF 薄膜表面積垢程度會隨著過濾時間與矽酸濃度增加而有顯著之影響；溶解矽酸乃依顆粒顆徑成長及結垢方式造成薄膜阻塞；溶解矽酸除造成 UF 薄膜表面結垢，亦將穿越薄膜孔洞於纖維層中纖維形成結垢；溶解矽酸所形成之薄膜結垢，主要組成為 Si、Si₂O、SiO 及 SiO₂ 等四項物種；溶解矽酸經由 UF 薄膜過濾時，隨著過濾時間愈久（積垢增加），pH 值呈現加速下降之變化。建議未來除發展薄膜積垢清洗方式外，更需發展同時去除溶解矽酸與導電度、有機質之技術程序，為未來產業永續發展建立最有利條件。

關鍵字：化學機械研磨、製程廢水回收率、溶解矽酸、超過濾

Scaling of Silicate on the UF Membrane in CMP Wastewater Treatment

Student : Shinju Shen

Advist : Chipin Huang

Abstract

As the domestic semiconductor industry is gradually progressing to nano-scale, chemical mechanical polishing, CMP, process plays a key role in the industry. The CMP process consumes plenty of ultrapure water and produces a lot of wastewater which is difficult to treat. Therefore, the wastewater reuse rate can be greatly increased and reduce the consumption of water, if CMP wastewater can be reused. Wastewater reuse is very important due to the limited water resources in Taiwan, especially the semiconductor industry contributes a major part of economy for the country.

The membrane filtration process is an effect way to recycle CMP wastewater. However, only a few semiconductor manufactories try to apply such a process because of the membrane scaling problem. The study is try to solve the problem and increase the wastewater recycle rate for CMP process.

According to extensive references review, it was found that membrane fouling mainly results from the dissolved silica in CMP wastewater. However, most of the studies focused on the fouling behavior of solid silica, few studies looked into the membrane fouling which is due to dissolved silica. This study attempts to investigate the fouling mechanism of dissolved silica by use of ultra filtration (UF) membranes. According to the concentration of dissolved silica in CMP wastewater, several filtration tests have been performed and high concentration of synthesized dissolved silica wastewater was also investigated in this study.

It was found that as filtration time and concentration of dissolved silica increased they both have a distinct effect on membrane fouling. Membrane fouling which was caused by dissolved silica is because of the growth of particle size and scaling. Dissolved silica not only results in membrane scaling but also penetrates into membrane pores and therefore, causes scaling in the support layer. The analysis showed that scaling which was caused by dissolved silica is mainly composed of Si, Si₂O, SiO and SiO₂. During the UF filtration of dissolved silica pH decreased with

the elapsed filtration time which also increased membrane fouling. Besides, developing membrane cleaning technology is very important for reusing CMP wastewater. The development of removing dissolved silica, conductivity and organic matters simultaneously is essential for setting up the sustainability of the whole semiconductor industry.

Keywords: CMP, wastewater reuse, dissolved silica, ultrafiltration



致 謝

職場工作多年後，有幸再度進入校園進修是一種得到充實的幸福，感謝交大環工所老師們最專業的授業，尤其感謝吾師 黃志彬教授，對我這個在職生耐心的指導，讓我得以一窺研究領域面貌外，亦學習到研究態度的重要性。另外，感謝 袁如馨老師及 周珊珊老師於口試時之指導與寶貴建議，使得論文內容得以更加完備。

實驗過程及論文撰寫期間，非常感謝惠玲、文彬及育俊在各方面容忍、幫忙及指導，使一個研究領域的門外漢，在方向上及細節中得到了了解而不致迷航；感謝雅茹與壁如等可愛的學妹，這一路上的協助與幫忙及因你們所帶來的歡樂氣氛，都使整個歷程充實許多。另外，感謝 93 級在職班同學們，尤其是姝玲、正周、鼎文及泉宏，辛苦中互相鼓勵與幫忙的情誼最為可貴，並值得珍藏。

最後，謹向我的家人致上最高謝意與歉意，感謝支持並“慨然饋贈”時間及空間得以完成這美好的經驗，抱歉此期間對你們疏於照料。曾有人說過，要感謝的人太多時，只得謝天！此刻理應如此，除感謝所有人對我的幫助外，亦感謝上天所賜機會，完成此人生難忘歷程。

目 錄

摘 要.....	II
Abstract.....	III
致 謝.....	V
目 錄.....	VII
表 目 錄.....	IX
圖 目 錄.....	X
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製程技術概述.....	3
2-2 CMP廢水.....	7
2-2-1 CMP廢水之水質特性.....	7
2-2-2 CMP廢水之水量.....	8
2-2-3 CMP廢水之處理方法.....	9
2-3 矽酸之基本特性及對水回收處理之影響.....	12
2-3-1 矽酸於自然界中的分布與基本特性.....	12
2-3-2 矽酸的聚合作用.....	16
2-3-3 溶解態矽酸於薄膜上積垢機制.....	18
2-3-4 水中溶解矽酸之去除方法.....	19
2-4 薄膜程序.....	22
2-4-1 薄膜程序.....	22
2-4-2 薄膜的種類與特性.....	23
2-4-3 薄膜之過濾機制.....	24
2-4-4 超過濾.....	26
2-4-5 薄膜處理程序效能之影響因子及操作限制.....	27
2-5 實廠處理回收CMP廢水之現況.....	28
第三章 研究方法、實驗材料及設備	32
3-1 研究方法.....	32

3-2 實驗架構及方法	33
3-2-1 實驗架構	33
3-2-2 實驗方法	34
3-3 實驗材料	36
3-4 實廠CMP廢水與人工原水之比較	37
3-5 實驗設備及分析儀器	38
3-5-1 實驗設備	38
3-5-2 分析儀器	40
第四章 結果與討論	42
4-1 溶解矽酸對過濾液流通量之影響	42
4-2 溶解矽酸之濃度變化	44
4-3 溶解矽酸於薄膜積垢之分析	46
4-3-1 矽酸結晶之粒徑	52
4-3-2 矽酸結晶分佈	54
4-3-3 矽酸結晶之型態分析	57
4-4 薄膜積垢對過濾液pH值之影響	66
4-5 溶解矽酸對於CMP廢水回收處理系統薄膜單元之影響	68
第五章 結論與建議	75
5-1 結論	75
5-2 建議	76
參考文獻	77

表 目 錄

表 2-1	CMP製程相關參數表	5
表 2-2	薄膜處理程序及其特性	22
表 3-1	CMP廢水與人工原水之比較	37
表 4-1	過濾時間與矽酸濃度之關係	45
表 4-2	含矽物種對應之X光光電子能譜	61
表 4-3	過濾時間與pH值之關係.....	66



圖 目 錄

圖 2-1 CMP基本模式	4
圖 2-2 矽酸物種分配與 pH 值之關係.....	14
圖 2-3 矽酸在不同 pH 值下之物種所佔比例曲線圖	14
圖 2-4 矽酸在不同 溫度下之溶解度變化.....	15
圖 2-5 不同條件二氧化矽之聚集行為	17
圖 2-6 薄膜積垢機制	19
圖 2-7 水中所含物質大小與各種薄膜分離程序適用範圍.....	25
圖 2-8 掃流式超過濾程序示意	26
圖 2-9 典型CMP廢水處理回收示意I.....	29
圖 2-10 典型CMP廢水處理回收示意II.....	30
圖 3-1 研究方法流程	32
圖 3-2 實驗架構圖	33
圖 3-3 實驗設備示意圖	38
圖 3-4 薄膜模組	39
圖 3-5 圖控程式畫面	40
圖 4-1 人工原水過濾液流通量變化.....	43
圖 4-2 總溶解矽酸濃度變化	45
圖 4-3 a 空白薄膜表面SEM分析	48
圖 4-3 b 薄膜表面SEM分析 1.....	48
圖 4-3 c 薄膜表面SEM分析 2.....	49
圖 4-3 d 薄膜表面SEM分析 3.....	49
圖 4-3 e 薄膜表面SEM分析 4.....	49
圖 4-4 a 薄膜斷面SEM分析 1	50

圖 4-4 b 薄膜斷面SEM分析 2.....	50
圖 4-4 c 薄膜斷面SEM分析 3.....	51
圖 4-4 d 薄膜斷面SEM分析 4.....	51
圖 4-5 薄膜表面EDS分析	52
圖 4-6 a 薄膜表面SEM分析 5	53
圖 4-6 b 薄膜表面SEM分析 6.....	53
圖 4-6 c 薄膜表面SEM分析 7.....	53
圖 4-7 a 薄膜表面SEM分析 8	54
圖 4-7b 薄膜表面SEM-Mapping分析	54
圖 4-8 a 薄膜斷面SEM分析 5	56
圖 4-8 b 薄膜斷面SEM-Mapping分析	56
圖 4-9 薄膜表面ESCA全譜圖	60
圖 4-10 含矽化合物質ESCA圖譜	61
圖 4-11 矽酸結晶第 1 層Si etching 圖譜	62
圖 4-12 矽酸結晶第 4 層Si etching 圖譜	63
圖 4-13 矽酸結晶第 9 層Si etching 圖譜	64
圖 4-14 薄膜縱斷面Si 物種比例示意圖.....	65
圖 4-15 過濾時間與pH之關係.....	67
圖 4-16 過濾時間與 Δ pH之關係.....	67
圖 4-17 薄膜處理回收CMP廢水實例.....	69
圖 4-18a UF模組照片 1.....	70
圖 4-18a UF模組照片 2.....	70
圖 4-19a 進水段薄膜表面SEM分析	71
圖 4-19b 進水段薄膜表面EDS分析	71

圖 4-20a 中段薄膜表面SEM分析73

圖 4-20b 中段薄膜表面EDS分析73

圖 4-21a 出水段薄膜表面SEM分析74

圖 4-21b 出水段薄膜表面EDS分析74



第一章 前言

1-1 研究緣起

近年因國內電子工業蓬勃發展，新廠因應市場需求不斷闢建，半導體產業更是電子業中最重要產業之一。而半導體產業逐漸進化至奈米級科技的同時，國內有限之水資源將成為其發展之絆腳石。在因應未來產業發展之用水需求及符合全球永續環境低污染之的共識下，廢水處理回收效能如何提升即成為「高科技綠色晶圓廠」營運之重要課題。

1980 年後隨著化學機械研磨（Chemical Mechanical Polishing, CMP）全面平坦化技術之成功開發，半導體產業加快製程細微化進度，業界廣泛運用CMP製程，並且將晶圓由 8 吋推進至 12 吋世代，隨著產業邁向奈米化，其製程用水量亦與日激增。在水資源日漸短缺受限之現實下，除改善製程以減少用水量外，如何有效回收並回歸於製程中使用，勢將成為產業永續發展及營運之重要關鍵。爰此，政府部門已進行相關水資源回收規範，如新竹科學園區規定園區內半導體廠^(黃, 2005)：於公元 1994 年以前設立者製程用水回收率需達 50 %標準以上；公元 1994~1996 年間設立者製程用水回收率需達 70 %標準以上；而公元 1999 後設立者製程用水回收率需達 85 %標準。

配合相關規定之頒布，國內近年來已有許多 CMP 廢水處理回收技術之相關研究，惟於實廠操作時，尚存在許多問題待解決（例如導電度、總有機碳及總矽濃度難以同時去除，或處理成本昂貴等）。尤其，國內已有少數半導體廠將 CMP 廢水處理回收水作為超純水系統補充水源，如能減輕或克服薄膜結垢問題，將大幅提升水資源回收量

與水質，進而排除未來科技產業永續發展之障礙。

由於上述薄膜結垢問題在國內諸多參考文獻或實廠研究中，均將焦點投注於固體矽所造成之積垢，鮮少關注因溶解矽酸所引發之結垢問題。因此，本研究擬特別針對 CMP 廢水中溶解態矽酸對超過濾（ultrafiltration, UF）薄膜之積垢行為對象，參考半導體廠實廠之 CMP 廢水溶解態矽酸濃度，配製人工原水進行 UF 處理程序實驗。

1-2 研究目的

減輕或克服因 CMP 廢水溶解態矽酸所產生之薄膜積垢問題，降低以 UF 處理系統作為前處理程序的營運成本及風險，避免後續逆滲透（reverse osmosis, RO）處理系統結垢之問題發生，提升回收水水質及回收率。

第二章 文獻回顧

2-1 CMP 製程技術概述

CMP 技術為美國 IBM 公司所提出，以化學反應結合機械式研磨方式來進行晶圓平坦化之製程技術。以研磨對象而言，除了作為層間絕緣的氧化矽膜之外，還有導線材料用的金屬膜及底層材料的多晶矽及單晶矽等…。於 1990 年前後，全球半導體製程公司陸續引進此項技術於電子元件之製程中，在 CMP 製程技術的不斷改良下，整個研磨區域間之平坦度差異日趨縮小，使得半導體元件微細化成為 CMP 製程技術發展過程中之必要趨勢。

CMP 操作運轉程序（如圖 2-1）係利用搬運機構將晶片載入（loading）研磨平台（polishing table）上，再以附有晶背緩衝墊（backing film）的研磨頭將晶片加壓於研磨墊（polishing pad）上，佐以研磨液加以研磨；另一方面，由研磨液供給裝置不斷流出研磨液（slurry），同時研磨台朝一方向旋轉，利用研磨砥粒與研磨墊做研磨動作以達晶圓表面平坦化，當研磨程序達終點後，再以超純水洗淨附於晶圓與研磨墊上之研磨液、金屬離子、其他污染物及微塵，完成以上步驟後，再以搬運機構將晶圓載出即完成 CMP 製程。

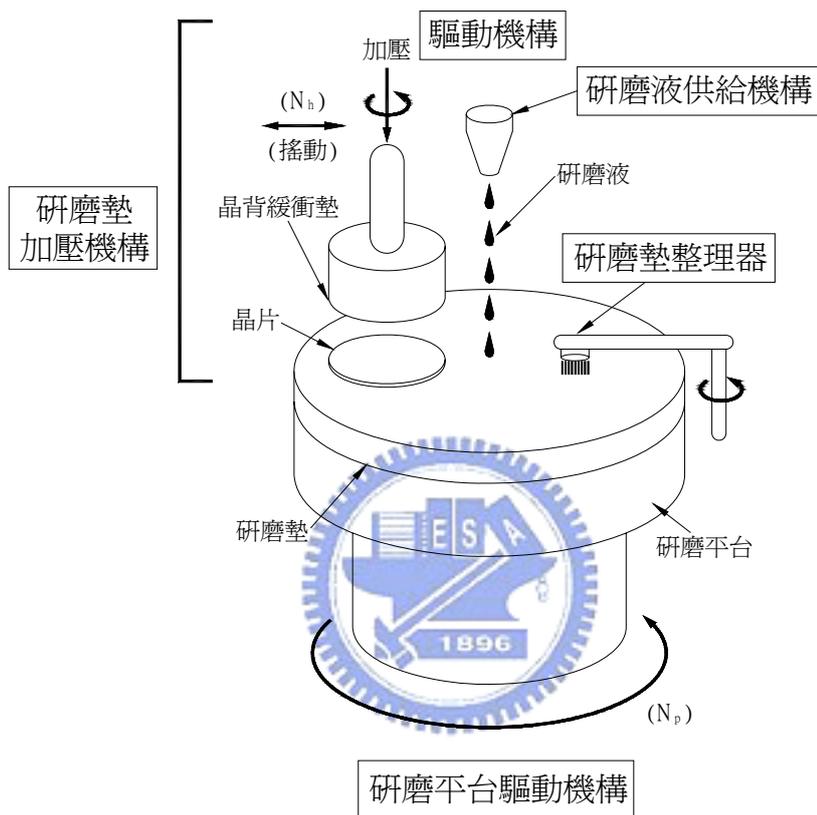


圖 2-1 CMP 基本模式 (±,1998)

在晶片和研磨墊間的相對速度、研磨壓力與研磨液的供給都很穩定的狀態下，晶片會被均等地研磨。然而，在加入化學作用的研磨後，若要得到較好均勻度，則需更加注意晶片與研磨液的化學反應速率。表 2-1 歸納 16 個 CMP 製程控制參數，其中 1~12 項與製程調整有關；第 13~16 項則與機台及材料供應有關(±,2000)。

表 2-1 CMP 製程相關參數表

程序	參數說明
1	研磨時間的控制
2	研磨頭的回轉速度
3	研磨頭的回轉方向
4	研磨頭的表面形狀
5	研磨頭的晶片邊緣壓覆環形狀
6	研磨台的回轉速度
7	研磨壓力
8	研磨台的溫度
9	研磨液的供給速度
10	研磨頭的擺動及振動速度
11	研磨墊的整理次數
12	研磨液的成份
13	研磨墊的形狀
14	晶背緩衝墊材料的形狀
15	被研磨晶片的製作過程
16	被研磨的氧化膜/金屬膜之材料組成

上述CMP程序所提及之研磨液內容物，為CMP製程廢水之主要成分來源，其成分、化性依CMP研磨對象而有所不同。一般而言，研磨液可分為使用於層間絕緣膜 (Inter Level Dielectric Film) 的氧化膜研磨液 (Oxide CMP slurry)、金屬膜 (Metal Film) 的金屬層研磨液 (Metal CMP Slurry)^(±,2000)、多晶矽 (Polysilicon) 薄膜層研磨液、

銅研磨液 (Cu-CMP slurry) 及晶背研磨液(Back-side Grinding slurry) 等多種，其基本特性說明如下：

1. 氧化膜研磨液

研磨液主要成分係由SiO₂研磨粉末 (砥粒)及添加劑 (KOH, NH₄OH等) 所組成。一般將原液以超純水稀釋至 10~15 wt %使用，砥粒在水溶液中因與OH基之間的化學作用而帶負電荷，使其均勻地分散開來而成懸浮混濁狀態，其研磨液之pH值大約在 9~11 左右。

2. 金屬層研磨液

研磨液主要由Al₂O₃研磨粉末(砥粒)及添加劑 (H₂O₂, Fe(NO₃)₃, KIO₃等) 所組成，一般用於金屬導線的研磨。上述添加劑之主要作用為氧化劑氧化金屬表面，然後進行研磨程序，其研磨液之pH值大約在 2~4 左右。



3. 多晶矽層研磨液

屬氧化層研磨液，性質接近於上述第 1 項，國內較為少見。

4. 銅研磨液

屬金屬層研磨液之一種，目前逐漸使用於銅製程 CMP 程序中。研磨液主要由含銅研磨粉末(砥粒)及添加劑所組成，其中最典型之添加劑為 BTA (Benzotriazole)。

5. 晶背研磨液

其研磨液中含研磨砥粒、分散劑、界面活性劑及氧化劑等。一般而言，pH 值偏中性；液中研磨砥粒粒徑屬奈米級顆粒，非常不易沉降

2-2 CMP 廢水

就半導體廠製程所排放之廢水而言，概略可分為酸鹼廢水、氟酸廢水及 CMP 廢水。其中 CMP 廢水因其主要污染物中含有為數可觀之小粒徑懸浮微粒、氧化劑、界面活性劑及複雜之添加劑等物質，因此處理上較為困難，此外，CMP 廢水量有逐年成長之趨勢，為符合園區管理局規範區內新建廠商「製程廢水回收率必須達 85 %以上」之標準，CMP 廢水之處理及回收再利用，將成為製程廢水回收率與節水率是否達到標準之關鍵議題。

以下各小節將就 CMP 廢水之水質特性、水量、處理技術及實廠訪查結果等加以說明。



2-2-1 CMP 廢水之水質特性

CMP廢水水質組成成分，依氧化層研磨程序及金屬層研磨程序所使用之研磨液不同而差異頗大。氧化層研磨廢水含二氧化矽研磨砥粒，平均粒徑約在 7~250 nm，一般而言，顆粒成懸浮混濁狀態安定地存在鹼金族水溶液中（研磨液中添加劑含KOH，NH₄OH，有機分散劑等），pH值介於 8.0 ~ 9.5 間；金屬層研磨廢水含氧化鋁研磨砥粒，平均粒徑約在 100 nm左右。因其廢水含氧化劑（H₂O₂, Fe (NO₃)₃, KIO₃等）故其廢水為偏酸性（pH值大約為 2~4 之間）^(±,2000)。

2-2-2 CMP 廢水之水量

CMP廢水源於製程中以大量超純水沖洗晶圓研磨後之污染物(如研磨液、晶圓被研磨後產生之顆粒、添加劑及分散劑等)，依國內經濟部技術處估計結果，公元 2000 年全球半導體業超純水 (ultra pure water, UPW) 用量將達約 150 萬噸/天，其中 60~70% 之UPW使用於製程洗滌程序。若依晶圓尺寸廠別概估其UPW用量，六吋晶圓廠約為 1 噸/片；八吋晶圓廠約為 2.5~3 噸/片；十二吋晶圓廠約為 10~15 噸/片^(林,2005)。

而據目前實廠訪查結果，六吋晶圓廠 UPW 用量均值略低 1 噸/片；八吋晶圓廠之平均 UPW 用量約為 3~4 噸/片；十二吋晶圓廠則約為 6~8 噸/片。與上述估計相較八吋廠 UPW 用量較高，原因可能為其製程技術最純熟，常見超量運轉所致；而十二吋廠用量較低原因可能為產能利用率尚未全面提升。CMP 廢水水量平均而言約佔廠內製程用水量之 20~40%左右，由上述之數據可知其廢水排放量非常可觀；以月投片 6 萬片，產能利用率八成之八吋晶圓廠為例，其 CMP 廢水量約 1000 噸/天。

2-2-3 CMP 廢水之處理方法

就新竹科學園區半導體廠處理 CMP 廢水發展進程為例，主要約可分為三階段。第一階段，藉因 CMP 廢水所含研磨砥粒尚未被總懸浮固體物檢測方法測出時，廠商多以將其併入酸鹼廢水系統中，經調整 pH 值程序後，逕行排入園區污水管線；第二階段，將 CMP 廢水單獨收集後，併入氟系廢水混凝沈澱處理系統處理；第三階段，獨立混凝處理系統處理 CMP 廢水。

隨著國內對水資源回收再利用之需求及相關規定不斷提升，以 CMP 廢水之處理及回收再利用為題之研究，持續於業界及學界進展中。以下將常見之化學混凝沈澱法、電混凝法、浮除法及薄膜處理等國內已發表之研究，整理分述如下：

1. 化學混凝沈澱法

劉氏（2000）等以氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸亞鐵、多元氯化鋁等混凝劑，搭配活性白土及聚丙烯醯等助劑，對 CMP 廢水展開處理效能研究。按其研究結果，若有效控制 pH 值及顆粒電性中和機制，再進一步完成架橋作用或膠羽沈降刷除等機制，混凝劑用量得以節省，並獲 90% 左右之去除率。且若在混凝前先針對研磨顆粒進行酸洗步驟，則濁度之去除率更能提升達約 98% 左右。

楊氏（2001）使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 及 PAC 等混凝劑，在適當 pH 值及加藥濃度下，CMP 廢水可降至 3 NTU 以下，但濃度控制失當時，廢水濁度將增高。此外，含銅離子 CMP 廢水使用 PAC 進行

混凝程序時，廢水中懸浮粒去除效果良好，且同時將濃度 100 mg/L 之銅離子降至 1 mg/L 以下。

2. 電混凝法

范氏 (2001) 以硫酸亞鐵為混凝劑，配合電聚浮除程序，並以實廠廢水為實驗原水進行測試。依其結果顯示：濁度去除率可達約 98%，且若加入 NaCl 為輔助電解質時，廢水之導電度將提升，濁度去除率可達 99.8 %；懸浮固體物達 90.2 %。

3. 浮除法

連氏等 (2001) 分別以分散式空氣浮除法及溶解式空氣浮除法對 CMP 廢水進行實驗研究，其中分散式空氣浮除法之實驗結果顯示：添加陽離子界面活性劑及控制 pH 值，配合分散式空氣浮除法，將可獲得良好效果，濁度可降至 10 NTU 以下；而同樣添加陽離子界面活性劑，若加添鋁鹽及鐵鹽作為活化劑，再進行溶解式空氣浮除法時，除去除效果良好外，亦能減低藥劑使用量。

涂氏等 (2001) 亦同樣使用上述兩種浮除法進行 CMP 研磨廢液之資源化處理研究，其結果顯示：使用陽離子活性界面劑及活化劑，原水濁度去除率將可達 98 % 以上。

4. 薄膜處理

羅氏等 (2001) 利用小型模廠 (其處理程序包括：化學混凝、陶瓷微過濾、活性炭吸附及逆滲透系統) 來進行實廠廢水處理效能研究。其結果顯示：CMP 廢水回收率可高達 84 %，且處理後水質可達超純水系統補充水之中段水質。

曾氏（2002）以兩種不同分子量之超過濾薄膜針對 CMP 廢水、晶背研磨（Backside Grinding，B/G）廢水及混合廢水進行超過濾處理研究，並利用 B/G 研磨廢水形成動態薄膜後，再處理 CMP 廢水。其結果顯示：超過濾處理程序對上述三股廢水均有良好成效，但其處理後水質尚未達進入超純水系統補充水之標準，但可達 RO 濃縮水回收標準。



2-3 矽酸之基本特性及對水回收處理之影響

CMP 廢水中因含有大量二氧化矽砥粒，實廠操作處理時，無論單純處理後排放或更進一步回收再利用，其高總矽濃度為處理程序待解決之問題。實務上，若以廢水處理為目的，廢水中固體矽常以化學混凝沉降程序處理去除；而回收 CMP 廢水於高水質用途時，廢水中溶解態矽（矽酸）所造成之影響則需進一步了解，以下將就矽酸之基本特性及可能對水回收處理產生之影響進行文獻探討。

2-3-1 矽酸於自然界中的分布與基本特性

二氧化矽（Silica，分子態為 SiO_2 ）大量存在於地殼中，可分為結晶（Crystallines）型及非結晶（Amorphous）型。結晶型態二氧化矽在水中呈低溶解性（約 6 mg/L）；非結晶型態二氧化矽（亦稱為溶解性矽酸）則具較高溶解性，在常溫常壓且水體酸鹼中性狀態下，溶解度約為 100~120 mg/L^(林, 2005)。

矽酸於水中之溶解，主要依水合與脫水反應進行，氫氧根離子作為其催化劑，方程式可表示如式 2.1^(Iler, 1979)：



由方程式可知，矽酸為四價弱酸，pKa 分別為 9.9、11.8 和 12，其於水體中之溶解度影響因子有 pH 值、溫度、水合比例、壓力及金屬離子等。

由圖 2-2 可知水中矽酸溶解度分布狀態，當水體pH值在 8.5 以下時，其溶解度維持在約 120 mg/L (2×10^{-3} mole/L) 之定值，矽酸以Si(OH)₄之型態為主；而當pH值逐漸增加時，其溶解度將隨之升高，Si(OH)₄型態之矽酸漸漸解離為Si(OH)₃O⁻型態，當pH值大於 11 以上時，固體二氧化矽將幾乎將解離出來。由圖 2-3 可進一步了解矽酸各型態於不同pH值條件下消長之情況。



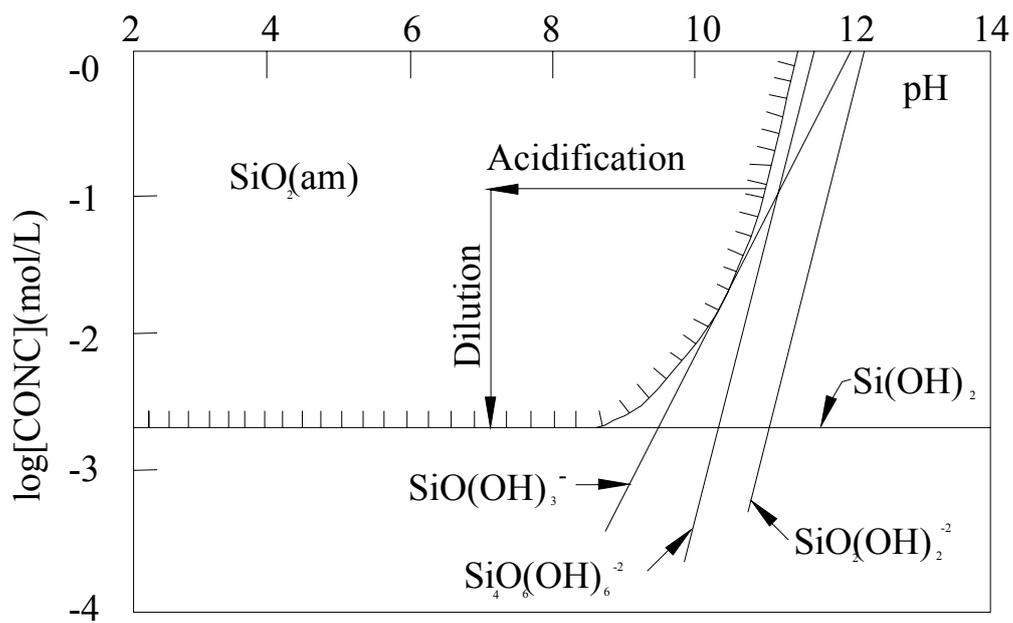


圖 2-2 矽酸物種分配與 pH 值之關係 (Faust and Aly,1999)

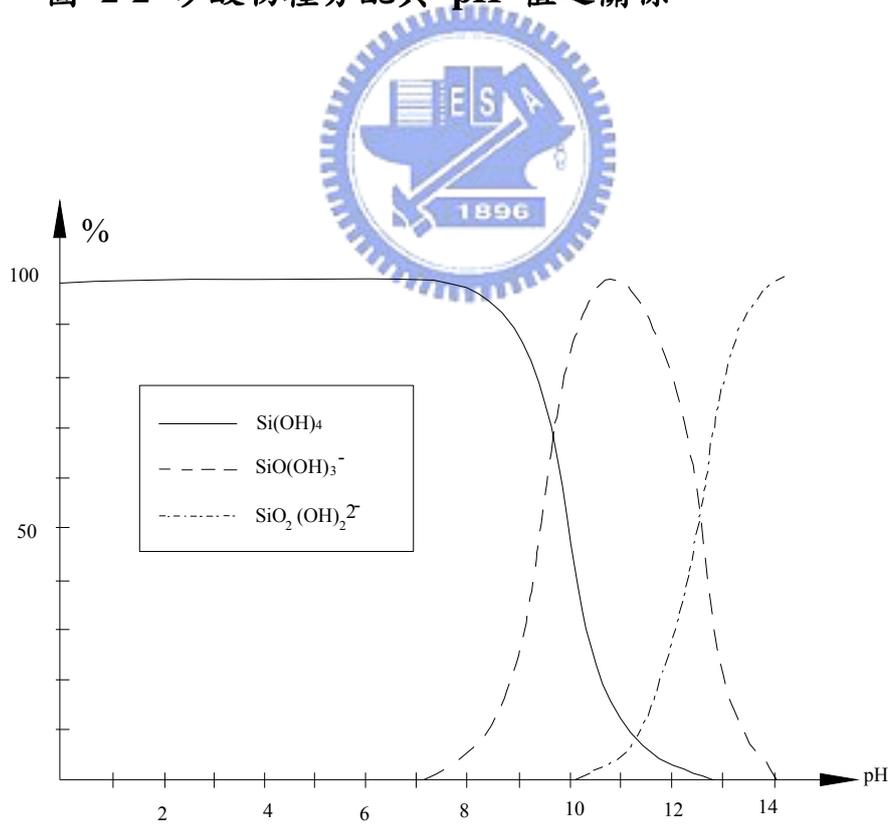


圖 2-3 矽酸在不同 pH 值下之物種所佔比例曲線圖 (Roques,1996)

從圖 2-4 中可知溫度對矽酸溶解度之影響，矽酸在溫度愈高狀態下，其溶解度愈隨之增加。此即為何火山區域附近水體中矽酸濃度較高之原因，亦可說明為何常見實廠以加溫鹼性清洗水，作為清除薄膜表面積垢之原因。

此外，壓力亦是影響矽酸溶解度之原因之一，一般而言，壓力與其成正比關係，即壓力愈大則溶解度愈高；水中同時存在高價金屬離子時，將產生矽錯合物沉澱物，使水中矽酸濃度因而降低^(陳, 2004)。

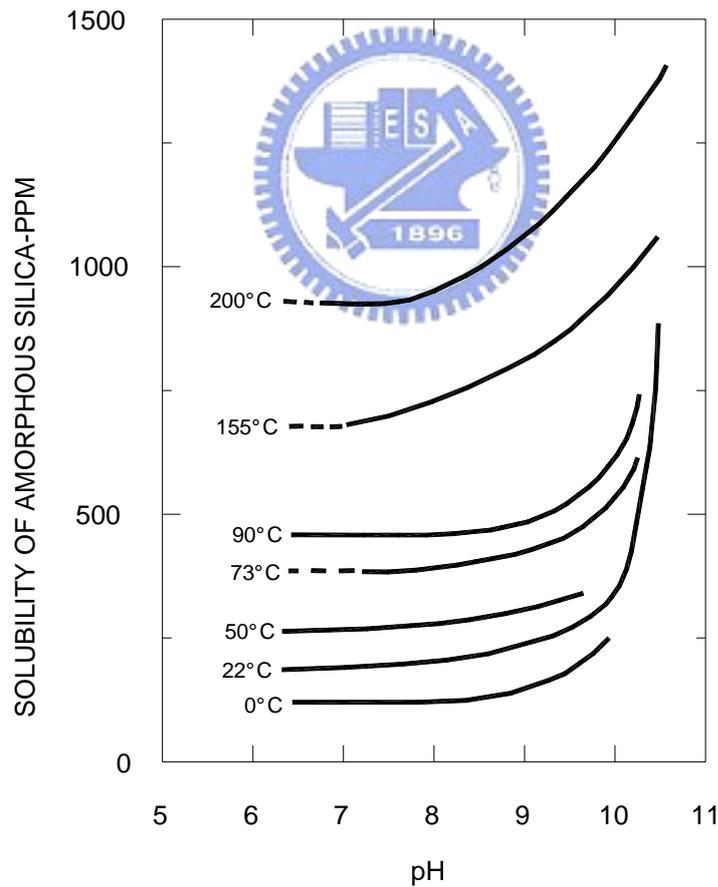
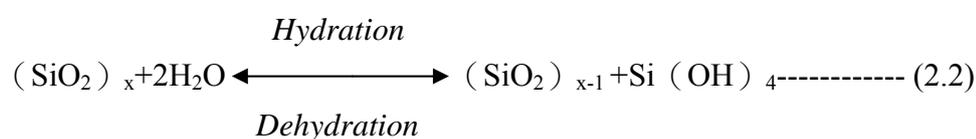


圖 2-4 矽酸在不同溫度下之溶解度變化^(Sheikholeslami, 2002)

2-3-2 矽酸的聚合作用

Iler提出Carman 在 1940 年發表關於二氧化矽顆粒的聚合理論，其主要論述內容為：二氧化矽顆粒係經由矽酸離子聚合成膠體小顆粒，再進一步由小顆粒逐漸成長為SiO₂穩定大顆粒，顆粒間彼此因鏈結，進一步連結為鏈狀或較立體結構，最後形成聚矽酸（Polysilicic acid）凝膠。其聚合反應式如式 2.2 所示：



二氧化矽的溶解及聚合行為因受水體 pH 值及其他離子之影響，故不同水性條件將直接影響其顆粒聚合途徑。如圖 2-5 所示，當水體環境為酸性條件下，顆粒表面所帶負電荷較少，因此顆粒較易凝聚，進而形成鏈狀或立體結構等凝膠形態（gel）；若水體環境為鹼性下，二氧化矽顆粒則因表面所帶負電荷而互斥，而水中矽酸濃度夠高時，水中解離態之矽酸根將與顆粒產生聚合作用，以致顆粒顆徑成長，此型態顆粒稱為 Colloidals。

由於二氧化矽在固、液態變化受水體條件如酸鹼度、溫度、鹽類及壓力等因素影響。故實廠以薄膜處理 CMP 廢水時，除固態二氧化矽顆粒所造成薄膜表面阻塞問題須考量外，廢水中矽酸所可能引起之薄膜結垢問題，亦值得進一步加以探討及研究。

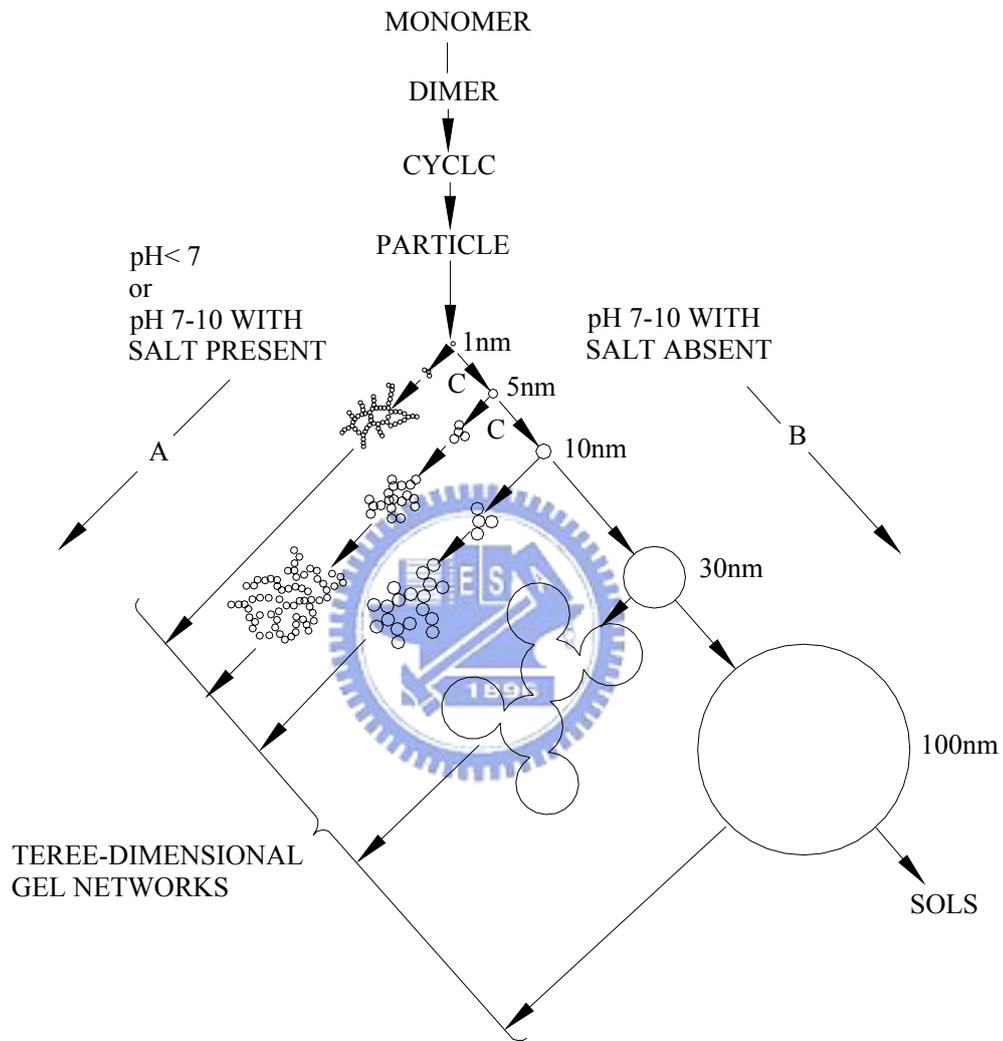


圖 2-5 不同條件二氧化矽之聚集行為 (Iler,1979)

2-3-3 溶解態矽酸於薄膜上積垢機制

在 25 °C 中性 pH 環境下，溶解矽酸之溶解度約 120 mg/L 左右，但其因溫度、pH 值、矽酸濃度、實廠薄膜處理程序及高壓過濾環境等因素，矽酸將會在薄膜表面積垢 (Fouling)，不僅造成過濾效率降低及能耗升高，且可能擴及高單價成本之薄膜本體。故矽酸積垢問題之避免或降低，將是以薄膜程序處理或處理回收 CMP 廢水成功與否之關鍵。

水體中矽酸所造成之薄膜積垢，主要源於固體 Colloidal 顆粒及溶解態矽酸之作用。固體 Colloidal 因沉降作用而聚集沉積於薄膜表面，形成濾餅型態積垢 (稱為 Particulate fouling)；而溶解矽酸因吸附作用，在薄膜表面造成不具滲透性的凝膠/濾餅，或於孔洞中進行脫水聚合反應所形成顆粒，逐漸結垢 (Scaling) 在薄膜孔洞內，稱為沉澱積垢 (Precipitation fouling) (Sahachaiyunta *et al.*, 2002)。

另依據 Bourgeois *et al.* (2001) 及 de Barros *et al.* (2003) 之研究，薄膜積垢三種主要機制如下 (如圖 2-6 所示)：

- 薄膜表面形成凝膠/濾餅 (gel/cake formation)：因濃度極化所致，而顆粒阻留所造成之累積亦會影響。
- 孔洞阻塞 (pore plugging)：顆粒阻塞於薄膜孔洞內。
- 孔洞縮小 (pore narrowing)：顆粒吸附於孔隙內層表面，以致孔洞逐漸縮小。

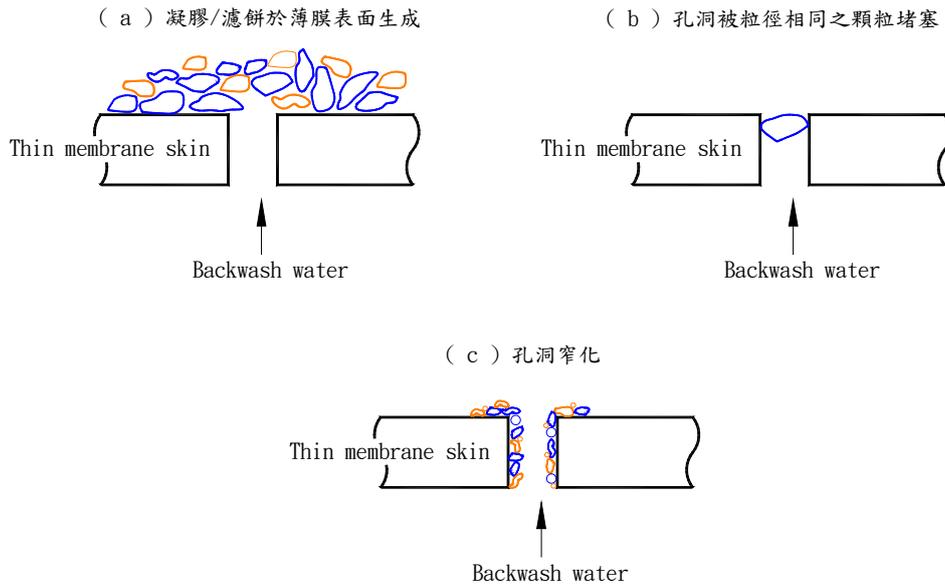


圖 2-6 薄膜積垢機制

2-3-4 水中溶解矽酸之去除方法

去除水中溶解矽酸主要分為以下幾種機制：吸附（Adsorption）、沉積（Deposition）及沉澱（Precipitation）。當水體環境處於鹼性時，溶解矽酸可藉由金屬氫氧化物表面吸附而去除，如鋁鹽存在水體時，矽酸溶解度將可降低，且對矽酸移除有顯著效果；而矽酸之沉積主要經氫氧基催化、聚合及因水中鹽類而加速反應。近年有關溶解矽酸去除之研究文獻整理如下：

1. 石灰軟化法(Lime Softening)

Masarwa et al. (1997) 利用簡化加速沉澱軟化程序（Lompect accelarated precipitation softening）作為 RO 前處理，其結果為以傳統鋁鹽所形成之沉澱物形成速率較慢且不易過濾；若使用氯化鋁作為添

加劑，再配合適當之操作條件，則可獲較高去除率，且對過濾之影響較小。

張及陳（2005）利用多種軟化法（NaOH、石灰、蘇打灰）來移除水中溶解矽酸，結果顯示pH值在10~12時，去除率為80%左右。其溶解矽酸之去除機制為氫氧化鎂之沉澱吸附過程不斷吸附水中二氧化矽，進而達高去除率。此外，藉由X射線繞射分析儀（X-ray powder diffractometer, XRD）及化學分析能譜儀（Electron spectroscopy for chemical analysis system, ESCA）分析沉積物表面發現，其組成為CaCO₃、Mg(OH)₂、Mg₂SiO₄及部分矽物種，更確認二氧化矽之軟化去除機制為氫氧化鎂的沉澱吸附。

2. 矽凝膠植種(Silica gel seeding)

Sugita et al. (1998a,b) 以矽凝膠植種，針對地熱原水中非結晶型二氧化矽進行研究。結果顯示矽凝膠濃度及溫度與水中矽酸之去除成正比；若再添加鋁離子為助劑且pH值大於8狀態下，矽酸去除效果更為顯著。此外，在高pH值環境時非結晶型二氧化矽將反應成矽酸鋁（ $x\text{Al(OH)}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）之沉澱。

3. 化學混凝沉澱法

Ueda et al. (2003) 去除地熱原水中溶解矽酸研究中指出，使用氧化鈣（CaO）及陽離子聚合物為混凝劑，可達到不錯的去除效果，且劑量與去除率成正比關係。其結論並建議實廠操作時，氧化鈣與陽離子聚合物加藥量分別為500 mg/L及80 mg/L。

Sheikholeslami et al. (2002) 利用氫氧化鈉、石灰及蘇打灰等進行前處理後，再以薄膜程序處理，以降低後段RO程序結垢之研究。其結果顯示溶解矽酸藉由氫氧化鈉與水中金屬離子結合成非溶解性金屬氫氧化物，與矽酸產生共沉澱而去除。此外，二氧化矽亦可能以沉澱的方式去除，如形成矽酸鎂 (Mg_2SiO_4)、矽酸鈣 (Ca_2SiO_4) 等沉澱物沉降。

4. 離子交換樹脂

離子交換係指帶有官能基之網狀結構高分子化合物，利用其官能基與溶液中具相似電荷離子交換的處理程序，常見於水處理中去除可溶性無機鹽類。鹼性陰離子樹脂，應用於氫氧離子及單價陰離子之交換；酸性陽離子則應用於氫離子及單價陽離子之交換。當水體中的二氧化矽以矽酸型態存在時，可利用強鹼陰離子樹脂去除；以金屬鹽類之型態出現時，則需利用陽離子樹脂去除之^(林, 2005)。

2-4 薄膜程序

2-4-1 薄膜程序

薄膜處理可定義為利用一非移動性物質 (Immobilized Material) 作為水中分子或離子成份由一相流向另一相之屏障，以達分離效果之處理程序。為達分離效果，薄膜必須具有高度選擇性及滲透性，能讓部分物質快速通過，而其他物質則無法通過，常見之薄膜處理程序如表 2-2 所示^(楊, 2003)。

表 2-2 薄膜處理程序及其特性

程序	說明	驅動力
逆滲透	逆滲透膜對水分子具有選擇性 (即僅讓水分子通過)	壓力梯度
超過濾	由分子大小、形狀決定	壓力梯度
電透析	對離子成份具選擇性及滲透性	電動勢能
透析	對溶質傳輸具選擇性	濃度梯度
凝膠層析	阻滯高分子溶質的貫穿	濃度梯度
電極分離	分離鹽類物質及膠體	電動勢能
離子電極	對特定離子具選擇性	濃度 (活性) 梯度

薄膜程序分離技術相較於傳統分離技術，具有節省能源、高效率、佔地需求小、減少污泥產生、處理系統擴充方便及操作簡單等優點，目前已廣泛應用於化工、醫藥、食品及水處理等多項產業中。其中在水處理方面，薄膜程序除了常應用於傳統工業用水外，亦大量應用於半導體產業、光電產業之製程用水。另外，為因應水資源之開發

及回收利用，國內已逐漸積極發展薄膜程序於海水淡化（如澎湖海淡廠）及電子產業工業廢水回收處理。

2-4-2 薄膜的種類與特性

薄膜程序所使用之薄膜，依其材質可分為有機膜及無機膜兩類。有機膜之製作原料為高分子有機材料，一般而言具有良好化學耐受性，實務上常見者如醋酸纖維膜（CA）、聚磺膜（PS）、複合膜（TFC）、聚硫胺鹽膜（PA）、及偏氟乙烯聚合膜（PVDF），CA 膜因價格便宜且抗氯性強，最常見其應用實績，惟操作上 pH 範圍較窄；PS 膜具強韌結構可應用於高溫溶液；PA 膜具高化學穩定度，但易被生物分解；TFC 膜係由多層薄膜複合構成，通常較單一材質薄膜更能適用於變化較大之環境；PVDF 膜具較佳耐酸鹼能力。無機膜材質為金屬或金屬氧化物，其特性為無論在高溫、高壓或酸鹼環境下，均有極佳耐受性，但因製造不易且價格昂貴，鮮少應用於實廠中。

另外，薄膜之分類除依上述材質分類，亦可依其物理性質及其他特性區分類別，如膜的厚度、天然材質或合成材質、親水性薄膜或疏水性薄膜、依薄膜結構分為對稱（Symmetric）薄膜及非對稱性（Asymmetric）薄膜、均相結構或異相材質（如液體或氣體組合而成者）等（李，2006）。

2-4-3 薄膜之過濾機制

薄膜之過濾機制主要分為溶解擴散模式 (Solution and diffusion) 及篩濾模式 (Sieving) 兩種。溶解擴散模式係薄膜過濾時，水溶液中各溶解分子因不同之溶解度及擴散速度，於薄膜表面形成一濃度梯度，進而達到分離效果；篩濾模式則為因壓力趨動力驅使小於薄膜孔洞分子通過，而大於薄膜孔洞之分子被截留之分離機制。以常見之薄膜程序而言，微過濾 (Microfiltration, MF) 與UF孔徑較大且屬多孔性薄膜，其過濾機制以篩濾模式為主；而NF與RO屬表面緻密薄膜，孔徑極小，過濾機制應為包含篩濾模式及溶解擴散模式 (林, 2005)。

另外，薄膜過濾技術除上述兩項主要機制外，尚有靜電排斥力 (electrostatic repulsion) 及疏水性交互作用 (hydrophobic interactions) 等。靜電排斥力源於高分子膜表面官能基，因溶液pH值影響而游離，形成膜表面帶電荷，當含有電解質水溶液與膜接觸時，因電性離子將受排斥而無法通過。而不同電性離子因維持水溶液之電性中和亦無法穿越薄膜，進而達到薄膜分離溶液離子之效用；吸附機制係薄膜過濾時溶液小分子溶質吸附於薄膜纖維孔洞中之去除機制。(李, 2003)

實際上薄膜過濾操作時，其過濾機制並非以單一模式進行，通常可能數個機制同時發生。一般而言，大分子主要去除機制為篩濾；小分子則以溶解擴散為主要去除機制。

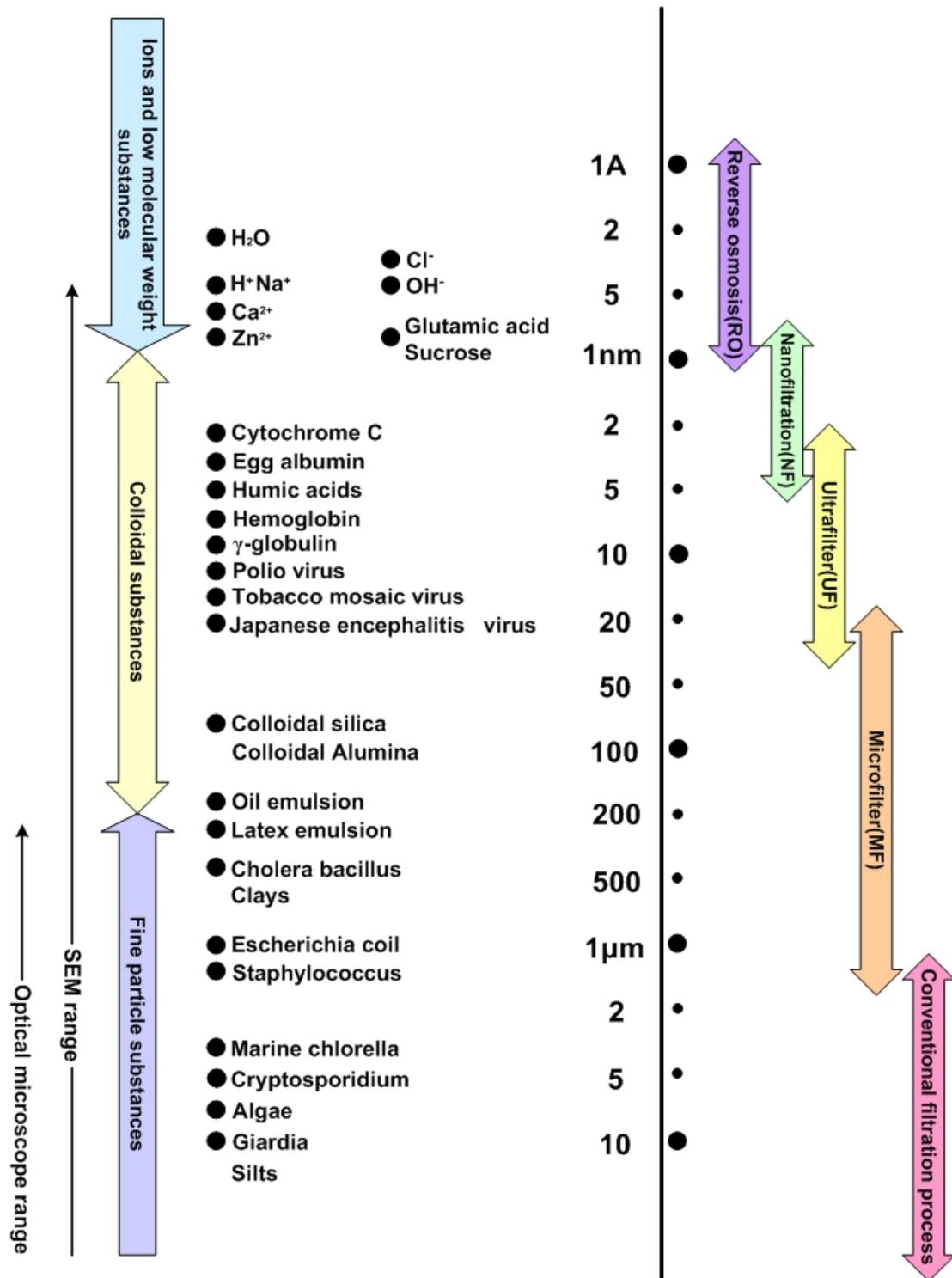


圖 2-7 水中所含物質大小與各種薄膜分離程序適用範圍 (陳, 2003)

2-4-4 超過濾

超過濾係以壓力為驅動力，藉由孔徑約 1~100 nm 薄膜的篩濾作用 (Sieve Action)，將大分子溶質阻絕而僅讓小分子溶質通過之分離程序。操作上，超過濾程序多以掃流 (Cross flow) 過濾方式進行 (如圖 2-8)，操作壓力約在 50~700 Kpa 之間^(林, 2005)，當加壓溶液平行流經薄膜時，溶液中分子量小於薄膜阻隔分子量者可穿過薄膜，稱之為透過液 (Permeate)；而被阻絕者則隨溶液回流者，稱之為濃縮液 (Concentrate)。因此，以超過濾程序可針對各種不同溶液，進行分離溶質、純化及濃縮等作用，且能耗不大、操作簡便，未來應能更成為應用普遍之處理程序單元。

一般UF薄膜程序發展之初主要去除的物質包括大分子有機物、細菌及金屬氧化物等；現今則常見其應用於化工製程、生化科技、食品製程、廢水回收及飲用水處理等。UF程序於飲用水處理方面乃針對去除水中有機物、消毒副產物或提升系統處理效能；由半導體及光電產業方面，常作為超純水前段去除水中微量微生物或微粒之程序之一，另外亦使用於製程廢水回收處理系統之中^(楊, 2003)。

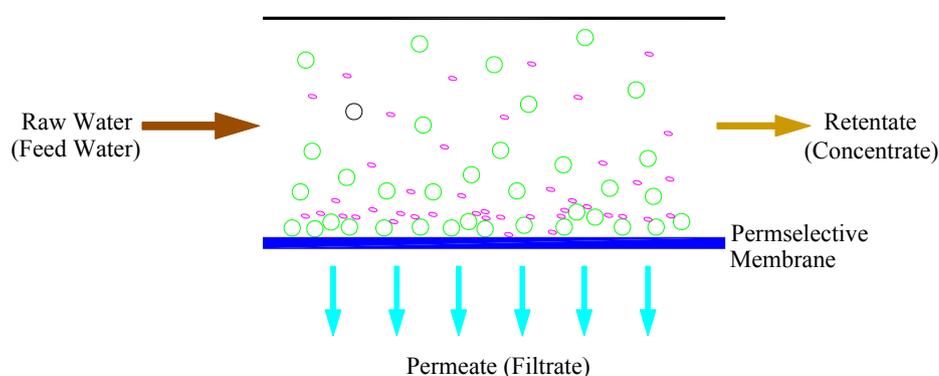


圖 2-8 掃流式超過濾程序示意

2-4-5 薄膜處理程序效能之影響因子及操作限制

薄膜處理程序之操作效能係指是否得到良好的滲透水質及通量，而其效能之影響因素概略可分為薄膜特性、進流水水質及操作方式等。儘管薄膜程序相較於傳統處理程序有著相當多之優點，但技術上仍因濃度極化（Concentration Polarization）與積垢（Fouling）所產生之滲透液通量降低及膜面積垢難以清除的應用限制尚待克服。

影響薄膜程序處理效能之薄膜特性，包括分子量截留率、孔徑大小與分布情形、薄膜膜面粗糙度、膜面電性與親疏水性質等；進流水特性則指水溶液中，溶質分子量大小、微粒尺寸與形狀、親疏水性、濃度、pH值、溫度及離子強度等；另外，操作方式係指掃流流速、操作壓力及迴流倍比（濃縮液與滲透液流率比值）。在實際操作程序下，上述因子將相互影響而形成複雜之關係，因此設計薄膜處理程序時，須依原水水質條件及處理水水質要求，評估最合適薄膜與操作方式，方能獲得所需之處理效能^(林, 2005)。

由國內廢水處理程序實例證明，上述提及之薄膜處理程序應用限制，以薄膜表面濾餅形成、薄膜孔隙阻塞及吸附性阻塞所造成之薄膜積垢為通量下降之主因，而濃度極化所造成之影響則較輕微。惟濃度極化亦為濾餅及膠凝層形成之原因之一，因此亦不能輕忽其對薄膜程序處理效能之影響^(陳, 2004)。

2-5 實廠處理回收 CMP 廢水之現況

就新竹科學園區區內半導體廠而言，實廠 CMP 廢水回收處理現況為：較經濟及方便回收之廢水（如製程酸鹼廢水、LSR 及 ROR 等）均已完成回收後，為達製程廢水回收率標準或節水率標準未達到時，才會將不易處理之 CMP 廢水納入回收考量。

在 CMP 廢水回收處理時，目前大部分廠商多以傳統的混凝沉澱系統處理，並將其合乎使用點水質標準之上澄液，回收至廠內導電度標準要求不高之次級用水點使用（如澆灌用水、廁所馬桶沖水等）；近幾年，亦有少數廠商設置高級處理系統回收處理 CMP 廢水，並回收於高水質標準使用，其特別對工廠節水率提供高貢獻度。以下茲將典型 CMP 廢水處理回收於冷卻水塔或超純水系統前段自來水儲槽之兩種處理程序說明如下：

(1) 混凝前處理+薄膜單元+高級處理（如圖 2-9）

氧化層與金屬層 CMP 混合廢水，以混凝處理為前處理，再經薄膜單元、活性炭、離子交換及 RO 等高級處理單元處理後，回收於冷卻水塔或超純水系統前段自來水儲槽。

(2) 薄膜單元+高級處理（如圖 2-10）

同上 CMP 混合廢水，直接以薄膜單元為前處理，再經活性炭、離子交換及 RO 等高級處理單元處理後，回收於超純水系統前段自來水儲槽。

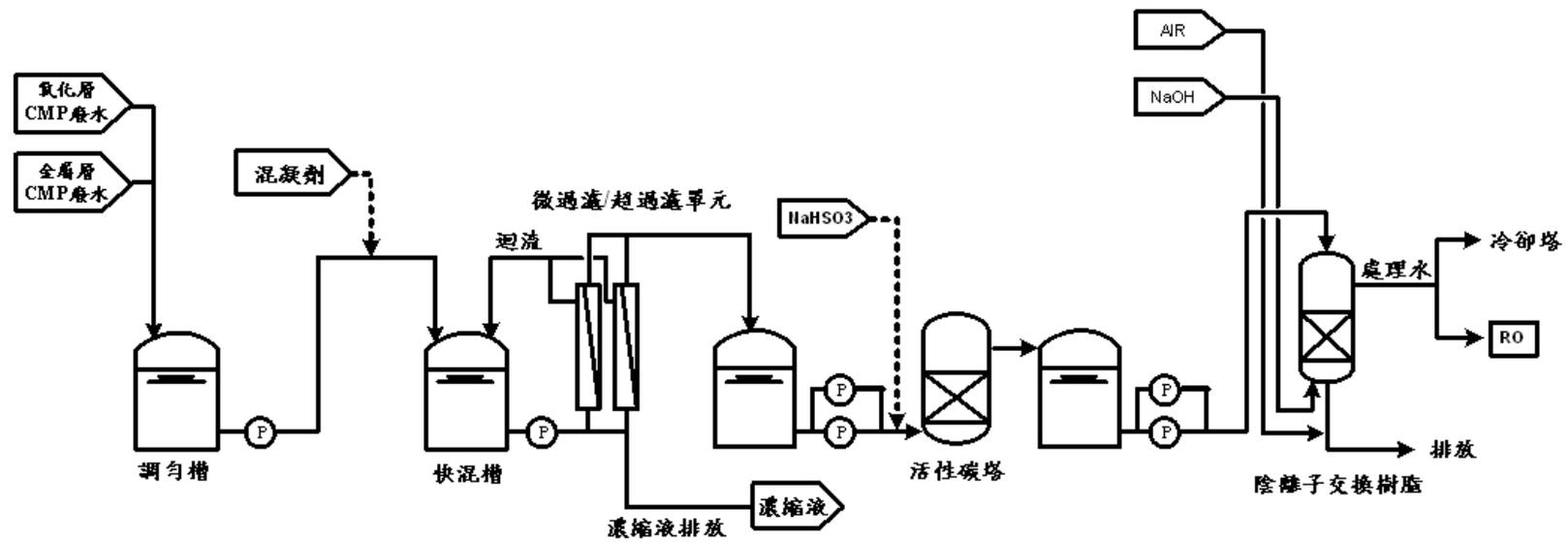


圖 2-9 典型CMP廢水處理回收示意 (陳, 2004)

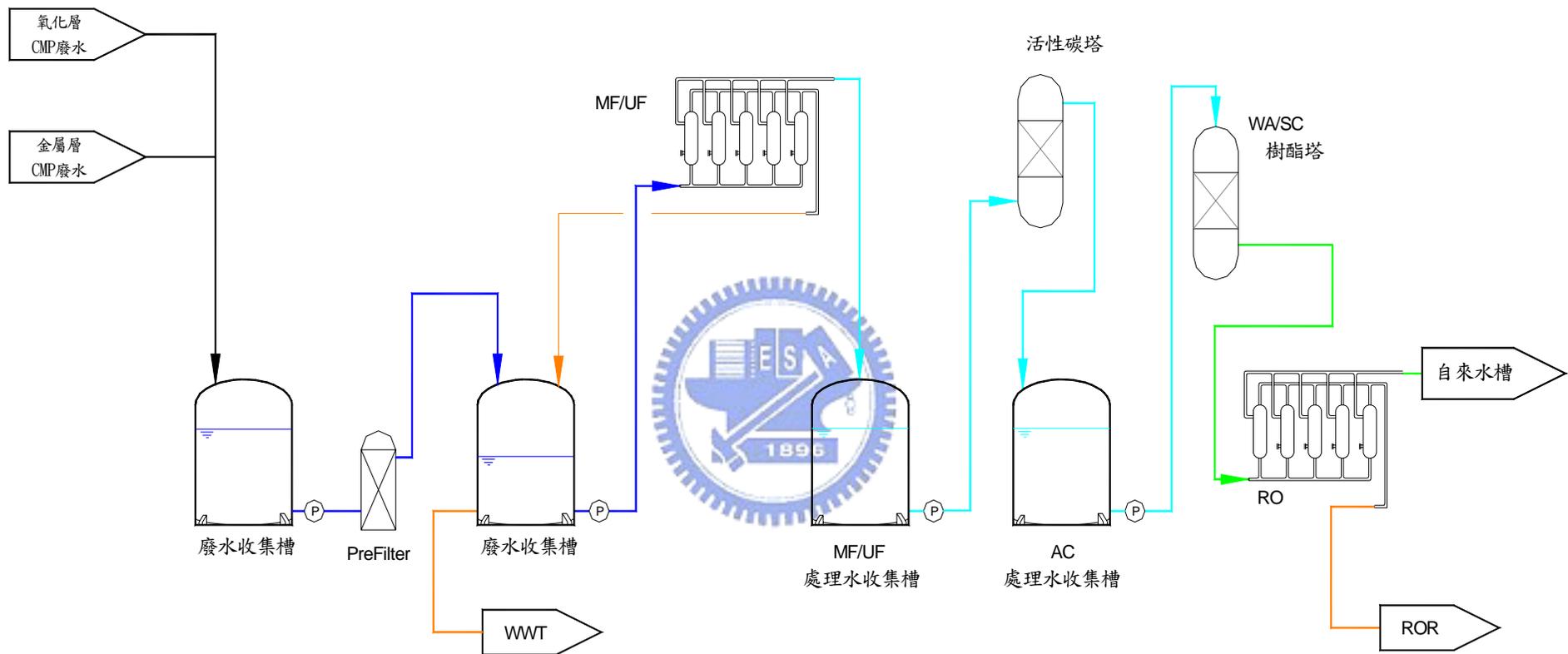


圖 2-10 典型 CMP 廢水處理回收示意 II

另外，近年隨銅製程迅速發展，Cu-CMP 廢水水量亦隨機台增設急速增加中，其回收處理流程實例較近似於上述之第（1）項，惟其混凝前處理係以螯合劑去除銅離子為主要目的，其他後續高級處理單元均相似於前述。

綜合比較上述回收處理CMP廢水於高水質標準使用之處理流程，其主要差異為是否包含混凝前處理單元。單就薄膜過濾所將面對之問題而言，此項差異亦引發各自不同優缺點。本節上述第（1）含混凝前處理單元將有助於矽酸移除^(林,2005)，減少薄膜積垢阻塞，但卻造成其水中導電度與總有機碳升高，而此兩項水質標準正為工廠評判回收水質之指標；反之，第（2）項中不含混凝前處理單元即無水中導電度與總有機碳升高之虞，但將難以避免溶解矽酸在薄膜產生結垢問題。

另外，本研究進行過程中為能實際了解實廠薄膜回收處理 CMP 廢水問題，曾多次造訪多處實廠，在請教諸多實廠系統管理工程師與現場操作人員後，整理實廠以薄膜回收處理 CMP 廢水之問題如下：

- （1）薄膜積垢與通量間難以取捨
- （2）水中矽酸去除與導電度、總有機碳水質難以兼顧
- （3）薄膜反沖洗易破壞薄膜結構
- （4）薄膜取得不易且價格昂貴

綜觀本節所述及實廠處理回收 CMP 廢水之現況得知，如何能提出一套同時移除溶解矽酸、導電度及總有機碳之處理程序，將有助於大幅降低 CMP 廢水處理回收成本，提升業界設置處理回收系統意願，進而避免未來產業用水匱乏之窘境。

第三章 研究方法、實驗材料及設備

3-1 研究方法

本研究所利用之研究方法，係以 UF 單元針對不同濃度之溶解矽人工原水進行實驗，藉由薄膜通量、矽酸濃度變化及 pH 值變化等結果，推論薄膜積垢形成時間，並透過相關分析儀器以了解溶解矽酸所造成薄膜積垢之分佈情形及結晶型態分析。其研究方法流程示意，詳如圖 3-1 所示。

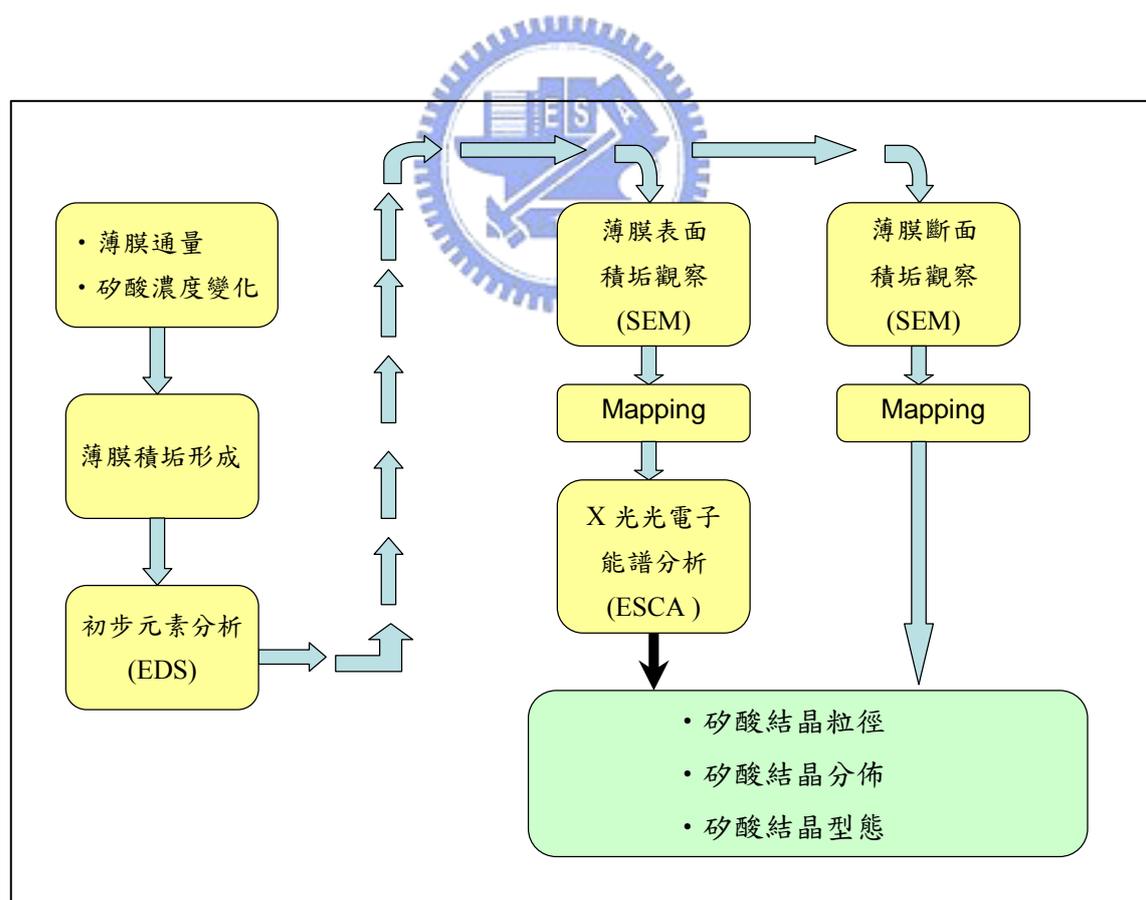


圖 3-1 研究方法流程

3-2 實驗架構及方法

3-2-1 實驗架構

本研究之實驗係以水中溶解矽於 UF 薄膜積垢行為及積垢成分為研究探討對象，其實驗架構及流程，如圖 3-2 所示。

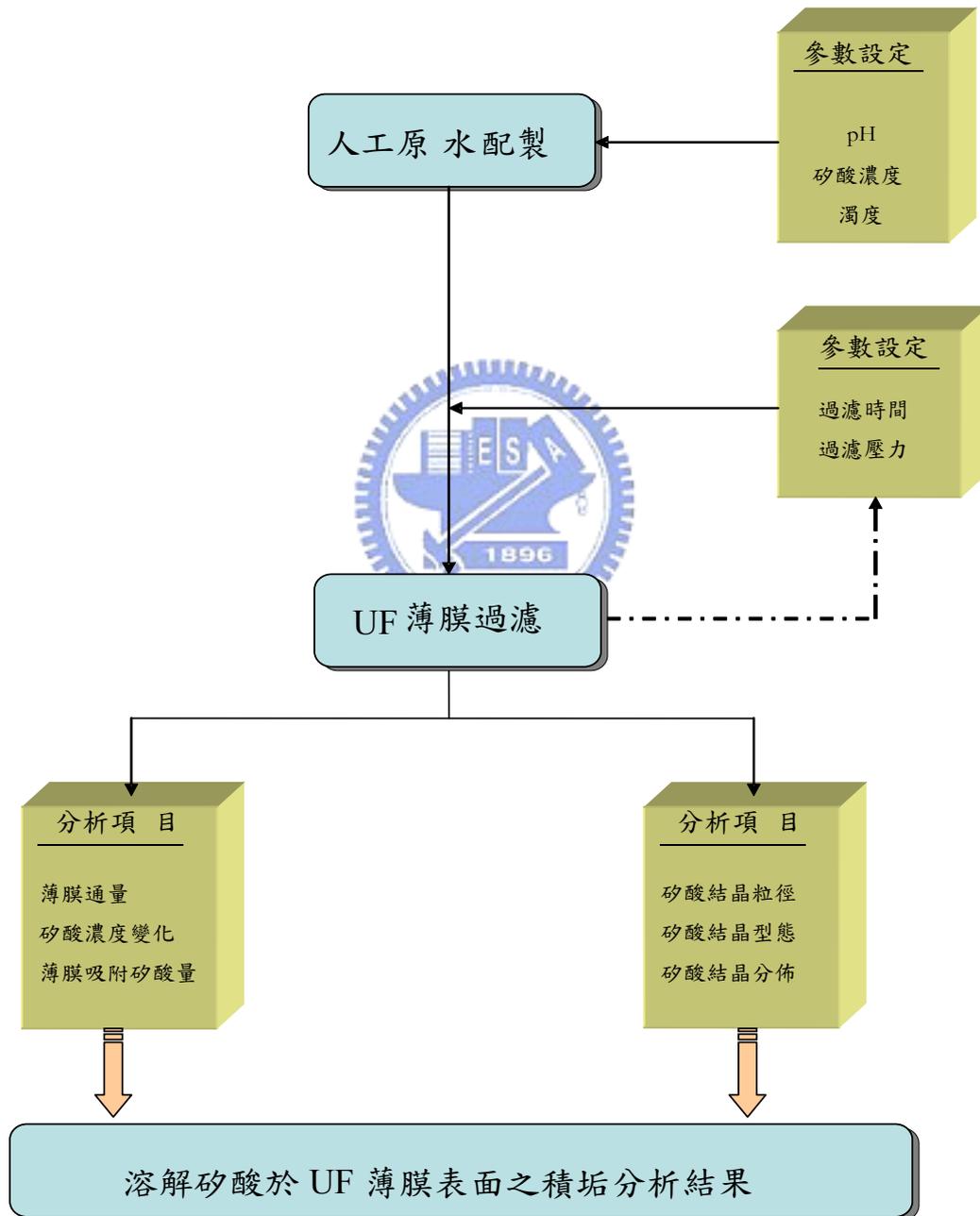


圖 3-2 實驗架構圖

3-2-2 實驗方法

按本章研究方法及實驗架構所述，本研究之實驗重點將可分為人工原水配製、UF 薄膜通量實驗，並深入探討溶解矽於膜表面及纖維層(Membrane supporting layer)中之累積情形。

實驗主要以矽酸濃度 80 mg/l，UF 過濾時間過濾 5 小時、36 小時及 72 小時等 3 組進行不同過濾時間對 UF 過濾所造成之影響；另外進行以飽和矽酸濃度 120 mg/l，過濾 36 小時，與 80 mg/l 之結果進行比較，探討不同進流濃度對 UF 過濾所造成之影響。實驗進行中，並以每 9 小時為間隔時間，取等量之濃縮液、過濾液及人工原水，分析其混合液之 pH 值及矽酸濃度變化。其中，原水之配製、UF 薄膜通量實驗、薄膜累積矽含量及溶解矽酸之定量方法詳述如下：

1. 原水水質配製

以矽酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 加入純水中，調配水溶液矽酸濃度分別為 80 及 120 mg/L 之兩種人工原水，並個別調整 pH 值至 9~10 左右。

2. UF 薄膜通量實驗

分別以純水(清水通量)及上述兩種不同矽酸濃度之人工原水，同以 1.0 bar 之固定操作壓力；直接經 UF 薄膜過濾。將過濾液及濃縮液分別收集，其中過濾液之通量變化值，藉由電子天平將其傳回 PLC 及電腦繪圖。

3. 溶解矽酸之定量

此研究中矽酸濃度量測原理乃根據環檢所之公告檢測方法中，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值接近 1.2 時，鉬酸鉍會與水中的矽、磷反應而呈現黃色，另外加入草酸或檸檬酸為了去除磷鉬酸的干擾，而不影響鉬酸鉍與矽酸之間的反應，且會與鉬酸鉍產生反應的矽酸只有單矽酸 (monosilicic acid, Si(OH)_4)，所形成的矽鉬酸 (silicomolybdic acid) 呈黃色。

實際量測乃利用美國HACH公司製造、型號DR/4000 之分光光度計，內建之Program 3350，偵測波長為 452 nm 進行分析，偵測矽酸濃度最大極限為 100 mg-SiO₂/L。

3-3 實驗材料

1. 矽酸鈉

使用林純藥公司生產之矽酸鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，於實驗中配製所需矽酸濃度溶液之藥品，以配製模擬CMP廢水溶解矽酸濃度所用。

2. 鉬酸鉍藥包

鉬酸鉍($(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酸性試劑及檸檬酸使用HACH公司提供(編號 24296-00)之矽酸量測藥包，水中的monosilicic acid與鉬酸鉍反應變色後以分光光度計(HACH DR/4000)測定，此藥包內含鉬酸鉍、酸劑及檸檬酸三種試劑。

3. 鹽酸

使用島久純藥公司製造之鹽酸(HCl)，將濃度配製至3 N及0.1 N，用於實驗調整操作酸鹼值所用。

4. 氫氧化鈉

使用Panreac公司製造之氫氧化鈉(NaOH)，將濃度配製至3 N及0.1 N，用於實驗調整操作酸鹼值所用。

5. PVDF 薄膜

GE Osmonics, Sepa CF PVDF UF JW Membrane (Part Number: 1155579), 30 kDa, USA。

3-4 實廠 CMP 廢水與人工原水之比較

本研究所調配之人工原水水質，係參考採集自新竹科學園區內某半導體廠 CMP 廢水水樣，其組成來源現況為廠內氧化層研磨廢水、金屬層研磨廢水及 Reclaim 廢水之混合廢液。以下將其水質特性比較如表 3-1 所示。

由於本研究聚焦於溶解矽酸所造成之 UF 導膜積垢問題，故僅參考其 pH 值及矽酸濃度二項數據，以進行實驗用之人工原水配製。其中，實廠 CMP 廢水之 pH 值介於 7.9~9 之間，屬偏鹼性水溶液；而人工原水因使用矽酸鈉調配高濃度矽酸濃度時，水溶液將產生鹼度致使 pH 值為鹼性，且 pH 值達約 10.6 左右，因此將不同矽酸濃度之人工原水 pH 值均定為 10~11 之間。另外，在溶解矽酸方面，實廠廢水濃度約為 40~95 mg/L 之間；人工原水則為考量濃度極化影響及放大效果，將其溶解矽酸範圍拉大為 40~120 mg/L，並以 40、80 及 120 mg/L 三種濃度之水樣進行實驗。

表 3-1 CMP 廢水與人工原水之比較

水質項目	CMP 廢水	人工原水
pH 值	8.38 ~ 9.30	10.45
導電度($\mu\text{S}/\text{cm}$)	95.0 ~ 152.5	---
濁度(NTU)	193.4 ~ 342.4	---
總有機碳(mg/L)	36.8 ~ 53.6	---
總矽濃度(mg/L as SiO_2)	489.0 ~ 934.2	---
溶解性矽濃度(mg/L as SiO_2)	43.7 ~ 90.2	80/120
界達電位(mV)	-53.4 ~ -58.4	---
顆粒粒徑(nm)	76 ~ 245	---

3-5 實驗設備及分析儀器

3-5-1 實驗設備

本研究實驗設備，主要包括人工原水儲槽、蠕動式泵浦、平板模組、電子天平、可程式控制器（Program Logic Controller，PLC）及 PC 等（如圖 3-3）。

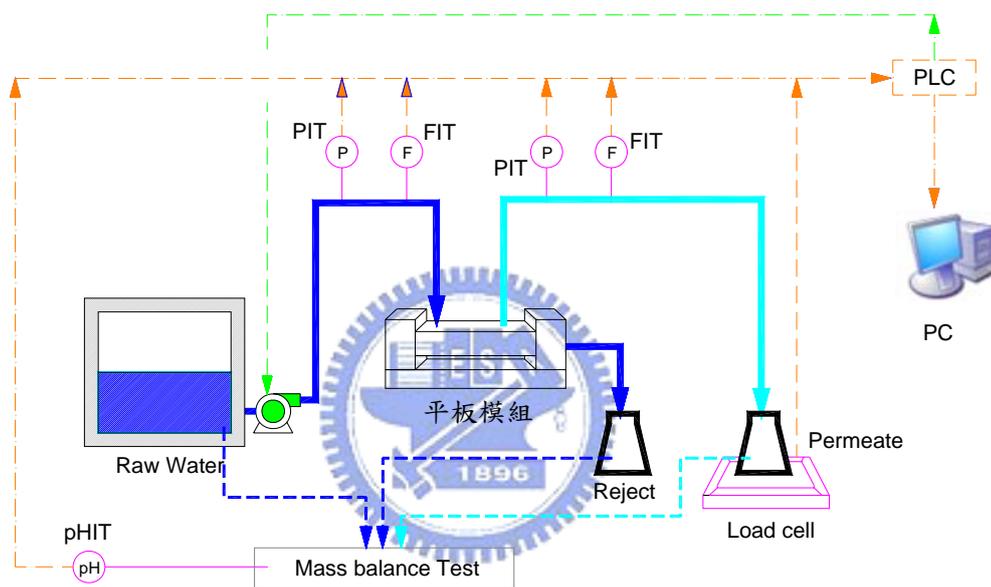


圖 3-3 實驗設備示意圖

1. 蠕動式泵浦

MasterFlex，型號為 7518-10

2. 平板模組（Cross-flow 式 UF 模組，如圖 3-4）

GE Osmonics SEPA CFII，Maximum Pressure 69 bar，USA



圖 3-4 薄膜模組

3. 電子天平

台製，型號為 7518-00，本實驗使用其量測濾過水量。

4. 可程式控制器

廠牌為 Allen-Bradley，型號為 MicroLogix-1100，主要功用係接收 pH Meter 與電子天平傳回之類比訊號，並將其訊號傳至圖控程式及 PC 計錄；按圖控畫面輸入之時間參數控制蠕動式泵浦起停動作。

5. 圖控程式及 PC

圖控程式係美國製，廠牌為 Intouch，版本為 V7.1，主要功用為操作者與 PLC 溝通介面及資料收集分析系統(SCADA)，例如：顯示機械與儀表狀態、提供使用者參數值修改，本實驗中主要為控制泵浦運轉時間及儀表數值記錄與繪圖（如圖 3-5）。

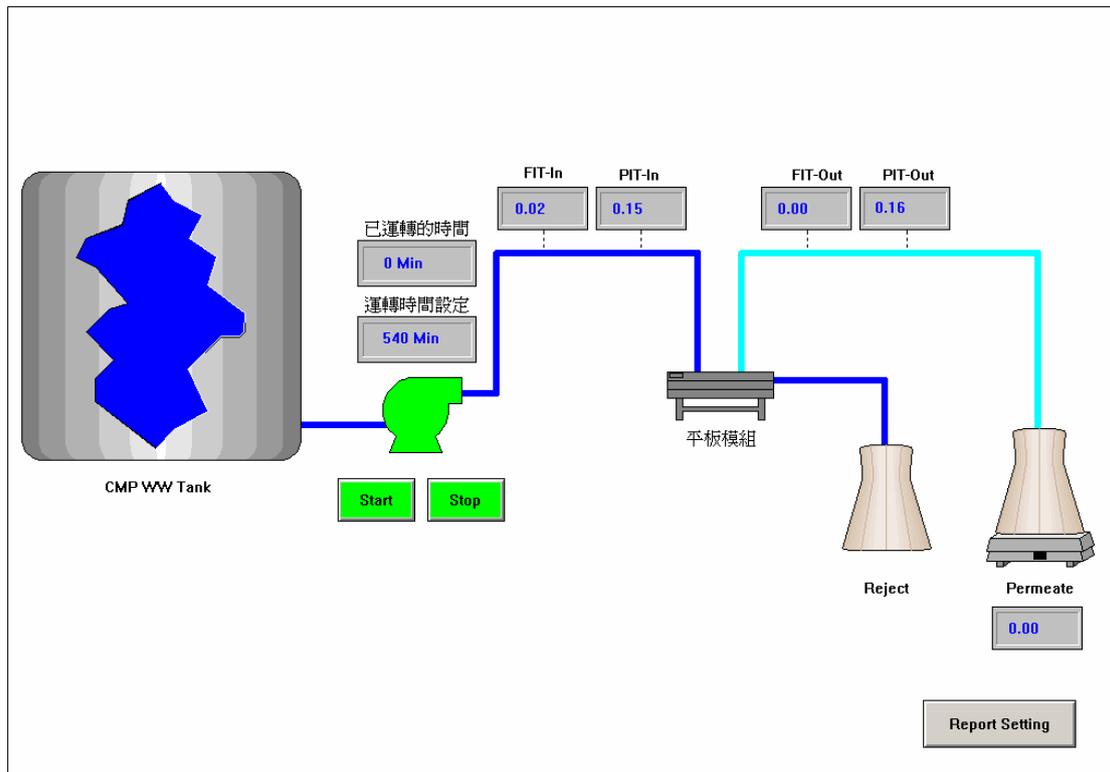


圖 3-5 圖控程式畫面

3-5-2 分析儀器

1. 分光光度計 (Spectrophotometer)

為美國HACH公司製造、型號DR/4000 之分光光度計，內建之Program 3350 可量測其矽酸濃度，偵測波長為 452 nm、偵測矽酸濃度最大極限為 100 mg-SiO₂/L。

2. pH 測定計

為 SCHOTT 公司製造、型號為 CG840 之酸鹼值量測器，可測至小數點後第二位；實驗進行前必以 pH 校正液校正後方可使用。

3. 冷陰極式(Cold Cathode)電子槍場發射掃描式電子顯微鏡

為日本 JEOL 公司製造、型號為 JSM-6700F 使用加速電壓為 5 KV，放大倍率為 100 k。

4. X 光能量散譜儀 (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

OXFORD INCA ENERGY 350 ; UK，用以分析定性與定量微區元素。

5. 化學分析能譜儀

(Electron spectroscopy for chemical analysis system, ESCA)

主要是藉由量測 X 光光電子能譜來分析材料表面各種元素的化學狀態，也可以稱之為 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, 其英文縮寫為 XPS)，用以分析材料之表面元素與特性組成及利用光子蝕刻技術 (etching) 不同縱深斷面 (depth profile) 之材料特性。

第四章 結果與討論

4-1 溶解矽酸對過濾液流通量之影響

本研究配置 80 mg/L 之溶解矽酸人工原水模擬實廠 CMP 廢水之溶解矽酸對 PVDF 薄膜積垢阻塞之影響探討，研究中進行 PVDF 通過清水通量 (J/J_0) 測試為實驗控制組，另一條件為 PVDF 薄膜實際通過溶解矽酸，由於溶解矽酸 pH 值範圍為 9 ~ 10，所以將原水配製起始 pH 值設為 10，並模擬實際實廠之處理狀況，經由實驗結果發現如圖 4-1，過濾時間初期 120 分鐘以內 PVDF 薄膜通過清水後通量約下降 10% 與過濾溶解矽酸之薄膜相似，隨著過濾時間增加，當過濾時間進行 120 分鐘後，其過濾液通量與清水通量相較約下降 20% (此比例一般為實廠於反沖洗操作之設計數據)；而當過濾矽酸實驗進行至 300 分鐘時，其 J/J_0 值已下降 45%，初步判斷 PVDF 薄膜逐漸形成積垢與阻塞現象造成通量衰減，為了驗證是否薄膜阻塞皆為溶解矽酸所造成，於 4-2 章節將探討原水與過濾液及濃縮液之質量平衡關係 (mass balance)，驗證積垢現象為溶解矽酸所造成。

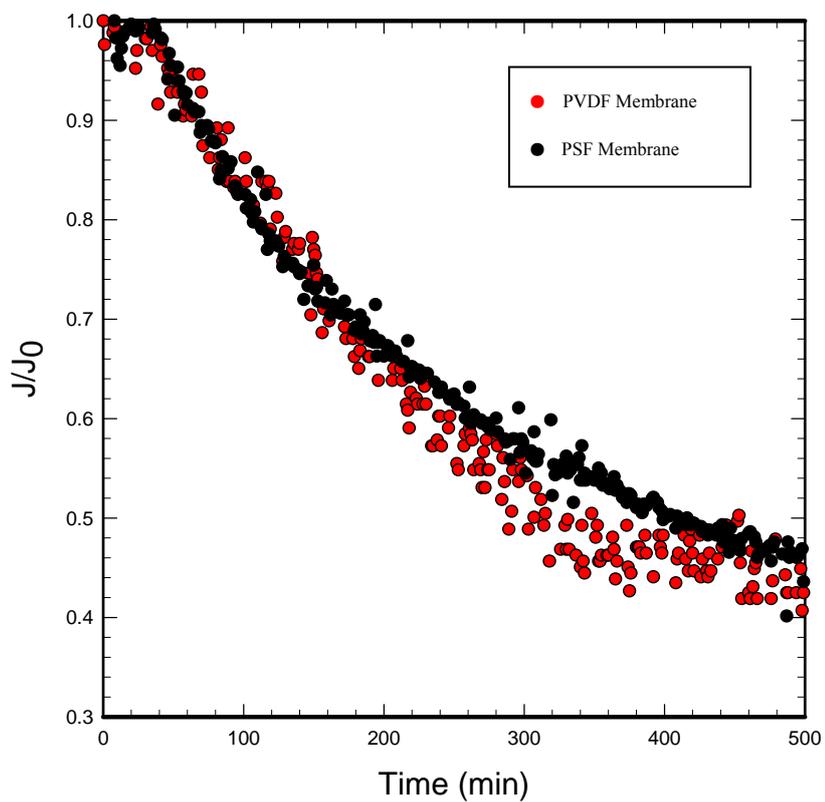


圖 4-1 人工原水過濾液流通量變化
(溶解矽酸濃度 80 mg/L，pH 值為 10)

4-2 溶解矽酸之濃度變化

為瞭解溶解矽酸濃度變化及其於薄膜之吸附量，將探討原水與過濾液及濃縮液之質量平衡關係(mass balance)，驗證積垢現象為溶解矽酸所造成，研究中將採單向進流，即人工原水流經 UF 單元後不再回流原水槽，分別收集過濾液及濃縮液，並於每 9 小時取等量之人工原水、過濾液及濃縮液加以混合，分析混合液溶解矽酸濃度並紀錄之(詳表 4-1)。收集原水與過濾液及濃縮液經由分析矽酸濃度後計算總溶解矽酸濃度，不足原本人工配置矽酸濃度約 120 mg/L 為可能為累積於薄膜之矽酸量，如 4.1 式所示

溶解矽酸濃度=原水經過濾後濃度+濃縮液濃度+



累積量於薄膜之矽酸濃度--- (4.1)

由表 4-1 及圖 4-2 結果得知，初始矽酸濃度為 120 mg/L，實驗過濾時間進行總計 72 小時，過濾期間總矽酸濃度雖有些許不穩定跳動情形，但隨著過濾時間增加矽酸濃度有下降減少之趨勢；其濃度不穩定情形初次出現於實驗進行 18 小時之後，其主要原因可能為，此時薄膜中之積垢已達一定數量，此時膜表面累積之固態矽再度溶出於水體溶液中，導致此混合液之溶解矽酸濃度上升。

經由 4-1 節過濾通量與矽酸濃度質量平衡結果得知，溶解矽酸確實會造成薄膜阻塞與積垢現象發生，但是，溶解矽酸之積垢與實際阻塞機制於文獻上並無實際驗證，所以本研究將於 4-3 節中進一步探討，希望利用精密儀器進行其結構分析與驗證，針對矽酸對薄膜阻塞之現象分析出主要阻塞之物種與溶解矽阻塞於薄膜實際位置與機制。

表 4-1 過濾時間與矽酸濃度之關係

Time (Hr)	Conc. (mg/L)
0	114.15
9	104.9
18	100.6
27	105.8
36	100.5
45	108.6
54	94.1
63	99.2
72	96.5

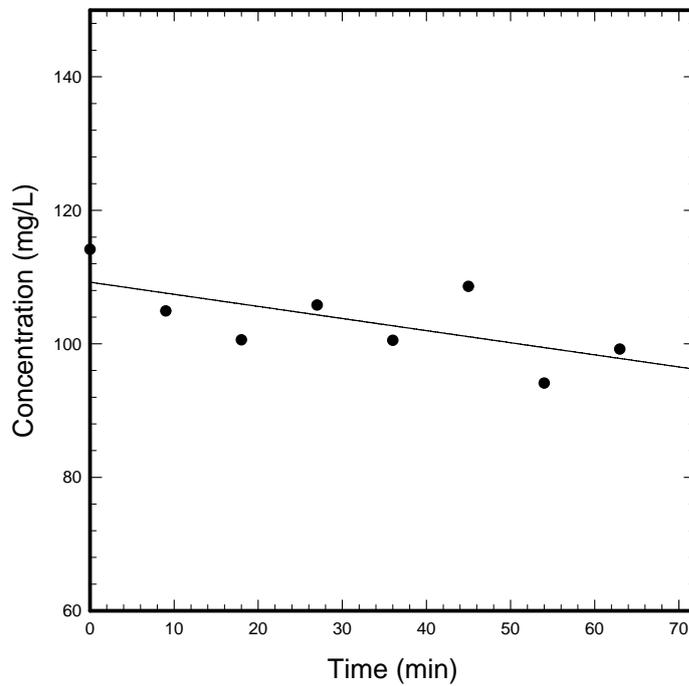


圖 4-2 總溶解矽酸濃度變化

(等量人工原水、過濾液及濃縮液之混合液)

4-3 溶解矽酸於薄膜積垢之分析

本試驗將探討經由不同矽酸濃度與過濾時間，薄膜經由溶解矽酸過濾後薄膜積垢位置與物種進行探討，以不同溶解矽酸濃度及過濾時間分別進行，實驗組別共計 4 組分別為低濃度矽酸濃度(80 mg/L)過濾時間為 5、36、72 小時與第 4 組為高矽酸濃度(120 mg/L) 過濾 36 小時後之薄膜，將對各組實驗之薄膜樣本，分別按薄膜表面及薄膜縱斷面兩部份以 SEM (為冷陰極式電子槍場發射掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM-6700F; 日本) 使用加速電壓為 15 kV, 放大倍率為 10000 倍) 與 EDS 分析，說明討論其薄膜積垢分析結果。

經由 SEM 分析薄膜表面微結構結果如圖 4-3a ~ 圖 4-3e 所示，由實驗結果得知，圖 4-3a 為空白 PVDF 薄膜之表面型態，表面為多孔洞之纖維薄膜，當過濾 80 mg/L 之矽酸 5 小時後形成如薄層狀積垢(如圖 4-3b)，當經過較長時間 36 小時過濾後，薄膜表面積垢更加明顯(如圖 4-3c)，且呈現凹凸不平層片狀結構； 72 小時後比 36 小時積垢凹陷處與未積垢處已經被填滿，呈現更加密實與更厚實之積垢狀態(如圖 4-3d) 由上述結果可證實經溶解矽酸過濾後 fouling 更加嚴重，且積垢於薄膜上面之物種經由 EDS 定性發現多為矽物種。另外，經過高矽酸濃度 120 mg/L 過濾 36 小時結果發現其表面積垢情形相較於同實驗時間，矽酸濃度 80 mg/L 之實驗樣本更加明顯(如圖 4-3e)。綜合以上結果得知，薄膜表面積垢現象會隨著過濾時間增加與矽酸濃度增加有顯著之影響。

上述結果為薄膜表面之微結構積垢現象，再者，將薄膜以液態氮製備成薄膜斷面試片樣品，經 SEM 分析後之微結構現象如圖 4-4a~

圖 4-4d 所示，SEM 使用加速電壓為 15 kV，放大倍率為 200 ~ 300 倍。依 SEM 實驗結果顯示，各組不同時間薄膜與空白薄膜表面多為纖維且多孔洞之為過濾剖面。因此，將於本章第 4-3-2 節中以其 SEM 照片使用 Mapping 方法，進一步分析其薄膜斷面之纖維層是否有矽酸結晶積垢存在。



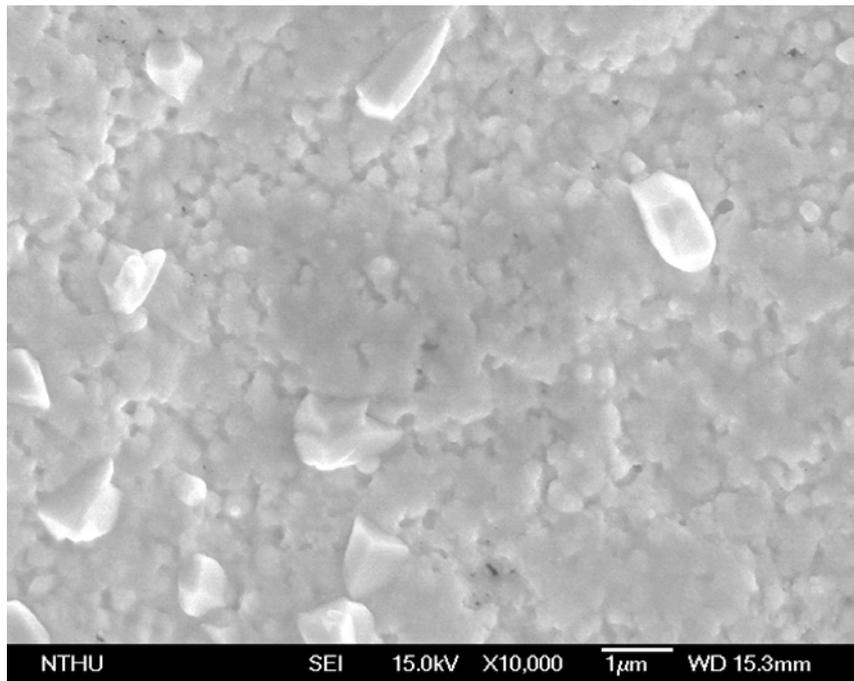


圖 4-3 a 空白薄膜表面 SEM 分析
(15 kV, x 10000 k)

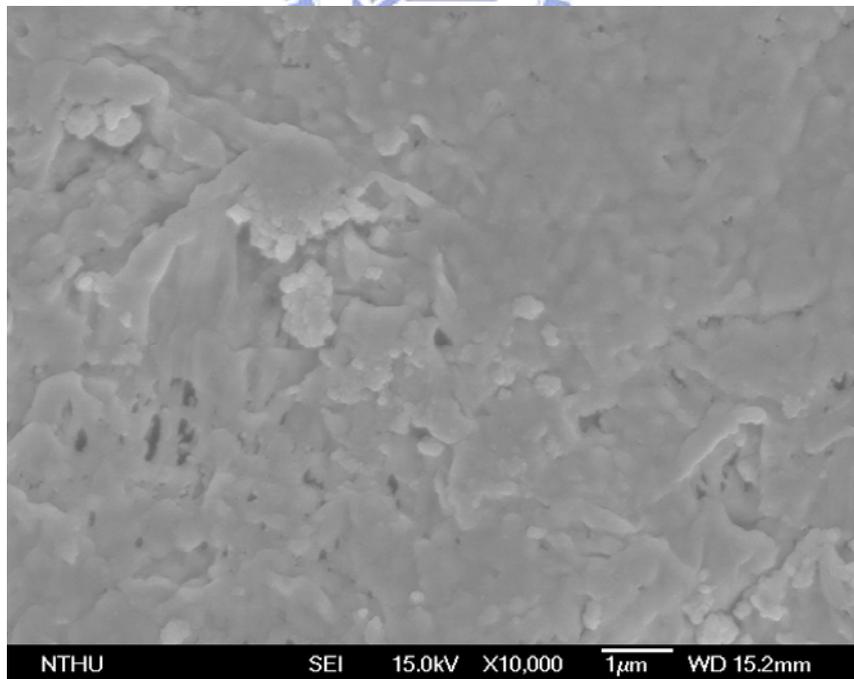


圖 4-3 b 薄膜表面 SEM 分析 1
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 5 小時)

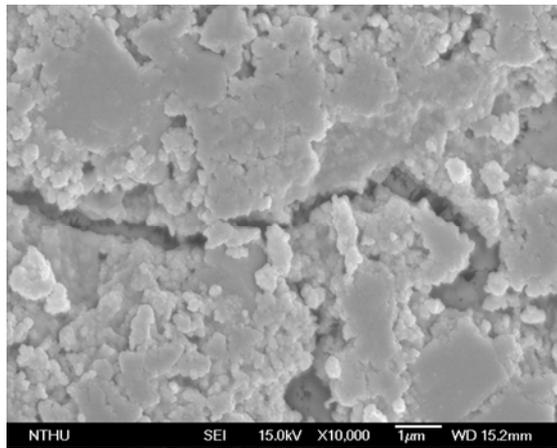


圖 4-3 c 薄膜表面 SEM 分析 2
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 36 小時)

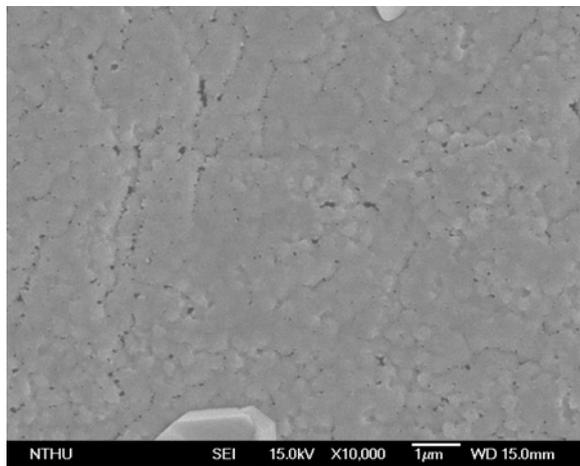


圖 4-3 d 薄膜表面 SEM 分析 3
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 72 小時)

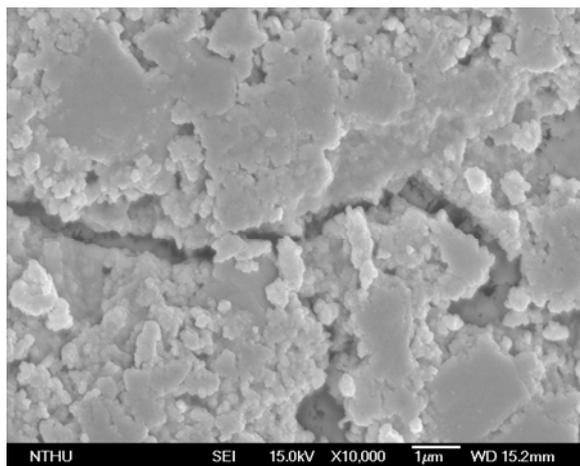


圖 4-3 e 薄膜表面 SEM 分析 4
(矽酸濃度 120 mg/L、過濾 36 小時)

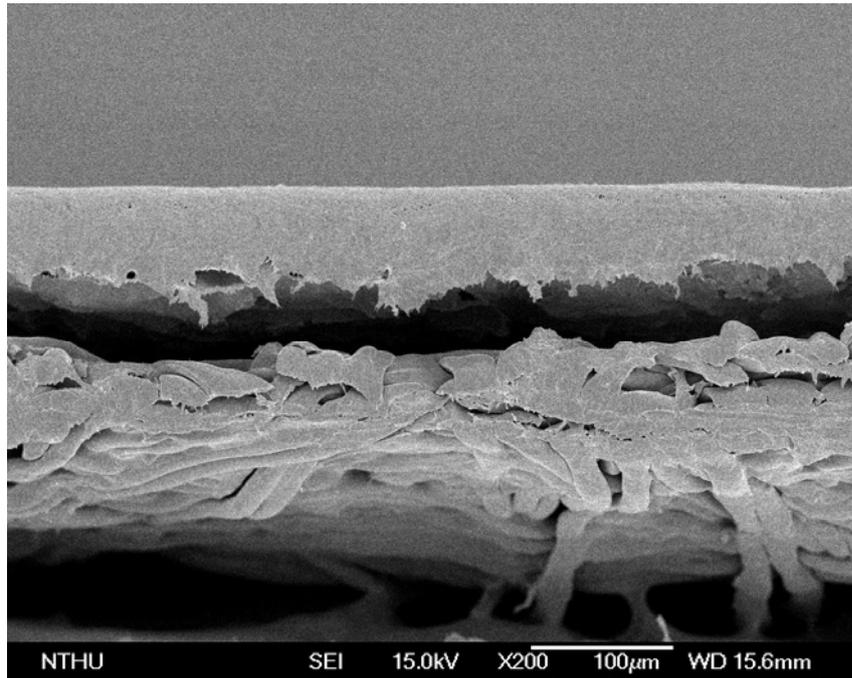


圖 4-4 a 薄膜斷面 SEM 分析 1
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 5 小時)

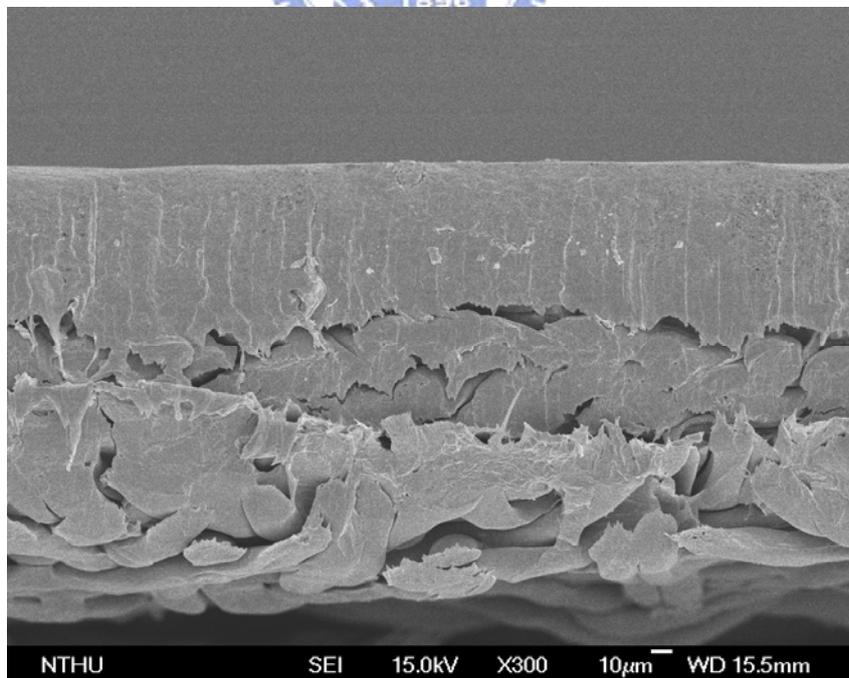


圖 4-4 b 薄膜斷面 SEM 分析 2
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 36 小時)

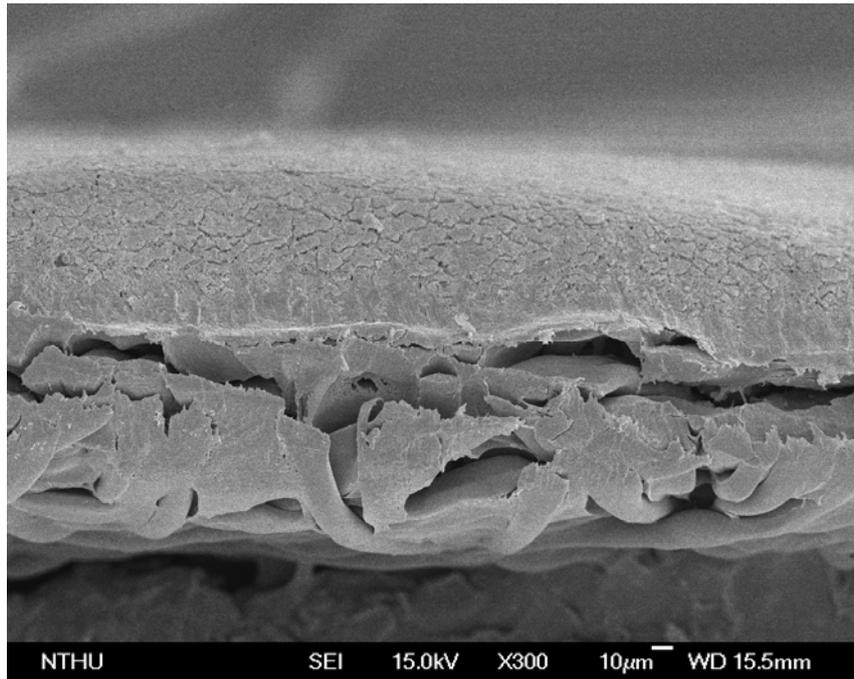


圖 4-4 c 薄膜斷面 SEM 分析 3
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 72 小時)

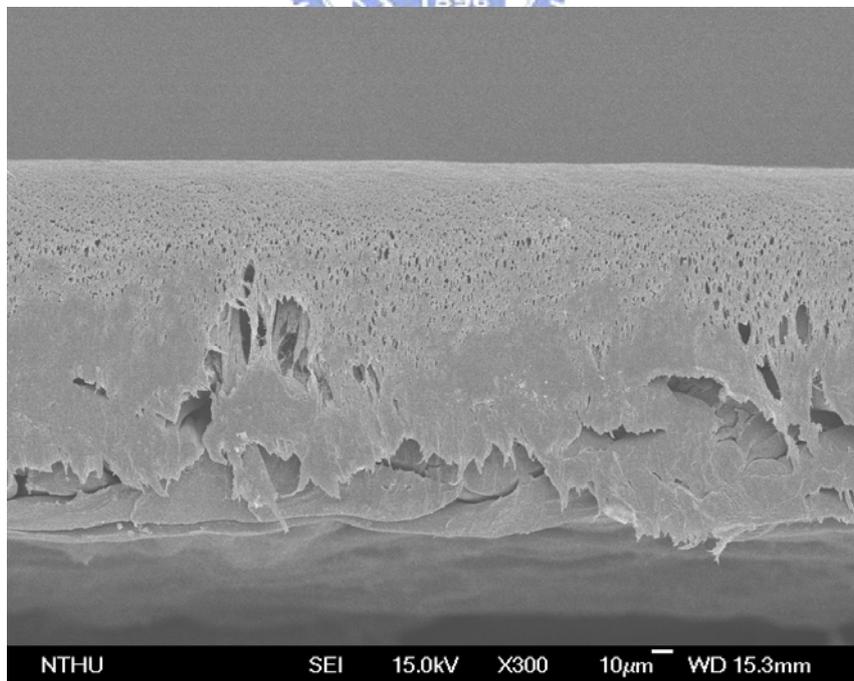


圖 4-4 d 薄膜斷面 SEM 分析 4
(矽酸濃度 120 mg/L、過濾 36 小時)

另外，以 EDS 定性與半定量薄膜表面積垢之微區元素分析，薄

膜樣本為過濾矽酸濃度為 80 mg/L 經過 24 小時之樣本，實驗結果除鈉、碳及氧元素外，積垢成分主要為含矽元素所組成(如圖 4-5 所示)。

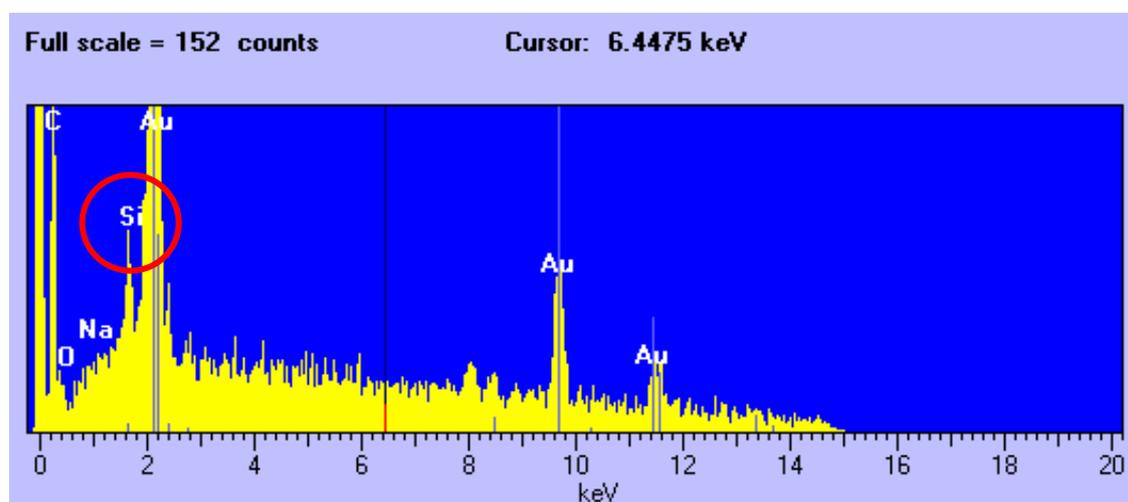


圖 4-5 薄膜表面 EDS 分析



4-3-1 矽酸結晶之粒徑

溶解矽酸濃度 80 mg/L 之人工原水在過濾 5 小時後，依薄膜表面 SEM 分析照片顯示(如圖 4-6 a 所示)，其表面積垢之顆粒粒徑約為 100~200 nm 左右；過濾 36 小時之 SEM 照片(如圖 4-6 b 所示)顯示，其表面積垢之顆粒逐漸互相結合為較大岩狀物；而過濾 72 小時之 SEM 照片(如圖 4-6 c 所示)則顯示，其表面積垢之顆粒已逐漸結合為緻密岩狀物。因此，由 SEM 分析結果推論，溶解矽酸乃依照本研究第二章中 Carman 在 1940 年發表二氧化矽顆粒的聚合理論，循鹼性水體且無鹽類環境下(詳圖 2-6，路徑 B)，以顆粒粒徑成長及結構方式造成薄膜阻塞。

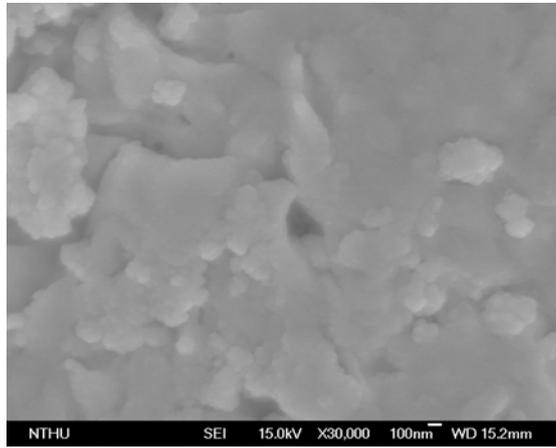


圖 4-6 a 薄膜表面 SEM 分析 5
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 36 小時)

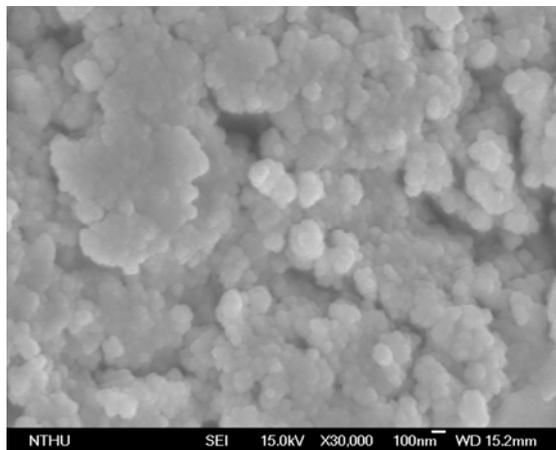


圖 4-6 b 薄膜表面 SEM 分析 6
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 36 小時)

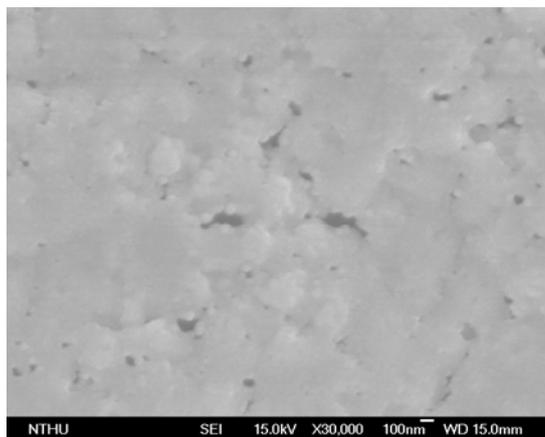


圖 4-6 c 薄膜表面 SEM 分析 7
(矽酸濃度 80 mg/L、過濾 36 小時)

4-3-2 矽酸結晶分佈

為了解溶解矽酸於 UF 薄膜中之結晶分佈情形，以下採用矽酸濃度 120 mg/L，過濾 36 小時之薄膜樣本，進行表面 SEM-Mapping 分析 mapping，主要目的為利用元素所具有之獨特吸收波，可測量出不同元素之成分，經由 mapping 可得知積垢薄膜矽結晶實際位置，圖 4-7a 為積垢薄膜表面經由 mapping 結果發現矽元素與矽酸結晶分佈如圖 4-7 b，亮點均為含矽物質，由此可知，照片中之結垢物確實為矽酸結晶。

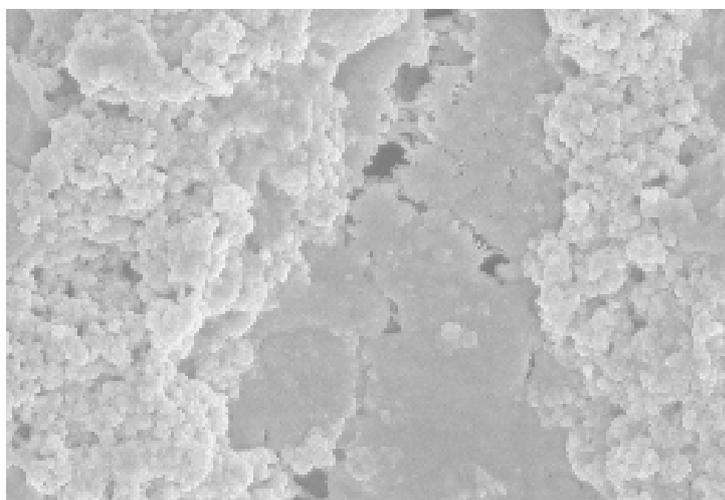


圖 4-7 a 薄膜表面 SEM 分析 8
(矽酸濃度 120 mg/L、過濾 36 小時)

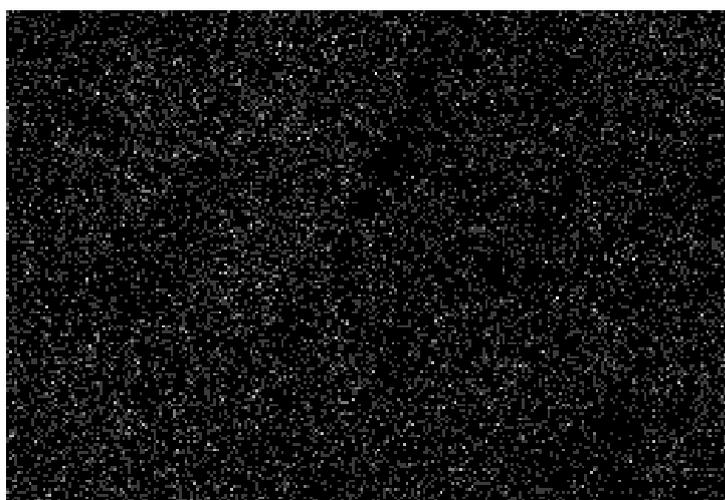


圖 4-7b 薄膜表面 SEM-Mapping 分析

由於國內外諸多參考文獻中，關於薄膜纖維層 (Membrane supporting layer) 中積垢之相關研究甚少，為進一步了解溶解矽酸是否將可能於 UF 薄膜纖維層產生結晶，以下圖 4-8 a 為採上述相同薄膜樣本，並將其以液態氮固定後進行斷面切片之 SEM 掃瞄，並進行其 SEM-Mapping 分析分析，結果顯示：薄膜纖維層亦出現明顯矽酸結晶，如圖 4-8 b 亮點均為含矽物質。以此可推論，高濃度溶解矽酸存在於水溶液時，隨著時間增長及高壓，溶解矽酸不僅可能由液態轉化為固態顆粒於薄膜表面沈降、附著而生成濃實結垢；溶解矽酸亦可能穿越薄膜孔洞附著於纖維層中纖維而形成結垢。

實務上不管是薄膜表面或薄膜纖維層中，一但水中溶解矽酸形成嚴重結垢，過濾通量將銳減以致系統效能低落。另外，對薄膜而言將視為不可回復之破壞，既使以實廠常使用之加溫鹼性清潔液輔以高壓模式清洗薄膜，其效果亦十分有限，徒增薄膜結構性破壞而已。故可知水中溶解矽酸對於以薄膜單元處理回收 CMP 廢水時，絕對是不可忽略的一項難題。

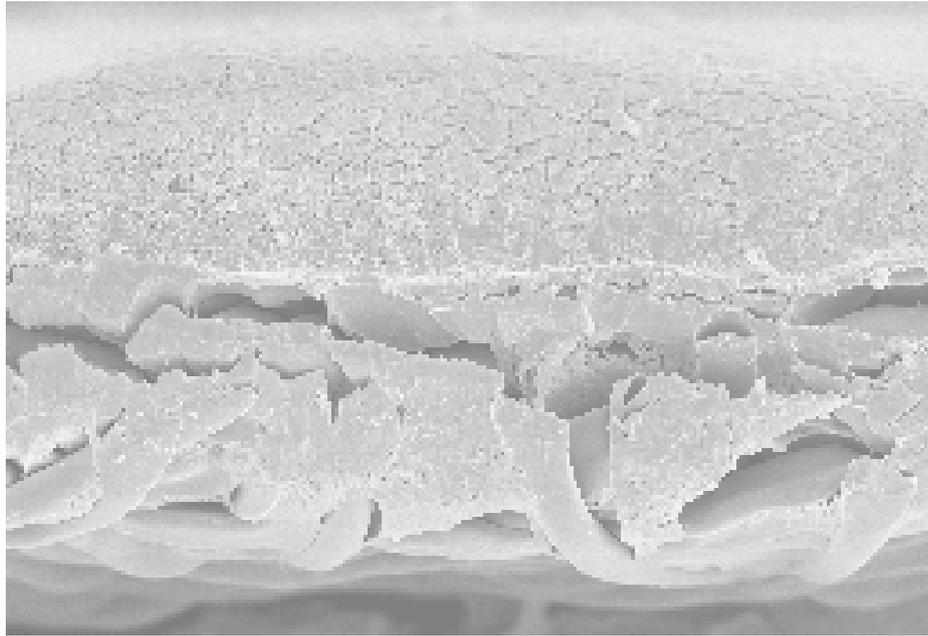


圖 4-8 a 薄膜斷面 SEM 分析 5
(矽酸濃度 120 mg/L、過濾 36 小時)



圖 4-8 b 薄膜斷面 SEM-Mapping 分析

4-3-3 矽酸結晶之型態分析

在本章前述各節之結果及討論後，對於溶解矽酸在 UF 薄膜所形成矽酸結晶之粒徑大小與分佈情形已有充分了解，接下來本節將進一步利用化學分析能譜儀 (ESCA)，藉由量測 X 光光電子能譜來分析矽酸結晶表面各種元素的化學狀態及利用其光子蝕刻技術 (etching) 觀察矽酸結晶縱深斷面 (depth profile) 之材料特性。

首先，為能成功得到明顯分析結果，採用較極端樣本(矽酸濃度 120 mg/L，過濾 36 小時之薄膜表面樣本) 進行 ESCA 全光譜掃描分析，經由分析結果得知 (圖 4-9 薄膜表面 ESCA 全光譜掃描)，圖中於結合能 155 eV 及 120 eV 處均有矽元素訊號存在，而結合能 530.3 eV 有為數頗多之 O 1s 出現，其他尚有 Na 1s、F 1s 及 C 1s 等元素。由此證實，薄膜表面樣本確實存在含矽元素，可繼續進行後續含矽物種之深入分析。

另外，針對實驗前後薄膜表面含矽化合物質 ESCA 比對分析(矽酸濃度 120 mg/L，過濾 36 小時之薄膜表面樣本及空白薄膜)之結果如圖 4-10 所示，由圖中清楚得知，實驗後薄膜表面樣本之含矽化合物質波峰明顯出現於結合能 102 eV 處，強度為 3100 cps、；而實驗前空白薄膜則無波峰出現。由此可知，薄膜表面含矽化合物質確實為實驗進行後所產生；且了解上述含矽化合物質之總電子強度為 3100 cps。

接續上述結果後，將矽酸結晶運用 etching 技術以每層 10 nm 深度進行分析 depth profile 工作，惟此設備 etching 最大深度限制為 90

nm。故本分析係按上述薄膜表面樣本之單點進行總計 9 層分析工作，分析時以每層 etching 矽酸結晶物質之總 X 光光電子強度進行分峰，依據結果對照特性電能表，綜觀其各層結果得知主要組成為 Si (99.6 eV)、Si₂O (100.6 eV)、SiO (101.6 eV) 及 SiO₂ (103.6 eV) 四種物種 (詳表 4-2)，綜合以上結果推估溶解矽酸主要為元素 Si 所組成，但是隨著過濾時間增加，薄膜表面開始沉積 Si 之物種產生結晶化現象如 SiO 或 SiO₂ 等物種造成薄膜表面積垢現象之形成，經由基礎化學原理得知此積垢形成 Si 物種會純粹化合物 SiO₂ 之積垢現象更緊密且更難清洗。

在 ESCA 分析出結晶內容後，雖無法進一步準確解析出各物種之數量，但按個別強度依然可半定量判定其關係。以下茲將各層詳細分析結果整理分述如下：

1. 第 1 層 etching 觀察 depth profile 分析結果(詳如圖 4-11):
本層矽酸結晶之波峰強度為 12060 cps，分峰結果 Si 之強度為 2850 cps，比例上約佔 24 %；Si₂O 之強度為 3010 cps，比例上約佔 25 %；SiO 之強度為 3500 cps，比例上約佔 29 %；SiO₂ 之強度為 2700 cps，比例上約佔 22 %。
2. 第 2~3 層 etching 觀察 depth profile 分析結果：
大致與第 1 層相同
3. 第 4 層 etching 觀察 depth profile 分析結果(詳如圖 4-12):
本層矽酸結晶之波峰強度為 13100 cps，分峰結果 Si 之強度為 5000 cps，比例上約佔 38 %；Si₂O 之強度為 0 cps；SiO 之強度為 4100 cps，比例上約佔 32 %；SiO₂ 之

強度為 4000 cps，比例上約佔 31 %。

4. 第 5~8 層 etching 觀察 depth profile 分析結果：

大致與第 4 層相同

5. 第 9 層 etching 觀察 depth profile 分析結果 (詳如圖 4-13)

本層矽酸結晶之波峰強度為 22100 cps，分峰結果 Si 之強度為 6000 cps，比例上約佔 27 %； Si_2O 之強度為 3800 cps，比例上約佔 17 %；SiO 之強度為 5300 cps，比例上約佔 24 %； SiO_2 之強度為 7000 cps，比例上約佔 32 %。

綜合上述結果，圖 4-14 係將前述各層矽酸結晶分析結果，以縱斷圖面方式整理說明，由圖觀察得知，隨深度增加 (結晶時間增加)，固態 SiO_2 比例 (數量) 有明顯增加之趨勢。另外，矽元素及氧元素彼此之鍵連，似乎因環境及時間產生一定變化關係，值得深入探討與研究。

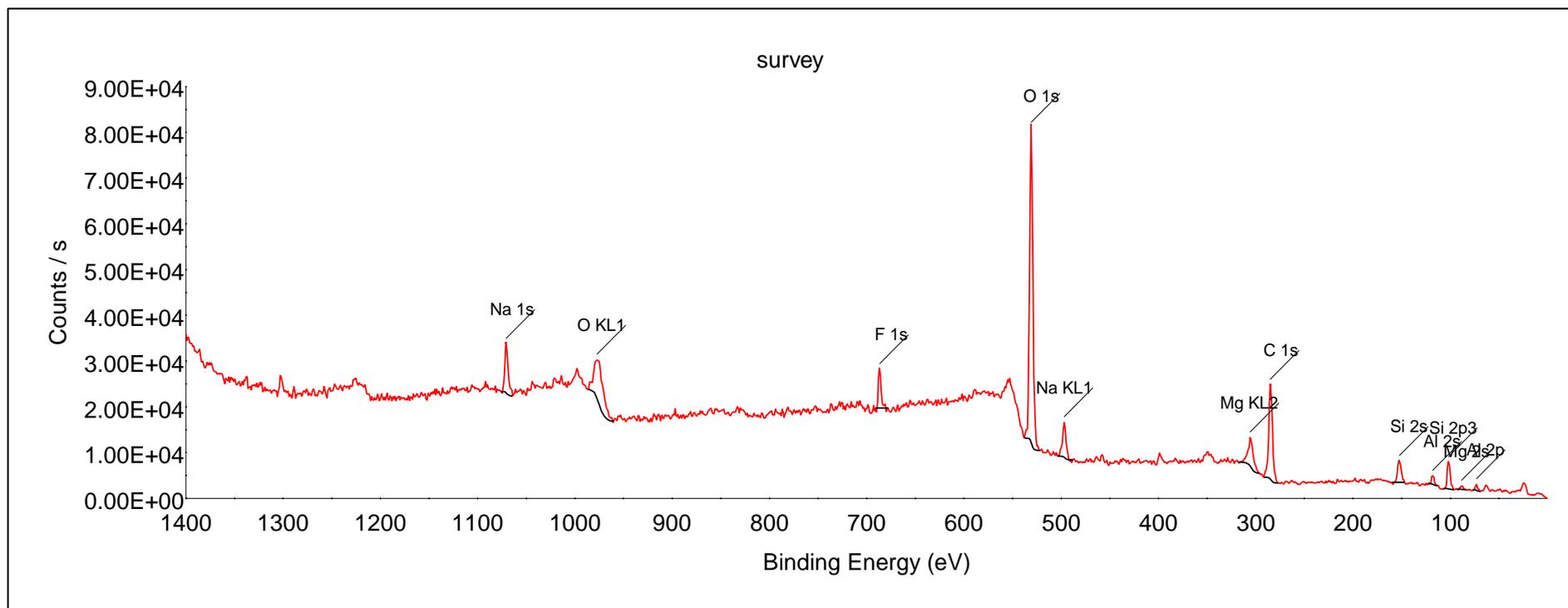


圖 4-9 薄膜表面 ESCA 全譜圖

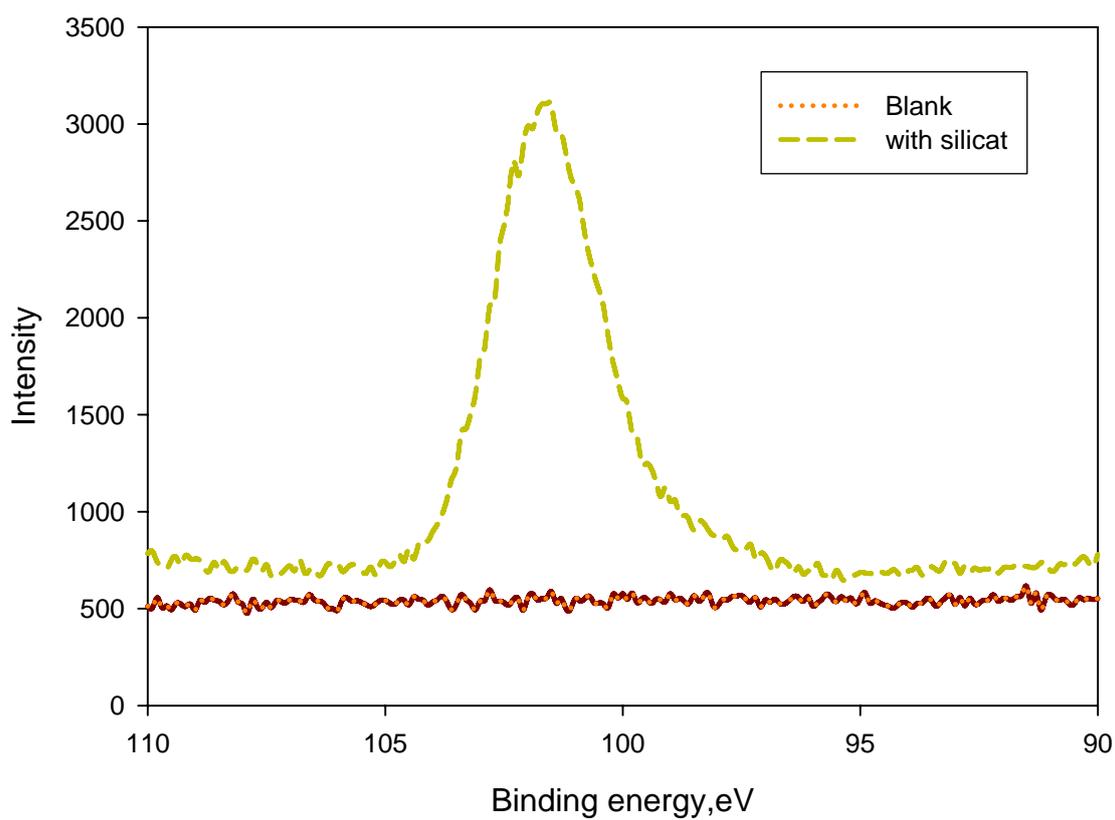


圖 4-10 含矽化合物質 ESCA 圖譜

表 4-2 含矽物種對應之 X 光光電子能譜

Bonding unit	EB (eV) Si 2p _{3/2} region
Si	99.6
Si ₂ O	100.6
SiO	101.6
SiO ₂	103.6

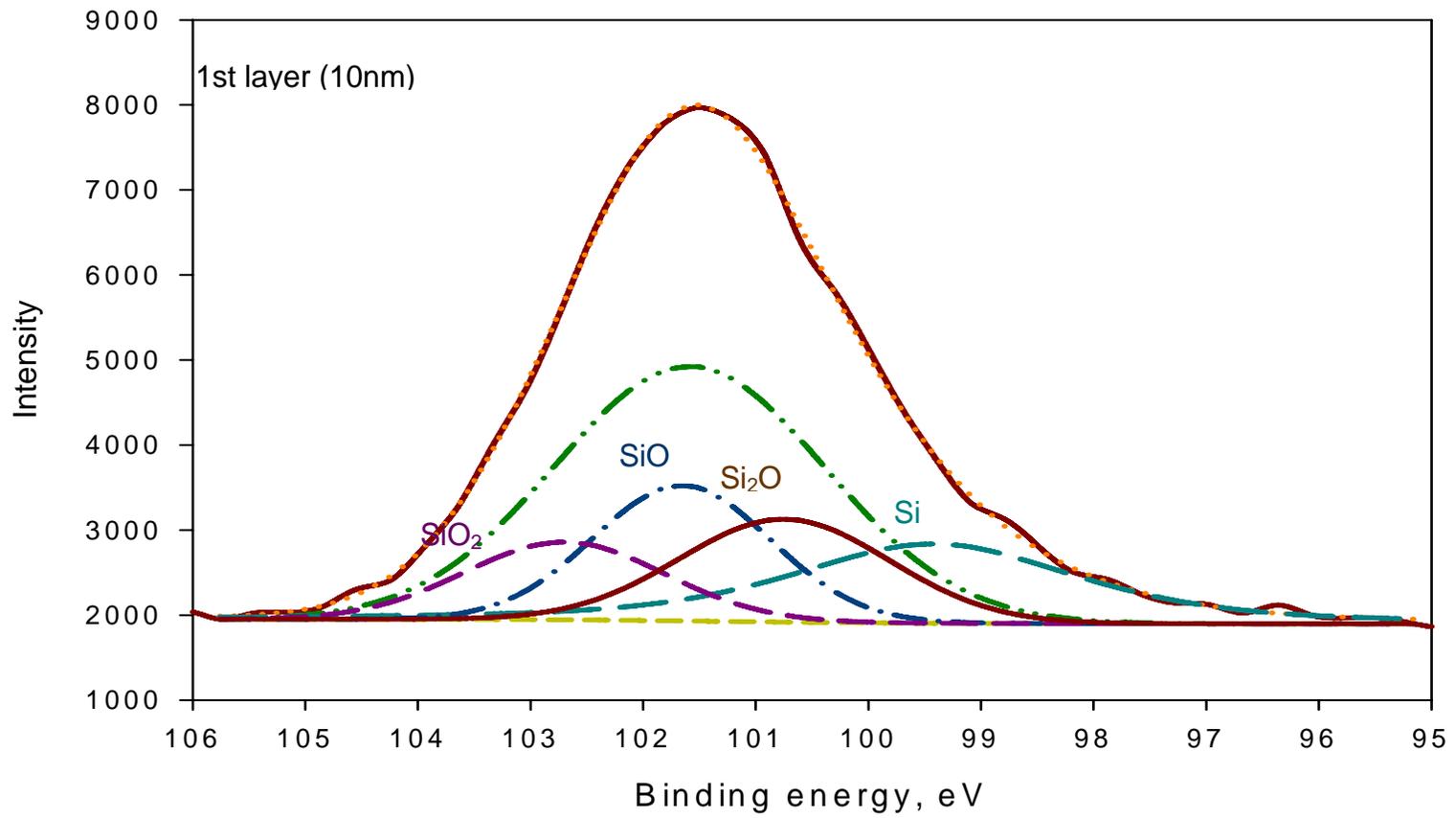


圖 4-11 矽酸結晶第 1 層 Si etching 圖譜

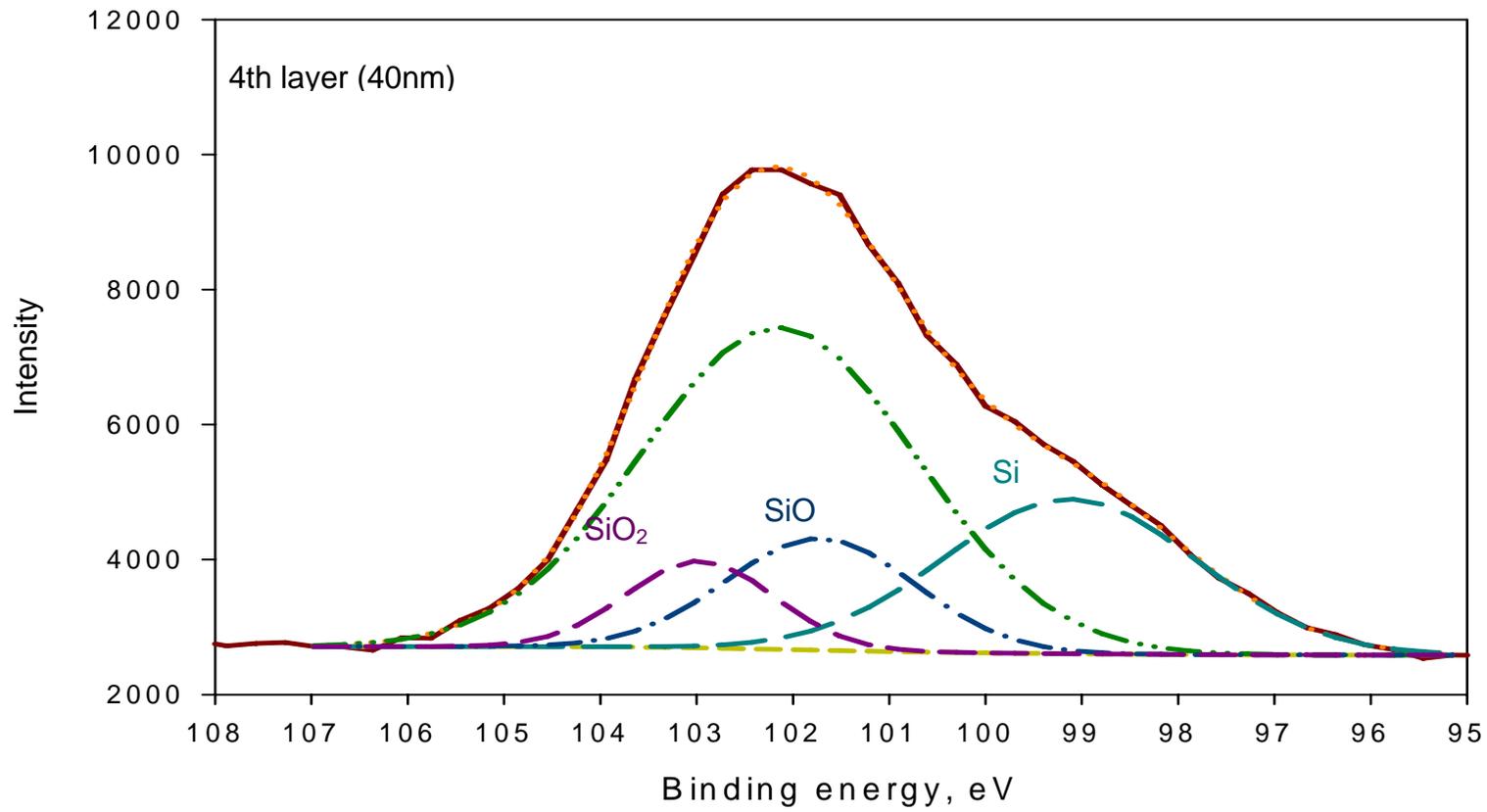


圖 4-12 矽酸結晶第 4 層 Si etching 圖譜

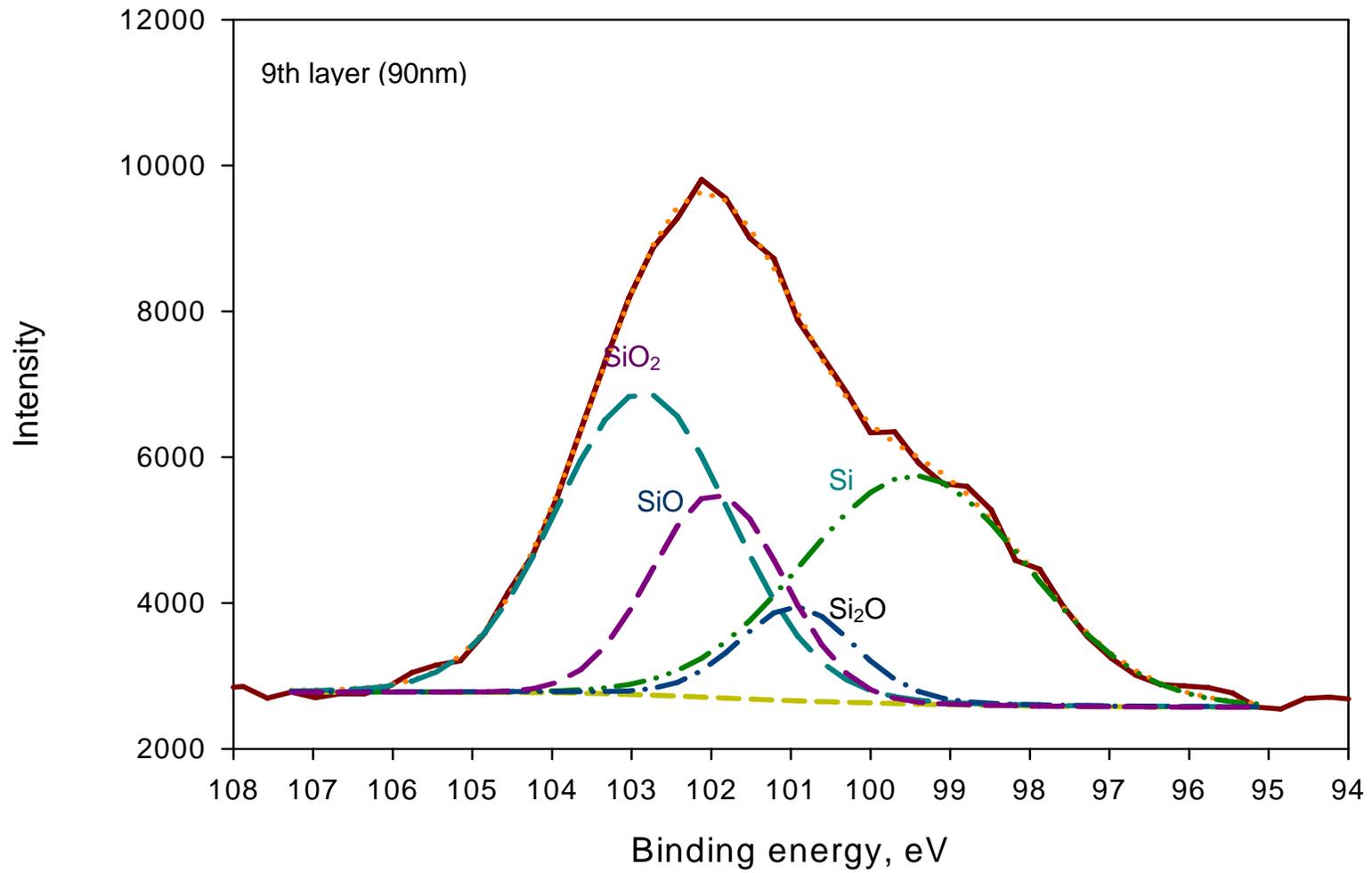


圖 4-13 矽酸結晶第 9 層 Si etching 圖譜

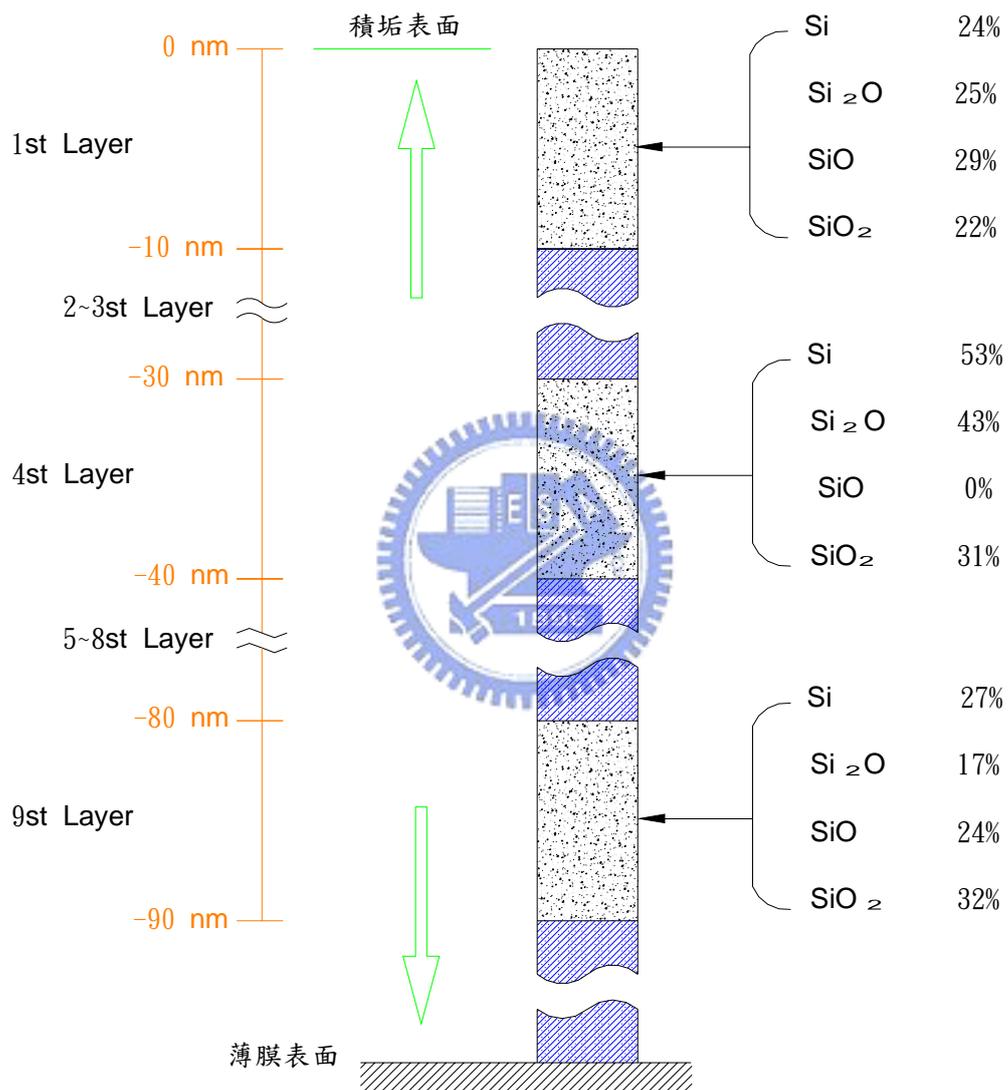


圖 4-14 薄膜縱斷面 Si 物種比例示意圖

4-4 薄膜積垢對過濾液 pH 值之影響

溶解矽酸經由薄膜過濾後pH值之變化影響，同採分析溶解矽酸濃度變化之實驗水樣，pH值分析結果如表 4-3 所示，混合液水樣pH值分析呈現隨時間增加而降低現象（詳圖 4-15）；另外，發現隨著過濾時間愈久，pH值呈現加速下降之變化（詳圖 4-16）。經初步推論當Si元素開始產生化學變化與結晶時，由於本研究中以 Na_2SiO_3 配置人工原水，Si會於系統中與O或 OH^- 結合釋出 H^+ 可能是造成pH值下降之原因，此一現象係因薄膜上之積垢所引起；由於實驗進行時間長達3天，故pH值下降原因亦可能為空氣中 CO_2 溶入所產生之碳酸所致；另外，由本章 4-2 節中溶解矽酸濃度下降與本節pH值下降，亦確切說明 SiO_2 固體結垢形成來源。



表 4-3 過濾時間與 pH 值之關係

Time(Hr)	pH	Δ pH
0	10.57	0.00
9	10.45	0.12
18	10.53	0.04
27	10.19	0.38
36	10.16	0.41
45	10.01	0.56
54	9.77	0.80
63	9.73	0.84
72	9.47	1.10

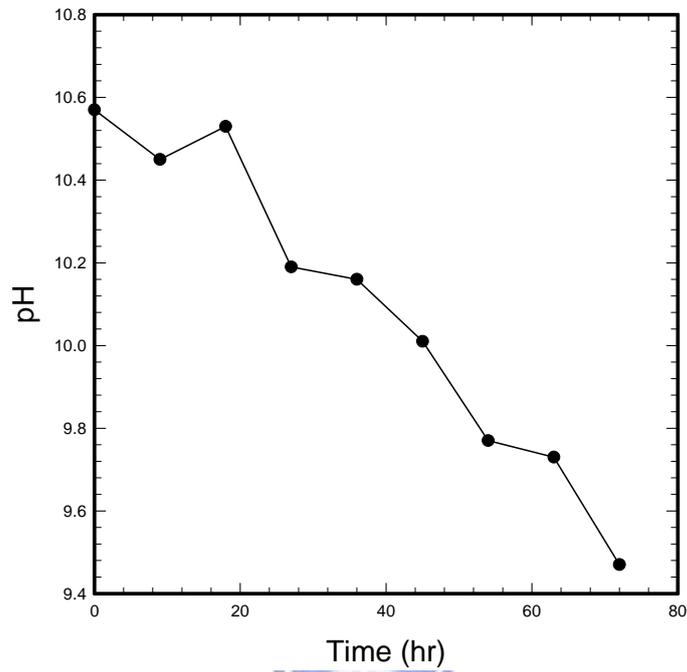


圖 4-15 過濾時間與 pH 之關係

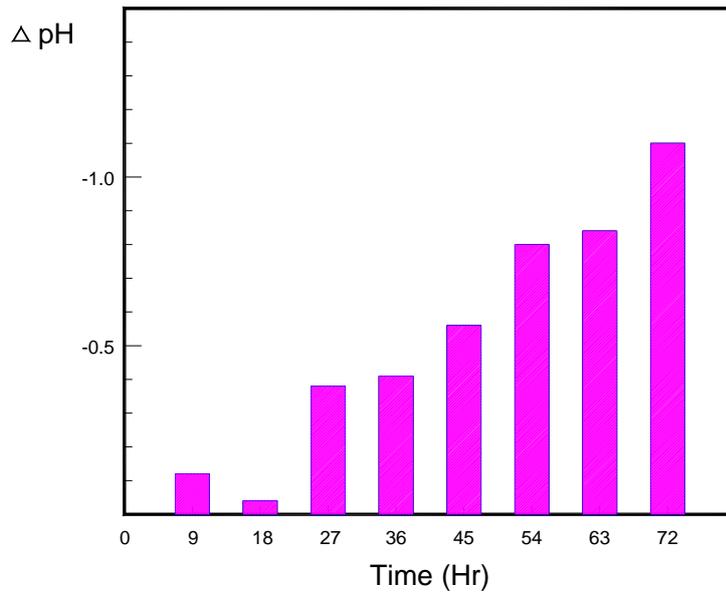


圖 4-16 過濾時間與 Δ pH 之關係

4-5 溶解矽酸對於 CMP 廢水回收處理系統薄膜單元之影響

按 2-5 節所述實廠訪查結果，以薄膜回收處理 CMP 廢水之主要問題應為薄膜積垢生成所引發之系統損傷。一般實廠人員均將薄膜積垢之問題焦點投注於固體矽之積垢，鮮少關注因溶解矽酸所引發之結垢問題；而就溶解矽酸對薄膜之影響，簡單而言，隨著結垢程度增加即代表著薄膜之壽命縮減，亦表示系統效能急速衰退。以下將試圖由實廠所得之樣本，進行相關研究與分析，進而從中實際了解溶解矽酸對於 CMP 廢水回收處理系統薄膜單元之影響。

圖 4-17 為 2-5 節所提，未經混凝處理逕行以薄膜為前處理，搭配其他高級回收處理 CMP 廢水實例之薄膜單元示意圖。如圖所示，其薄膜單元與提濃廢水槽間為半封閉循環系統，產水狀態下循環水矽濃度不斷提高，待導電到達設定值時產水暫停，排空提濃廢水槽至廢水系統；操作上企圖利用高壓（高流速）減少薄膜表面率餅形成而獲得高濾過水量。系統運轉初期果如預期般達到設計成效，惟在操作時間超過約 1 年後，薄膜積垢問題加劇，便以增加反沖洗頻率因應，其結果為薄膜破損情況時而發生，薄膜使用壽命平均而言約 2 年左右。圖 4-18 a~b 為阻塞破損之薄膜膜組照片，由圖 4-18 a 可知其進水方式為外進式（Outside-in）；由圖 4-18 b 得知其薄膜型式為中空纖維膜組。

為進一步了解上述實廠薄膜實際阻塞原因，將其阻塞破損之薄膜取樣，分為進水段、中段及出水段分別進行 SEM（加速電壓為 15 kV，放大倍率為 10000 倍）與 EDS 分析，其進水段分析結果如圖 4-19 a~b 所示，由圖 4-19 a SEM 分析結果得知，表面積垢呈較大型結構，研判主要為固體顆粒於薄膜表面所形成之濾餅；由圖 4-19 b EDS 分析結果顯示，除矽之外尚有硫、氯、碳等元素明顯存在。中段分析結果

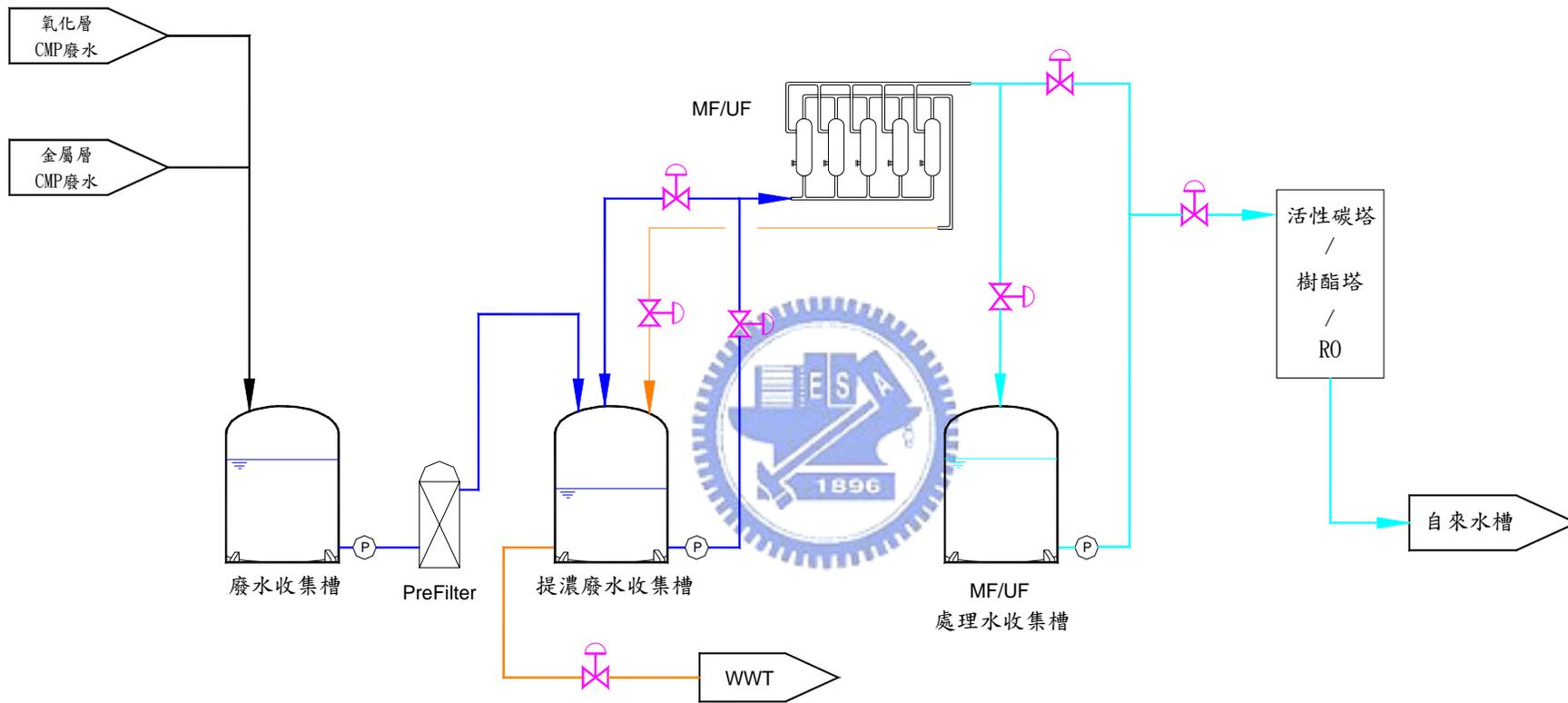


圖 4-17 薄膜處理回收 CMP 廢水實例



圖 4-18a UF 模組照片 1



圖 4-18a UF 模組照片 2

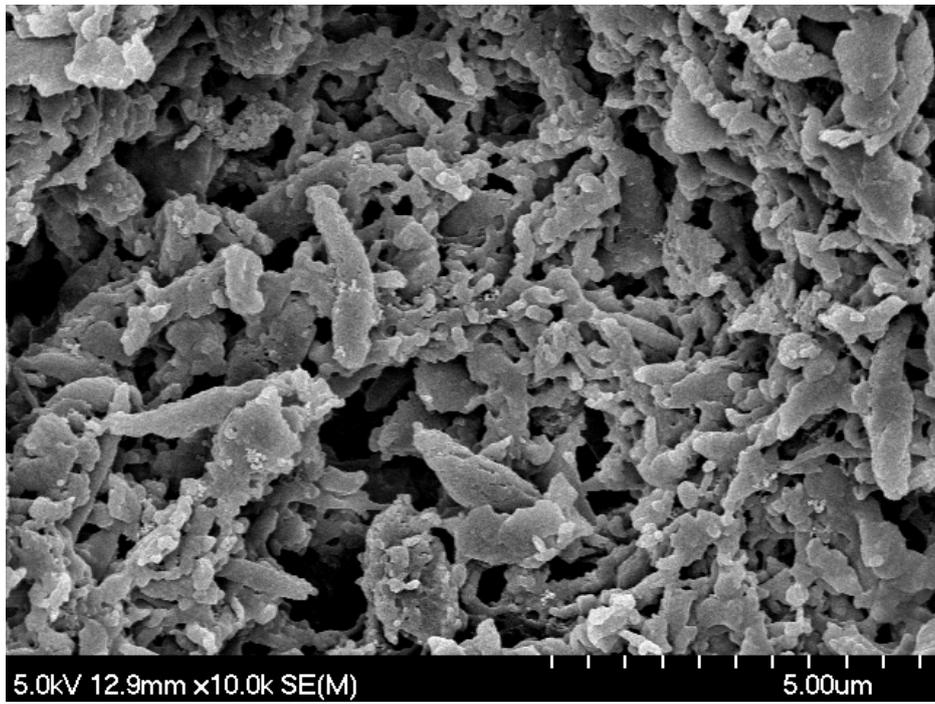


圖 4-19a 進水段薄膜表面 SEM 分析

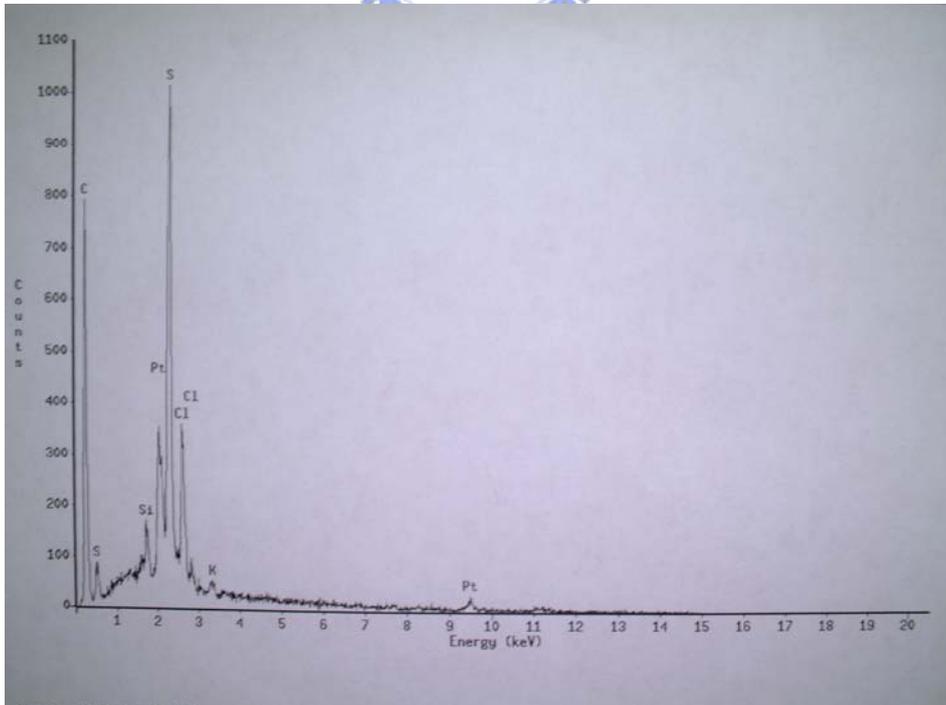


圖 4-19b 進水段薄膜表面 EDS 分析

如圖 4-20 a~b 所示，由圖 4-20 a SEM 分析結果得知，表面積垢呈綿密細微狀，研判廢水中固體顆粒或其他分子量大於 UF 孔徑之雜質因被進水段攔截，造成本段表面積垢主要為溶解矽酸於薄膜表面所形成之結垢；由圖 4-19 b EDS 分析結果中並未發現進水段所存在之硫、氯、碳等元素更加清楚證明上述論點。出水段分析結果如圖 4-21 a~b 所示，由圖 4-21 a SEM 分析結果無明顯積垢；而由圖 4-21 b EDS 分析結果顯示，出現之碳與鉀元素可能因薄膜破損所造成之污染所致，除外並無其他元素明顯存在。

另外，由模組解剖後之薄膜外觀得知，薄膜破損情狀十分嚴重，推論其主要原因可能是隨著矽酸結垢日益嚴重，操作人員使用高壓、強酸鹼性清潔液及高清洗頻率，以致薄膜結構逐漸被破壞。而矽酸結垢問題嚴重之原因，將與薄膜系統之操作方式有著重要關連，如 CMP 廢水中溶解矽酸濃度不斷提高，直到提濃廢水槽排空程序進行時方才回復至原進流水濃度。其廢水循環期間溶解矽酸濃度可能因濃度極化或顆粒形成濾餅後所造成之流速降低，增加其結垢之機會而最終造成嚴重薄膜結垢。

綜觀上述實廠薄膜樣本分析與本章前述各章節由實驗證實之分析結果，可加確認溶解矽酸將對薄膜系統產生不良之影響。故去除溶解矽酸將成為回收處理 CMP 廢水於高水質標準使用時之重要課題，惟如 2-5-1 節所述，若加入混凝前處理雖可降低溶解矽酸，但將另外造成處理水中導電度與總有機碳升高之問題，對整體系統而言亦為非常不希望面臨之難題。因此，尋求能去除溶解矽酸並不增加導電度與總有機碳之技術，將是成功回收處理 CMP 廢水於高水質標準用途，達成提升製程廢水回收率與節水目標之關鍵。

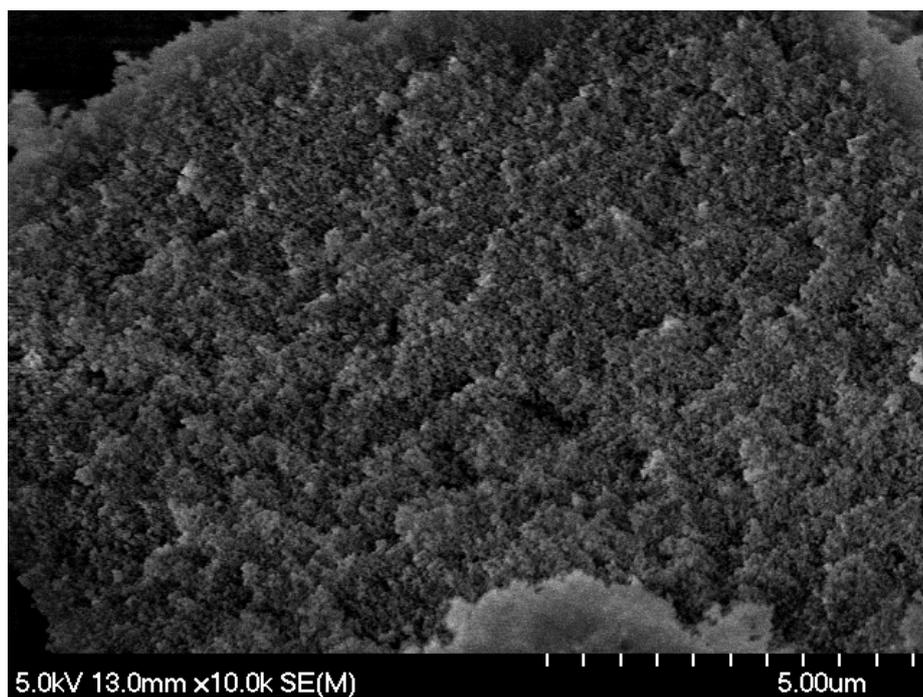


圖 4-20a 中段薄膜表面 SEM 分析

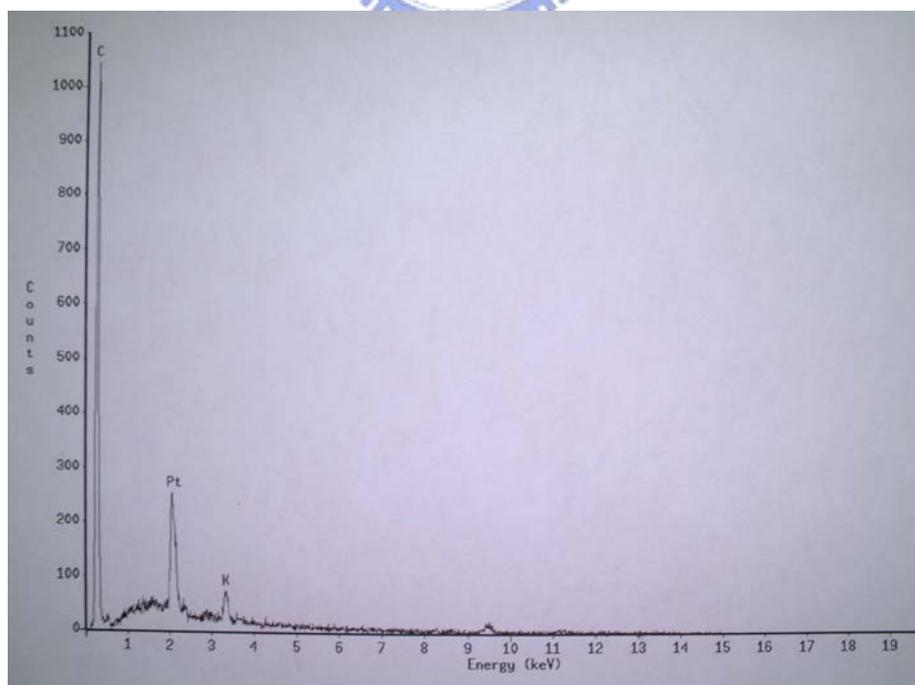


圖 4-20b 中段薄膜表面 EDS 分析

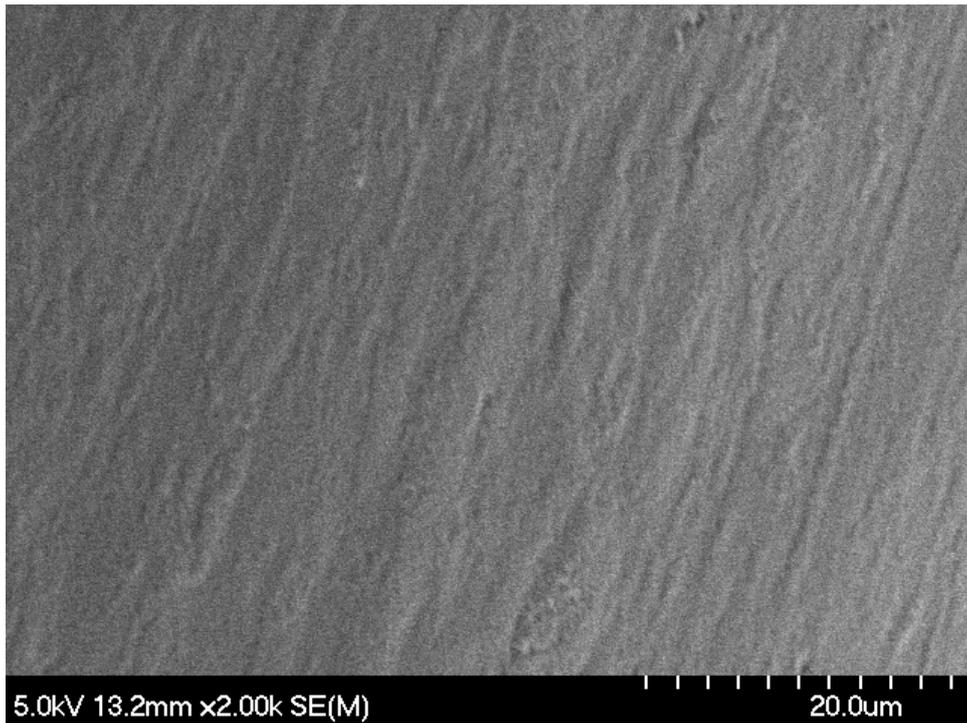


圖 4-21a 出水段薄膜表面 SEM 分析

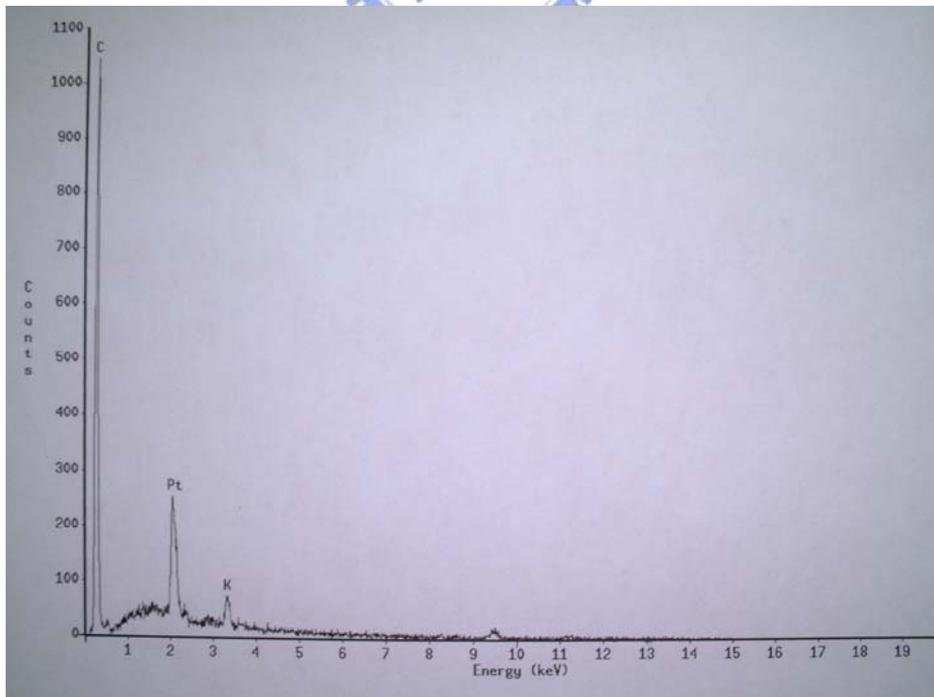


圖 4-21b 出水段薄膜表面 EDS 分析

第五章 結論與建議

5-1 結論

1. UF 薄膜表面積垢程度會隨著過濾時間增加與矽酸濃度增加而有顯著之影響。
2. 溶解矽酸乃依照本 Carman 在 1940 年發表二氧化矽顆粒的聚合理論，循環性水體且無鹽類環境下（詳圖 2-6，路徑 B），以顆粒顆徑成長及結構方式造成薄膜阻塞。
3. 高濃度溶解矽酸存在於水溶液時，隨著時間增長及高壓，溶解矽酸不僅造成 UF 薄膜表面結垢；亦將穿越薄膜孔洞附著於纖維層中纖維而形成結垢。
4. 溶解矽酸所形成之薄膜結垢，主要組成為 Si、Si₂O、SiO 及 SiO₂ 等四項物種。
5. 溶解矽酸經由 UF 薄膜過濾時，隨著過濾時間愈久（積垢增加），pH 值呈現加速下降之變化。

5-2 建議

1. 矽酸結晶分析結果中，隨深度增加（結晶時間增加），固態 SiO_2 比例（數量）有明顯增加之趨勢，矽元素及氧元素彼此之鍵連，似乎因環境及時間產生一定變化關係，值得深入探討與研究。
2. 溶解矽酸於薄膜形成積垢將難以清除，尋求合適之清洗方式及操作策略，將能有助於薄膜程序於 CMP 廢水處理回收之應用。
3. 探討同時可去除溶解矽酸且不增加水溶液中導電度及有機質之技術，將可大幅提升回收水水質，甚至供給超純水系統等高規格用水使用，並解決製程廢水回收率問題。



参考文献

- 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(1), pp. 77-90.
- de 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, pp. 213-224.
- Faust, S. D. and Aly, O. M. (1999). Chemistry of Water Treatment 2nd Edition. Chap. 6. Removal of Particulate Matter by Coagulation. *LEWIS*.
- Golden, J. H.; Small, R.; Pagan, L.; Shang, C. and Raghavan, S. (2000). Evaluating and treating CMP wastewater. *Semiconductor International*, Oct., pp.85-98.
- Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica-Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Chap.1-3. *John Wiley & Sons*.
- Masarwa, A.; Meyerstein, D.; Daltrophe, N.; Kedem, O., “Compact Accelerated Precipitation Softening(CAPS) as Pretreatment for Membrane Desalination II. Lime Softening with Concomitant Removal of Silica and Heavy Metals” , *Desalination*, Vol. 113, No. 1, pp.73-84(1997).
- Roques, H. (1996). Chemical Water Treatment - Principles and Practice. Chap. 8. Silica Removal. *VCH*.
- Sahachaiyunta, P., Koo, T. and Sheikholeslami, R. (2002). Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membrane. *Journal of Desalination*, Vol. 144, pp.373-378
- Sheikholeslami, R. and Bright, J. (2002). Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*. 143, pp.255-267.
- Sugita, H.; Suzuki, R.; Bando, Y. and Nakamura, M. (1998b). Effect of aluminum ion on silica removal from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(3), pp.462-464.
- Ueda, A.; Kato, K.; Mogi, K.; Mroczek, E. and Thain, I.A. (2003). Silica removal from Mokai, New Zealand, geothermal brine by treatment with lime and a cationic precipitant. *Geothermics*, 32(1), pp.47-61.

- 劉訓瑜、甘其銓、邱顯盛、黃志彬，「化學機械研磨廢水混凝沉澱效能之評估」，第二十五屆廢水處理研討會論文集，第 661~666 頁，民國 89 年。
- 土肥俊郎著，王建榮、林必窵、林慶福編譯，半導體平坦化 CMP 技術，全華科技圖書，民國 89 年。
- 劉訓瑜，化學機械研磨廢水混凝沉澱效能之評估，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 89 年。
- 吳宏基，以超過濾薄膜結合混凝前處理回收半導體工業研磨廢水之評估，國立交通大學環境工程研究所碩士論文。建議適於薄膜處理單元前之去除溶解矽酸前處理方式，民國 90 年。
- 涂佳薇，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，民國 90 年。
- 連介宇，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研究所碩士論文，民國 90 年。
- 范文彬，利用電聚浮除法處理半導體業 CMP 廢水之研究，淡江大學水資源及環境工程研究所碩士論文，民國 90 年。
- 羅金生，半導體廠化學機械研磨廢水(CMP)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，民國 90 年。
- 羅金生駱尚廉，「半導體廠化學機械研磨廢水回收」，第六屆水再生及再利用研討會，第 52~58 頁，民國 90 年。
- 曾國祐、洪銘聰、劉志成，「以超過濾處理半導體廠研磨廢水之研究」，第七屆水再生研討會，第 156~167 頁，民國 91 年。
- 李佩玲，極微濾薄膜技術處理染料水溶液之研究，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文，民國 92 年。
- 楊叢印，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，民國 92 年。
- 林欣慧，利用 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水矽酸之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 94 年。
- 林何印，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，民國 94 年。
- 張添晉及陳孝行，離島地區含鹽井水薄膜程序二氧化矽處理之研究，中華民國自來水協會，民國 94 年。
- 黃俞昌，科學園區節約用水之努力及作法，節水季刊第 37 期，民國 94 年。
- 李權家，管狀無機模製備及其於化學機械研磨廢水處理之應用，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，民國 95 年。