



EPA-92-E1U4-04-003

推動環保科技創新育成中心計畫

期末報告

行政院環境保護署委託研究

主辦單位：行政院環境保護署
 執行單位：國立交通大學創新育成中心
 計畫主持：林志高
 執行成員：袁建、陳勝、邱泰平、楊根、周淑貞
 計畫經費：2,000,000 元
 計畫執行期間：92/05/01 ~ 92/12/31

「推動環保科技創新育成中心計畫」期末報告基本資料表

甲、委辦單位	行政院環境保護署			
乙、執行單位	國立交通大學創新育成中心			
丙、年 度	92 年度	計畫編號	EPA-92-E1U4-04-003	
丁、研究性質	<input type="checkbox"/> 基礎研究	<input checked="" type="checkbox"/> 應用研究	<input type="checkbox"/> 技術發展	
戊、研究領域	環境科學			
己、計畫屬性	<input checked="" type="checkbox"/> 科技類		<input type="checkbox"/> 非科技類	
庚、全程期間	92 年 05 月 ~ 92 年 12 月			
辛、本期期間	92 年 05 月 ~ 92 年 12 月			
壬、本期經費	_____ 億 _____ 千元			
	資本支出		經常支出	
	土地建築 _____ 千元	人事費 _____ 376 _____ 千元		
	儀器設備 _____ 1,100 _____ 千元	業務費 _____ 176 _____ 千元		
	其 他 _____ 千元	材料費 _____ 308 _____ 千元		
		其 他 _____ 140 _____ 千元		
癸、摘要關鍵詞（中英文各三則）				
中文： <u>化學機械研磨廢水、浮除、奈米氣泡</u>				
英文： <u>CMP wastewater ,Flotation, Nano-bubble</u>				
參與計畫人力資料：（如僅代表簽約而未參與實際研究計畫者則免填以下資料）				
參與計畫人員姓名	工作要項或撰稿章節	現職與簡要學經歷	參與時間（人月）	聯絡電話／E-mail 帳號
林志高	計畫統籌管理、數據資料研判、報告撰寫。	教授／博士	8 人月	(03)572-2681
袁建中	計畫進度掌控與回報技術資料管控與管。	教授／博士	8 人月	(03)572-6653
陳勝一	實驗設計與推行、進度研擬、參與討論、報告撰寫。	研究助理教授／博士	8 人月	(03)573-1654
邱泰平	查核工作因應 與問題協調解決。	研究助理／碩士	8 人月	(03)572-6653
蘇揚根	協助採樣、實驗操作。	研究助理/碩士	8 人月	(03)573-1654
周淑貞	經費報支與核銷、報告彙整與編印	研究助理/學士	8 人月	(03)572-6653

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要

- 一、 中文計畫名稱：奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用
- 二、 英文計畫名稱：The application of Nano-bubble flotation process on the treatment of CMP wastewater of the semiconductor manufactory
- 三、 計畫編號：EPA-92-EIU4-04-003
- 四、 執行單位：交通大學育成創新中心
- 五、 計畫主持人（包括共同主持人）：林志高，袁建中，陳勝一
- 六、 執行開始時間：92.05
- 七、 執行結束時間：92.12
- 八、 報告完成日期：92.11.28
- 九、 報告總頁數：135頁（本文 + 附錄）
- 十、 使用語文：中文、英文
- 十一、 報告電子檔名稱：育成計畫_期末報告.doc
- 十二、 報告電子檔格式：Word 2002
- 十三、 中文摘要關鍵詞：化學機械研磨廢水／浮除／奈米氣泡
- 十四、 英文摘要關鍵詞：CMP wastewater／Flotation／Nano-bubble

十五、中文摘要：

半導體業中之化學機械研磨 (Chemical mechanical polishing, CMP) 廢水中主要含有奈米級之矽氧化物懸浮微粒，其具有相當穩定分散的能力。目前大部分廠商多利用傳統之化學混凝/沈澱來處理，但這個方法需要建造大面積的沈澱槽，且需要較長的過濾時間來分離。溶解空氣浮除法的原理主要是將水及空氣儲存於高壓桶內。根據 Henry's law，氣泡與液體的混合液經高壓釋放後，溶解於水中的空氣會再次形成更小的氣泡，在上浮過程中與顆粒接觸達到浮除的效果。本研究中除了應用浮除的技術之外，更加入奈米氣泡生成技術，增加與 CMP 廢水中二氧化矽等顆粒接觸的機會。實驗的進行並搭配實驗設計，採取 2^k 因子設計及中央合成設計以求取更有代表性的數據及結果。根據資料顯示，單純調整廢水的 pH 值，是沒有任何的去除效果。而在浮除過程前先行添加活化劑(硫酸鋁或是氯化鐵)，以及添加捕集劑(油酸鈉或是 CTAB)，皆可以有效地去除廢水中的奈米等級微粒。最後發現控制硫酸鋁在 285 mg/L 左右，CTAB 在 5 mg/L，可以控制放流水濁度低於 5 NTU 以下的程度，遠低於法規的標準。最後結果發現搭配奈米氣泡產生器的浮除技術可以對 CMP 廢水中的微細顆粒進行有效率的去除，但在顆粒與氣泡之間的接觸作用，仍有待進一步的學理探討。

十六、英文摘要：

Chemical mechanical polishing (CMP) wastewater in semiconductor manufactory is characterized as extremely stable dispersion of nano-size silica. Generally, coagulation- flocculation and sedimentation processes are employed by most of the semiconductor manufacturers in Taiwan. This treatment needed large area for the sedimentation tank and take long time to separate the precipitate and clean water. Dissolved air flotation was recognized as a method of separating particles in the early 1900s. Small air bubbles are formed by injection of pressurized recycle water into a flotation tank using special nozzles. In this study, we use dissolved air flotation (DAF) process combined Nanometer Bubble Generator (NBG) which can produces very small bubbles. This study is divided into four parts. The first section discusses in fundamental properties of CMP wastewater and nana-bubbles. The second section is devoted to control pH value by adding acid or base and recycle ratio (R). In this section we do not add any activator or collector. It is expected that there must be some relationship between operational parameters and removal efficiency. In the third section, we add both activator (aluminum sulfate or ferric chloride) and collector (NaOl or CTAB) to measure the removal efficiency. In the final section, this study will follow the conclusion of first two sections, and confirm the best dosage (activator and collector). All experiments are design in Design of Experiment (DOE). Use central composite design for the second and final section, and 2^k factorial design for third section. Experimental data were input to Minitab software for analyzing and plotting. By DOE method, this study would have minimum trials and get complete analysis. It is found that CMP wastewater is very stable because of adding dispersant. Bubbles are at a size of 30 to 5000 nm. Bubbles diameter less than 100 nm was 25.3%, and less than 1000 nm

was 86.1 %. It was quite obvious that particles are smaller than bubbles. Results in second section showed that pH value had no significant impact on removal performance, but the R did. In third and fourth sections, the result showed that the activator, both aluminum sulfate (150 mg/L) and ferric chloride (100 mg/L) had good removal efficiency (turbidity and SS). And combined the collector NaO1 (10 mg/L) had lower TOC residual concentration. With proper chemical and dosage, here we used aluminum sulfate combined CTAB, had better removal efficiency (turbidity < 5 NTU, SS < 0 mg/L and TOC residual concentration < 10 ppm). Finally this study verified that flotation technology combined NBG process show much potential for the treatment and possible reuse of CMP wastewater. But there are still some aspects didn't investigate about chemistry interface of the bubble and particle.

行政院環境保護署委託研究計畫成果報告摘要

計畫名稱：奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械
研磨廢水回收之開發應用

計畫編號：EPA-92-E1U4-02-003

計畫執行單位：交通大學育成創新中心

計畫主持人（括協同主持人）：林志高，袁建中，陳勝一

計畫期程：92年05月起92年12月止

計畫經費：1000千元

摘要（中英文各300~500字）

中文摘要

（1）前言

半導體業中之化學機械研磨（Chemical mechanical polishing, CMP）廢水中主要含有奈米級之矽氧化物懸浮微粒，其具有相當穩定分散的能力。目前大部分廠商多利用傳統之化學混凝/沈澱來處理，但這個方法需要建造大面積的沈澱槽，且需要較長的過濾時間來分離。溶解空氣浮除法的原理主要是將水及空氣儲存於高壓桶內。根據 Henry's law，氣泡與液體的混合液經高壓釋放後，溶解於水中的空氣會再次形成更小的氣泡，在上浮過程中與顆粒接觸達到浮除的效果。本研究中除了應用浮除的技術之外，更加入奈米氣泡生成技術，增加與 CMP 廢水中二氧化矽等顆粒接觸的機會。

（2）研究方法

實驗的進行並搭配實驗設計，採取 2^k 因子設計及中央合成設計以求取更有代表性的數據及結果。根據資料顯示，單純調整廢水的 pH 值，是沒有任何的去除效果。而在浮除過程前先行添加活化劑（硫酸鋁或是氯化鐵），以及添加捕集劑（油酸鈉或是 CTAB），皆可以有效地去除廢水中的奈米等級微粒。

（3）結果

最後發現控制硫酸鋁在 285 mg/L 左右，CTAB 在 5 mg/L，可以

控制放流水濁度低於 5 NTU 以下的程度，遠低於法規的標準。

(4) 結論與建議

最後結果發現搭配奈米氣泡產生器的浮除技術可以對 CMP 廢水中的微細顆粒進行有效率的去除，但在顆粒與氣泡之間的接觸作用，仍有待進一步的學理探討。

Abstract

(1) Introduction

Chemical mechanical polishing (CMP) wastewater in semiconductor manufactory is characterized as extremely stable dispersion of nano-size silica. Generally, coagulation-flocculation and sedimentation processes are employed by most of the semiconductor manufacturers in Taiwan. This treatment needed large area for the sedimentation tank and take long time to separate the precipitate and clean water. Dissolved air flotation was recognized as a method of separating particles in the early 1900s. Small air bubbles are formed by injection of pressurized recycle water into a flotation tank using special nozzles.

(2) Methods

In this study, we use dissolved air flotation (DAF) process combined Nanometer Bubble Generator (NBG) which can produces very small bubbles. This study is divided into four parts. The first section discusses in fundamental properties of CMP wastewater and nana-bubbles. The second section is devoted to control pH value by adding acid or base and recycle ratio (R). In this section we do not add any activator or collector. It is expected that there must be some relationship between operational parameters and removal efficiency. In the third section, we add both activator (aluminum sulfate or ferric chloride) and collector (NaOl or CTAB) to measure the removal efficiency. In the final section, this study will follow the conclusion of first two sections, and confirm the best dosage (activator and collector). All experiments are design in Design of Experiment (DOE). Use central composite design for the second and final section, and 2^k factorial design for third section. Experimental data were input to Minitab software for analyzing and plotting. By DOE method, this study would have minimum trials and get complete analysis.

(3) Results and discussions

It is found that CMP wastewater is very stable because of adding dispersant. Bubbles are at a size of 30 to 5000 nm. Bubbles diameter less than 100 nm was 25.3%, and less than 1000 nm was 86.1 %. It was quite obvious that particles are smaller than bubbles. Results in second section showed that pH value had no significant impact on removal performance, but the R did. In third and fourth sections, the result showed that the activator, both aluminum sulfate (150 mg/L) and ferric chloride (100 mg/L) had good removal efficiency (turbidity and SS). And combined the collector NaOI (10 mg/L) had lower TOC residual concentration. With proper chemical and dosage, here we used aluminum sulfate combined CTAB, had better removal efficiency (turbidity < 5 NTU, SS < 0 mg/L and TOC residual concentration < 10 ppm).

(4) Conclusions

Finally this study verified that flotation technology combined NBG process show much potential for the treatment and possible reuse of CMP wastewater. But there are still some aspects didn't investigate about chemistry interface of the bubble and particle.

目 錄

	頁 次
期末報告基本資料表.....	I
計畫成果中英文摘要.....	II
委託研究計畫成果報告摘要.....	VI
目 錄	X
圖 目 錄	XII
表 目 錄.....	XV
報告大綱.....	XVI
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	6
第二章 理論基礎與文獻回顧	7
2.1 化學機械研磨	7
2.2 化學機械研磨廢水.....	9
2.3 化學機械研磨廢水對環境的衝擊	13
2.4 化學機械研磨廢水處理技術	14
2.5 浮除法	19
2.6 氣泡產生設備.....	24
第三章 測試方法與設備	29

3.1 執行流程及架構	29
3.2 半導體產業化學機械之物化特性分析	32
3-3 奈米微氣泡生成器之特性評估	33
3-4 奈米微氣泡浮除程序操作參數之最佳化	36
3-5 奈米微氣泡浮除程序操作的實驗設計	43
第四章 測試結果	47
4.1 奈米微氣泡生成器之特性評估	47
4.2 半導體化學機械研磨廢水基本特性	55
4.3 奈米微氣泡浮除實驗	58
4.4 CMP 廢水處理計數之綜合比較	86
4.5 本技術其他可能應用性之評估	91
第五章 討論	97
參考文獻	99
附錄一、本計畫定期工作會議之會議記錄	105
附錄二、實驗數據	111
附錄三、奈米氣泡分析結果	123
附錄四、期中及期末審查會議會議記錄	127

圖目錄

	頁次
圖 1-1 半導體產業需水量推估預測.....	3
圖 2-1 CMP 示意圖.....	8
圖 2-2 CMP 製程之流程.....	10
圖 2-3 氣泡的生長模式.....	26
圖 3-1 本研究計畫之主要流程圖.....	31
圖 3-2 奈米微泡生成器之設備示意圖.....	34
圖 3-3 本計畫中奈米微氣泡浮除程序之實驗裝置圖.....	39
圖 3-4 本計畫中奈米微氣泡浮除實驗裝置全景.....	40
圖 3-5 加壓浮除設備.....	41
圖 3-6 微氣泡產生設備.....	41
圖 4-1 以奈米微氣泡產生器曝空氣時水中溶氧之變化.....	48
圖 4-2 以不同型式氣泡產生器曝純氧時水中溶氧之變化.....	50
圖 4-3 以奈米微氣泡產生器曝空氣達平衡後水中溶氧之衰減情形... 51	51
圖 4-4 以不同型式氣泡產生器曝純氧達平衡後水中溶氧之衰減情形53	53
圖 4-5 不添加藥劑條件下之水中濁度之去除率.....	61
圖 4-6 不添加藥劑條件下之水中懸浮固體物濃度之去除率.....	61
圖 4-7 濁度去除率等高線圖.....	63
圖 4-8 濁度去除率反應曲面圖.....	63

圖 4-9	SS 去除率等高線圖	64
圖 4-10	SS 去除率反應曲面圖	64
圖 4-11	硫酸鋁與油酸鈉的濁度去除率主要效應圖	67
圖 4-12	硫酸鋁與油酸鈉的濁度去除率交互作用圖	67
圖 4-13	硫酸鋁與油酸鈉的 SS 去除率主要效應圖	68
圖 4-14	硫酸鋁與油酸鈉的 SS 去除率交互作用圖	68
圖 4-15	硫酸鋁與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度主要效應圖	69
圖 4-16	硫酸鋁與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度交互作用圖	69
圖 4-17	氯化鐵與油酸鈉的濁度去除率主要效應圖	71
圖 4-18	氯化鐵與油酸鈉的濁度去除率交互作用圖	71
圖 4-19	氯化鐵與油酸鈉的 SS 去除率主要效應圖	72
圖 4-20	氯化鐵與油酸鈉的 SS 去除率交互作用圖	72
圖 4-21	氯化鐵與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度主要效應圖	73
圖 4-22	氯化鐵與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度交互作用圖	73
圖 4-23	硫酸鋁與 CTAB 的濁度去除率主要效應圖	75
圖 4-24	硫酸鋁與 CTAB 的濁度去除率交互作用圖	75
圖 4-25	硫酸鋁與 CTAB 的 SS 去除率主要效應圖	76
圖 4-26	硫酸鋁與 CTAB 的 SS 去除率交互作用圖	76
圖 4-27	硫酸鋁與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度主要效應圖	77
圖 4-28	硫酸鋁與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度交互作用圖	77

圖 4-29	氯化鐵與 CTAB 的濁度去除率主要效應圖	79
圖 4-30	氯化鐵與 CTAB 的濁度去除率的交互作用圖	79
圖 4-31	氯化鐵與 CTAB 的 SS 去除率主要效應圖	80
圖 4-32	氯化鐵與 CTAB 的 SS 去除率交互作用圖	80
圖 4-33	氯化鐵與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度主要效應圖	81
圖 4-34	氯化鐵與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度交互作用圖	81
圖 4-35	濁度去除率等高線圖	83
圖 4-36	濁度去除率反應曲面圖	83
圖 4-37	SS 去除率等高線圖	84
圖 4-38	SS 去除率反應曲面圖	84
圖 4-39	TOC 殘餘濃度等高線圖	85
圖 4-40	TOC 殘餘濃度反應曲面	85

表目錄

	頁次
表 1-1 半導體產業總體用水量改善目標.....	4
表 2-1 化學機械研磨廢水可能含有化學物質.....	11
表 2-2 CMP廢液之基本性質.....	12
表 2-3 CMP廢水處理技術之優劣比較.....	15
表 2-4 國內學術界對於 CMP 廢水相關研究比較表.....	16
表 2-5 溶解空氣浮除法參數比較.....	23
表 2-6 不同型式氣泡產生設備或裝置之比較.....	27
表 3-1 半導體產業化學機械研磨廢水之物化特性分析.....	32
表 3-2 奈米微氣泡浮除程序主要設備之規格及設計參數.....	38
表 3-3 第一階段設計因子範圍表.....	44
表 3-4 第一階段設計因子範圍表.....	44
表 3-5 第三階段設計因子範圍表.....	45
表 4-1 奈米氣泡產生器氣泡測試結果.....	54
表 4-2 半導體產業化學機械研磨廢水之基本特性.....	56
表 4-3 不添加藥劑條件下之浮除動力試驗結果.....	60
表 4-4 添加藥劑的浮除動力試驗.....	65
表 4-5 CMP廢水處理相關技術之美國專利一覽表.....	88
表 4-6 國內 CMP 廢水處理相關一覽表.....	90

報告大綱

本報告共分四個章節進行計畫內容介紹，分別說明如下：

壹、前言

本章主要介紹本計畫之執行背景，本計畫之執行，不僅符合潮流的趨勢，同時亦可滿足國內環保法規之需求。

貳、理論基礎與文獻回顧

本章主要介紹「奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用」計畫中，所採用的理論以及參數方面的探討。

參、測試方法與設備

本章主要介紹「奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用」計畫中，各設備的介紹以及分析的方法。

肆、測試結果

本章主要針對此項技術所得的測試結果進行資料彙整與分析。

伍、討論

對測試結果提出討論與建議，以為後續研究者執行之參考。

參考文獻

附錄

第一章 前言

1.1 研究緣起

近二十年來，電子資訊等高科技產業為台灣創造引以為傲的經濟奇蹟，使得台灣能在全球高科技舞台上展露頭角。但是由於知識經濟時代來臨，傳統以成本為競爭核心的大規模製造方式，已無法創造長久的競爭優勢。為維持台灣既有的製造優勢與實力，並加強設計創新能力，行政院正積極推動「挑戰 2008—國家重點發展計畫」，並由經濟部擬定「兩兆雙星產業發展計畫」，明確勾勒出我國核心與新興產業政策方向，策略性擴張半導體與影像顯示器產業，並輔導發展數位內容與生技兩大新興產業。由此可知，半導體產業仍將是台灣未來在新世紀經濟發展之重點及優勢產業。

一般而言，半導體產業屬對於水資源極度依賴之行業，尤其是在台灣水資源有限的情形下，限水、缺水實是半導體晶圓廠營運之一大壓力。因為半導體製程是一種晶片表面加工工業，需要用大量的純水清洗雜質，其中用水量最大之處在於爐管與蝕刻等製程，以清洗用水之超純水大約佔總用水量的 60% 至 80% 左右。然而，隨著製程技術之進步，晶圓面積增大，線寬縮小，元件積集度不斷地提升，可預期

的是製程所需要之用水量將會以倍數激增 (圖 1-1) , 據經濟部技術處估計, 六吋晶圓製造之超純水總用水量為 1 噸/片, 而八吋晶圓為 2.5-3 噸/片, 若提升至十二吋晶圓則總用水量將遽增至 10-15 噸/片 (黃, 2001)。半導體產業其用水量雖較大, 但每公噸用水所創造之產值約為鋼鐵業的十五倍、石化業的十倍, 水資源對半導體廠營運的重要性, 即可見一斑。而在國內水資源嚴重缺乏、水源取得困難, 加上工業製程廢水回收率提高等法令要求下, 半導體等高科技業如何透過提高廢水回收率, 甚至排放水質提升回用至純水系統, 進而達到節約用水之環保政策目標, 可謂是國內高科技半導體晶圓廠當前提高營運競爭力之重要課題。目前新竹科學園區管理局已要求新建半導體廠製程排放水回收至超純水系統之比率需達 70% 以上, 而舊廠亦需達 45% 以上。

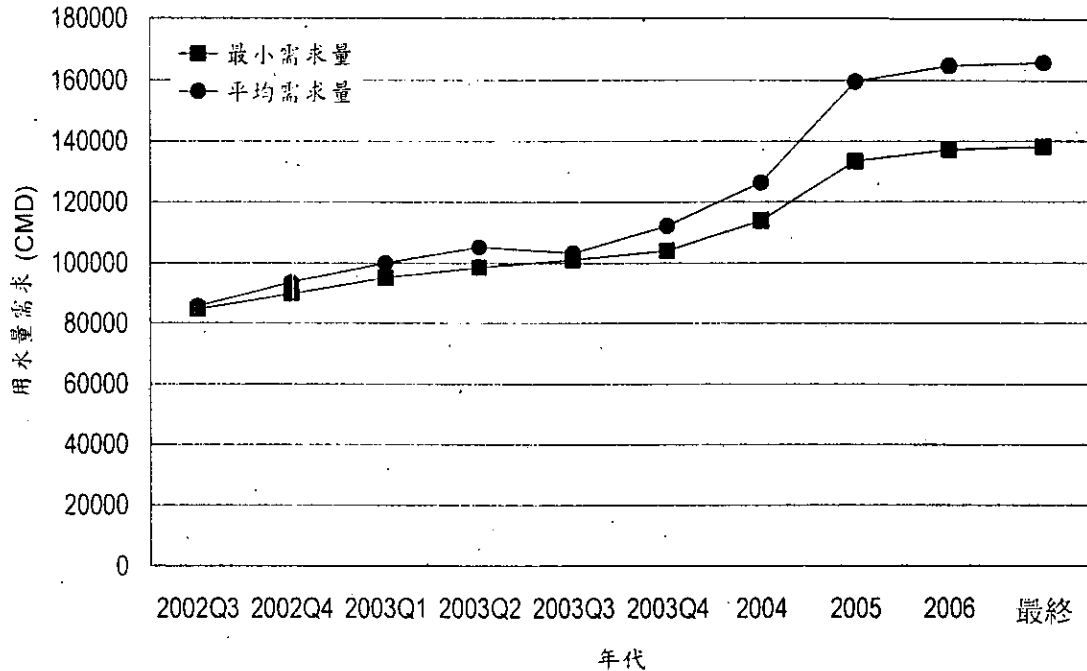


圖 1-1. 半導體產業需水量推估預測 (資料來源：工研院能資所)

美國半導體產業協會 (Semiconductor Industry Association, SIA) 明確地指出製程用水減量將成為未來半導體產業環境安全與健康之首要研究目標，而在其全球半導體技術目標 (Semiconductor Technology Roadmap) 中更訂定出未來半導體產業之節水策略 (表 1-1)。因此，持續研究及開發用水與廢水再利用技術，將是確保我國朝向綠色矽島之重要基礎工作；不論是 12 吋晶圓廠，或是我國未來重點發展之高科技產業，包括奈米科技及生物科技等，這些產業製程皆朝向精微化之趨勢發展，而水於這些產業皆扮演著不可或缺的地位。

表 1-1. 半導體產業總體用水量改善目標 (Corlett, 2000)

年代	1999	2002	2005	2008
產品技術里程 (nm)	180	130	100	70
淨進水量 (liter/cm ³)	7.6	5.9	2.9	1.2
超純水用量 (liter/cm ³)	6-8	5-7	4-6	3-5

化學機械研磨 (chemical mechanical polishing, CMP)，又稱為化學機械平坦化，為處理半導體矽晶圓或多層元件表面全面平坦化 (global planarization) 之重要關鍵技術，此技術的發展使晶圓製造業朝向更深次微米化的運用。研磨過程之後需採用大量的超純水來洗淨晶圓表面所殘留的懸浮微顆粒或金屬離子污染物，因而產生 CMP 研磨廢水及後段清洗廢水。根據國外統計顯示 CMP 用水量可達總製程用水量的 30% 以上 (Corlett, 2000; Golden *et al.*, 2000)。而在製程排放水回收率較高之新竹科學園區內 CMP 用水量亦佔 10% 至 25% 不等的用水率；然而 CMP 廢水約佔半導體製程總廢水量之 15-25% (科學園區管理局, 2000)。在半導體製程技術不斷地推陳出新下，將使得化學機械研磨循環次數增多並且相對的延長晶片之清洗時間及次數，不僅研磨液的使用量將大為增加，連清洗步驟之化學藥劑用量將大幅提高，需

求水量亦會呈現倍數增加，因此 CMP 廢水量將呈現逐年增加之趨勢。

以往研磨廢液經過大量清洗水稀釋後，廢液中之固體含量、化學需氧量、金屬濃度皆可通過事業放流水標準，僅需調整酸鹼值即可直接排入污水處理廠（鄧等，2002）。根據調查資料顯示，目前為止新竹科學園區絕大部分（65%）的半導體廠並無單獨之 CMP 廢水處理系統，其所產生大量之 CMP 廢水多以匯入其他廢水之處理單元內，僅約 35% 之廠家以傳統化學混凝沉澱或薄膜方式來處理及回收 CMP 廢水（科學園區管理局，2000）。然而，半導體製造技術日益進步，相對在研磨廢水中之懸浮顆粒亦會變得比現今更為細小且更難去除，若再以傳統之化學混凝沉澱技術加以處理，易造成混凝沉澱操作的效能不彰，以及大量加藥的現象（黃，2001）。另外，近來由於水資源十分有限，如何提升半導體產業製程排放水回收率一直是國內外相關單位所提倡之半導體產業永續經營策略，再加上，日益嚴苛之環保法規，CMP 廢水處理及回收將成為園區半導體廠商未來所共同面臨的重要課題。以資源使用的角度而言，將水量如此巨大之 CMP 廢水進行回收或再利用，應該是符合現代潮流之作法。

1.2 研究目的

目前為止針對半導體產業 CMP 廢水之回收再利用，國外半導體大廠皆已投入大量經費與資源進行 CMP 排放水回用至超純水系統之研究。然而，國內因水資源嚴重缺乏，水源取得不易以及製程排放水回收率提高之法令要求下，CMP 排放水質若能再提升回用至純水系統，對半導體產業之水回收效率將有極大之助益，因此本計畫之主要目標為以奈米微氣泡浮除技術處理半導體工業化學機械研磨廢水，希望藉由微細氣泡之產生，進行有效之固液分離，以期得到水質純淨之處理水，提升半導體製程廢水回收再利用之效率，進而達成資源回再利用之目標。本研究主要在不同之操作條件下進行實驗，探討不同操作參數之影響，以求得 CMP 廢水奈米微氣泡浮除技術之最佳處理程序與效率，同時亦從物理、化學及反應動力學上，對於水中微細氣泡與顆粒之變化及交互作用進行學理上之探討，以對奈米微氣泡浮除技術有進一步之瞭解，並可以作為未來此新穎技術實際運用於半導體產業 CMP 廢水處理時之應用設計參考。同時亦可降低國內半導體產業之生產成本及處理成本，藉此提高市場之競爭力。

第二章 理論基礎與文獻回顧

2.1 化學機械研磨

隨著半導體技術的不斷創新，除了晶圓直徑增大以提升產能之外，為了因應高速的處理需求，將元件線寬縮小外，縮短導線長度也是另一種手段，由最初的平面電路設計發展出立體的多層導線堆積。目前半導體製程已進入 0.15 或 0.13 μm 量產的階段。應用材料也由鋁導線及氧化矽改為銅及 low-K 材質，而金屬導線製程也逐漸轉為大馬士革法 (Damascene) 所取代 (莊, 1999; 蔡, 1999)。在 IC 的密集化下，需要多層金屬導線來縮短延遲時間，進而提升元件的運作速度。因此介電層需經由化學機械研磨 (CMP) 的處理，得到全面平坦化的規格。因此為了確保晶圓表面的平整度且使得製程簡化並提升製程良率，平坦化技術顯得十分的重要 (戴, 1996)。

化學機械研磨是利用類似磨刀這種機械式研磨的原理，配合適當的化學助劑 (reagent)，來把晶圓表面高低起伏不一的輪廓，一併加以磨平的全面平坦化技術。如圖 2-1 (張等, 1997)，晶圓被上載台 (wafer carrier) 以負壓緊密結合，接觸覆蓋於下載台的研磨墊 (polishing pad)，兩載台以同向運動，其間不斷注入研磨液 (slurry) 提供作用且

保持研磨墊的濕潤性，是一種結合化學反應與機械力作用的平坦化過程。其影響平坦化的因素有：研漿成分及研漿供料速度、溫度、晶片施壓大小及研磨的轉速、pH 控制及被研磨材質的種類等等。而隨著不同的製程以及技術的不斷創新，其影響因素對於整個 CMP 過程各有不同的影響 (張等，1997; Dejule, 1998)。

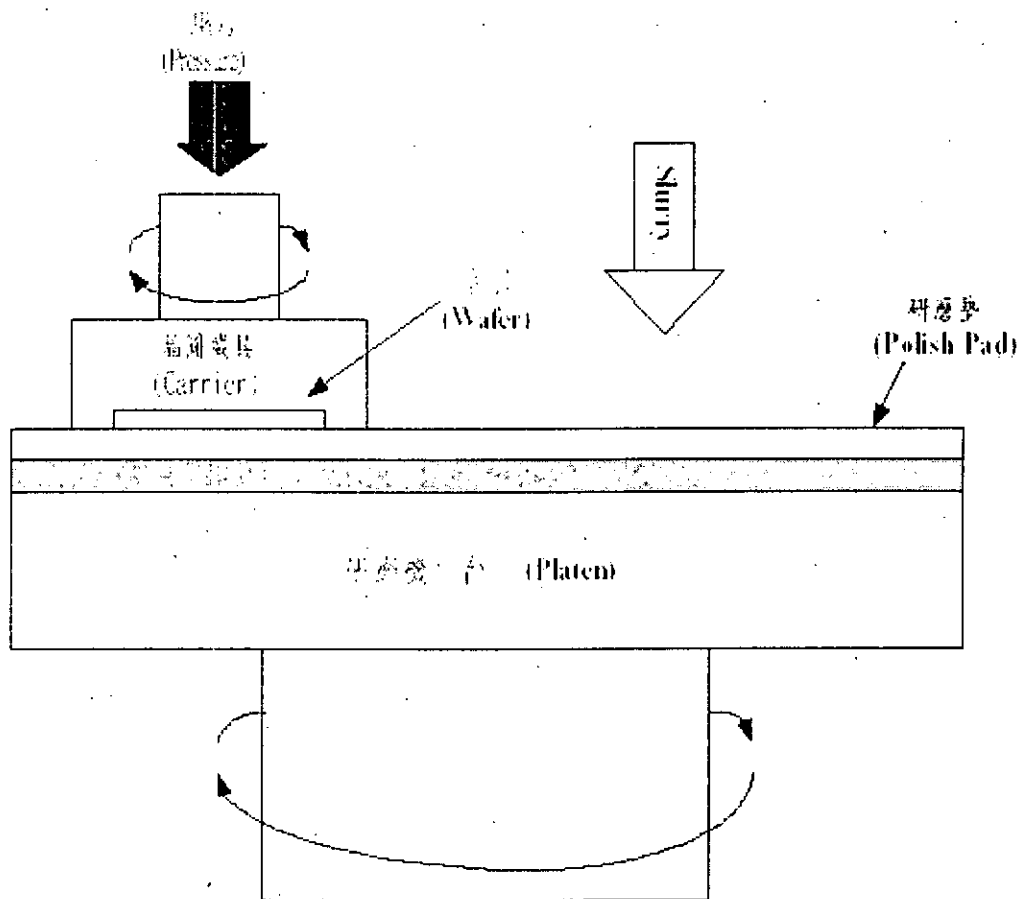


圖 2-1. CMP 示意圖 (張等，1997)

2.2 化學機械研磨廢水

CMP 是一個相當呆板而重複使用研磨液當作化學物質的製程，將每個平坦化的程序一一區分來觀察，研磨墊的保存、晶圓的拋光、沖洗與處理等，每個部分均會消耗超純水。圖 2-2 為 CMP 製程之流程圖(戴，1996)。

CMP 程序所產生的廢水主要分兩部分，一為研後漿液 (Spent slurry)，一為 CMP 後清洗廢液 (Post-CMP cleaning wastewater)。主要污染來源大致相同，主要為研磨液成分、研磨後晶圓顆粒等。而在濃度上則有所差異，在懸浮固體物方面，研磨漿液遠高於 CMP 後清洗廢液。另外，去離子水、氫氟酸的添加及 pH 值的改變，改變了懸浮微粒表面的電荷穩定性以及粒徑的大小。

一般而言，CMP 廢水中通常包括研磨液及晶片清洗液。其中研磨液常會添加分散劑、界面活性劑 (改變表面電性)、酸鹼 (調整 pH 值) 以及多種氧化劑。而在清洗晶片方面，加入氨水 (顆粒清洗效果)。另一方面，同時常以稀釋氫氟酸處理以作為去除金屬污染與顆粒之方法。此外，再加上製程上隨著不同要求而添加之光阻劑、顯影劑等高分子有機物。由此可知，CMP 廢水所含有之污染物，其複雜性可以想

見一般，除了複雜而難以處理的困擾之外，又加上其所使用的材料危害性多對環境有不小的衝擊。表 2-1 為化學機械研磨廢水中所含有之化學物質。一般而言，研磨廢水雖含從研磨漿、平坦化程序、及 CMP 後晶圓表面清洗產生之眾多無機與有機物質，但其中仍以懸浮固體物為最主要之廢水組成 (黃，2001)。另外，由於半導體製程的演進，銅導線製程逐漸變成主流，使得 CMP 的出流水中含有高濃度的銅離子，因此除了懸浮微粒的問題外，往後的處理目標必須把銅離子的問題也考慮進去 (Golden *et al.*, 2000)。

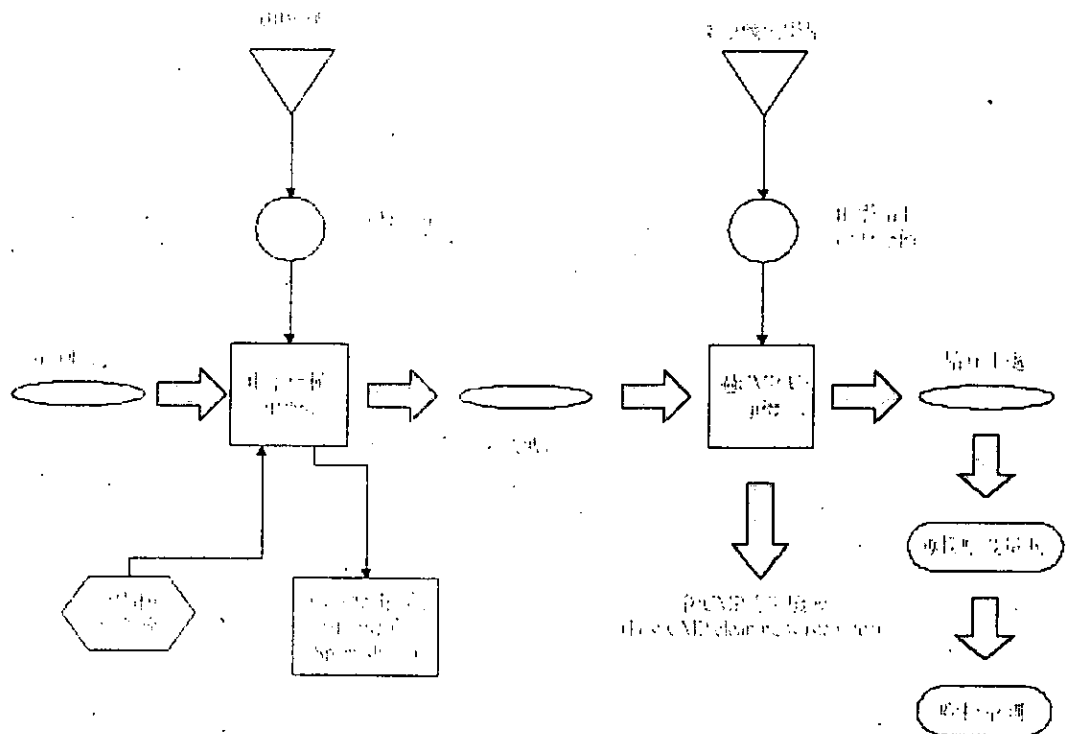


圖 2-2. CMP 製程的流程 (戴，1996)

表 2-1. 化學機械研磨廢水可能含有化學物質 (Golden *et al.*, 2000)

種類	污 染 物
金屬導線	Cu^{2+} , Cu 錯合物, Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, WO_3 , WO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe^{2+} , Fe^{3+}
研磨砥粒	SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , ZrO_2
氧化劑	KMnO_4 , KIO_4 , H_2O_2 , NO_3^- , NH_2OH , NH_4^+ , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, HClO_3
酸鹼	HF , HNO_3 , H_3BO_3 , NH_4^+ , citric acid, KOH
隔離層	Ta and Ti oxides, W
活性劑、擴散劑	EDTA, polyacrylic acid, alkyl sulfates (RHSO_4)
防蝕劑	Benzotriazole, alkyl amines (RHNH_2)
金屬錯合劑	EDTA, ethanolamine
有機酸	oxalic acid, citric acid, acetic acid, peroxy acetic

表 2-2 為典型研磨廢液之基本性質。由此可知，介電層研磨廢水為一偏鹼性溶液 (pH 值為 8.7-9.9)，比導電度為 100-300 mhos/cm 之間，濁度為 100-140 NTU，平均粒徑約為 0.17 μm ，比一般水體懸浮顆粒小得多，懸浮顆粒之界達電位為一極負的界達電位 (-42- -47 mV)。而金屬層研磨廢水一般為偏酸性 (pH 值為 3-5)，其比導電度 (66-115 $\mu\text{mhos/cm}$) 及濁度 (59-77 NTU) 皆比介電層研磨廢液稍低，平均粒徑 (0.19 μm) 則稍大，而懸浮顆粒本身的界達電位在排放 pH 值時則是趨近於零。

表 2-2. CMP 廢液之基本性質

水質項目	介電層研磨	金屬層研磨
PH 值	8.7-9.9	3-5
導電度 ($\mu\text{mhos/cm}$)	100-300	66-115
濁度 (NTU)	100-140	59-77
平均粒徑 (μm)	0.17	0.19
界達電位 (mV)	-47- -42	-5- -1
固體含量 (mg/L)	1000-2000	750-1000
銅金屬含量 (mg/L)	0-6	>30

資料來源：Maag *et al.* (2000); Chen *et al.* (2001); Hong *et al.* (2001);
黃 (2001).

2.3 化學機械研磨廢水對環境的衝擊

CMP 廢水中含有大量的細微顆粒，且性質相當的穩定，況且因為在製程中添加許多的氧化劑及化學物質，若是處理不當將對環境造成相當大之衝擊。一般而言，由於半導體製程之要求，必須使用極微小的研磨砥粒，並額外添加化學藥劑來改變顆粒之表面性質，以增加其穩定性並避免凝聚情況的發生。因此使得 CMP 廢水具有含粒徑極小且穩定之懸浮顆粒，以及同時存在之氧化劑及界面活性劑之主要特性，其為受到重視之主要原因。然而，上述之因素可能使廢水混凝處理在操作上面臨困難，倘若操作不當，無法形成足以沉降的顆粒，除了處理水濁度上升外，當半導體廠排放水流入工業區之集中污水處理廠時，亦會增加額外之操作負荷。

若以環境觀點來考量，CMP 廢水中所含有之懸浮顆粒本質上雖然為穩定之無機物，對環境之影響有限。但由於其粒徑極小之特性，而具有巨大之表面積可吸附水中物質，構成一性質複雜之懸浮固體，對環境之衝擊則視其表面所吸附的物質而定。另外，由於 CMP 廢水中的懸浮顆粒極小且穩定度高，能夠近乎永久地懸浮在水體中，藉著顆粒彼此互相凝集，必須耗費極長之時間才能累積並順利沉降，在此過程中往往順著水流之傳播距離已遠，因此其影響範圍難以估計。

2.4 化學機械研磨廢水處理技術

一般而言，針對半導體產業針對CMP廢水所採用之處理技術，不外乎是化學混凝法、薄膜過濾法、電化學法及浮除法。而其主要之處理目標為CMP廢水中懸浮顆粒，然後再搭配離子交換法對出流水殘餘金屬作分離，以做到最終完全的資源回收再利用目標。但是這幾種處理技術各有其處理及應用上各有其不同的特色(鄧，2002)。表 2-3 及 2-4 為CMP廢水處理技術之優劣比較。

目前國內半導體廠除少部分工廠係薄膜過濾技術處理CMP廢水之外，絕大多數工廠仍利用傳統化學混凝方法。然而浮除法則是常用於廢水固液分離之處理技術，相較於傳統化學混凝沈澱方法，其有佔地空間小、反應時間快、污泥體積小、處理濃度高及富彈性等優點(Zouboulis *et al.*, 1995)，當廢水性質是屬於高濃度濁度顆粒時，浮除法即常被用於廢水固/液分離之前處理。由於以浮除方法處理半導體CMP廢水中的懸浮微粒尚未有實廠之開發應用。因此，本計畫主要以研究開發奈米微氣泡浮除技術為主，並將其應用於半導體工業化學機械研磨廢水回收及再利用，同時可以作為將來半導體廠在評估建立處理CMP廢水方法設備時有多種考量依據。

表 2-3. CMP 廢水處理技術之優劣比較 (鄧, 2002; Zouboulis et al., 1995)

處理技術	薄膜過濾法	化學混凝法	電化學混凝法	浮除法
原理	以薄膜之微細孔分離大分子污染物。薄膜之表面特性亦會選擇性分離小分子污染物。	以添加無機鹽類方式導致磁粒顆粒表面電壓層壓縮，並使表面電位能下降，達到去穩定效果，使微小粒子凝聚成大顆粒，再以重力方式沈降。	以電壓產生之流道電場效應將細微的磁粒電性轉變成上下均勻的帶電體，使顆粒之間因為電性相吸的作用而進行聚集。金屬極板釋出之鐵、鋁鹽使聚集的顆粒因混凝機制而去除。	利用細小氣泡與液體中之懸浮顆粒或膠體形成比水輕之氣泡，因聚集物而上浮至液表面，以達固液分離之效果。
優點	<ul style="list-style-type: none"> • 技術應用經驗成熟 • 佔地空間小，設計彈性大 • 適於低濃度微粒去除 	<ul style="list-style-type: none"> • 技術應用經驗成熟 	<ul style="list-style-type: none"> • 佔地空間小，設計彈性大 • 可同時去除研磨磁粒、氧化劑、金屬離子等污染物 • 去除率較穩定，不受 CMP 廢液性質影響 	<ul style="list-style-type: none"> • 佔地空間小，設計彈性大 • 反應時間快 • 停留時間短，設備及建造成本低 • 污泥體積小 • 適於高濃度微粒去除
缺點	<ul style="list-style-type: none"> • 設計不當易產生微細孔阻塞現象 • 分離之顆粒大小範圍需控制得當 • 不適於處理大量或高濃度微粒 	<ul style="list-style-type: none"> • 需先去除 CMP 廢液中的氧化劑 • 佔地空間大，設計彈性小 • 產生大量污泥 • 加藥量不易控制 	<ul style="list-style-type: none"> • 高處研發階段 • 對低濃度之金屬離子去除效果有限 	<ul style="list-style-type: none"> • 高處研發階段 • 操作參數複雜

表 2-4. 國內學術界對於 CMP 廢水相關研究比較表

題目	研究成果	作者
化學機械研磨廢水混凝沈澱效能之評估	大部分的混凝劑即可達到 90% 左右的去除率，且可節省不少藥劑用量。	劉訓瑜，黃志彬 (2000) 交通大學
以超過濾薄膜結合混凝前處理回收半導體工業之研磨廢水	結果顯示對於兩種研磨廢水，皆以多元氟化鋁較佳，就金屬膜研磨廢水而言，於 pH 4~6 的環境進行混凝，顆粒成長幅度及濁度的去除較佳；而氧化膜研磨廢水於 pH 6 顆粒成長狀況最佳，濁度的去除亦佳。進行 CMP 廢水處理時，混凝前處理是必要的。	吳宏基，黃志彬 (2001) 交通大學
以電化學法處理化學機械研磨水	發現以誘導電極之電解混凝系統能將濁度去除率達到 92.5%。	邱顯盛，黃志彬 (2002) 交通大學
以柱槽溶氣浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研究	廢液中的固液含量可降低至 0.02% 以下，濁度在 8NTU 以下，銅離子濃度亦符合放流水標準。	詹耀富，溫紹炳 (2000) 成功大學
半導體化學機械研磨(CMP)廢液之資源化處理研究	使用三種混凝劑 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 處理 CMP 廢水，以吸附及電性中和方式破壞懸浮液之穩定。將廢水 pH 值控制在適當範圍內，在最佳劑量下，三中混凝劑皆對廢水濁度的降低有很好的效果，降低率可達約 95% 以上。惟 CuSO_4 對濁度的降低有頗佳的效果，但殘留在上澄液中的金屬離子 (Cu^{2+}) 濃度偏高。	涂佳敏，溫紹炳 (2001) 成功大學
利用電聚浮除法處理半導體業	以 CMP 研磨劑配置廢水及半導體業實廠	范文彬，高思懷 (2001)

CMP 廢水之研究	CMP 廢水進行實驗，比較混凝（混凝劑為 FeSO_4 ）、電聚浮除及前加混凝劑電聚浮除三種實驗方式處理效能。由實驗結果得知，電聚浮除法處理效果最好，在實驗場廢水處理時濁度去除率可達 99% 以上，溶解性固體物去除率可達 90% 以上，但此法耗電量較高	淡江大學
半導體化學機械研磨廢水之處理與回收	本實驗以各類混凝劑（硫酸鋁、三氯化鐵、多元氯化鋁）進行化學混凝，探討各種因對處理效果的影響。由結果可知，各種混凝劑加藥量在特定的濃度範圍下，去除濁度能力都可達到 10 濁度單位以下，當在適當濃度範圍外時反而會使濁度變更差。	楊宗儒，林勝雄 (2001) 元智大學
半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除程序處理之研究	由分散式空氣浮除法之實驗結果顯示：透過添加陽離子性界面活性劑及調整酸鹼值，將能得到良好的浮除效果，殘餘的濁度可達 10 NTU 以下。	連介宇，劉志成 (2001) 台灣科技大學
半導體工廠化學機械研磨廢水之處理研究	本研究之主要目的在於探討以混凝-絮凝、雙重絮凝及超過濾處理化學機械研磨廢水及回收水之可行性。在雙重絮凝研究中，以陽離子性高分子及陰離子性高分子共同使用，處理化學機械研磨廢水。結果顯示，雙重絮凝產生之膠羽有較佳的沈澱性，可得到較佳的固液分離，並且減少過量加藥的機會。	黃信仁，劉志成 (2001) 台灣科技大學
以超過濾處理半導體廠研磨廢水	在超過濾研究中，利用兩種不同薄膜分子	曾國祐，劉志成 (2002)

<p>之研究</p>	<p>量過濾三種廢水，藉由改變操作壓力、掃流速度，探討處理情形。結果得知，超過濾對於三種廢水皆能有效的處理，並顯示出三種廢水各有不同的過濾現象。</p>	<p>台灣科技大學</p>
<p>利用外加電場掃流微過濾程序處理化學機械研磨廢水之研究</p>	<p>在高電場強度、低掃流速度、高過濾壓差等操作條件下，過濾成效最佳。此外，濾液品質亦符合部分自來水水質標準，甚至可供更高階之回收水再利用。</p>	<p>蔡秀惠，楊金鐘 (2001) 中山大學</p>
<p>結合電過濾/電透析技術處理CMP廢水並同時產製電解水之研究。</p>	<p>利用二種創新的同步掃流電過濾/電透析模組處理CMP廢水。處理水回收率可達85%以上，可直接供應冷卻水塔之用，但無法符合美國半導體工業用純水之標準。</p>	<p>楊叢印，楊金鐘 (2003) 中山大學</p>
<p>添加表面活性劑於電聚浮除法處理化學機械研磨(CMP)廢水之研究</p>	<p>本實驗為利用批次的偶極化電聚浮除反應槽，以鋁極板處理化學機械研磨廢水，並評估添加陽離子型表面活性劑(溴化十六烷基三甲基銨, CTAB)、陰離子型表面活性劑(十二烷基硫酸鈉, SDS)對於膠羽浮除、固液分離的輔助效果。在不添加表面活性劑的情況下，TS的去除率可達85.0%，濁度去除率可達97.0%，總Si去除率可達95.5~99.0%，但卻具有膠羽浮除功能不佳、固液分離難、污泥體積百分比過大(50.0~60.0%)的缺點；添加CTAB於電聚浮除法可加強膠羽的浮除功能可減少污泥體積百分比(最高可減少60.6%)。</p>	<p>李啟旻，駱尚廉 (2003) 台灣大學</p>

資料來源：全國碩博士論文資訊網 <http://datas.ncl.edu.tw/theabs/1/>，楊叢印 (2003) 博士論文

2.5 浮除法

(1) 浮除法簡介

浮除法最初是應用於礦業方面，主要係利用細微與分散之氣泡與液體中之懸浮固體、膠體或液體接觸後，形成密度比水小之氣/固或氣/液之凝集物而上浮至溶液表面加以移除，以達到分離固體、膠體或液體之技術 (Hall *et al.*, 1995)。通常浮除法依氣泡產生的方式，又可分為溶解空氣浮除法 (Dissolved Air Flotation)、分散空氣浮除法 (Dispersed Air Flotation)、電解浮除法 (Electrolytic Flotation)、和靜電霧化技術 (Electrostatic Spraying)，其中本計畫所採用之浮除技術屬於溶解空氣浮除法，因此本文以介紹溶解空氣浮除法為主。溶解空氣浮除法是利用高壓將通入的空氣溶入液體中，當此混合液體於一定壓力下釋放至浮除槽，溶解空氣因釋壓而產生細小的氣泡。此方法所產生的氣泡細小且表面積較大，可增加氣泡與粒子的碰撞機會，浮除效果相當不錯。故溶解空氣浮除法普遍為工業界所肯定而大量採用 (Matis *et al.*, 1991)。

(2) 浮除法之操作參數

通常為促進浮除技術之處理效率，除了藉由加藥混凝、絮凝及調整 pH 值之方式來改變微細粗顆粒尺寸外，可藉由改變浮除設備以產生適當之氣泡大小，以提高氣泡與顆粒間碰撞、附著之機率。因此從相關文獻資料中可得知，一般會對浮除技術操作與效率造成影響之因子包括：pH 值 (Heinanen *et al.*, 1995)、浮除試劑 (捕集劑、起泡劑、活化劑、抑制劑) (Somasundaran, 1988)、氣泡特性 (氣泡粒徑、氣泡產生方式、操作壓力、氣固比及迴流比、氣泡與顆粒之接觸機率) (Caceres *et al.*, 1993; Edzwald, 1995)。

1. 操作壓力

浮除過程中，空氣經由高壓泵浦與水混合溶解於高壓儲桶中，如再經由散氣盤釋放至浮除槽中，則依據亨利定律：

$$C = K \times P$$

上式中，C 為氣體在液體中的濃度，P 為平衡時的絕對壓力，K 為亨利常數。由方程式當中可知，氣體溶解度與壓力成正比，所以如果設定的操作壓力愈大，便可溶解更多的空氣在液體中，一旦經過高

壓釋放出來，便可獲得更多更小的氣泡，也就是說，可以有更好的浮除效果。

2. 氣固比與迴流比

氣固比為決定浮除效率之最基本也是最重要的參數，其定義為液體中釋放之空氣重量與液體中的固體重量的比值。可表示如下：

$$\frac{A}{S} = \frac{1.3 Sa (fP - 1) R}{X}$$

上式中，A/S：空氣與固體之比值，mg/mg

Sa：空氣溶解度，mg/L*atm

f：在固定壓力下的空氣溶解效率

P：絕對壓力，atm

X：固體物濃度，mg/L

R：迴流率

當氣固比愈大表示氣泡與粒子碰撞、吸附的機會愈多，則浮除效果欲佳。因此，若有使用加壓迴流系統，迴流量就是氣泡的來源，當

迴流量愈高，則氣固比也愈高，因此浮除效果也會相對地增加。

3. pH 值

一般膠體和懸浮固體表面都帶負電荷，調整 pH 值可改變其表面電荷，有助於破壞因電荷相斥造成的穩定狀態。且調整 pH 值，可使重金屬呈現不同形式，如銅 (Cu)，在 pH = 4 時為 Cu^{2+} ，在 pH = 10 為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

4. 界面活性劑種類及數量

在浮除過程中，為了增加浮除的功能，會添加各種藥劑來增加其效果，可分為下列幾種 (Somasundaran, 1998)：

- a. 捕集劑 (collector)：為表面具有活性的有機試劑，可吸附於膠體表面，使其表面成疏水性，增加膠體與氣泡的黏著性。
- b. 起泡劑 (frother)：主要功能為形成泡沫與穩定已形成的泡沫。
- c. 活化劑 (activator)：活化劑能夠幫助捕集劑吸附某種特別膠體，或是改變其表面特性，增加浮除程序的效率。

d. 抑制劑 (depressant)：防止捕集劑吸附於膠體與水的表面，或是抑制氣泡與膠體接觸的現象。

(3) 各國溶解空氣浮除法設計參數比較表，如表 2-5 所示。

表 2-5. 溶解空氣浮除法設計參數比較 (Edzwald *et al.*, 1995)

國別 參數	South Africa	Finland	Netherlands	UK	Scandinavi a	本實驗
浮除反應時間 (min)	1-4	-	0.9~2.1	-	-	約 1min 5 秒
浮除反應區水 力負荷 (m/ hr)	40-100	-	50-100	-	-	8.8
分離區水力負 荷 (m/hr)	5-11	2.5-8	9-26	-	-	-
Recycle, %	6-10	5.6-42	6.5-15	5-10	10	20*
操作壓力 (kPa)	300-60 0	300-750	400-800	400-550	460-550	800-900

*本研究中，在加入藥劑實驗中使用迴流比為 20%。

目前為止，雖有研究曾利用浮除法處理半導體產業之 CMP 廢水 (詹，2000; 連，2001)，但其皆是以傳統之浮除技術為主，藉由添加一定含量之捕集劑及活化劑等藥劑，才会有明顯之處理效果。因此，有時可能因為添加高含量之藥劑，而往往使得處理後之水質雖可符合放流水標準，但是其是否可以適合回收再利用仍待進一步之探討。因此本計畫之主要創新性為利用奈米微泡生成器，藉以產生奈米級之微細氣泡，增加氣泡與顆粒間碰撞、附著之機率，進而促進浮除法處理半導體 CMP 廢水之效率，並且減少加藥量，提升處理水回收再利用之可行性。

2.6 氣泡產生設備

(1) 氣泡生成模式

Rykarrrt and Haarhoff (1995)提出了溶解空氣浮除方法中微氣泡的生長模式，如圖 2-3，主要分兩階段：第一階段為微氣泡的成核 (nucleation)，開始於壓力從噴嘴釋放之時，空氣從溶解相中轉換成氣相，並形成一固定數量的氣泡核中心，當所有的溶解相的空氣轉換成氣相，此時第一個階段結束，第二個階段開始。在第二階段期間，整

個氣體的體積維持一定，但氣泡隨著浮力以及彼此之間的結合 (coalescence)，氣泡直徑逐漸地增大，氣泡總數也會逐漸減少，直到氣泡上浮到液-氣表面 (泡沫相)，此時第二階段結束。

(2) 氣泡產生設備之比較

表 2-6 為不同型式氣泡產生設備或裝置之比較。目前為止傳統之散氣器 (Diffuser) 主要是藉由氣體穿過散氣盤上之孔洞以產生不同粒徑之氣泡，因此其所產生之氣泡較大。以傳統之沈水式玻璃散氣盤為例，其只可產生粒徑介於 75 至 655 μm 間之氣泡 (Ahmed and Jameson, 1985)。由於微細氣泡產生設備為一種相當新穎之技術，目前常應用之微細氣泡產生技術為靜電霧化技術 (electrostatic spraying) (Shin and Yiacoumi, 1997; Burns *et al.*, 1997)。雖然，其可利用靜電霧化技術所產生微細泡粒徑分佈介於 10 至 180 μm 間之氣泡 (Shin and Yiacoumi, 1997)。甚至有時可以產生粒徑介於 10 至 80 μm 間之微細氣泡 (Burns *et al.*, 1997)，但其仍屬於實驗室研究階段。本研究所使用的奈米微氣泡產生器，除了前端採用傳統的溶解空氣浮除法，進入反應槽前再經過一段不鏽鋼材質的微氣泡粉碎接頭，再次粉碎細小的氣泡，可產生達到奈米等級直徑 ($<1 \mu\text{m}$) 的氣泡，比傳統溶解空氣浮除法所產生之氣泡直徑約 50 μm 還要小很多。故可以有更大的接

觸表面積，更長的停留時間，理論上，可以具有更佳的浮除效果。此外，由於以上的優點，可以預見地，會比傳統方法使用更少量的浮除試劑。

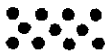
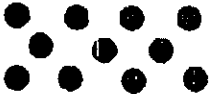
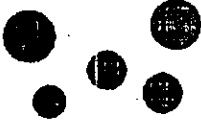
	t_0	<p>This is the time immediately after pressure release. No air has precipitated yet, but nucleation centres are present upon which air could precipitate.</p>
	t_{100}	<p>This is the time immediately after all the excess air has precipitated out of solution. During the time of air precipitation, the nucleation centres steadily grow and the number of bubbles stay constant. No bubble coalescence has occurred yet.</p>
	$> t_{100}$	<p>After t_{100}, no more air is precipitated, but bubbles grow in size and diminish in number due to bubble coalescence.</p>

圖 2-3. 氣泡的生長模式 (Rykarrrt and Haarhoff,1995)

表 2-6. 不同型式氣泡產生設備或裝置之比較

設備名稱	氣泡大小 (μm)	商業化與否	來源
奈米微泡產生器 (本計畫)	<1	商品開發階段	中華緯綸科技股份有限公司
陶瓷微泡散氣盤 Microbubble Ceramic Plate Diffuser	100-500	已商業化	Aquatic Services Corporation
加壓散氣器 Forced Air Diffuser	4000	已商業化	Septic Hydro-Tech
微泡產生器 Microbubble generator	50-100	已商業化	OHM Remediation Services Corporation
微泡產生器 Microbubble generator	10-180	實驗室研究階 段	Shin and Yiacoumi (1997)
微泡產生器 Microbubble generator	10-80	實驗室研究階 段	Burns <i>et al.</i> (1999)
傳統之沈水式玻璃散氣盤	75-655	已商業化	Ahmed and Jameson (1985)

(3) 氣泡與粒子間之作用

浮除程序中，微氣泡可經由陷入 (entrapment)、成長 (growth)、碰撞 (collision) 與黏著 (adhesion) 等機制與粒子作用，形成一個小團塊，因密度變小上浮而達到去除的功能。如再經過混凝與絮凝等程序，使得粒子直徑增大以減少布朗運動的干擾，並增加與氣泡碰撞的機會 (Edzwald, 1995)。因此 Bunker *et al.* (1995) 及 Edzwald (1995) 等人提出在溶解空氣浮除法之前，藉由加藥以及控制混凝、絮凝等作用，使膠體粒子形成較大的小膠羽，可有利於浮除程序的效果。此外，Leppinen (2000) 利用數學動力模式說明，除了將超微細粒子經由添加藥劑或是使用電混凝技術形成電性中和，將氣泡的尺寸縮小到小於 10 μm 也可以提升浮除的效率。

綜合以上的論點，浮除過程是藉由氣泡與形成膠羽的粒子團塊間作有效的碰撞及黏著，因為密度變小上浮而達到去除效果。除了改變浮除設備以產生細小氣泡之外，超微細微粒可經由捕集劑、活化劑等浮除藥劑的添加，來改善與提高氣泡與超微細粒子間接觸的機率。

第三章 測試方法與設備

3.1 執行流程及架構

化學機械研磨為處理半導體矽晶圓或多層元件表面全面平坦化之重要技術，此技術之發展使半導體產業朝向更深次微米化之運用。化學機械研磨製程用水量龐大，以資源使用之角度而言，研磨廢水之回收或再利用，即是符合永續發展之作法。本計畫以新研發之奈米微氣泡浮除技術處理及回收半導體化學機械研磨廢水，以改進傳統化學混凝沉澱技術之諸多缺點，增進半導體廠製程排放水之回收率，進而提高國內半導體產業之營運競爭力。圖 3-1 為本計畫之全程架構圖。本研究全程計畫之主要目標在於奈米微氣泡浮除技術於半導體產業化學機械研磨廢水回收之開發應用，藉由奈米微氣泡產生設備之運用，以改進傳統化學混凝沉澱技術之缺點，進一步增進半導體廠製程排放水之回收率，同時亦可作為未來相關產業廢水處理工程之參考與應用，對於現今之廢水處理及資源回收再利用而言，實為最具研究價值之方向。

本研究全程計畫主要分為三個部份進行，其中第一部份研究內容為針對半導體產業化學機械研磨廢水之物理化學性質進行分析與檢

驗，如含 pH 值、濁度、比導電度、懸浮固體物、總固體物、總有機碳、界達電位、粒徑分佈及金屬含量等項目，以利後續奈米微氣泡浮除技術操作參數之設計參考基準。第二部份之研究重點著重於，針對中華緯綸科技股份有限公司所提供之奈米微氣泡產生設備進行特性評估，比較其與傳統曝氣設備之差異，並探討不同曝氣量及輸入功率之條件下，微細氣泡產生之粒徑大小、分佈情形以及停留時間，以作為建立奈米微氣泡浮除程序之參考。第三部份重點在於研究奈米微氣泡浮除程序之最佳化操作參數。藉由不同反應條件之改變，對於原廢水中微細顆粒之去除效果，利用實驗計劃法，尋找出反應影響因子，進而推算出奈米微氣泡浮除程序最佳之操作參數值。茲將本研究計畫書中各研究重點之研究方法詳述如下。

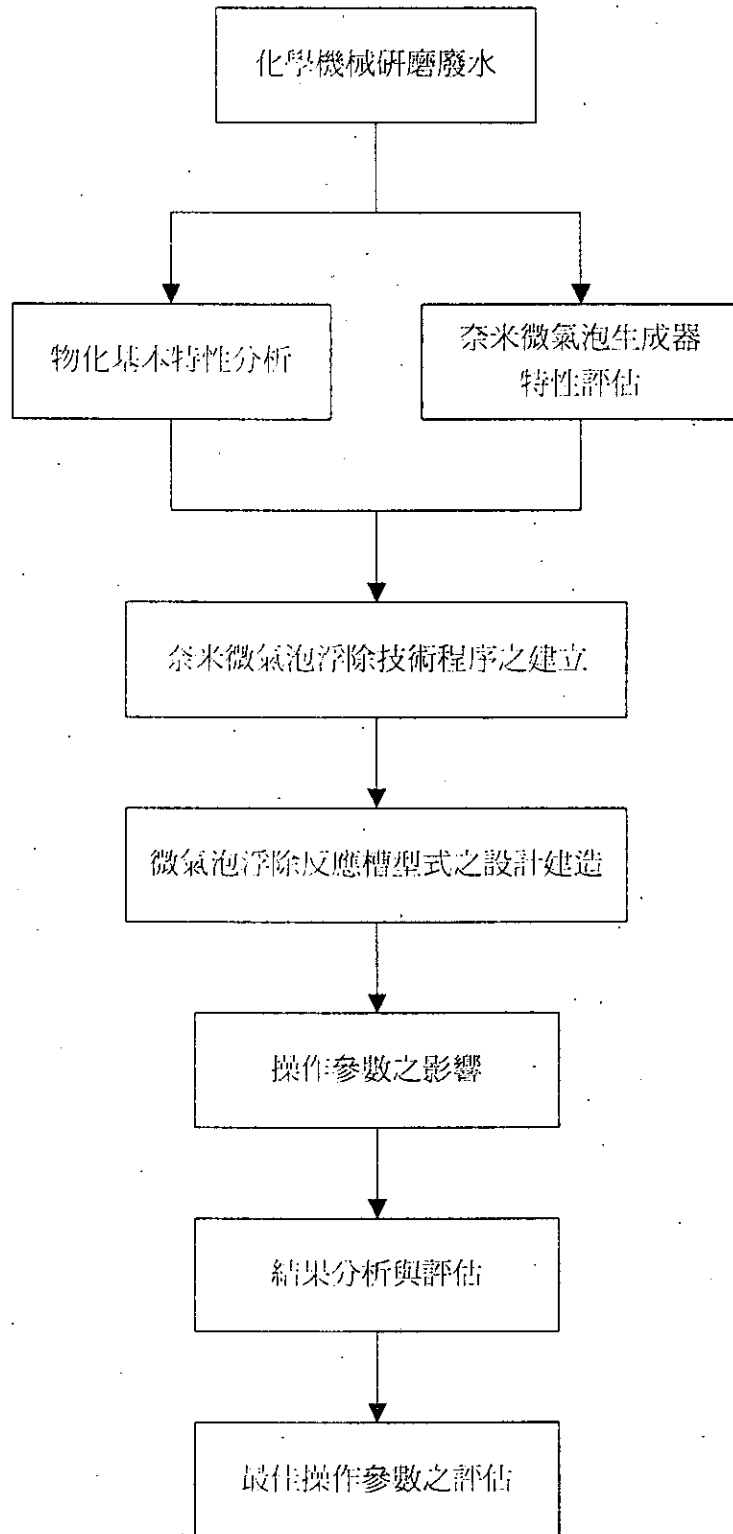


圖 3-1. 本研究計畫之主要流程圖

3.2 半導體產業化學機械之物化特性分析

本計畫中所用處理之化學機械研磨廢水，係將取自新竹科學園區某大半導體晶圓廠，而其所分析之物化基本特性相目包括 pH 值、濁度、比導電度、總固體物、懸浮固體物、總有機碳、界達電位、粒徑分佈及金屬含量等。上述各物理化學性質所採用之分析方法如表 3-1 所示。

表 3-1. 半導體產業化學機械研磨廢水之物化特性分析

分析項目	分析方法	方法根據
pH 值	pH 值法	NIEA W424.50A
濁度	濁度計法	NIEA W219.50T
比導電度	比導電度法	NIEA W203.51B
懸浮固體物	重量法	NIEA W210.55A
總固體物	重量法	NIEA W210.55A
總有機碳	總有機碳分析儀	OI Analytical, Model 1010 TOC Analyzer
界達電位	界達電位分析儀	Malvern, Zetasizer3000HS
粒徑分佈	雷射粒徑分析儀	Malvern, Zetasizer3000HS
金屬含量	原子吸收光譜法	NIEA W312.50C

3-3 奈米微氣泡生成器之特性評估

(1) 奈米微泡產生器之主要特徵

目前為止，國內外對於微氣泡產生技術之開發十分有限，極需投入更多之人力、時間與經費於新穎可靠微氣泡產生技術之開發及應用。本計畫之合作廠商：中華緯綸科技股份有限公司目前已研製出奈米微氣泡產生設備，並具備完全自製量產之能力，但對於此奈米微氣泡產生設備之開發應用測試尚未完備，同時對於相關產品於環境工程上之學理應用極需加強。

奈米微泡生成器為本計畫中之主要關鍵設備，如圖 3-2 所示。主要特徵為：由幫浦將水與空氣抽往高壓桶中，當高壓桶內氣體與水一起充分混合，混合液乃向一連接於高壓桶之超微細氣泡產生器推進，藉該超微細氣泡產生器，以壓浮方式，進而將混合液作再次的粉碎產生大量而細微的氣泡水。其生成之微泡大小通常可達奈米級尺寸 ($<1 \mu\text{m}$)，而目前市面上之氣泡生成器所生成之氣泡，平均粒徑大都大於 $100 \mu\text{m}$ ，相較之下，本計畫中之奈米微泡生成器更顯示出其之高度競爭力。此技術設備除可應用於浮除技術之開發外，未來更可將此奈米微氣泡產生設備實際應用於其他環境工程技術之開發（例如，飲用水

臭氧消毒程序、好氧生物處理等水及廢水處理相關程序)。另外，對其他產業（醫療、美容、養殖業、工業、農業及休閒健身等）方面相關技術而言，亦有無限之開發潛力。

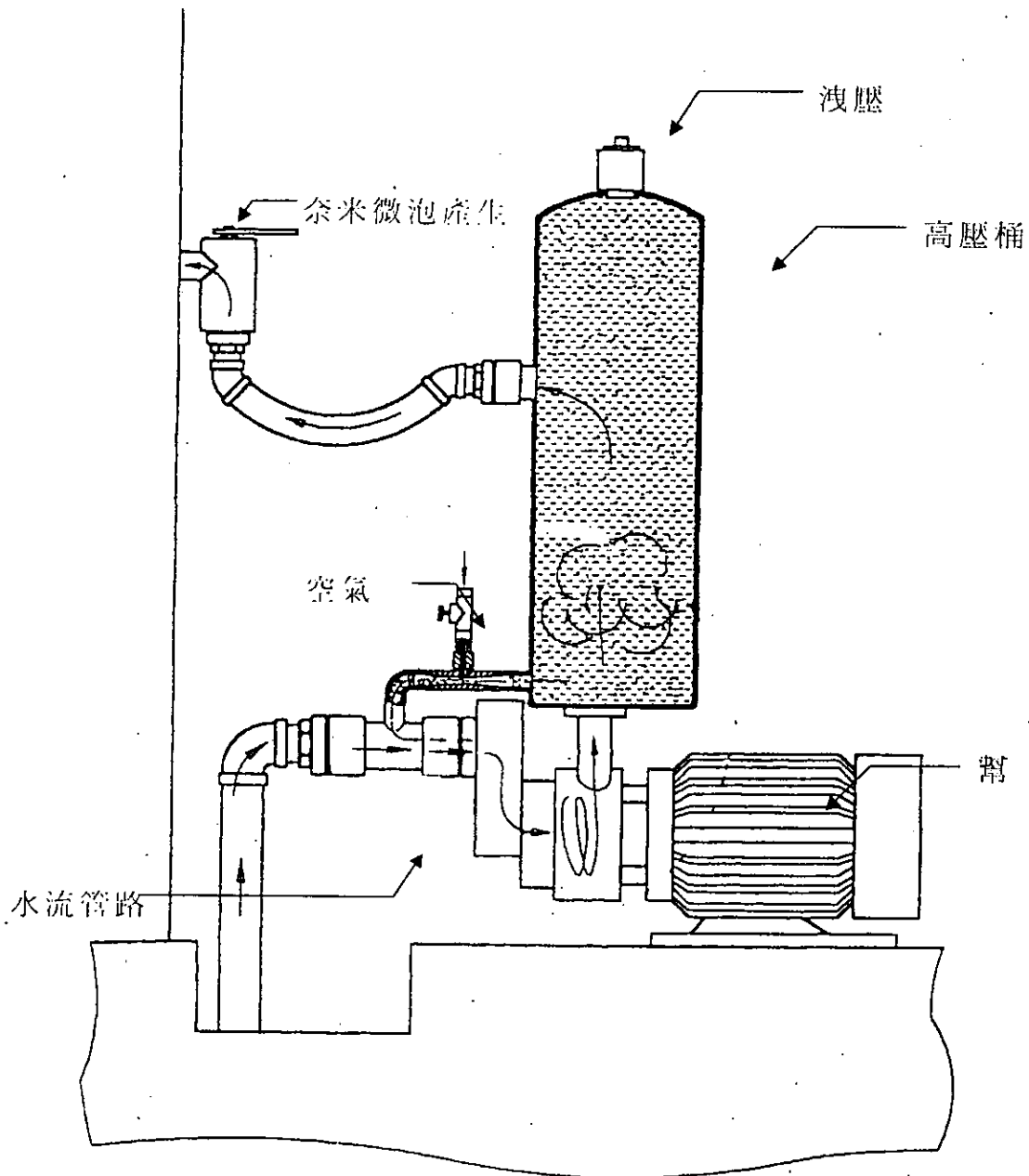


圖 3-2. 奈米微泡生成器之設備示意圖

(2) 奈米微氣泡生成器之特性評估試驗

本試驗主要是利用不同型式氣泡產生器（奈米微氣泡生成器、氣體注入器 (Injector) 及散氣盤 (Diffuser) 於 50 L 之曝氣槽中，於水溫 25°C、曝氣量 38 L/min 之條件下，進行自來水原水之曝氣（空氣及氧氣）試驗，以比較不同型式氣泡產生器之曝氣效率。由於不同型式氣泡產生器所產生之氣泡大小有所不同，因此亦會有不同之曝氣效率。在本試驗中將比較不同型式氣泡產生器達到溶氧平衡濃度所須之時間及其平衡濃度，藉由上術曝氣參數之求取，評估並比較不同型式氣泡產生器所產生之氣泡大小（曝氣效率）。

在本試驗中，於上述之條件下，當不同型式氣泡產生器於水中曝氣達平衡後，即關閉氣泡產生器停止曝氣，並以溶氧測定計量測水中溶氧濃度隨時間之變化情形，藉此評估及比較不同型式氣泡產生器曝氣後水中氣體之停留時間及衰減速率，

以上之試驗最主要之目的為評估奈米微氣泡生成器之曝氣效率，藉以驗證奈米微氣泡生成器，確實可以產生粒徑極為細小之氣泡，以及比較優於傳統氣泡產生器之處。同時於上述試驗中將利用錄影影像分析 (Video image analysis) (Burns *et al.*, 1997) 或其他相關方法

(Shin *et al.*, 1999) 量測奈米微氣泡生成器所產生氣泡之大小及其粒徑分佈情形，藉由此物理因子之量測，以利進一步評估氣泡之大小與浮除效率之相關性。

3-4 奈米微氣泡浮除程序操作參數之最佳化

(1) 實驗模型廠之設計及設備

基本上，實廠設計參數之建立，必須經過實驗室規模試驗或模型廠試驗後，以決定最適當之參數值。本試驗重點在於探討奈米微氣泡浮除程序處理半導體產業化學機械研磨廢水之可行性評估及操作參數最佳化探討，以作為往後實廠操作時之應用。本實驗之設計原則主要是以小型模型廠系統為主，其主要設備之細部規格及設計參數如表 3-2 所示，此模廠實驗裝置之設計圖如圖 3-3 所示。圖 3-4 至圖 3-6 分別為模型廠設備全景、加壓浮除設備與微氣泡產生設備。

(2) 奈米微氣泡浮除程序之實驗操作步驟

1. 首先將開啟幫浦，將 CMP 廢水緩緩加入浮除槽中。

2. 將加壓迴流水壓槽裝入適當之模擬迴流水 (清水)，加壓至所欲達到之壓力 ($8-9 \text{ kg/cm}^2$)。
3. 使加壓迴流水經微氣泡產生器流入浮除槽，並與原 CMP 廢水混合，控制流經微氣泡產生器之加壓迴流水的流速，以免因流速太大而使膠羽破壞，但是要能維持適當的混合和氣液接觸。(可以改變加壓迴流水與原CMP 廢水體積之比值，以獲得實際所需之迴流)。
4. 浮除槽中之固液分離通常會在 60 到 120 分鐘內完成。將浮除槽底部之閥門打開，使澄清液流至另一具刻度之量筒收集之。

表 3-2. 奈米微氣泡浮除程序主要設備之規格及設計參數

項目	規格	數量
一、加壓浮除設備		1 套
1. 設備本體	不銹鋼焊製支撐架	1 式
2. 研磨廢水原水槽	250 L, 含進出水	1 式
3. 廢水輸水幫浦	不銹鋼製, 1/2 HP	1 台
4. 流量控制系統	a. 浮子流量計, 範圍: 1~10 L/min b. 流量控制閥 c. 回流管組	1 支 1 個 1 式
5. 浮除槽	壓克力管訂製 40 cm (ϕ) x 100 cm (H) 含 Over flow、四組取樣閥點 曝氣分散管、入水口	1 式
6. 水錶	累積式	1 組
7. 電控箱	控制輸水幫浦	1 組
8. 配管及配電	含閥體及管件	1 式
二、微氣泡產生設備		1 套
1. 高壓幫浦	合作廠商提供	1 台
2. 高壓氣體乳化槽	合作廠商提供	1 組
3. 奈米微氣泡產生器	合作廠商提供	1 組
4. 迴流水槽	60 cm (L) x 60 cm (W) x 70 cm (H)	1 式

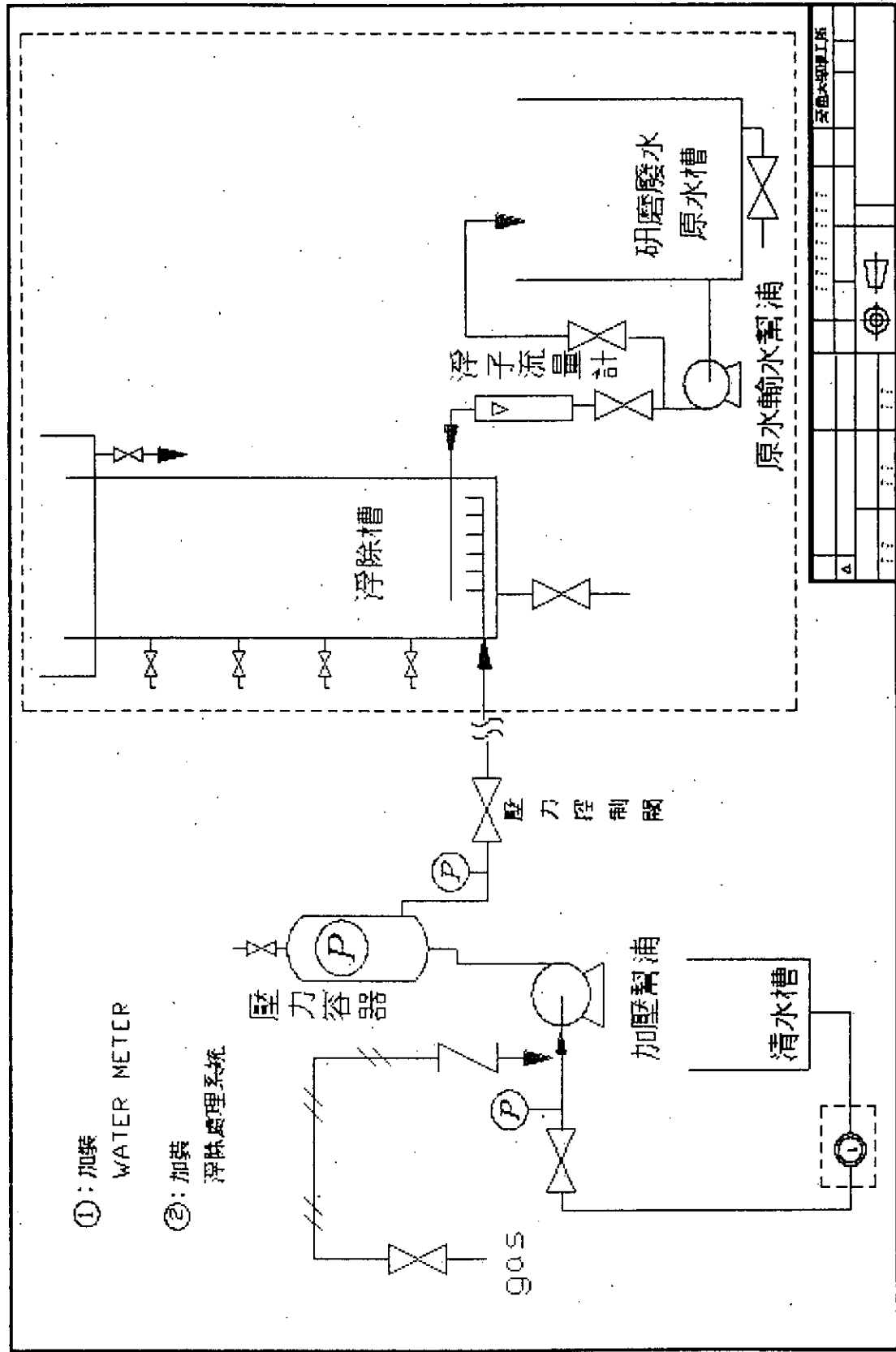


圖 3-3. 本計畫中奈米微氣泡浮除程序之實驗裝置圖

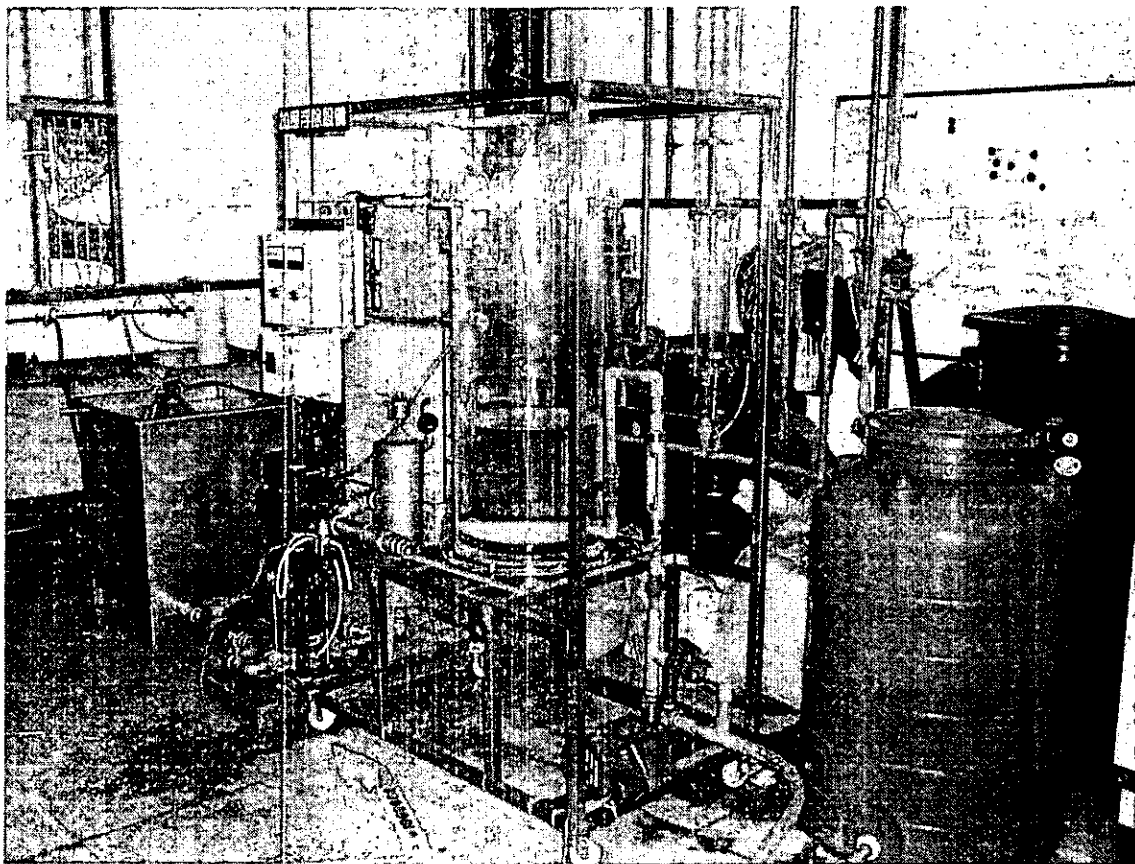


圖 3-4. 本計畫中奈米微氣泡浮除實驗裝置全景

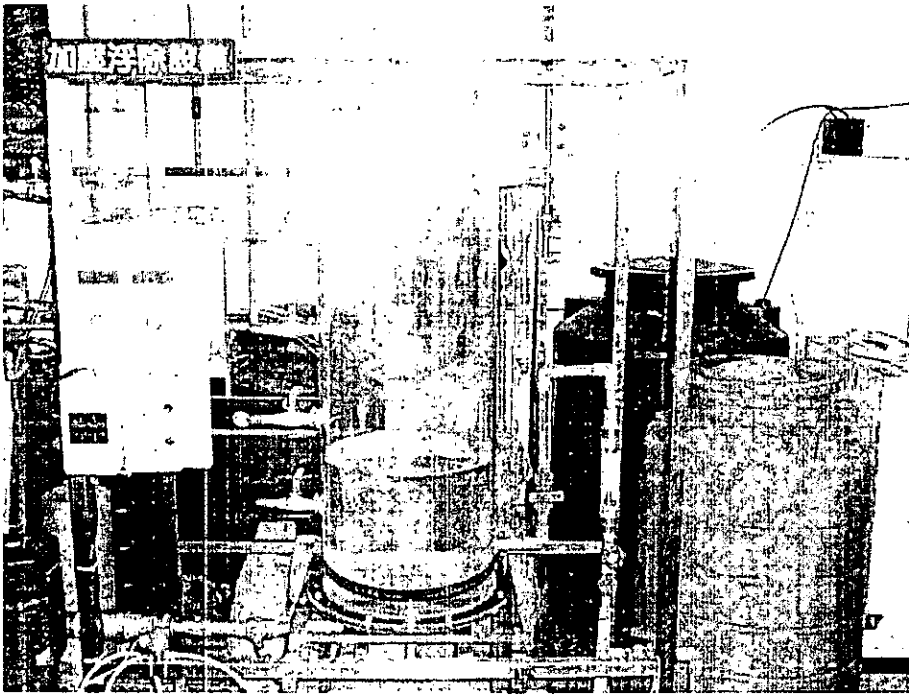


圖 3-5. 加壓浮除設備

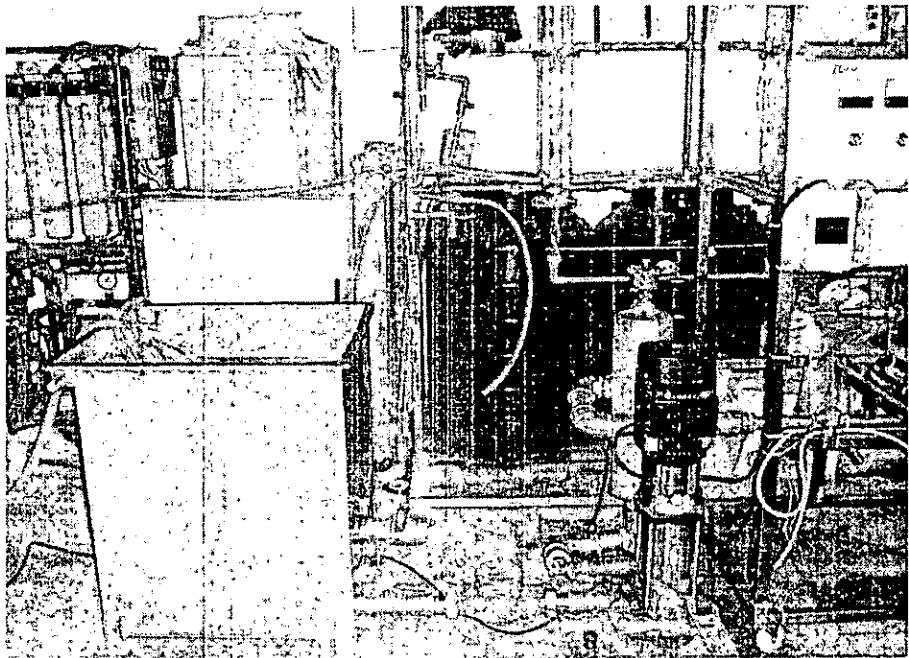


圖 3-6. 微氣泡產生設備。

5. 分析澄清液之水質，包括：濁度、總固體物、懸浮固體物、總有機碳、粒徑分佈或其他有關之項目。
6. 改變加壓槽之壓力或迴流率等操作參數，重覆試驗可求得不同之操作參數對處理效率之影響。本試驗中所探討之影響因子包含 pH 值、活化劑 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3)、捕集劑 (溴化十六烷基三甲基銨 (n-Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB)、油酸鈉 (Sodium Oleate))、操作壓力、迴流比等參數。藉由以上影響參數之研究探討，以決定半導體產業化學機械研磨廢水奈米微氣泡浮除程序之最佳化操作參數。
7. 如果要加入高分子凝聚劑，應加入浮除槽中，經緩慢地攪拌後，再進行浮除實驗。

3-5 奈米微氣泡浮除程序操作的實驗設計

針對本研究中所採用的參數，先行進行因子篩選。主要可控制的因子有：pH 值，迴流比，活化劑劑量，以及捕集劑（界面活性劑）劑量等四種因子。而另外常見的因子如操作壓力及氣體流量等，由於硬體方面無法克服的因素，皆固定操作在一定的數值之內，本研究不進行探討。

根據文獻指出，pH 值的改變將不會對浮除效果有影響，但初步認為，達到奈米等級的氣泡或許可破壞 CMP 原水中奈米級微粒的穩定性，而達到浮除的效果。因此，本研究分三階段探討上述四項因子，第一階段先探討不加藥條件下，pH 值及迴流比對浮除效果的影響，第二階段則考慮加入活化劑、界面活性劑等藥劑之狀況下，評估最佳的藥品及加藥量選擇。

(1) 不添加藥劑，pH 值與迴流比的浮除試驗

本階段採用中央合成設計 (CCD)，兩個因子，五個水準，三個反應變數（濁度去除率、SS 去除率、TOC 去除率）。

pH 值 (X1) 的範圍參考 SiO_2 的等電位點以及原水 pH 值，迴流比 (X2) 則是按照一般浮除試驗所常用的範圍，如表 3-3 所示。

表 3-3. 第一階段設計因子範圍表

設計因子	水準				
	-1.414	-1	0	1	1.414
X1: pH	2.00	3.10	5.50	7.90	9.00
X2: 迴流比 (%)	10	23	55	87	100

(2) 添加藥劑的浮除試驗

本階段採用 2 因子設計，兩個水準，三個反應變數 (濁度去除率、SS 去除率、TOC 殘餘濃度)，以求得最佳的藥種搭配。參數的設定如表 3-4 所示。

表 3-4. 第二階段設計因子範圍表

Design factor	Level	
	-1	1
X1: 活化劑劑量 (mg/L)	50	X ₁₁ :150
		X ₁₂ :100*
X2: 捕集劑劑量 (mg/L)	10	40

* 硫酸鋁設定為 X₁₁，氟化鐵設定為 X₁₂

其中 X_1 代表氯化鐵、硫酸鋁等活化劑的劑量， X_2 則是代表油酸鈉、CTAB 捕集劑的劑量。

(3) 最佳加藥量的浮除試驗

本階段是藉由上一階段所得到的結果，也就是最佳的藥種搭配，進一步求取最佳的加藥量。採用中央合成設計，兩個因子，五個水準，三個反應變數（濁度去除率、SS 去除率、TOC 殘餘濃度）。參數的設定如表 3-5 所示。

表 3-5. 第三階段設計因子範圍表

Dose	水準				
	-1.414	-1	0	1	1.414
活化劑劑量 (mg/L)	150	179	250	321	350
捕集劑劑量 (mg/L)	5	6	10	14	15

(4) 實驗結果分析

將實驗所得的反應變數（濁度去除率、SS 去除率、TOC 去除率）輸入統計軟體 minitab 12 版執行，求得等高線圖，反應曲面，因子分

第四章 測試結果

4.1 奈米微氣泡生成器之特性評估

本研究群目前已完成針對本計畫中所採用之奈米微氣泡產生器進行評估及測試，藉著奈米微氣泡產生器進行自來水之曝氣試驗（空氣與純氧氣），分析自來水水中溶氧之變化，瞭解奈米微氣泡產生器之曝氣效率，並同時測試當水中溶氧經曝氣達平衡後，溶氧之衰減情形，進一步探討經奈米微氣泡產生器曝氣後水中溶氧之停留時間，並將上述之結果與傳統氣泡產生器之結果進行比較，作為奈米微氣泡產生器於相關水及廢水處理程序開發應用時之評估，以利往後環境工程相關處理程序之應用。

(1) 奈米微氣泡產生器曝空氣試驗

本試驗主要於裝有 195 L 自來水之曝氣槽中，在水溫 25°C、曝氣量 38 L/min 之條件下，以奈米微氣泡產生器進行曝空氣試驗，探討分析水中溶氧之變化，評估本計畫中所採用之奈米微氣泡產生器之曝氣效率。其試驗結果如圖 4-1 所示。由圖中可知，經由奈米微氣泡

產生器所生成之微細空氣氣泡，可在 1 分鐘內將水中之溶氧從 8 mg/L 提升至 11 mg/L 左右，之後溶氧濃度變化不大，保持平衡狀態。由此可知，奈米微氣泡產生器有極佳之曝氣效率，可快速地增加水中之溶氧濃度。

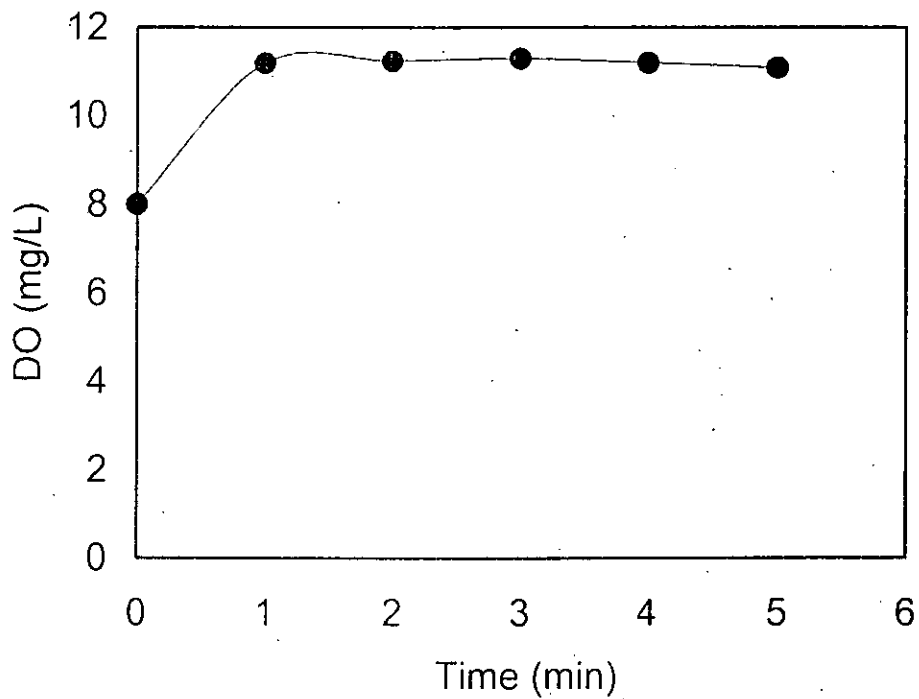


圖 4-1. 以奈米微氣泡產生器曝空氣時水中溶氧之變化
(曝氣量：38 L/min；水溫：25°C)

(2) 不同型式氣泡產生器曝氧氣試驗

本試驗主要是利用不同型式氣泡產生器於 50 L 之曝氣槽中，於水溫 25°C、曝氣量 38 L/min 之條件下，進行自來水之曝氧氣試驗，以比較不同型式氣泡產生器之曝氣效率。由於不同型式氣泡產生器所產生之氣泡大小不同，因此其會有不同之曝氣效率。由圖 4-2 中可知，微氣泡產生器由於可產生極為微細之氣泡，因此可在 5 分鐘內，將水中之溶氧從 8 mg/L 增加至 38 mg/L 左右，曝氣速率極為快速。而氣體注入器 (Injector) 則需要 20 分鐘才可將水中溶氧自 8 mg/L 提升至 20 mg/L。而散氣器 (Diffuser) 則可在 5 分鐘內將水中溶氧增加至 20 mg/L。由以上之結果可比較出，本計畫中所採用之奈米微氣泡產生器，可以產生極佳之曝氣速率，並且可以將水中之溶氧提升至傳統曝氣設備所能維持溶氧之 2 倍左右。因此若利用奈米微氣泡產生器於廢水處理之浮除技術中將可產生比傳統氣泡產生器更為細小之氣泡，有效增進浮除技術之固液分離效果。

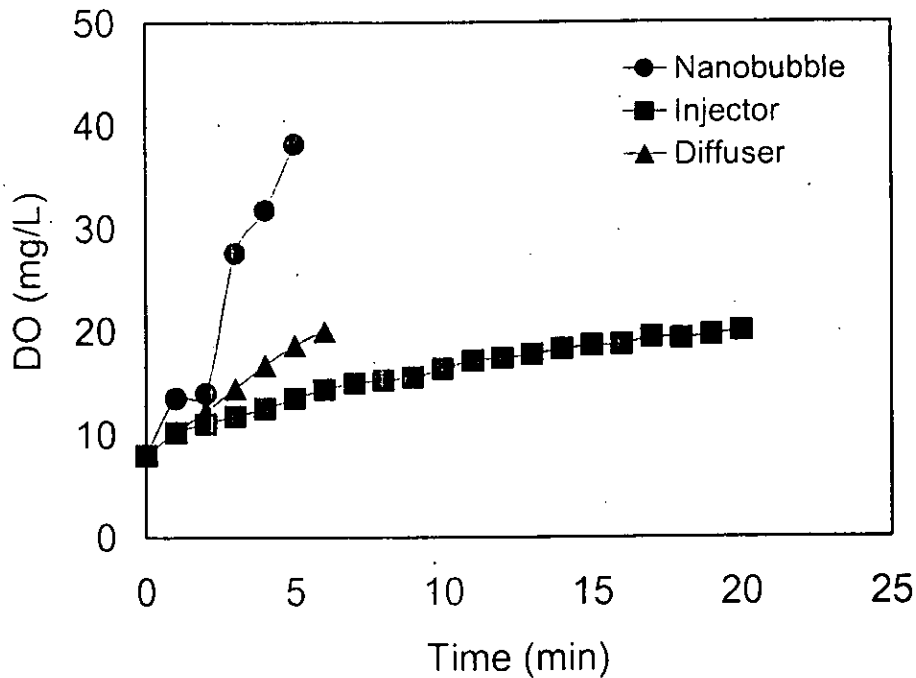


圖 4-2. 以不同型式氣泡產生器曝純氧時水中溶氧之變化
(曝氣量：38 L/min；水溫：25 °C)

(3) 奈米微氣泡產生器曝空氣後溶氧之衰減試驗

本試驗主要在水溫 25 °C、曝氣量 38 L/min 之條件下，於裝有 195 L 自來水之曝氣槽中，以奈米微氣泡產生器進行曝空氣試驗，當水中溶氧達平衡後，關閉微氣泡產生器停止曝氣，探討分析水中溶氧之停留時間。由圖 4-3 中可知，經奈米微氣泡產生器曝氣後水中溶氧

可達到 12 mg/L，在停止曝氣後，水中溶氧在 20 分鐘後只從 12 mg/L 下降至 8 mg/L。由此可知，由於奈米微氣泡產生器產生之微細氣泡可以增長溶氧於水中之停留時間。因此若利用奈米微氣泡產生器於廢水處理之浮除技術中將可有效延長氣體於水中之停留時間，促進浮除技術之固液分離效果。

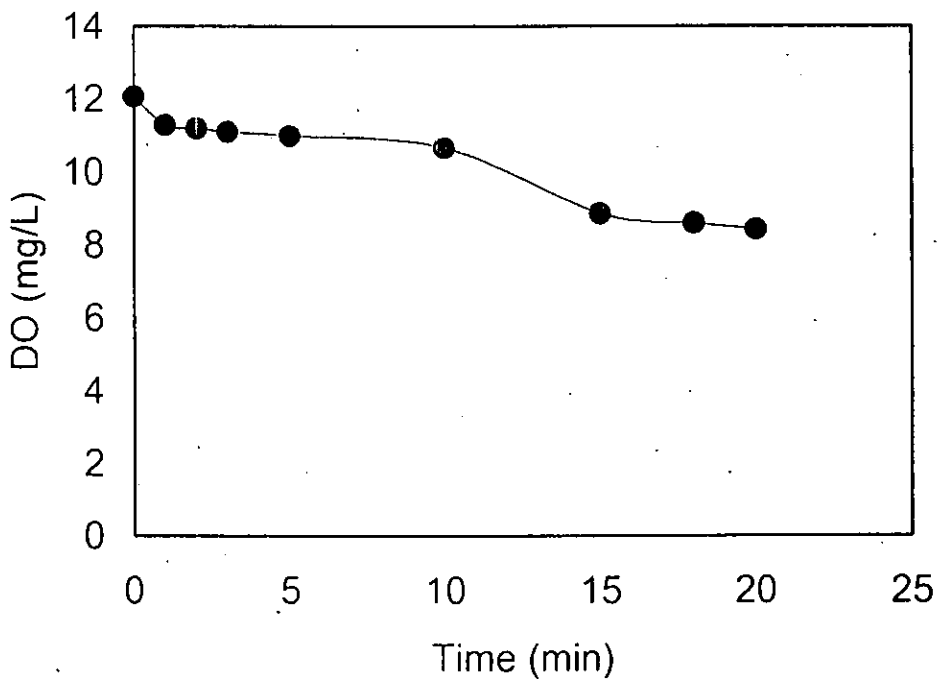


圖 4-3. 以奈米微氣泡產生器曝空氣達平衡後水中溶氧之衰減情形
(曝氣量：38 L/min；水溫：25 °C)

(4) 不同型式氣泡產生器曝氧氣後溶氧之衰減試驗

本試驗主要是於水溫 25 °C、曝氣量 38 L/min 之條件下，先以不同型式氣泡產生器將 50 L 之自來水曝氧氣達平衡後即停止曝氣，之後則分析水中溶氧之變化，藉此以評估經不同型式氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧之停留時間。由圖 4-4 可知，經奈米微氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧在 5800 分鐘內，從 35 mg/L 衰減至 20 mg/L 左右，由此可知經微氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧有極佳之停留時間。相反地，經氣泡注入器 (Injector) 及散氣機 (Diffuser) 曝氧後，水中溶氧分別於 1500 及 240 分鐘內，自 20 及 15 mg/L 至 10 mg/L 左右。由此可知，此三種不同型式之氣泡產生器，曝氧氣後水中溶氧之停留時間以奈米微氣泡產生器之效果最佳。因此，奈米微氣泡產生器將能有效延長曝氧後水中氣體之停留時間，進一步提升浮除技術之固液分離效率。

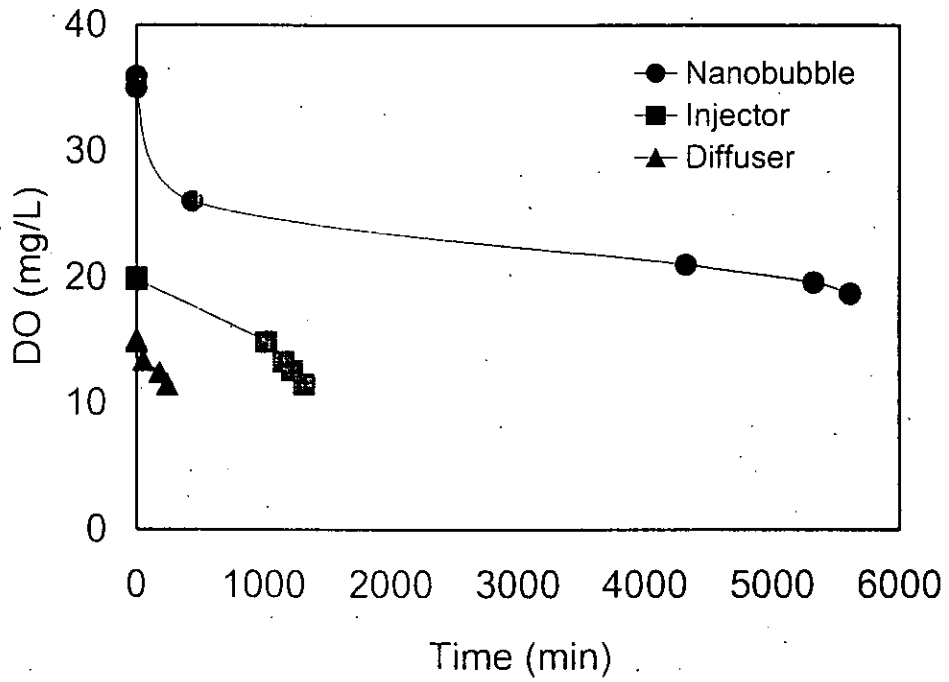


圖 4-4. 以不同型式氣泡產生器曝純氧達平衡後水中溶氧之衰減情形

(曝氣量：38 L/min；水溫：25 °C)

(5) 奈米微氣泡產生器氣泡粒徑分析結果

經測試，氣泡產生的範圍為 30-5000 nm，小於 100 nm 的粒徑有 25.3%，小於 1000 nm 的粒徑則有 86.1%。表 4-1 為奈米微氣泡產生器的氣泡分析結果。

表 4-1. 奈米氣泡產生器氣泡測試結果

粒徑範圍	累積百分比 (%)
< 100 nm	25.3
< 1000 nm	86.1

4.2 半導體化學機械研磨廢水基本特性

本計畫中所處理之 CMP 廢水係採自新竹科學園區某半導體晶圓廠，該公司目前之生產製程為 0.13-0.18 μm ，以動態存取記憶體 (DRAM) 為主要產品。該廠之 CMP 廢水之主要基本分析項目，如表 4-1 所示。由分析結果得知，此 CMP 廢水呈偏鹼性 ($\text{pH} = 8.85$)，導電度 0.59 ms/cm ，濁度為 223 NTU，外觀呈現白濁狀，以 0.1 μm 濾膜過濾所測得之懸浮固體濃度為 1826 mg/L ，而其界達電位則為 -47.6 mV 。另外，CMP 廢水中細微顆粒粒徑分佈在 30-400 nm 之範圍內，平均粒徑為 96.2 nm 。由此可知，此 CMP 廢水中之懸浮固體大都屬於奈米級之微細顆粒。一般而言，半導體廠之 CMP 廢水組成除了大量的超純水外，主要是以矽氧化物為主，其具有良好之親水性，並且藉由粒徑分析和表面微觀型態得知其屬於奈米級微粒，具有不易沈降之特性 (Raghavan *et al.*, 1999; 連, 2001)。

另一方面，由於在化學機械研磨的過程中，為了能確保其全面均一之平坦化，通常會在研磨液中添加分散劑，以增加研磨時穩定分散的能力。由此可知，半導體廠之 CMP 廢水，通常具有相當穩定分散之特性。因此若要作有效之浮除，破壞廢水中懸浮微粒之穩定性，以及增加懸浮微粒能與氣泡產生碰撞、附著之機會，將有利於浮除程序

對 CMP 廢水之處理效果。

表 4-2. 半導體產業化學機械研磨廢水之基本特性

項目	分析結果
pH	8.85±0.13
導電度 (ms/cm)	0.59±0.07
濁度 (NTU)	223±50
懸浮固體物(mg/L)*	1826±507
總有機碳 (mg/L)	2.16±0.08
粒徑範圍 (nm)	30-400
平均粒徑 (nm)	96.2±0.6
界達電位 (mV)	-47.6±1.6
Fe (mg/L)	0.54±0.41
Ni (mg/L)	N.D. (<0.03)
Cu (mg/L)	N.D. (<0.02)
Cd (mg/L)	N.D (<0.01)
Pb (mg/L)	N.D (<0.02)

*採取孔徑為 0.1 μm 濾片過濾後所測得之結果

4.3 奈米微氣泡浮除實驗

由 4.1 節中奈米微氣泡生成器之特性評估實驗結果可知，本計畫中所使用之奈米微氣泡生成器所產生氣泡較傳統氣泡產生器所生成之氣泡來得小，且於水中之停留時間較長，利用這些更細小的氣泡因總表面積的加大，預期可增加膠體和氣泡間接觸、附著的機會，而得到有效的浮除效果。因此，在本計畫中首要之工作，即是在不添加任何藥劑之條件下，僅藉由調整之 pH 值來改變 CMP 廢水中懸浮微粒之表面性質，以破壞其穩定分散的狀態，來達到浮除之效果。在本實驗中主要藉由測量濁度與懸浮固體物作為浮除效率之指標。其中，由於原 CMP 廢水中之懸浮微粒非常微細，因此若用以環保署公告標準方法中之玻璃纖維濾片 (Whatman grade 934AH (孔徑 1.5 μm)、Gelman type A/E (孔徑 1.0 μm)、Millipore Type AP40、E-D Scientific Specialties grade 161 或其他等級濾片) 分析 CMP 廢水中懸浮固體物濃度將無法得到正確之數據 (參考附件二)，因此本計畫中改採用 Gelman type Super-100 (孔徑 0.1 μm) 來量測水中懸浮固體物濃度，以作為評估浮除效率之另一種指標。

(1) 不添加藥劑之浮除試驗

1. 不添加藥劑之浮除動力試驗

表 4-3、圖 4-5 及圖 4-6 為在不添加任何藥劑條件下，原 CMP 廢水之浮除動力試驗結果，如圖 4-5 所示，在飽和壓力為 $8\sim 9\text{ kg/m}^2$ 及迴流率為 50% 之操作條件下，於浮除 3 分鐘後，放流水中濁度已不再有任何之變化，甚至低於 50% 迴流水之稀釋效果，因此在不加任何之藥劑下浮除程序對 CMP 廢水中濁度去除並無明顯之效果。另外，在圖 4-6 中可以發現，扣除 50% 迴流水之稀釋效果後，浮除程序對 CMP 廢水中懸浮固體物濃度有些許之去除效果。由於在本計畫中經奈米器氣泡生成設備所加壓之迴流水其進入浮除槽之流速過大，產生過度之攪拌效果，而使得膠羽破壞，造成放流水之濁度增加。

表 4-3. 不添加藥劑條件下之浮除動力試驗結果

時間 (min)	導電度 (ms/cm)	濁度 (NTU)	懸浮固體物 (mg/L)	總有機碳 (mg/L)
0 (原廢水)	0.72	234	3110	4.52
3	0.56	192	1500	3.11
6	0.56	192	1540	2.84
9	0.56	192	1680	2.96
12	0.56	192	1540	2.95
15	0.56	192	1660	3.01

操作條件：不添加藥劑；無調整原廢水之 pH；操作壓力 8 kg/cm^2 ；

迴流率 50%，採用 92/9/28 日所採集的原水。

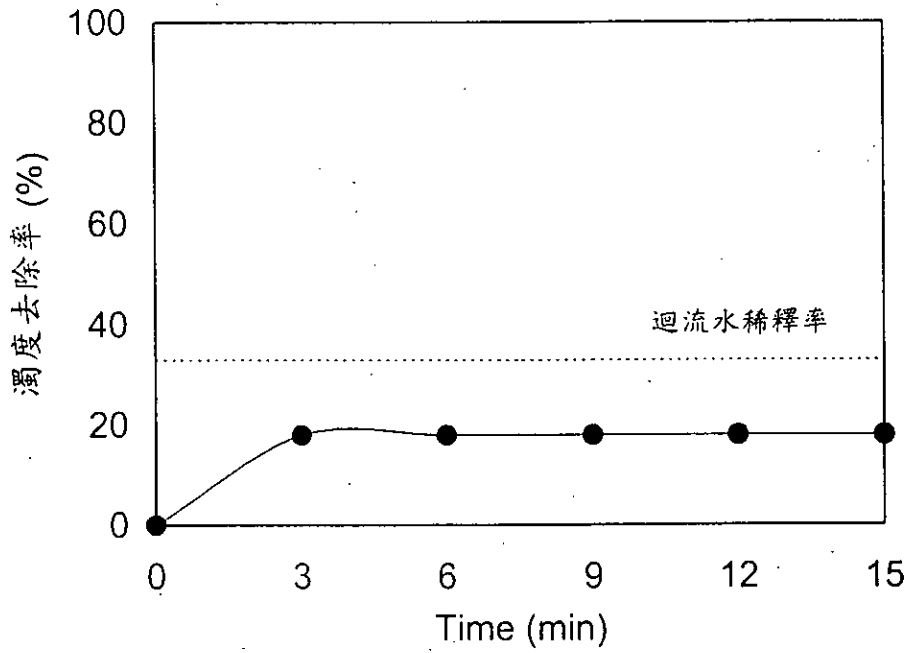


圖 4-5. 不添加藥劑條件下之水中濁度之去除率
(操作壓力 8 kg/cm^2 ; 迴流率 50%)

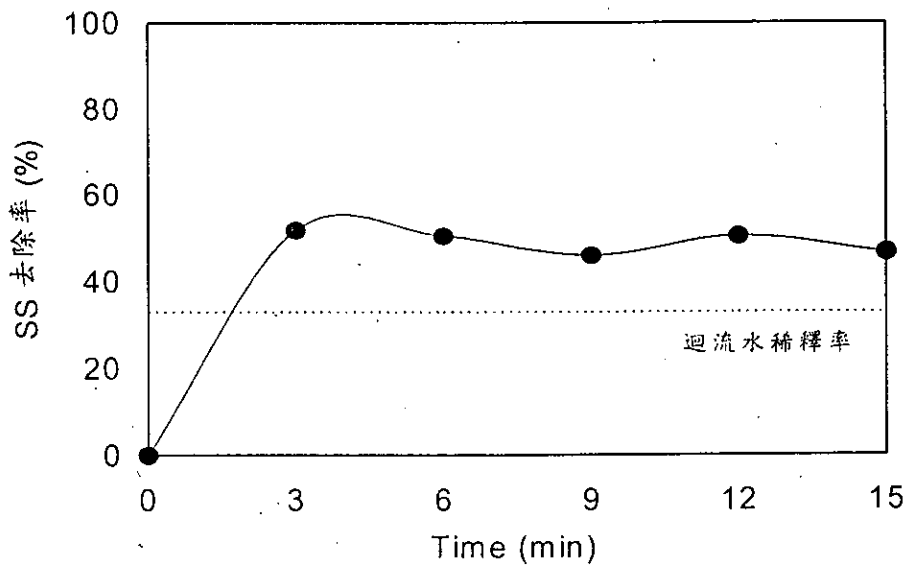


圖 4-6. 不添加藥劑條件下之水中懸浮固體物濃度之去除率
(操作壓力 8 kg/cm^2 ; 迴流率 50%)

2. 改變 pH 值與迴流比之浮除試驗

在此次實驗裡，由圖 4-7，4-8 很明顯地看到 pH 值與迴流比對濁度去除的影響。圖 4-7 顯示增加迴流比時，對於濁度去除，有很顯著的正面影響，而 pH 值的改變，對於濁度去除並沒有什麼相關，此結果與之前研究者相同 (詹耀富，2000)。圖 4-8 亦顯示出這個趨勢。

在圖 4-9，4-10 裡，SS 的去除與濁度的去除呈現相同的結果，不過一點值得注意的是，比較圖 4-7 與 4-9，在去除率的表現上，SS 去除率的程度是大於濁度去除率。

而在另一個反應參數 TOC 去除率的表現，則發現此反應變數與 pH 值或是迴流比的改變，並沒有什麼相關性。

總之，在調整 pH 值以及迴流比的實驗裡，扣除掉迴流水所造成之稀釋效應，不加藥之浮除程序對 CMP 廢水中懸浮固體物濃度有些許之去除效果。因此，在不調整 pH 值的情況下，以奈米氣泡的浮除技術對於 CMP 廢水的去除並沒有比較特別的影響。因此，在後續之試驗中，則考慮添加藥劑來破壞廢水中本身具有相當之穩定性，並加強懸浮微粒與氣泡間之碰撞、附著能力，以提昇浮除效率。

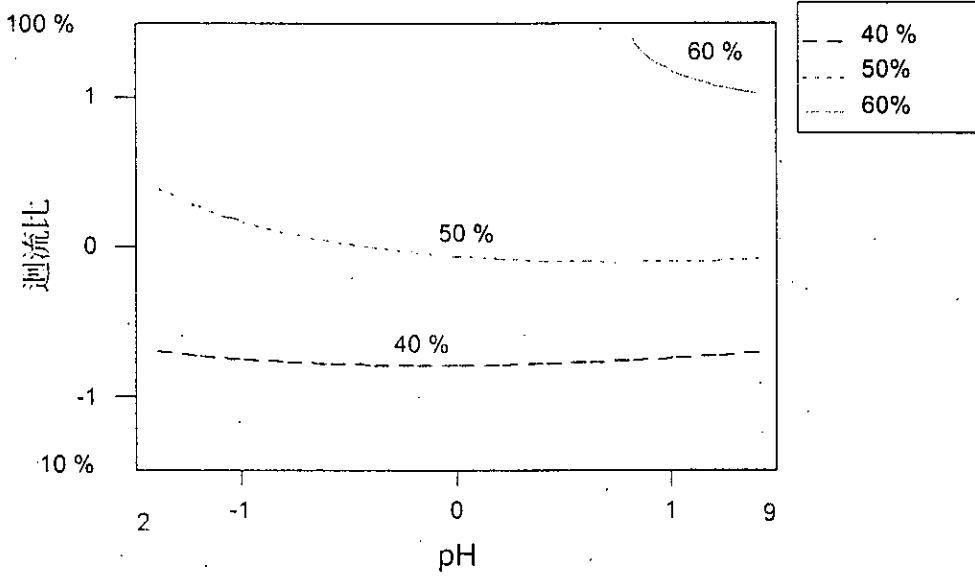


圖 4-7. 濁度去除率等高線圖

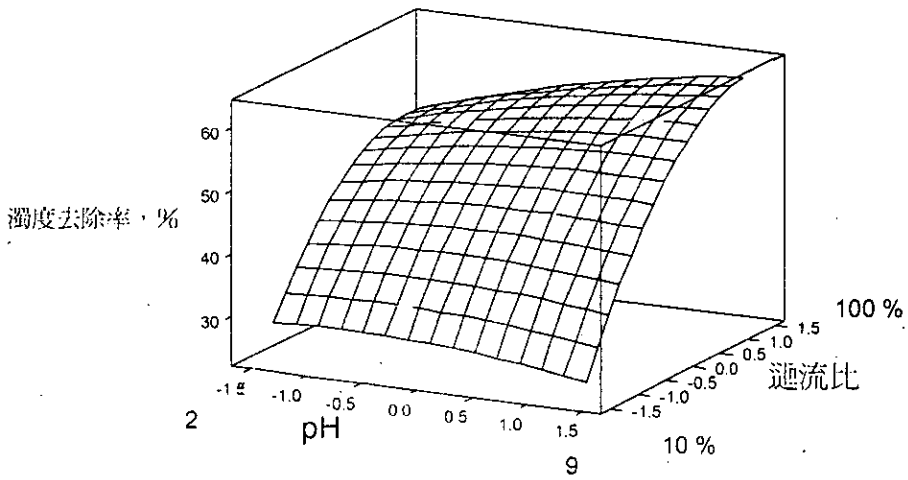


圖 4-8. 濁度去除率反應曲面圖

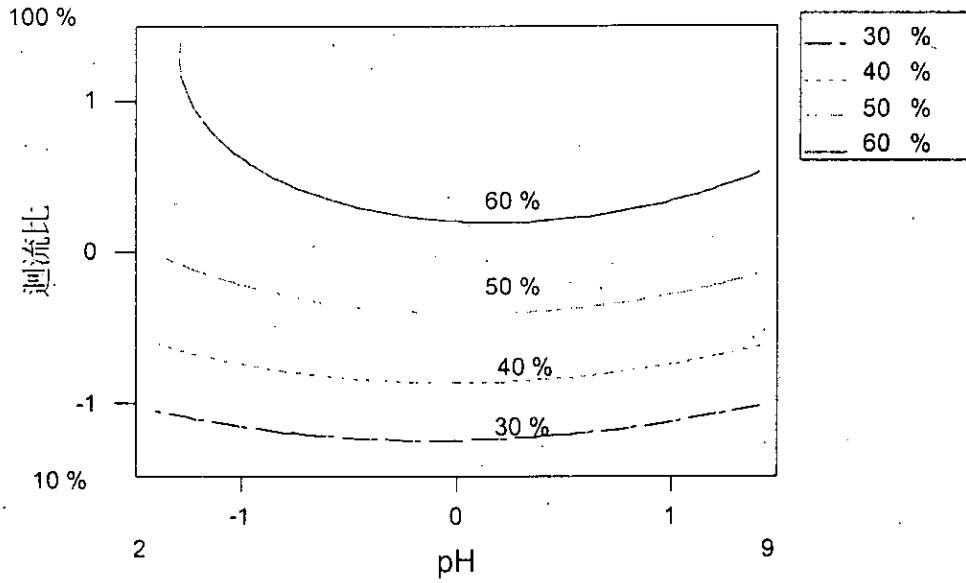


圖 4-9. SS 去除率等高線圖

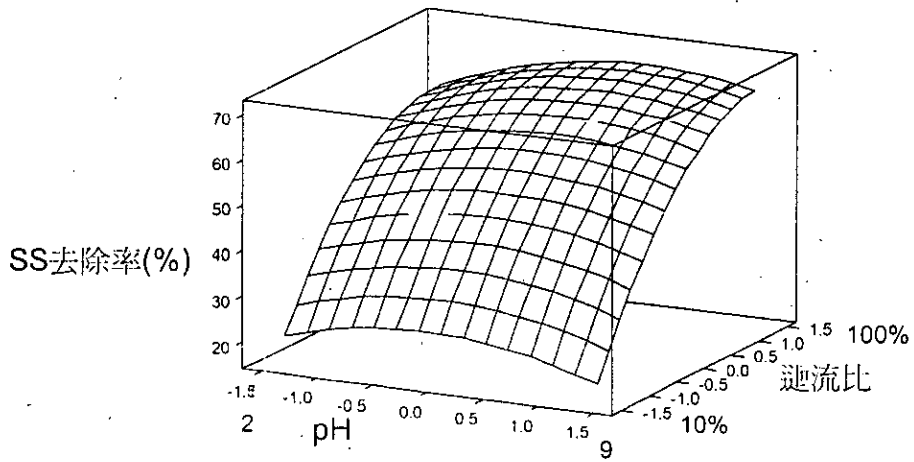


圖 4-10. SS 去除率反應曲面圖

3. 添加活化劑以及捕集劑之浮除試驗

在此實驗裡，考慮分別添加兩種活化劑，硫酸鋁以及氯化鐵，以及兩種捕集劑，CTAB 及油酸鈉，評估其在於濁度去除率，SS 去除率以及 TOC 去除率等反應變數上的影響。經由浮除動力試驗的結果，取樣時間訂在浮除程序完畢後 60 分鐘後再進行採樣（詳見表 4-4）。

表 4-4. 添加藥劑的浮除動力試驗

min	NTU	SS (mg/L)
20	300	1200
30	269	1100
40	175	500
50	28.4	0
60	20.8	0

此實驗為添加硫酸鋁為 150 mg/L，油酸鈉為 10 mg/L 的浮除試驗，由第 20 分鐘開始採樣，到第 60 分鐘達到平衡。故採樣時間(separation time) 定在第 60 分鐘。

(a) 添加硫酸鋁與油酸鈉

添加硫酸鋁 150 mg/L 時，會有相當濃厚的泡沫層，浮除槽底部也會有沈澱污泥層的形成，泡沫層及沈澱污泥層呈現乳白狀。反之，如果只有添加硫酸鋁 50 mg/L，則沒有分層的現象。由此可知，活化劑的添加對於浮除機制十分地重要。

圖 4-11，4-12 為添加硫酸鋁與油酸鈉的濁度去除率的表現結果。由圖 4-11、4-12 可以發現，添加 150 mg/L 的硫酸鋁可以有不錯的去除效果（達濁度去除 90%）。而 50 mg/L 則明顯地藥量不夠。而油酸鈉在於去除效果上，則沒有什麼影響，且添加至 40 mg/L 時，很明顯地已經過量（圖 4-11）。同樣的結果一樣出現在 SS 的去除效果上，如圖 4-13、4-14 所示。而在 TOC 的殘餘濃度上，如圖 4-15、4-16 所示，添加油酸鈉劑量到 40 mg/L 時，造成水中 TOC 濃度最多會達到 16 mg/L，很明顯地是已添加過量。如欲選擇硫酸鋁當作活化劑，油酸鈉當作捕集劑，控制硫酸鋁在 150 mg/L，油酸鈉在 10 mg/L 以下為不錯的增加方式。

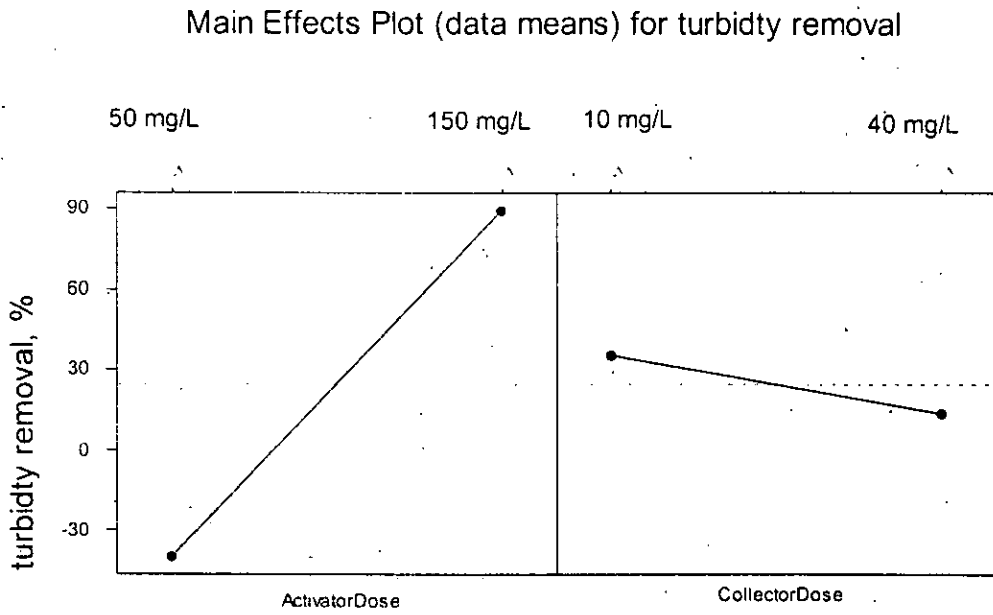


圖 4-11 硫酸鋁與油酸鈉的濁度去除率主要效應圖

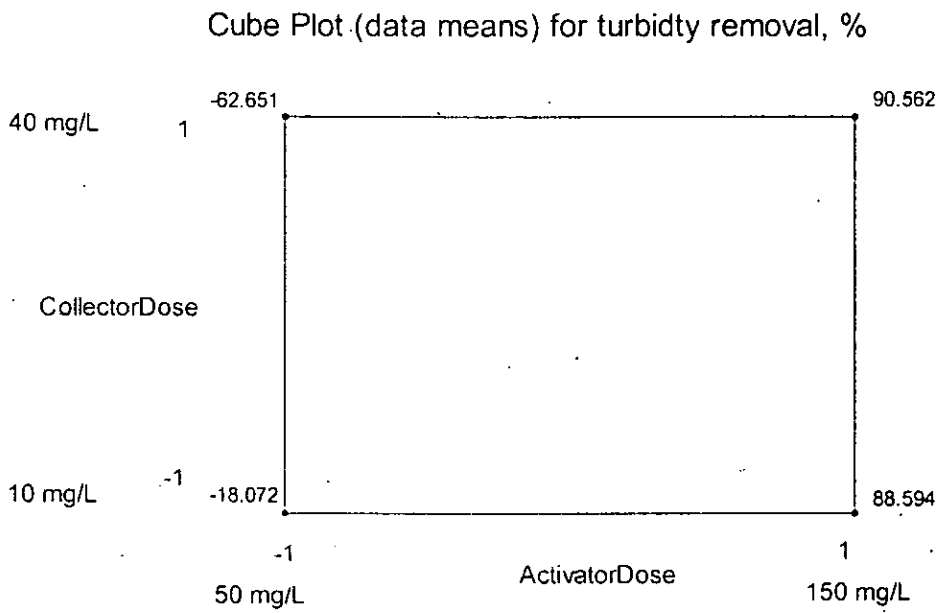


圖 4-12 硫酸鋁與油酸鈉的濁度去除率交互作用圖

Main Effects Plot (data means) for SS removal, %

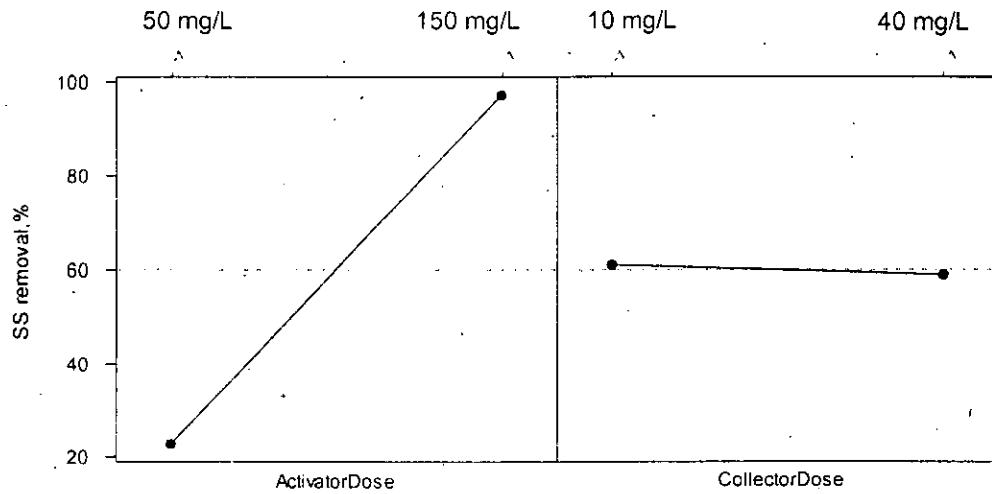


圖 4-13 硫酸鋁與油酸鈉的 SS 去除率主要效應圖

Cube Plot (data means) for SS removal, %

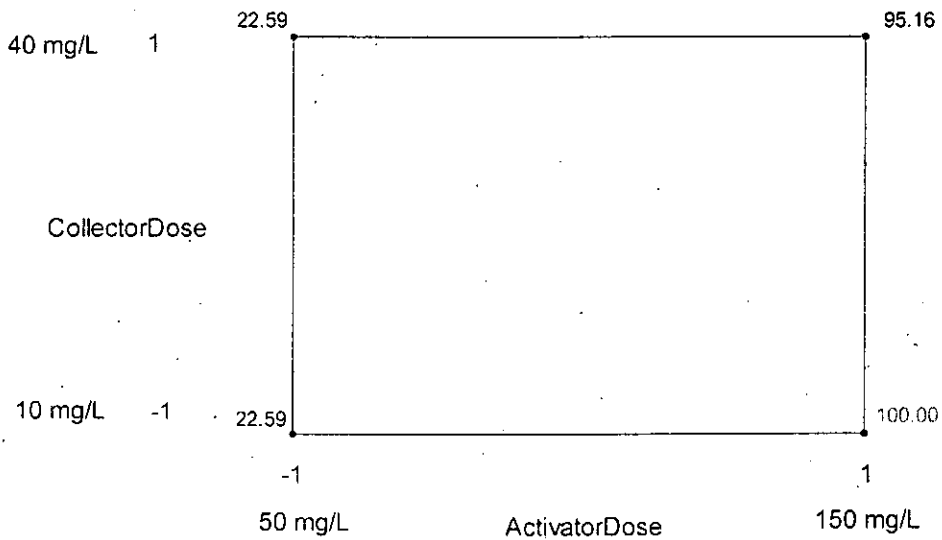


圖 4-14 硫酸鋁與油酸鈉的 SS 去除率交互作用圖

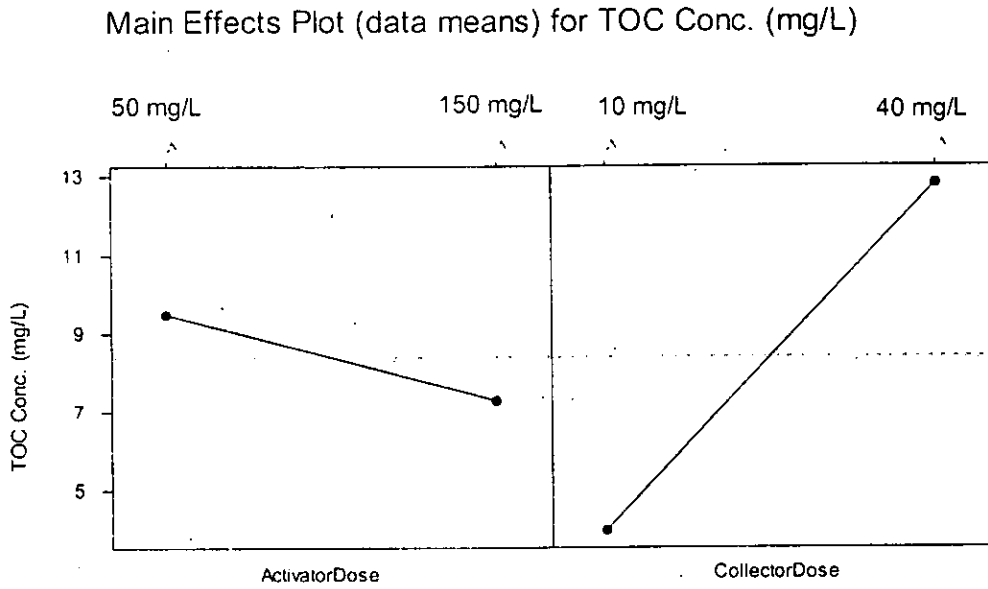


圖 4-15 硫酸鋁與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度主要效應圖

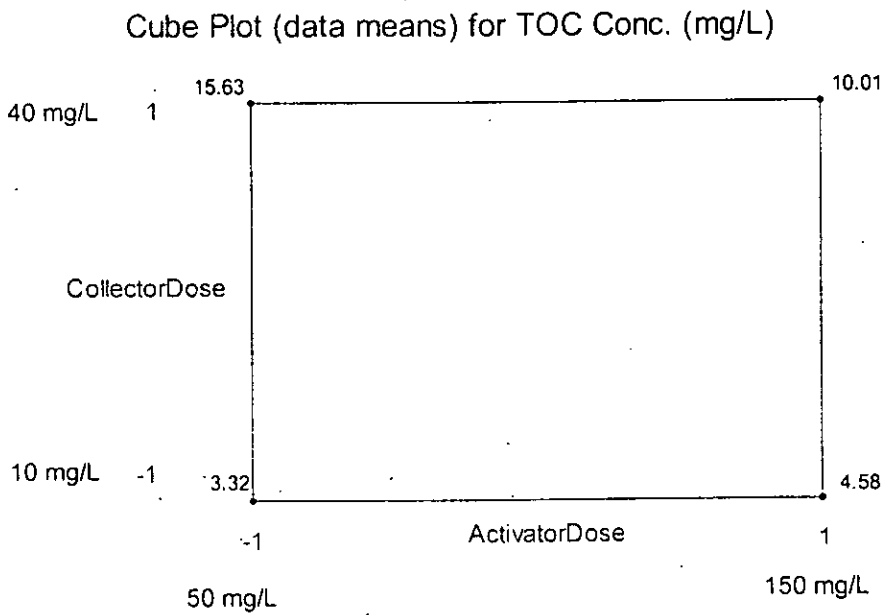


圖 4-16 硫酸鋁與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度交互作用圖

(b) 添加氯化鐵與油酸鈉

在這裡的結果發現添加氯化鐵至 100 mg/L 時，才会有分層的現象，泡沫層及底泥層呈現鐵紅色。由圖 4-17、4-18、4-19、4-20 可以發現，如同上一節所述，添加氯化鐵至 100mg/L 有不錯的去除效果，捕集劑的添加多寡跟濁度以及 SS 去除效果比較沒什麼相關性，而且添加過量 (40 mg/L) 反而會影響濁度的去除。

在圖 4-21、4-22 仍可以發現添加了過量的油酸鈉 (40 mg/L)，不過在圖 4-21 可以發現到，氯化鐵可以降低 TOC 的殘餘量。建議使用氯化鐵及油酸鈉當作活化劑及捕集劑時，劑量控制應添加氯化鐵在 100 mg/L，油酸鈉在 10 mg/L 以下。

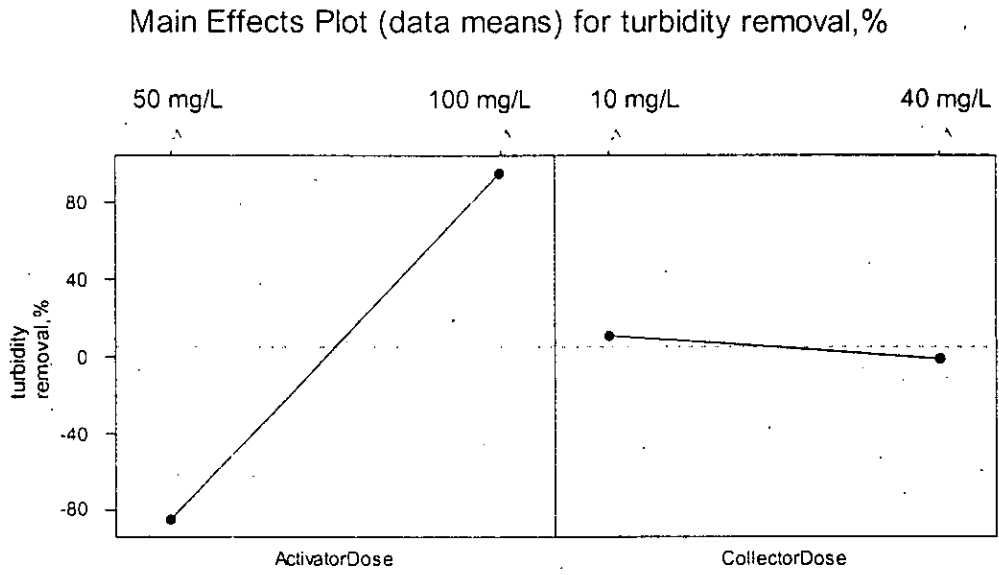


圖 4-17 氯化鐵與油酸鈉的濁度去除率主要效應圖

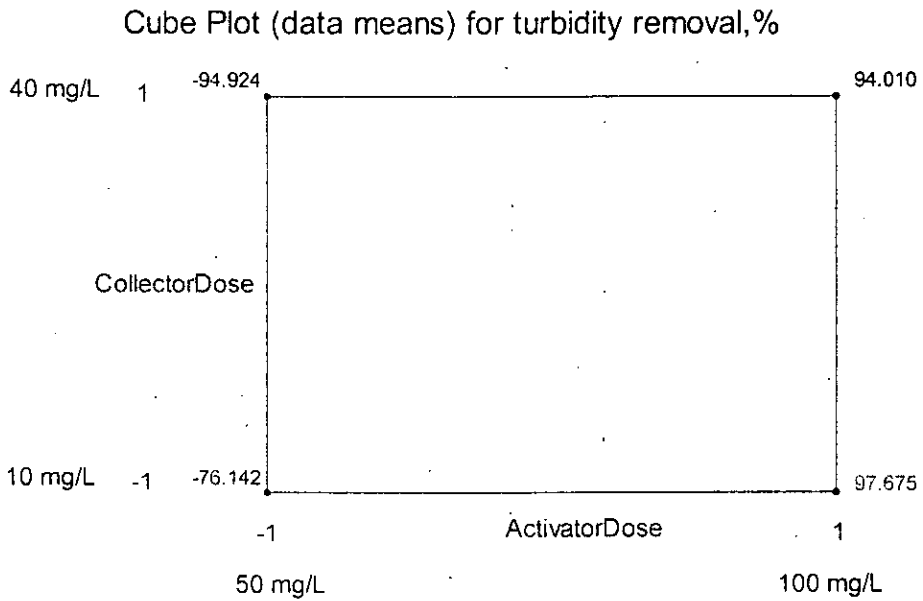


圖 4-18 氯化鐵與油酸鈉的濁度去除率交互作用圖

Main Effects Plot (data means) for SS removal, %

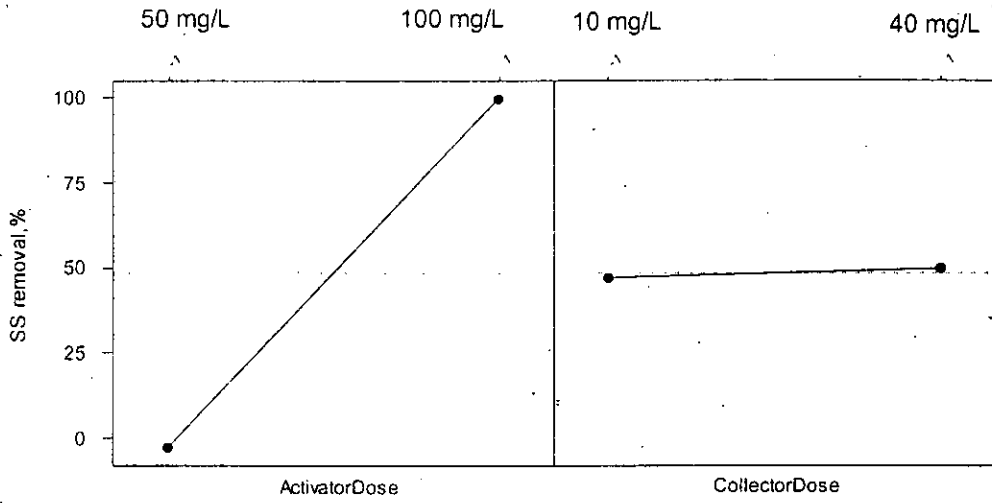


圖 4-19 氯化鐵與油酸鈉的 SS 去除率主要效應圖

Cube Plot (data means) for SS removal, %

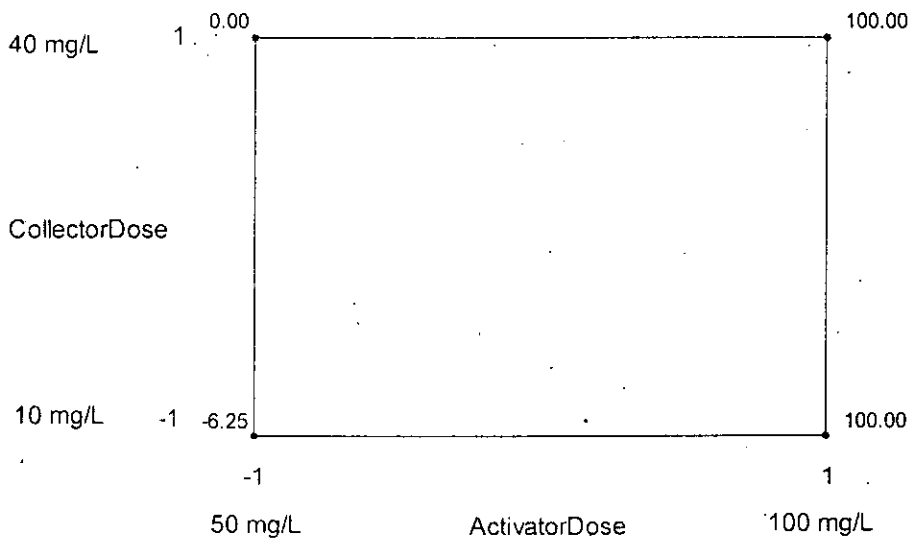


圖 4-20 氯化鐵與油酸鈉的 SS 去除率交互作用圖

Main Effects Plot (data means) for TOC residual

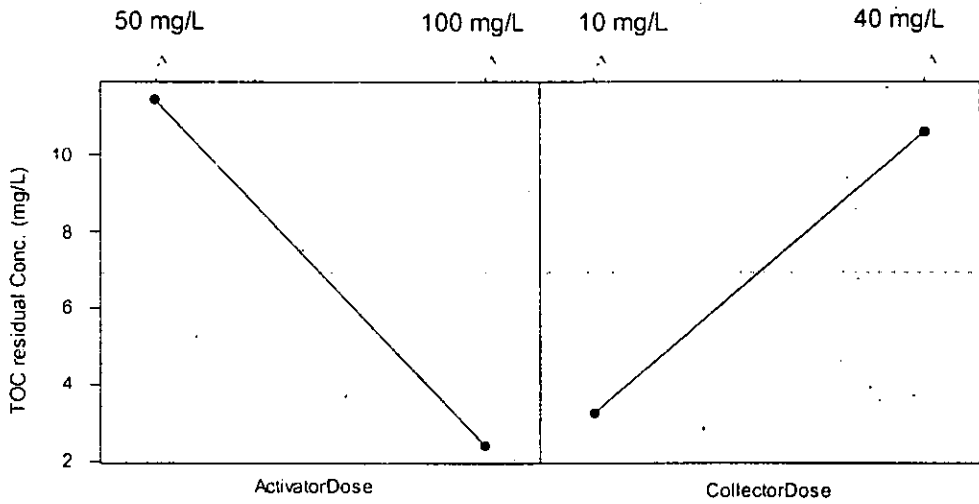


圖 4-21 氯化鐵與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度主要效應圖

Cube Plot (data means) for TOC residual Conc. (mg/L)

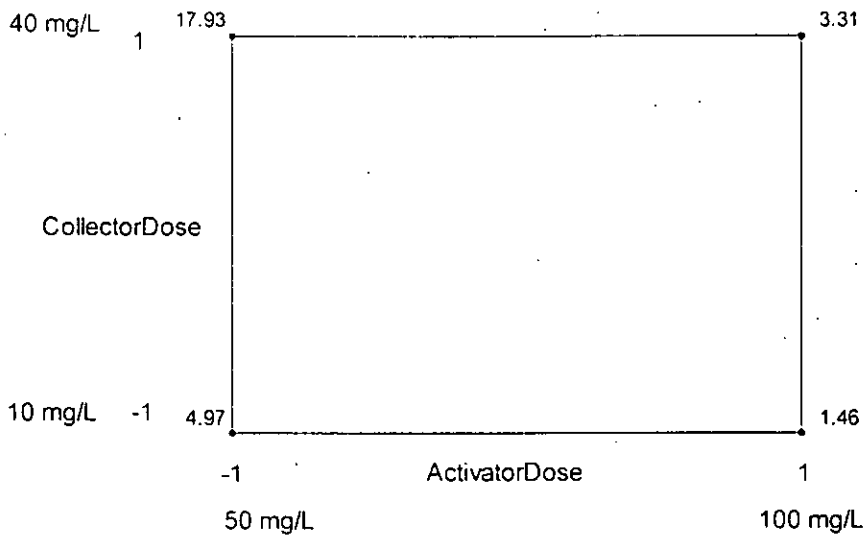


圖 4-22 氯化鐵與油酸鈉的 TOC 殘餘濃度交互作用圖

(c) 添加硫酸鋁與 CTAB

由圖 4-23 可知，硫酸鋁及 CTAB 的添加，皆會對濁度的去除有一定的效果。選擇添加硫酸鋁 150 mg/L 可達到濁度去除率 97% 左右（見圖 4-24）。由圖 4-25、4-26，可以發現到 CTAB 對於 SS 也有很不錯的去處，而且此種效應比另一種捕集劑油酸鈉還要來的明顯。不過在 TOC 殘餘濃度表現上，如圖 4-27、4-28，如果為了求得良好的濁度以及 SS 的去處，可控制硫酸鋁在 150 mg/L 左右，但是 CTAB 則應添加在 10 mg/L 以下，以避免使用過高的捕集劑劑量。

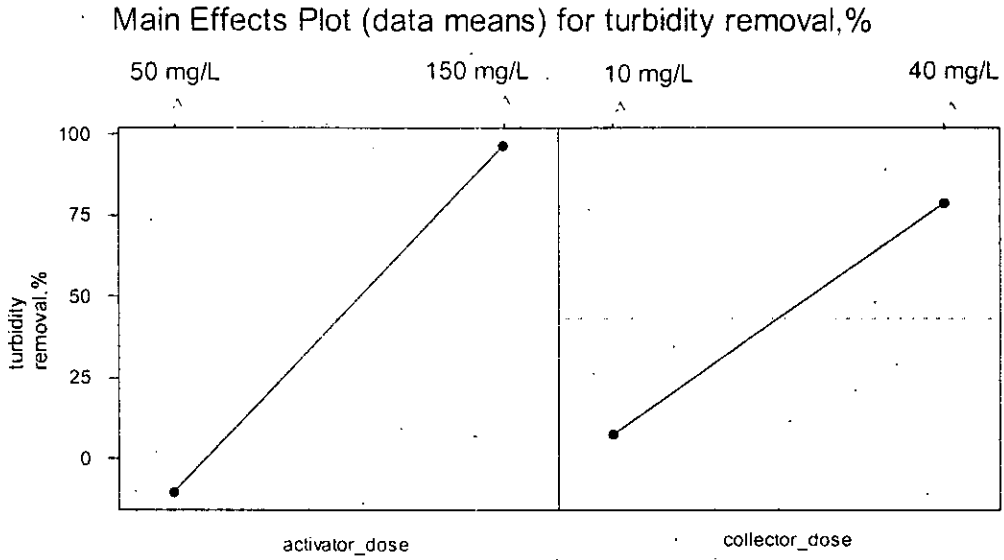


圖 4-23 硫酸鋁與 CTAB 的濁度去除率主要效應圖

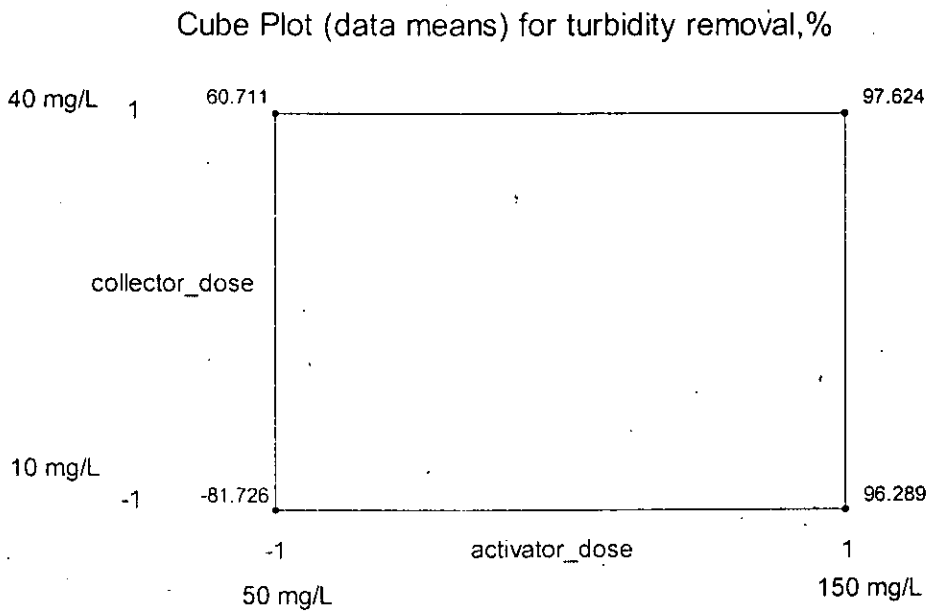


圖 4-24 硫酸鋁與 CTAB 的濁度去除率交互作用圖

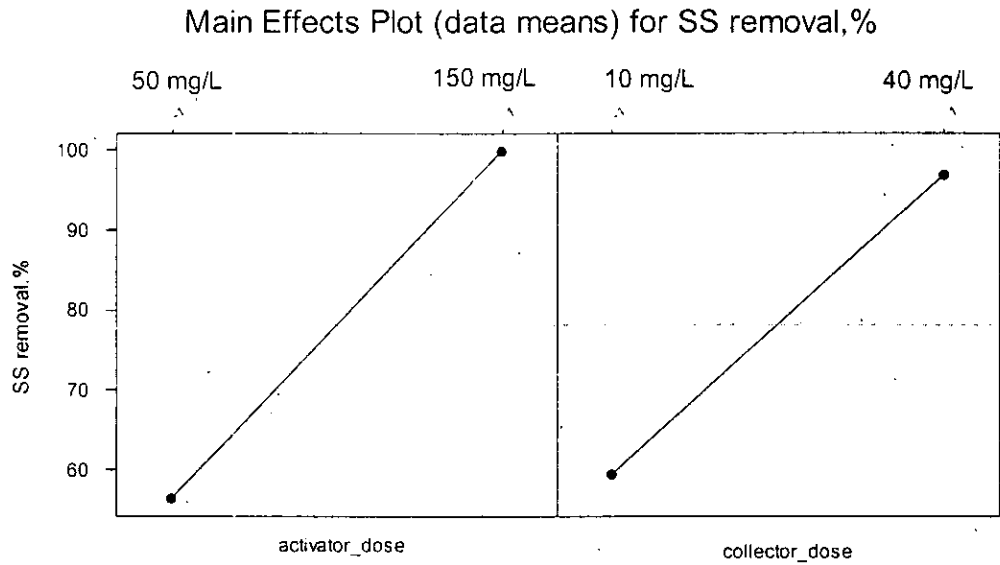


圖 4-25 硫酸鋁與 CTAB 的 SS 去除率主要效應圖

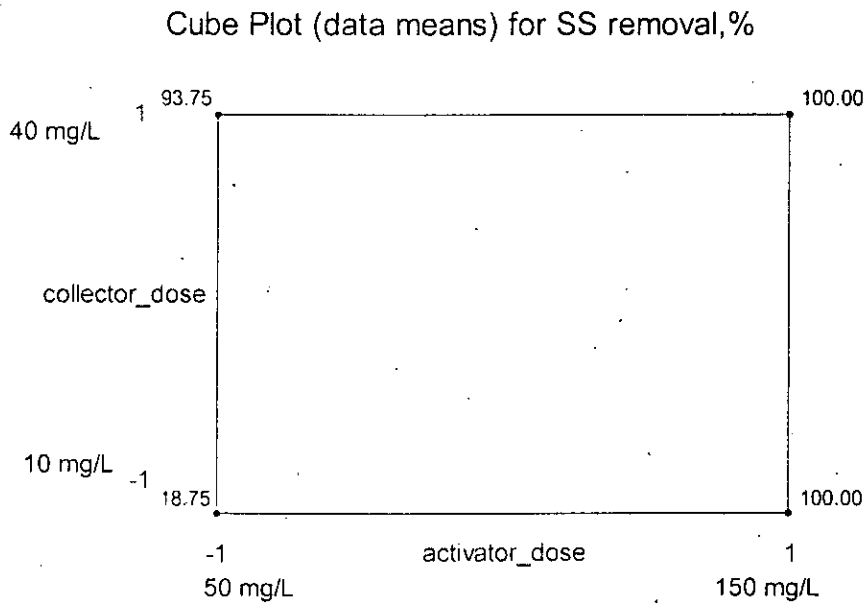


圖 4-26 硫酸鋁與 CTAB 的 SS 去除率交互作用圖

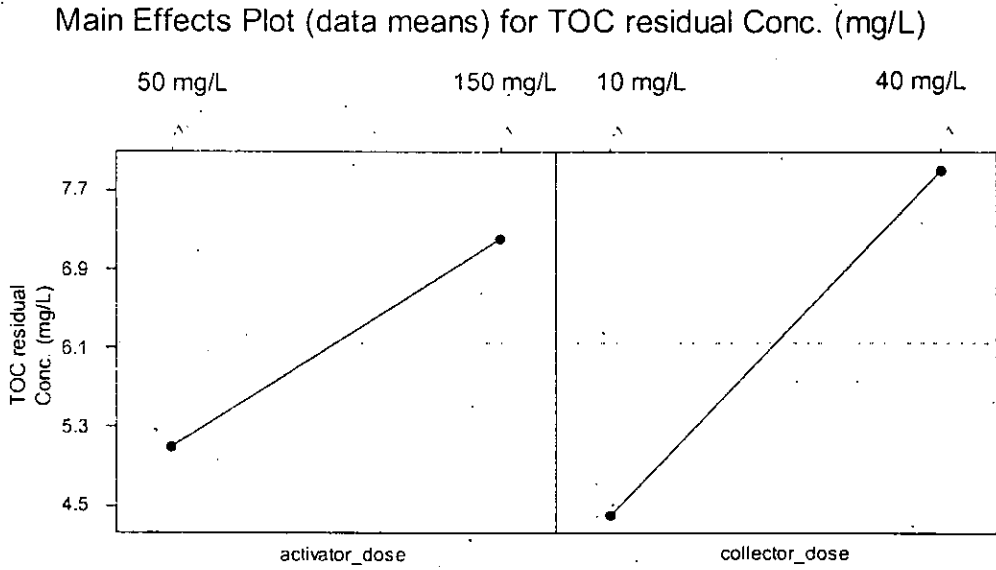


圖 4-27 硫酸鋁與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度主要效應圖

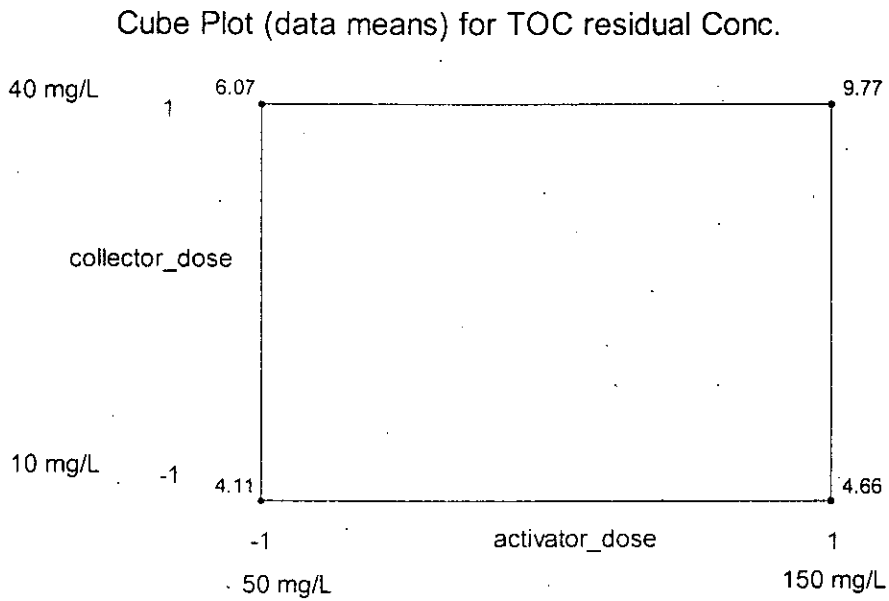


圖 4-28 硫酸鋁與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度交互作用圖

(d) 添加氯化鐵與 CTAB

由圖 4-29~圖 4-32 可知，氯化鐵及 CTAB 的添加對於濁度以及 SS 皆有不錯的去除效果（濁度可達 90%，SS 可達 100%），不過效果遠低於其他的藥種搭配。而添加 CTAB 至 40 mg/L 時，殘留的 TOC 濃度最高會達到 6.21 mg/L（圖 4-34），比起硫酸鋁加上 CTAB 的加藥方式還來的低一些。不過總的來說，氯化鐵加上 CTAB 的添加方式是較不利的加藥選擇（考慮濁度去除率）。

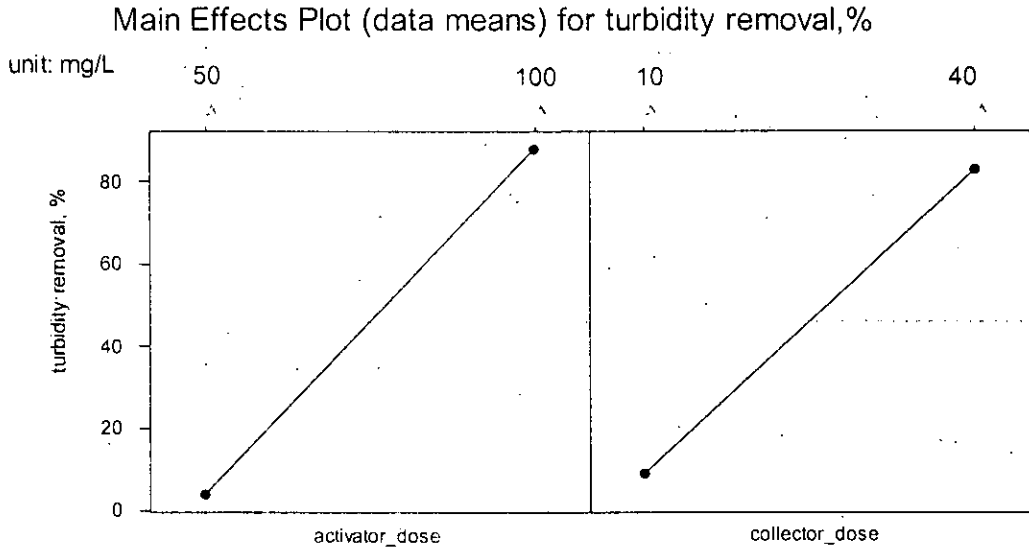


圖 4-29 氯化鐵與 CTAB 的濁度去除率主要效應圖

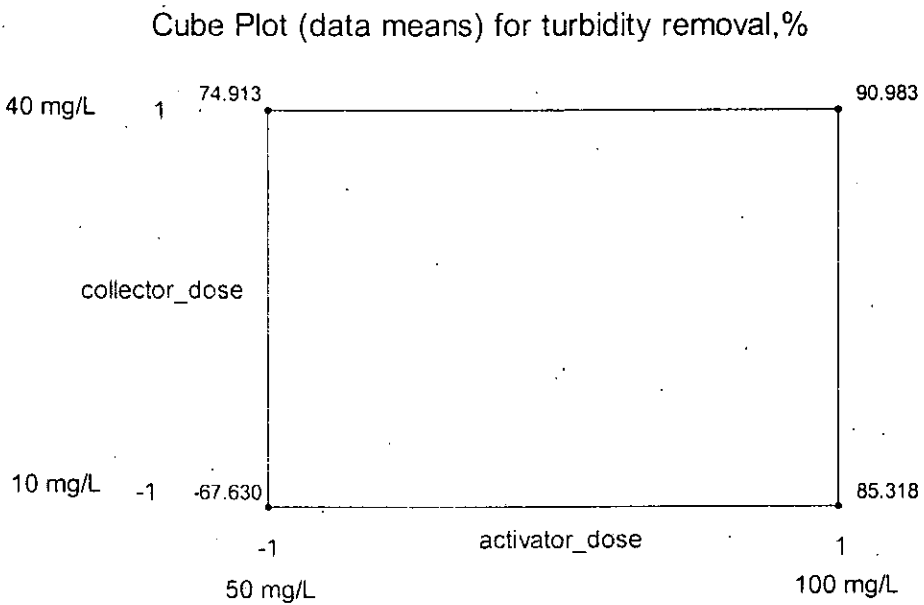


圖 4-30 氯化鐵與 CTAB 的濁度去除率的交互作用圖

Main Effects Plot (data means) for SS removal, %

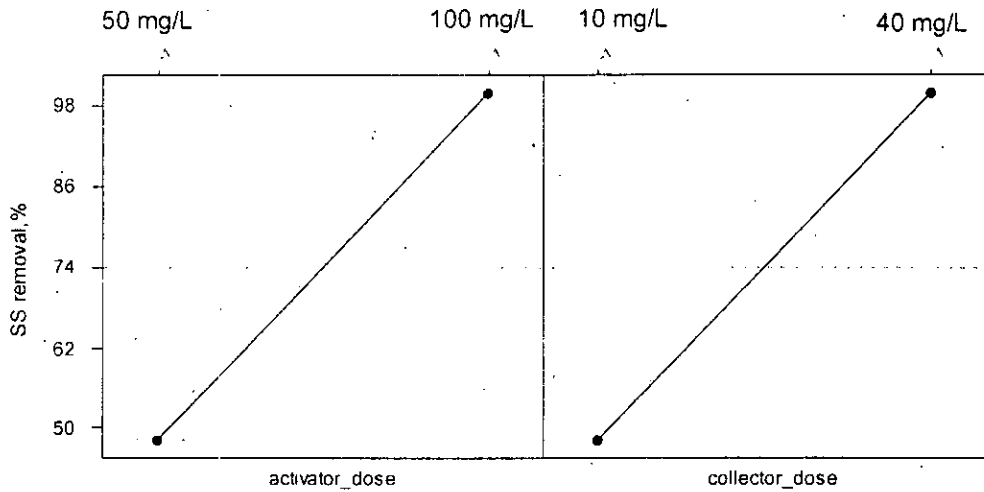


圖 4-31 氯化鐵與 CTAB 的 SS 去除率主要效應圖

Cube Plot (data means) for SS removal, %

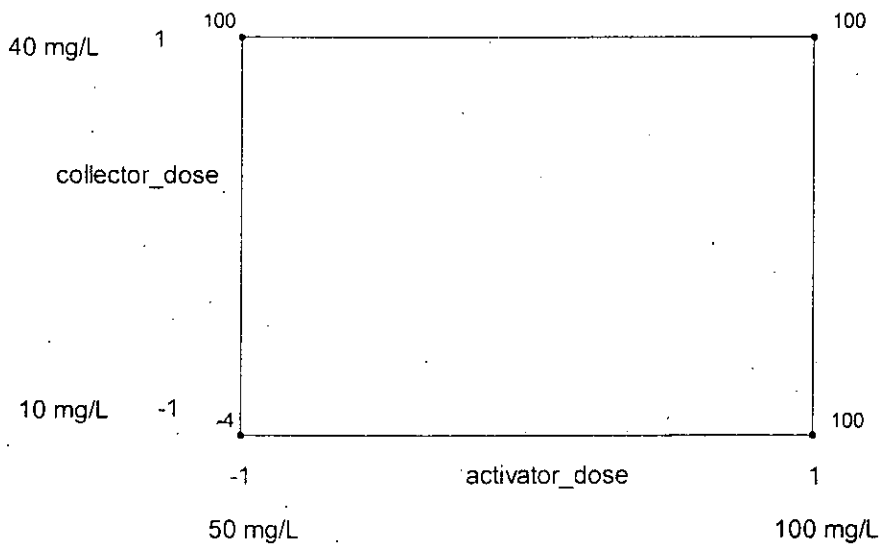


圖 4-32 氯化鐵與 CTAB 的 SS 去除率交互作用圖

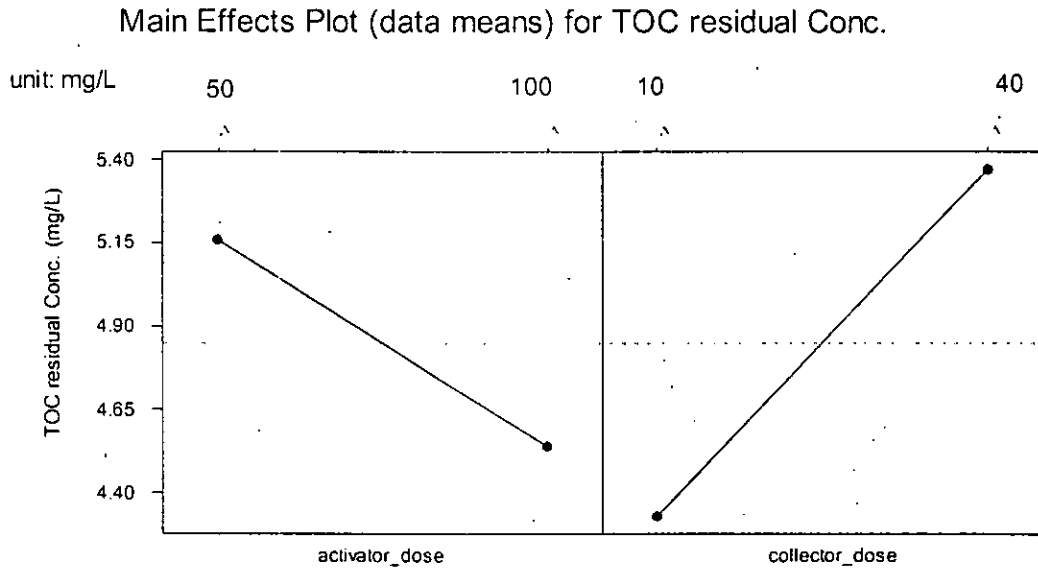


圖 4-33 氯化鐵與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度主要效應圖

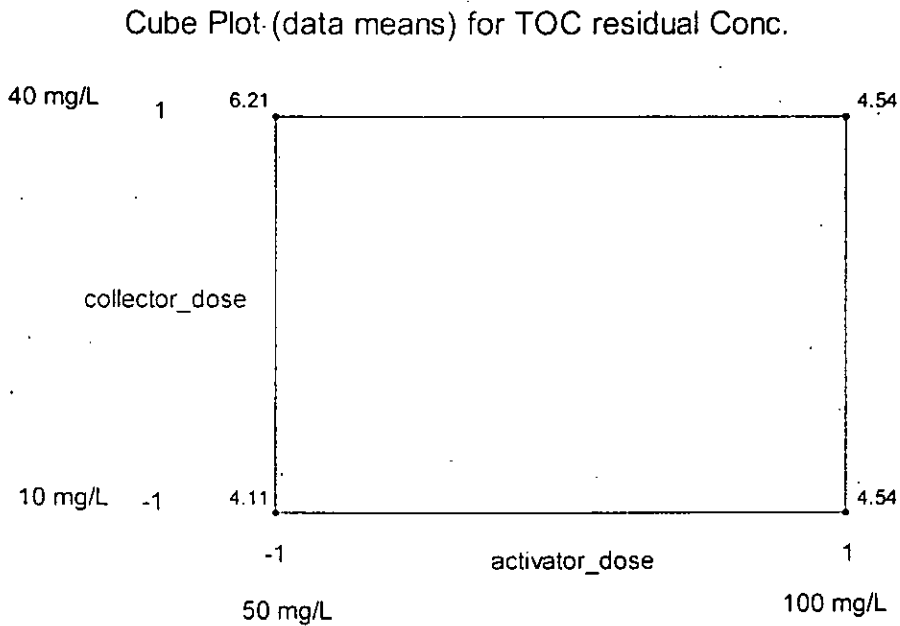


圖 4-34 氯化鐵與 CTAB 的 TOC 殘餘濃度交互作用圖

4. 求取最佳加藥量之浮除試驗

綜合上一小節的結果，及考慮污泥成分的影響，在這個階段選用活化劑為硫酸鋁，捕集劑為 CTAB。由圖 4-35 及 4-36 所示，較好的濁度去除率應落在活化劑劑量水準為 0~1 之間，也就是硫酸鋁濃度在 250~321 mg/L (取 285 mg/L)，捕集劑劑量在此處則應添加 5 mg/L 即可。圖 4-37 及圖 4-38 的 SS 去除率的表現上也是與濁度去除率差不多，圖 4-39 及 4-40 則顯示控制添加硫酸鋁在水準 0 附近，也就是 250 mg/L 的濃度，添加 CTAB 於水準 -1.414，也就是 5 mg/L，會有相對低的 TOC 殘餘濃度。綜合以上的結果，可以得到最好的添加藥量，即硫酸鋁控制在 285 mg/L 左右，CTAB 控制在 5 mg/L，可以達到最好的水質。

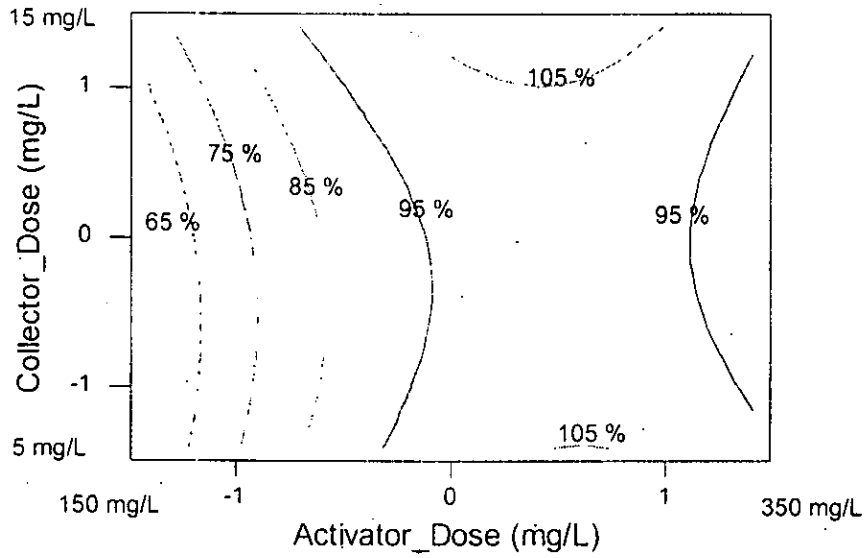


圖 4-35. 濁度去除率等高線圖

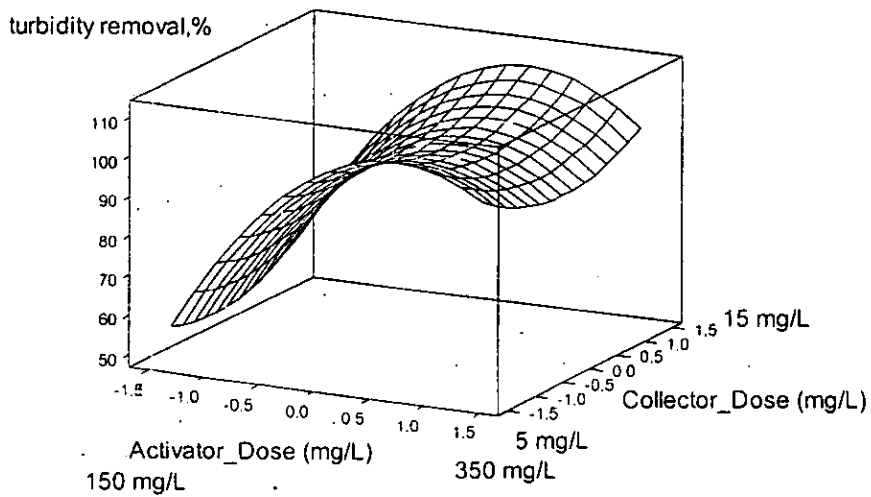


圖 4-36. 濁度去除率反應曲面圖

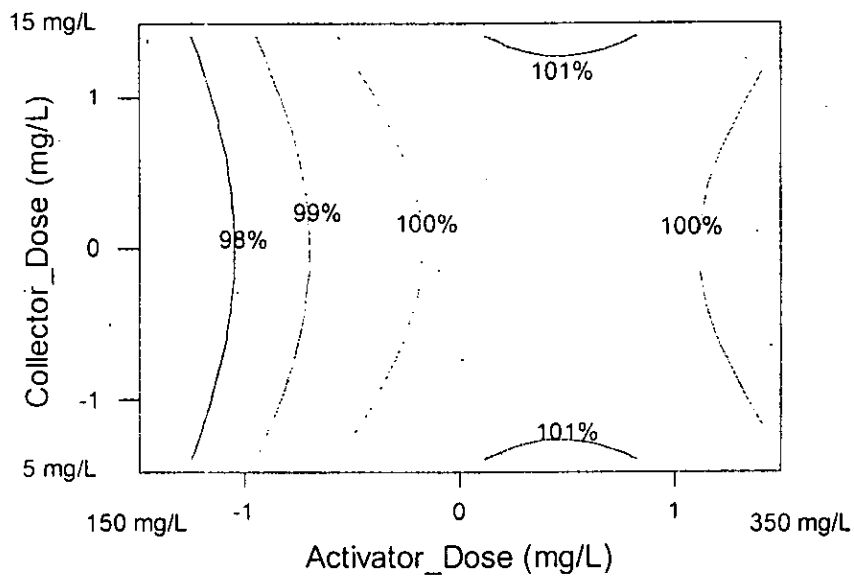


圖 4-37. SS 去除率等高線圖

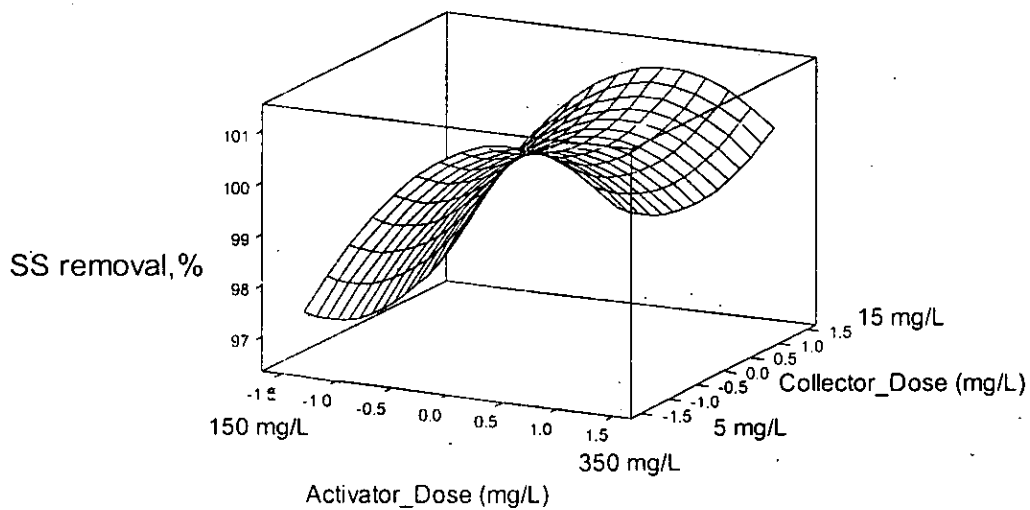


圖 4-38. SS 去除率反應曲面圖

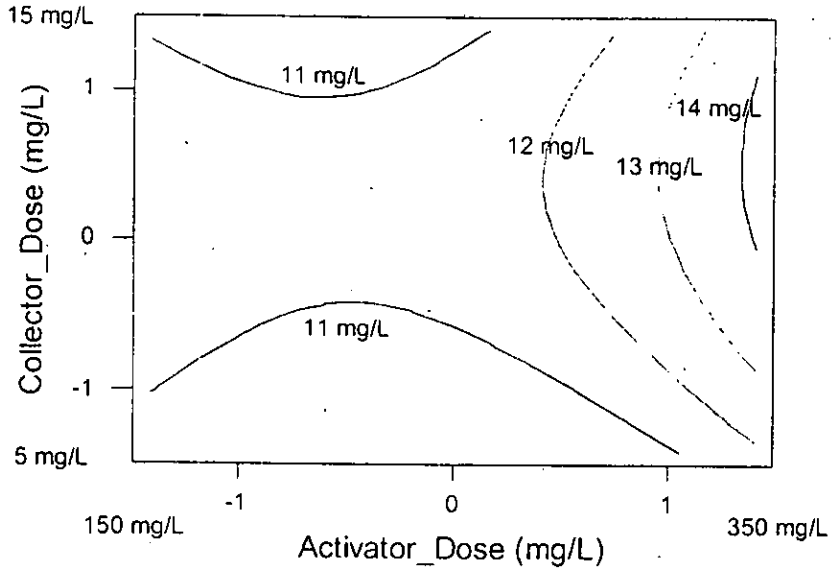


圖 4-39. TOC 殘餘濃度等高線圖

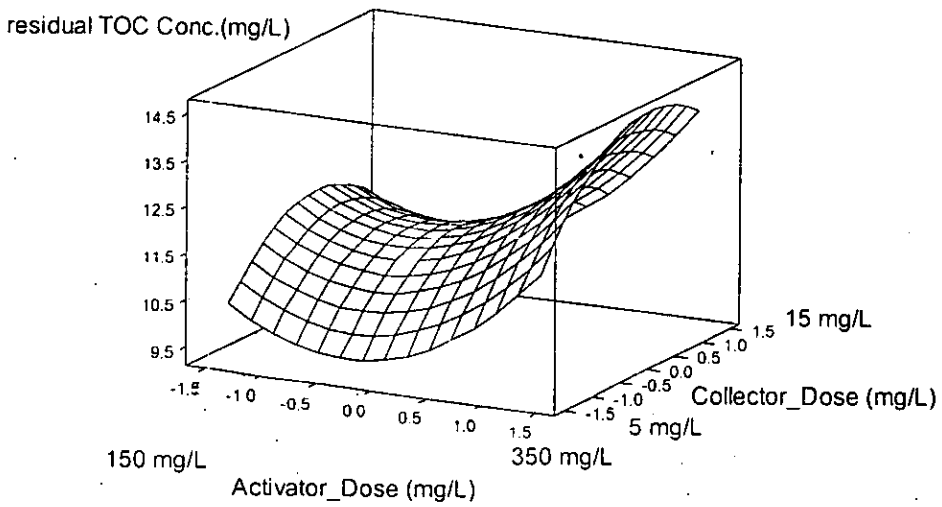


圖 4-40. TOC 殘餘濃度反應曲面圖

4.4 CMP 廢水處理技術之綜合比較

一般而言，針對半導體產業針對 CMP 廢水所採用之處理技術，不外乎是化學混凝法、薄膜過濾法、電化學法及浮除法。而其主要之處理處理目標為 CMP 廢水中懸浮顆粒，然後再搭配離子交換法對出流水殘餘金屬作分離，以做到最終完全的資源回收再利用目標。但是這幾種處理技術各有其處理及應用上各有其不同的特色。目前國內半導體廠除少部分工廠係薄膜過濾技術處理 CMP 廢水之外，絕大多數工廠仍利用傳統化學混凝方法。近年來有關 CMP 廢水處理的文獻紀錄及專利技術亦著重於化學混凝及薄膜分離兩種技術，其中也有少數利用電化學處理法的案例出現。表 4-5 為受到美國專利保護的幾種 CMP 處理流程或技術。

目前為止傳統之氣泡產生設備多屬散氣器 (Diffuser)、注入器 (Injector)，其只可產生粒徑介於數十至數百 μm 間之氣泡。而靜電霧化技術 (electrostatic spraying) 雖為另一種新穎之微細氣泡產生設備，但其雖可產生數十 μm 之微細氣泡，但其仍屬於實驗室研究階段。而經測試結果發現本計畫中所採用之奈米微泡生成器確實可產生粒徑為奈米級之氣泡，讓廢水處理技術有創新且更廣泛之應用。

然而本計畫所採用之奈米氣泡浮除技術相較於傳統化學混凝沈澱方法，其有佔地空間小、反應時間快、污泥體積小、處理濃度高及富彈性等優點，當廢水性質是屬於高濃度濁度顆粒時，奈米氣泡浮除技術即可被用於廢水固/液分離之前處理。由於以奈米氣泡浮除技術處理半導體 CMP 廢水中之懸浮微粒尚未有實廠之開發應用。目前為止，雖有研究曾利用浮除法處理半導體產業之 CMP 廢水，但其皆是以傳統之浮除技術為主，藉由添加一定含量之捕集劑及活化劑等藥劑，才會有明顯之處理效果。

因此，有時可能因為添加高含量之藥劑，而往往使得處理後之水質雖可符合放流水標準，但是其是否可以適合回收再利用仍待進一步之探討。因此本計畫之主要採用奈米微泡生成器，藉以產生奈米級之微細氣泡，增加氣泡與顆粒間碰撞、附著之機率，進而促進浮除法處理半導體 CMP 廢水之效率，並且減少加藥量，提升處理水回收再利用之可行性。因此，藉由本計畫之研究成果可開發應用奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水之處理及再利用，同時可以作為半導體廠在評估建立處理 CMP 廢水方法設備時有多種考量依據。

表 4-6 為國內應用浮除法的優劣比較。

表 4-5. CMP 廢水處理相關技術之美國專利一覽表

專利號及核准日期	發明人及專利權所屬人	專利標題	專利關鍵技術
5,904,853 (May, 1999)	S. D. Allen, L. R. Lyman (Microbar Inc.)	Wastewater treatment process and apparatus for high flow silica removal	Chemical coagulation with polymers→formation of flocs over 5 μm→high surface-area microfiltration (pore size 0.5~5 μm)→permeate water
5,965,027 Chemical (Oct., 1999)	S. D. Allen, L. R. Lyman (Microbar Inc.)	Process for removing silica from wastewater	coagulation with polymers→formation of flocs over 5 μm→high surface-area microfiltration membrane (pore size 0.5~5 mm)→permeate water
6,096,185 (Aug., 2000)	G. L. Corlett, G. A. Robertson Jr. (Lucid Treatment System, Inc.)	Method and apparatus for recovery of water and slurry abrasives used for chemical and mechanical planarization	Receiving tank→pH neutralization→separation tank with tangential nozzle inlet for helical flow motion→cooling (0 ~ 15 °C)→electro-coagulation. The multiple separation tanks combining flow motion, cooling, and electrical techniques promote particle agglomeration for gravity removal.
6,140,130 (Oct., 2000),	K.S. Salmen, A.S. Kowalski, B. V. Jenkins, J.E. Hoots (Nalco Chemical Co.)	Detection and removal of copper from wastewater streams from semiconductor and printed circuit board process	Series of coagulation and metal complex reaction with addition of polymers. Equipped with fluorescence detection devices to determine the unreacted copper and polymer to optimize the reactions. Treated water is then passed through a microfiltration membrane.
6,203,705 (Mar., 2001)	D.K. James, D.E. Campbell, T. Nguyen (Koch Microelectronic Service Company, Inc.)	Process for treating waste water containing copper	pH acidification→chemical coagulation→settling tank →clear water passed through microfiltration membrane → membrane permeate passed through carbon bed for organic removal→ion exchanger for copper removal→copper electrowinning tank.
6,238,571 (May, 2001)	I. Olmez, F.X. Pink, D. Karakas, D. S. Boning (Mass. Inst. Of Technol.)	Removal of contaminant metals from waste water	pH adjustment→removal of oxidizers→addition of ferrous and ferric ions→Fe ²⁺ and Fe ³⁺ →to promote Cu-containing ferrite precipitate→removal of precipitate by magnetic or electromagnetic methods.

表 4-6. 國內 CMP 廢水處理相關一覽表

題目	成效	缺點	作者
利用電聚浮除法處理半導體業 CMP 廢水之研究	濁度去除率達 99% 溶解性固體物去除率達 90%	1. 耗電量高 2. 需前加混凝劑才有明顯效果 3. 污泥量偏高	范文彬，高思懷 (2001) 淡江大學
以柱槽溶氧浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研究	廢液中的固液含量可降至 0.02% 以下，濁度在 8NTU 以下，銅離子濃度亦符合放流水標準。	1. 用藥量較大。(440 mg/L 硫酸銅，100 mg/L 油酸鈉)	詹耀富，溫紹炳 (2000) 成功大學
半導體化學機械研磨 (CMP) 廢液之資源化處理研究	濁度降低率可達約 95% 以上。	1. 需控制 pH 值才有明顯效果 2. 殘留在上澄液中的金屬離子 (Cu^{2+}) 濃度偏高。	涂佳薇，溫紹炳 (2001) 成功大學
化學機械研磨廢水混凝沈澱效能之評估	大部分的混凝劑即可達到 90% 左右的去除率，且可節省不少藥劑使用量。		劉訓瑜，黃志彬 (2000) 交通大學
半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除程序處理之研究	透過添加陽離子性界面活性劑及調整酸鹼值，殘餘的濁度可達 10 NTU 以下。	1. 需控制 pH 值於最佳範圍 2. 界面活性劑劑量偏高	連介宇，劉志成 (2001) 台灣科技大學
添加界面活性劑於電聚浮除法處理化學機械研磨 (CMP) 廢水之研究	濁度去除率可達 97.0%，總 Si 去除率可達 95.5~99.0%，添加 CTAB 於電聚浮法可加強膠羽的浮除功能可減少	1. 具有膠羽浮除功能不佳、固液分離困難、污泥體積百分比過大的缺點	李啟旻，駱尚廉 (2003) 台灣大學

<p>奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用</p>	<p>污泥體積百分比(最高可減少 60.6%)。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 濁度可低至 5 NTU，去除率可達 97% 以上 2. SS 去除率可達 100% 3. 適當操作下 TOC 含量可低於 5 mg/L 4. 不需調整 pH 值 5. 已達模廠規模，且操作簡單可馬上開發應用 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分離時間較長(60 ~ 120 min，視廢水 SS 及性質而定) 	<p>本研究</p>
---------------------------------------	---	--	------------

4.5 本技術其他可能應用性之評估

1. 背景說明

舉凡大至一個生物或小至一個細胞，都需要進行呼吸作用，藉著呼吸作用消耗氧氣，以排除生物體內之廢物，而「曝氣」，是使空氣與水強烈接觸的一種手段，其目的在於將空氣的氧溶解在水中，或將水中不需要的氣體與揮發性物質放逐到空氣中，換言之，它是促進空氣與液體間物質傳遞的一種手段。

「曝氣」，是在水處理的領域中經常使用的一種單元操作，尤其都市生活污廢水與有機廢水的活性污泥法處理中用得最為廣泛。氧的吸收，在活性污泥對有機物質的氧化、污泥的增長、自身氧化等生化反應方面，是一種最基本、而且必要之操作，其他如混合、攪拌作用，其目的是做活性污泥經常處於懸浮狀，並使所吸收的氧與活性污泥充分接觸。

進行曝氣設計時，務必對氧的吸收效率、電費、用地面積、建造費用等作一綜合分析判斷，尋求能處理速度快及低成本經營之技術與設備，中華緯綸公司針對此研發最新之「奈米微泡生成技術」，能有

效改善傳統水處理方式外，兼顧處理成效及營運成本，讓水處理業者擁有絕佳的競爭優勢。

奈米微泡生成技術的成功就是提供上述空氣與水強烈接觸的技術，此技術能將空氣充分溶解於水中，讓水能做到水處理需要的曝氣及浮選，讓水處理業者有創新技術之應用，本公司也樂於與所有需求者合作共榮。本技術已榮獲美國、中國大陸等多國專利 (U.S. Patent US6,293,529 B1)。

2. 「奈米微泡生成技術」之突破

- (1) 可於水中產生奈米級超微氣泡。
- (2) 微氣泡讓水分子集團微化。
- (3) 提供高速飽和效率。
- (4) 提供低降解率，符合經濟效益。
- (5) 微泡均勻擴散，可為氣體及微量元素的最佳水中傳輸工具。
- (6) 可讓氣體及微量元素於水中高效溶解及發揮滲透力。
- (7) 此技術能減少傳統水處理之設備及能源消耗，符合低成本效益。
- (8) 設備耗損率低，維修容易。

3. 「奈米微泡生成技術」之特性

經測試結果證實：

- (1) 與不同氣泡產生器測試比較下，奈米微泡於水中可迅速提昇有效溶氧量為 50% 以上，為其它產生器的三倍以上。
- (2) 在常溫常壓下，奈米微泡於水中含氧量可達 35 ppm 以上，為正常水的 4 倍以上。
- (3) 奈米微泡於水中臭氧 (O_3) 含量，經測試證實 在 $26^\circ C$ 及奈米微泡生成條件下，半衰期為 39 分鐘，為文獻參考值的 2 倍，證明奈米微泡於水中含氧量之逸散速度慢，能長期且有效保存。

4. 奈米微泡生成技術」之用途

奈米微泡生成技術除可應用於廢水處理之「浮選」(Flotation) 過程外，由於該設備可在短時間內產生大量的超微細乳化氣泡，同時具有絕佳的「曝氣」(Aeration) 功能，可廣泛應用於各種需要淨水或曝氣之行業。

(一) 廢水處理：

1. 大量微細氣泡使廢水中之懸浮物鉅細靡遺地浮選刮除。
2. 短時產生大量氣泡，均勻擴散傳輸，顯著縮短處理時間。
3. 生成器之作用可造成區域水流上下循環，使化學處理更完全。
4. 生成器設備機具精簡、佔地小、大量減少處理佔地面積。

(二) 曝氣處理：

1. 大量增加水中溶氧量。
2. 水流之上下循環，使曝氣效果更加均勻。
3. 乳化曝氣不造成池水擾動，不影響水中生物之生活。
4. 乳化曝氣同時具淨水功能，池水可循環再利用，減少用水之消耗。

(三) 奈米微泡生成技術，成功的提供水處理所需要的曝氣及浮選之創新技術。在啤酒製程上其保鮮以及廢棄物回收再利用之運用為一創舉。

(四) 其他適用於：

1. 高氧水及飲料之生產
2. 自來水、飲用水之淨水處理
3. 產業廢水處理
4. 藍、綠藻之培育及浮選
5. 發酵業、食品業之曝氣及殺菌消毒。
6. 養殖池水循環淨化、曝氣、運輸及魚蝦苗培育
7. 高氧 SPA 水療

第五章 討論

由以上的結果，我們可以有以下結論：

1. 化學機械研磨廢水中含有大量的二氧化矽的懸浮微粒，並由於在製程中添加分散劑，使得顆粒在原水中呈現穩定分散的狀態，不容易形成聚集。
2. 在第一階段改變 pH 值與迴流比的實驗中，發現到調整 pH 值到於浮除效果並沒有什麼影響，即使是調整到 SiO_2 的等電位點 ($\text{pH} = 2$)，仍然沒有什麼效果；由於半導體廠為了求得機械研磨過程的穩定性，在製程中加入了緩衝劑，使得調整 pH 值將更花費時間與許多動力，因此在之後的浮除實驗中，決定不調整 CMP 廢水的 pH 值，以原水的 pH 值作試驗，不考慮 pH 值的影響。
3. 在第二階段添加藥劑實驗中，除了應考慮濁度以及 SS 的去除率之外，更應考慮殘餘污泥的性質。根據比較，選擇添加活化劑硫酸鋁 150 mg/L ，捕集劑 CTAB 10 mg/L ，將有濁度去除率 97% 以上 ($< 5 \text{ NTU}$)，去除懸浮固體物可達 100% (以 $0.1 \mu\text{m}$ 過濾)，殘餘的總有機碳可以控制在 5 mg/L 以下，低於環保署放流水標準陰離子界面活性劑限值 10 mg/L 。其中 CTAB 可考慮將劑量降至 10 mg/L 以下，應會有更好的浮除效果。

4. 在第四階段中，得到了最好的添加方式。控制硫酸鋁在 285 mg/L 左右，CTAB 在 5 mg/L，可以控制放流水濁度低於 5 NTU 以下的程度。
5. 不同半導體廠的 CMP 廢水性質大不相同，此次研究所推算出來的劑量添加，不見得適用於別廠的廢水。建議欲採用別廠的廢水作試驗時，應先作瓶杯試驗 (Jar test) 確定活化劑的加藥量，才能將本研究中所用奈米微氣泡浮除技術充分應用。

参考文献

- Ahmed, N., and Jameson, G. J. (1985) The Effect of Bubble Size on the Rate of Flotation of Fine Particles. *Int. J. Mineral Proc.*, 14, 195-215.
- Bunker, D. Q., Jr, Edzwald, J. E., Dahlquist, J. and Gillberg, L. (1995) Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulants and Flocculation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3), 63-71.
- Burns, S. E., Yiacoymi, S., and Tsouris, C. (1997) Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations. *Sep. Purif. Tech.*, 11, 221-232.
- Caceres, L., and Contreras, R. (1993) Municipal Wastewater Treatment by Lime/Ferrous Sulfate and Dissolved Air Flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 28(7), 1-7.
- Chen, C. T., Chen, C. S., and Wu, C. L. (2001) Recycling Chemical Mechanical Polishing Wastewater by Ultra-Filter. *Proc. 8th Annual ISESH Conference, Kenting, Taiwan*, pp. 2D-14.
- Corlett, G. L. (2000) Targeting Water Use for Chemical Mechanical Polishing. *Solid State Technol.*, 43(6), 201-206.
- Dejule, R. (1998) CMP Grows in Sophistication. *Semiconductor International*, <http://www.semiconductor.net>
- Edzwald, J.K. (1995) Principles and Applications of Dissolved Air Flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 1-23.

F. Rigas, P. Panteleos and C. Laoudis, "Central composite design in a refinery's wastewater treatment by air flotation", *Global Nest: the Int. J.* Vol 2, No 3, pp 235-253, 2000

Golden, J. H., Small, R.; Pagan, L., Shang, C., and Ragavan, S. (2000) Evaluating and Treating CMP Wastewater. *Semiconductor International*, Oct., 85-98.

Hall, T., Pressdee, J., Gregory R., and Murray, K. (1995) Cryptosporidium Removal during Water Treatment Using Dissolved Air Flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 29(9), 125-135.

Han, M. and Dockko, S. (1999) Zeta Potential Measurement of Bubbles in DAF Process and Its Effect on the Removal Efficiency. *Water Supply*, Vol.17, No.3-4, pp. 177-182.

Heinanen, J., Jokela, P., and Peijari, T.A. (1995) Use of Dissolved Air Flotation in Potable Water Treatment in Finland. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 225-238.

Hong, S., Oh, S., and Huh, W. (2001) Water Recycling from CMP Slurry by Coagulation. *Proc. 8th Annual ISESH Conference, Kenting, Taiwan*, pp. 2F-1.

J. Brock McEwen, *Treatment Process Selection for Particle Removal*, pp.50-52 (1998)

Leppinen, D. M. (2000) A Kinetic Model of Dissolved Air Flotation Including the Effects of Interparticle Forces. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 49, 259-268.

- Maag, B., Boning, D., and Voelker, B. (2000) Assessing the Impact of Copper CMP. *Semiconductor International*, Oct., 101-114.
- Matis, K. A. and Mavros, P. (1991) Recovery of Metals by Ion Flotation from Dilute Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Methods*, 20, 1-48.
- Raghavan, S., Sun, Y. and Baygents, J. C. (1999) Treatment Strategies for Wastes from CMP Operations. *International Conference on Wafer Rinsing, Water Reclamation and Environment Technology for Semiconductor Manufacturing*, Hsinchu, 1-18.
- Rykarrrt, E. M. and Haarhoff, J. (1995) Behaviour of Injection Nozzles in Dissolved Air Flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31(3-4), 25-35.
- Shin, W. T., and Yiacoumi, S. (1997) Experiments on Electrostatic Dispersion of Air in Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3647-3655.
- Somasundaran, P., and Moudgil, B. M. (1988) *Reagent in Mineral Technology*. Dekker, New York..
- Walker, A. B., Tsouris, C., DePaoli, D. W., and Klasson, K. T. (2001) Ozonation of Soluble Organics in Aqueous Solutions using Microbubbles. *Ozone-Sci. Eng.*, 23, 77-87.
- Metcalf and Eddy (1991) *Wastewater Engineering*, 242-248
- Shin, W. T., Mirmiran, A., Yiacoumi, S., and Tsouris, C. (1999) Ozonation using Microbubbles Formed by Electric Fields. *Sep. Purif. Tech.*, 15, 271-282.
- Zouboulis, A. I., and Matis, K. A. (1995) Removal of Cadmium from Dillute Solution

by Flotation. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (3-4), 315-326.

科學園區管理局 (2000)，科學園區半導體積體電路製造業廢水處理及

回收利用水調查研究。

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

莊達人，「VLSI製造技術」，高立圖書有限公司，1999

連介宇 (2001)，半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除法處理之研究，

碩士論文，國立台灣科技大學化學工程研究所。

黃志彬 (2001)，半導體製造業化學機械研磨廢水特性及其處理，工業

污染防治，第20卷第3期，125-159。

黃信仁，「半導體工廠化學機械研磨廢水之處理研究」，碩士論文，

國立台灣科技大學化學工程學系，台北，2001

楊叢印 (2003)，「結合電過濾 / 電透析技術處理CMP廢水並同步產

製電解水之研究」，博士論文，國立中山大學環境工程研究所。

全國碩博士論文資訊網 <http://datas.ncl.edu.tw/theabs/1/>

詹耀富 (2000)，「以柱槽溶氣浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研

究」，碩士論文，國立成功大學資源工程研究所。

蔡明時，「化學機械研磨後清洗技術簡介」，毫微米通訊第六卷第一

期，1999

鄭文桐、黃山峰，「超微粒子分散技術與其應用概況」，*Journal of*

Chin Colloid & Interface Society. Vol.22 , p.77-92 , 1999

鄧宗禹、黃志彬、邱顯盛 (2002) , 化學機械研磨廢液之處理與回收 :

一、技術簡介, 毫微米通訊, 第9卷第1期, 32-41。

戴寶通, 「化學機械研磨技術積體電路製造關鍵技術」, 工業材料,

Vol.113 , p.65-71 , 1996

附錄一、本計畫定期工作會議
之會議記錄

環保署環保科技育成中心計畫第一次工作會議記錄

開會時間：九十二年五月十五日（星期三）下午一時三十分

開會地點：新竹科學工業園區力行路 P-DRAM 廠一樓會議室

主持人：林志高 所長

出席人員：

國立交通大學環境工程所 林志高 所長

國立交通大學環境工程所 陳勝一 博士

中華緯綸科技股份有限公司 何公亮 博士

中華緯綸科技股份有限公司 林哲男 先生

P-DRAM 廠環境安全室陳副理

P-DRAM 廠廠務處陳課長

一、報告事項：環保署環保科技育成中心計畫內容 - 奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用

二、討論事項：P-DRAM 廠參與本環保署環保科技育成中心計畫之意願及配合工作

決議：P-DRAM 廠同意提供 CMP 實廠廢水，以配合本環保署環保科技育成中心計畫執行之用，並同意提供相關資料以供參考。

三、臨時動議：無。

環保署環保科技育成中心計畫第二次工作會議記錄

開會時間：九十二年六月二十日（星期五）下午一時三十分

開會地點：新竹市博愛街75號交大環工所317會議室

主持人：林志高 所長

出席人員：

國立交通大學環境工程所	林志高	所長
國立交通大學環境工程所	陳勝一	博士
國立交通大學環境工程所	蘇揚根	先生
國立交通大學創新育成中心	邱泰平	經理
中華緯綸科技股份有限公司	何公亮	博士
中華緯綸科技股份有限公司	林哲男	先生

- 一、報告事項：
- (1) 環保署環保科技育成中心計畫工作近況
 - (2) 相關日後工作與配合說明
 - (3) 提供相關資料

二、討論事項：微氣泡浮除裝置架設及設計相關配合工作

- 決議：
- (1) 於6月27日前完成微氣泡生成器之採購
 - (2) 於6月27日前完成微氣泡浮除裝置之設計草圖
 - (3) 儘速與設置製造廠確認微氣泡浮除裝置之設計細節與定製

三、臨時動議：無。

環保署環保科技育成中心計畫第三次工作會議記錄

開會時間：九十二年七月四日（星期五）下午二時三十分

開會地點：新竹市博愛街75號交大環工所302會議室

主持人：林志高 所長

出席人員：

國立交通大學環境工程所 林志高 所長
國立交通大學環境工程所 陳勝一 博士
國立交通大學環境工程所 蘇揚根 先生
中華緯綸科技股份有限公司 何公亮 博士
中華緯綸科技股份有限公司 蔡宗男 先生
中華緯綸科技股份有限公司 黃紹華 先生
集廣企業有限公司 林文彬 先生
集廣企業有限公司 陳美子 小姐

一、報告事項：環保署環保科技育成中心計畫執行進度及成果

二、討論事項：微氣泡浮除裝置之設計要點、需求及操作介面之配合
決議：同意集廣企業有限公司承製本計畫之微氣泡浮除裝置，並提供
微氣泡浮除裝置之原設計草圖予該公司進行必要之修正與調
整，請集廣企業有限公司於設計圖修改後儘速回傳，以作最後
之確認。

三、臨時動議：敬請各單位於微氣泡浮除裝置建置完成後，全力配合
相關設備之試車工作。

環保署環保科技育成中心計畫第四次工作會議記錄

開會時間：九十二年八月七日（星期四）下午二時

開會地點：新竹市博愛街75號交大環工所101實驗室

主持人：林志高 所長

出席人員：

國立交通大學環境工程所 林志高 所長
國立交通大學環境工程所 陳勝一 博士
國立交通大學環境工程所 蘇揚根 先生
中華緯綸科技股份有限公司 何公亮 博士
中華緯綸科技股份有限公司 蔡宗男 先生
中華緯綸科技股份有限公司 黃紹華 先生
集廣企業有限公司 林文彬 先生
集廣企業有限公司 賴先生

一、報告事項：環保署環保科技育成中心計畫執行進度及成果

二、執行微氣泡浮除裝置試車工作

三、臨時動議：無。

附錄二、實驗數據

二之一 不加藥實驗數據

第一階段設計因子範圍表

設計因子	水準				
	-1.414	-1	0	1	1.414
X1: pH	2.00	3.10	5.50	7.90	9.00
X2:迴流比 (%)	10	23	55	87	100

中央合成設計

pH	迴流比	濁度去除 率(%)	SS 去除率 (%)	TOC 去除率 (%)
0	0	50.3	66.7	24.5
0	1.41421	55.9	66.7	40.2
1	1	60.8	66.7	36
0	-1.4142	29.1	29.2	43.7
0	0	49.6	54.2	49.2
-1.4142	0	47.5	51.5	45.1
0	0	48.9	52.9	47.7
1	-1	35	30.5	40.8
0	0	53.8	54.7	36.5
-1	-1	35.4	30.9	39.5
-1	1	54.2	62.5	32.6
1.41421	0	50.3	53.8	24.5

中心點取四重複，共 12 組

二之二 加藥實驗數據

第二階段設計因子範圍表

Design factor	Level	
	-1	1
X1：活化劑劑量 (mg/L)	50	硫酸鋁:150
		氯化鐵:100
X2：捕集劑劑量 (mg/L)	10	40

2^k 因子設計表

硫酸鋁(X11) 油酸鈉(X23)

1-1	-1	-1
1-2	1	-1
1-3	1	1
1-4	-1	1

硫酸鋁(X11) CTAB(X21)

3-1	-1	-1
3-2	1	-1
3-3	-1	1
3-4	1	1

氯化鐵(X12) 油酸鈉(X23)

2-1	1	1
2-2	1	-1
2-3	-1	1
2-4	-1	-1

氯化鐵(X12) CTAB(X21)

4-1	-1	1
4-2	1	1
4-3	-1	-1
4-4	1	-1

第二階段添加藥劑實驗基本數據表

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
1-1-HH	0.63			1600	22.593	
1-1-L	0.63	294	-18.072	1600	22.593	3.32
1-1-drain	0.63			1600	22.593	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
1-2-HH	0.64			1100	46.783	
1-2-L	0.64	28.4	88.594	0	100.000	4.58
1-2-drain	0.64			5200	-151.572	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
1-3-HH	0.66			15100	-630.527	
1-3-L	0.66	23.5	90.562	100	95.162	10.01
1-3-drain	0.66			2800	-35.462	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
1-4-HH	0.64			1500	27.431	
1-4-L	0.64	405	-62.651	1600	22.593	15.63
1-4-drain	0.64			1700	17.755	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
2-1-HH	0.66			100	93.750	
2-1-L	0.66	11.8	94.010	0	100.000	3.31
2-1-drain	0.65			12800	-700.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
2-2-HH	0.66			6900	-331.250	
2-2-L	0.65	1.5	97.589	0	100.000	1.46
2-2-drain	0.65			0	100.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
2-3-HH	0.61			1500	6.250	
2-3-L	0.62	384	-94.924	1600	0.000	17.93
2-3-drain	0.62			1600	0.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)

奈米微氣泡浮除技術於半導體工業
化學機械研磨廢水之開發應用

2-4-HH	0.61			1700	-6.250	
2-4-L	0.61	347	-76.142	1700	-6.250	4.97
2-4-drain	0.61			1700	-6.250	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
3-1-HH	0.63			3600	-125.000	
3-1-L	0.63	358	-81.726	1300	18.750	4.11
3-1-drain	0.63			1300	18.750	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
3-2-HH	0.63			13300	-731.250	
3-2-L	0.64	7.31	96.289	0	100.000	4.66
3-2-drain	0.64			6800	-325.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
3-3-HH	0.63			8100	-406.250	
3-3-L	0.63	77.4	60.711	100	93.750	6.07
3-3-drain	0.63			700	56.250	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
3-4-HH	0.61			18900	-1081.250	
3-4-L	0.64	4.68	97.624	0	100.000	9.77
3-4-drain	0.66			500	68.750	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
4-1-HH	0.56			13200	-956.000	
4-1-L	0.56	43.4	74.913	0	100.000	6.21
4-1-drain	0.56			400	68.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
4-2-HH	0.6			9800	-684.000	
4-2-L	0.6	15.6	90.983	0	100.000	4.54
4-2-drain	0.6			0	100.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
4-3-HH	0.53			1400	-12.000	
4-3-L	0.53	290	-67.630	1300	-4.000	4.11
4-3-drain	0.53			1400	-12.000	

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率	SS(mg/L)	SS 去除率	TOC(ppm)
4-4-HH	0.53			6700	-436.000	
4-4-L	0.53	25.4	85.318	0	100.000	4.54
4-4-drain	0.53			0	100.000	

第三階段加藥量最佳化實驗基本數據表

	導電度(ms/cm)	濁度(NTU)	濁度去除率(%)	SS(mg/L)	SS 去除率(%)	TOC(ppm)
1-L	0.49	4.2	97.647	0	100.00	11.52
2-L	0.5	1.7	99.048	0	100.00	13.11
3-L	0.45	13.5	92.437	0	100.00	11.73
4-L	0.47	31.8	82.185	0	100.00	10.13
5-L	0.5	8.16	95.429	0	100.00	13.06
6-L	0.45	6.7	96.246	0	100.00	10.84
7-L	0.46	16.8	90.588	0	0.00	11.87
8-L	0.51	3.9	97.184	0	100.00	10.94
9-L	0.51	3.3	97.617	0	100.00	9.40
10-L	0.52	5.7	95.884	0	100.00	10.04
11-L	0.55	7.2	94.801	0	100.00	13.42
12-L	0.55	9.1	93.430	0	100.00	9.90
13-L	0.53	4.8	96.534	0	100.00	10.34
14-L	0.49	88	36.462	70	94.40	11.80

二之三 實驗設計分析結果

(1) 第一階段不加藥實驗
Response Surface Regression

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for 濁度去除率

Term	Coef	StDev	T	P
Constant	50.650	0.9419	53.775	0.000
pH	1.270	0.6660	1.907	0.105
迴流比	10.313	0.6660	15.484	0.000
pH*pH	-0.712	0.7446	-0.957	0.376
迴流比*迴流比	-3.912	0.7446	-5.254	0.002
pH*迴流比	1.750	0.9419	1.858	0.113

S = 1.884 R-Sq = 97.9% R-Sq(adj) = 96.1%

Analysis of Variance for 濁度去除率

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	973.955	973.955	194.791	54.89	0.000
Linear	2	863.703	863.703	431.851	121.69	0.000
Square	2	98.002	98.002	49.001	13.81	0.006
Interaction	1	12.250	12.250	12.250	3.45	0.113
Residual Error	6	21.292	21.292	3.549		
Lack-of-Fit	3	7.082	7.082	2.361	0.50	0.709
Pure Error	3	14.210	14.210	4.737		
Total	11	995.247				

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for SS去除率

Term	Coef	StDev	T	P
Constant	57.125	2.624	21.766	0.000
pH	0.882	1.856	0.475	0.652
迴流比	15.104	1.856	8.139	0.000
pH*pH	-2.900	2.075	-1.398	0.212
迴流比*迴流比	-5.250	2.075	-2.530	0.045
pH*迴流比	1.150	2.624	0.438	0.677

S = 5.249 R-Sq = 92.5% R-Sq(adj) = 86.2%

Analysis of Variance for SS去除率

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	2035.80	2035.80	407.160	14.78	0.003
Linear	2	1831.29	1831.29	915.647	33.23	0.001
Square	2	199.22	199.22	99.608	3.62	0.093

奈米微氣泡浮除技術於半導體工業
化學機械研磨廢水之開發應用

Interaction	1	5.29	5.29	5.290	0.19	0.677
Residual Error	6	165.31	165.31	27.551		
Lack-of-Fit	3	41.34	41.34	13.780	0.33	0.804
Pure Error	3	123.97	123.97	41.322		
Total	11	2201.11				

Unusual Observations for SS去除率

Observation	SS去除率	Fit	StDev Fit	Residual	St Resid
1	66.700	57.125	2.624	9.575	2.11R

R denotes an observation with a large standardized residual

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for TOC去除率

Term	Coeff	StDev	T	P
Constant	39.475	4.773	8.271	0.000
pH	-3.054	3.375	-0.905	0.400
迴流比	-2.081	3.375	-0.617	0.560
pH*pH	-2.625	3.773	-0.696	0.513
迴流比 * 迴流比	0.950	3.773	0.252	0.810
pH*迴流比	0.525	4.773	0.110	0.916

S = 9.546 R-Sq = 23.6% R-Sq(adj) = 0.0%

Analysis of Variance for TOC去除率

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	168.979	168.979	33.796	0.37	0.852
Linear	2	109.272	109.272	54.636	0.60	0.579
Square	2	58.604	58.604	29.302	0.32	0.737
Interaction	1	1.103	1.103	1.103	0.01	0.916
Residual Error	6	546.751	546.751	91.125		
Lack-of-Fit	3	151.423	151.423	50.474	0.38	0.774
Pure Error	3	395.328	395.328	131.776		
Total	11	715.729				

(2) 第三階段加藥量最佳化實驗

Response Surface Regression

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for turbidity

Term	Coef	StDev	T	P
Constant	95.03	4.426	21.470	0.000
Block	2.39	3.997	1.027	0.339
Activator	11.94	3.433	3.116	0.017
Collector	2.39	3.853	0.624	0.552
Activator*Activator	-11.92	3.989	-2.987	0.020
Collector*Collector	3.81	3.989	0.954	0.372
Activator*Collector	-1.86	5.421	-0.344	0.741

S = 10.84 R-Sq = 75.5 R-Sq(adj) = 54.6

Analysis of Variance for turbidity

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	124.02	124.02	124.016	1.06	0.339
Regression	5	2415.35	2415.35	483.071	4.11	0.046
Linear	2	1187.21	1187.21	593.603	5.05	0.044
Square	2	1214.27	1214.27	607.136	5.17	0.042
Interaction	1	13.88	13.88	13.876	0.12	0.741
Residual Error	7	822.74	822.74	117.534		
Lack-of-Fit	3	789.41	789.41	263.137	31.58	0.003
Pure Error	4	33.33	33.33	8.332		
Total	13	3362.11				

Unusual Observations for turbidity

Observation	turbidity	Fit	StDev Fit	Residual	TOC Conc	St Resid
6	96.246	82.203	9.047	-14.043	2.35R	
14	36.462	51.326	9.047	-14.864	-2.49R	

R denotes an observation with a large standardized residual TOC Conc

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for SS removal

Term	Coef	StDev	T	P
Constant	100.000	0.4761	210.042	0.000
Block	0.400	0.3117	1.283	0.240
Activator	0.990	0.4123	2.401	0.047
Collector	0.000	0.1123	0.000	1.000
Activator*Activator	-1.050	0.4291	-2.447	0.044
Collector*Collector	0.350	0.4291	0.816	0.442
Activator*Collector	-0.000	0.3831	-0.000	1.000

S = 1.166 R-Sq = 67.3 R-Sq(adj) = 39.3

Analysis of Variance for SS removal

奈米微氣泡浮除技術於半導體工業
化學機械研磨廢水之開發應用

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2.2400	2.24000	2.24000	1.65	0.240
Regression	5	17.3600	17.36000	3.47200	2.55	0.127
Linear	2	7.8400	7.84000	3.92000	2.88	0.122
Square	2	9.5200	9.52000	4.76000	3.50	0.088
Interaction	1	0.0000	0.00000	0.00000	0.00	1.000
Residual Error	7	9.5200	9.52000	1.36000		
Lack-of-Fit	3	9.5200	9.52000	3.17333	*	*
Pure Error	4	0.0000	0.00000	0.00000		
Total	13	29.1200				

Unusual Observations for SS removal

Observation	SS removal	Fit	StDev Fit	Residual	TOC Conc	St Resid
4	100.000	98.710	0.973	1.290	2.01R	
6	100.000	98.710	0.973	1.290	2.01R	
14	94.400	96.100	0.973	-1.700	-2.65R	

R denotes an observation with a large standardized residual TOC Conc

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for residual TOC Conc

Term	Coef	StDev	T	P
Constant	11.2217	0.3324	33.756	0.000
Block	0.4586	0.2176	2.107	0.073
Activator	0.7701	0.2879	2.675	0.032
Collector	0.4274	0.2879	1.485	0.181
Activator*Activator	0.7473	0.2997	2.494	0.041
Collector*Collector	-0.6227	0.2997	-2.078	0.076
Activator*Collector	0.1675	0.4071	0.411	0.693

S = 0.8143 R-Sq = 76.4 R-Sq(adj) = 59.8

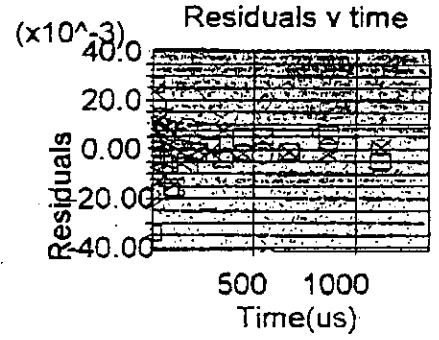
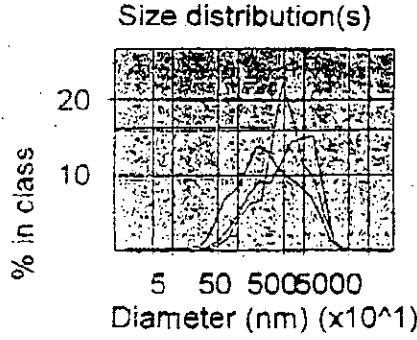
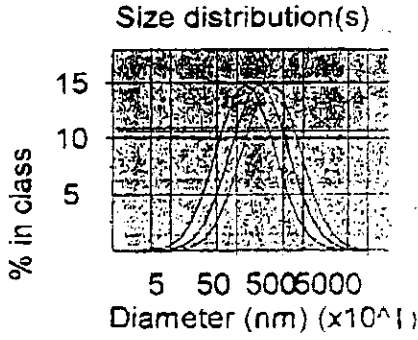
Analysis of Variance for residual TOC Conc

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2.9440	2.9440	2.9440	4.44	0.073
Regression	5	13.8793	13.8793	2.7759	4.19	0.044
Linear	2	6.2063	6.2063	3.1031	4.68	0.051
Square	2	7.5608	7.5608	3.7804	5.70	0.034
Interaction	1	0.1122	0.1122	0.1122	0.17	0.693
Residual Error	7	4.6415	4.6415	0.6631		
Lack-of-Fit	3	2.7011	2.7011	0.9004	1.86	0.278
Pure Error	4	1.9405	1.9405	0.4851		
Total	13	21.4649				

附錄三、奈米氣泡分析結果

Sizing analysis report

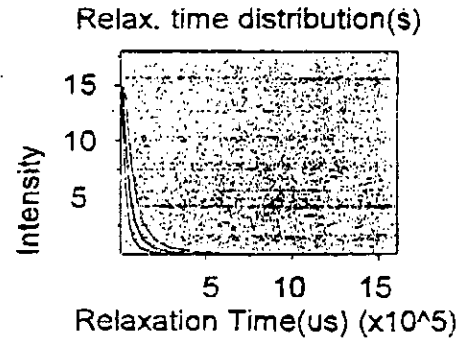
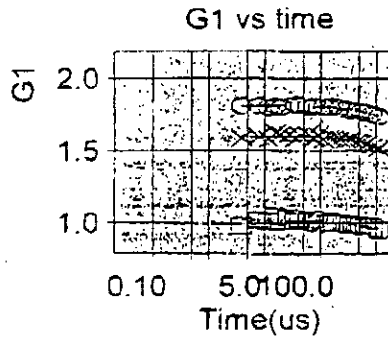
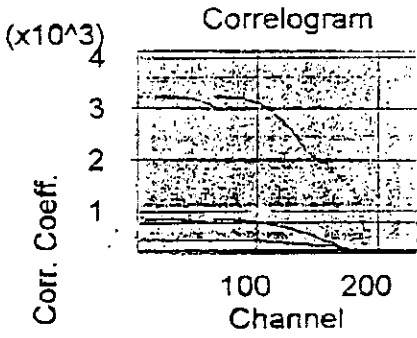
經緯科技-奈米氣泡 / Data taken on 21/10/03 at 15:30:09



Intensity

Volume

residuals



Correlation function

Data points

Cumulants mean (Z Ave) 3394.1 Polydispersity 1.000

SAMPLE TITLES

Title 1st line = 經緯科技-奈米氣泡
 Title 2nd line =
 Title 3rd line = 精密機械研發中心
 File data from Live size Record 10

INSTRUMENT PARAMETERS

Wavelength (nm) = 633
 Temperature = 20.0
 Angle = 90.0
 Zetasizer 3000HS

MEASUREMENT PARAMETERS

Measurement duration (sec) = 83
 Analysis type = Monomodal
 Number of fitted points = 22
 Spacing ratio = 1.2
 First point used = 65

SAMPLE PARAMETERS

Viscosity (cp) = 1.002
 pH = N/A
 Dispersant RI = 1.330
 Sample RI = 1.000
 Sample Abs. = .00

RESULT PARAMETERS

In Range = 82.7
 Signal/Noise ratio = 332.8
 Fit error = 0.0049
 Analysis range = 100
 Peak 1: Intensity mean 5593.0
 Peak 2: Intensity mean 5593.0

CORRELATOR PARAMETERS

Corr. Sample time (us) = 0.5
 Dilation factor = 1
 Thousands Counts/sec = 3.8
 Calc. far point = 607
 Meas. far point = 758

This report printed on 21/10/03 at 15:44:49

附錄四、期中及期末審查會議會議記錄

環保科技育成中心計畫--奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用」期中報告審查會議會議紀錄

壹、時間：中華民國九十三年九月十日（星期三）上午九時十五分

貳、地點：環保署（台北市中華路一段四十一號）九樓會議室

參、主席：梁顧問永芳

肆、出席席單位及人員：詳如會議簽到表

伍、評審委員意見：

委員意見	回覆意見
委員甲：	
一、本案係將中華緯綸科技公司創新之奈米微氣泡生成器研發應用於半導體業之廢水處理，有助於半導體業高科技產業污染之防治。	謝謝委員指正與肯定。
二、奈米微氣泡之粒徑是否量測出，其VMD多少？	由於目前現行之儀器無法有效量測氣泡粒徑，此問題目前已尋求其他單位之協助量測。
三、奈米微氣泡可以浮除懸浮微粒，但半導體產業之廢水中尚有 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 以及 Ti 、 W 等，是否需除去？如何利用本技術清除以得到超級純水，以提供半導體產業之用。	本計畫主要以去除CMP廢水中之顆粒為主，至於其他水質項目之處理效果須經進一步之評估才可得知。
四、是否將化學機械研磨之廢水單獨蒐集處理？	是的，本計畫中之CMP廢水為單純之CMP廢水。
五、不加任何藥劑下浮除程序對CMP廢水濁度去除無明顯效果，懸浮固體物濃度僅些許之去除效果，則本案之應用，應如何克服困難？如果要加助凝劑、界面活性劑，則與傳統有何區別？殘留藥劑如何去除？	目前所獲得的結果為初步測試之數據，本計畫中將再次進行無加藥的實驗，若結果亦相似時，將以加藥方式增加去除效率，並評估與傳統方法之差異及殘留藥量之多寡。 圖4-2為曝空氣試驗，而圖4-4為曝純氧試驗，因此其縱座標之

<p>六、圖4-2、4-4縱座標似乎有誤？</p> <p>七、部分參考文獻查不到，文獻格式不一致。</p> <p>八、CMP廢水物化分析，項目似可再增加，例如半導體產業廢水，以 F^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、NH_4^+、T_s、W 為指標污染物，又添加藥劑後，殘留之藥劑應加以分析。</p> <p>九、溶氧對浮除效果有何意義？</p>	<p>值無誤。</p> <p>七、 謝謝指正，將修正之。</p> <p>八、 遵照辦理，將於期末報告中一併改善。</p> <p>九、 溶氧試驗為間接評估微氣泡產生器之特性，與浮除無直接之相關。</p>
<p>委員乙：</p> <p>一、本研究對懸浮固體物不同顆徑去除，應進一步研析，本試驗除以 $0.1\mu m$ 孔徑取代原標準方法 1.0、$1.5\mu m$ 外，建議仍以標準方法測試相關參數，以避免法規是用問題。</p> <p>二、表4-3 pH改變，似有良好之 SS、TOC、$Turbidity$ 去除率 (e.g. $ph8$)，建議進一步探討測定其界達電位，以瞭解實際去除機制。</p> <p>三、未來在研析比較奈米微氣泡與傳統浮除差異甚為重要。除現行量測之懸浮固體、濁度等參數外，可進一步研析廢水中不同 ph 或加藥狀態下，不同顆徑去除之差異。</p>	<p>一、 遵照辦理，將於期末報告中一併改善。</p> <p>二、 同上。</p> <p>三、 同上。</p>
<p>委員丙：</p> <p>一、利川奈米微氣泡浮除技術處理CMP廢水後的水質目標應指出，以便未來考核本計畫之執行成果。</p> <p>二、本計畫雖然採用奈米微氣泡產生器結合Flotation Column嘗試處理CMP廢水，但本計畫執行單位似乎對於Column Flotation的原理解、重要操作參數及應用的相關瞭解並不深入，建議加強相關文獻的蒐集與研讀，或可提昇未來之研究成果。</p> <p>三、本計畫執行單位對於國內外對於CMP廢水處理計數之研發與應</p>	<p>一、 本計畫主要之處理目標為CMP廢水中之微細顆粒，至於其他水質項目之處理目標則無法預估其有效處理效率，因此，處理後之水質目標將以微細顆粒之評估項目為主。</p> <p>二、 謝謝指正，遵照辦理。</p> <p>三、 同上。</p>

<p>用的瞭解似乎不廣，亦不深入，建議加強。</p> <p>四、浮除技術對於固液分離主要在於將疏水性的物質附著在氣泡上，進而將液面物質剷除。據此，水中溶氣量對於浮除效率之影響可能不大，怎麼可能會因延長曝氣後水中氣體之停留時間而提升固液分離效率？</p> <p>五、奈米微氣泡產生器所產生之氣泡大小（粒徑分佈）將用何種儀器或技術量測，請說明？</p> <p>六、第42頁及第43頁之濁度及懸浮固體濃度值並不一致，請修正。</p> <p>七、第44頁，CMP廢水的懸浮固體物會有凝聚沉降之現象，似乎與一般的CMP廢水之性質不符，請說明。</p> <p>八、表4-1，CMP廢水之基本特性項目應增加，以便對於CMP廢水之原水及處理後水質更加瞭解。</p>	<p>四、溶氣之評估試驗主要為評估氣泡產生器之特性，與浮除無直接之相關。</p> <p>五、由於目前現有儀器無法正確量測氣泡之大小，此部分已尋求其他單位協助之。</p> <p>六、謝謝指正，遵照辦理。</p> <p>七、此文句敘述有誤，將修正之。</p> <p>八、謝謝指正，遵照辦理。</p>
<p>委員丁</p> <p>一、因日頭報告與書面報告說明並不一致，請確認本計畫之研究目的：</p> <p>(一) 若是為了製程先進化（以後）的半導體廢水處理，就不能只目前目前的半導體CMP廢水測試即可。</p> <p>(二) 若是為了改善目前廢水處理的缺點，則必須將研發的方法與目前測試法進行效果、經濟特性比較。</p> <p>二、請提供測試數據（於附件），如廢水測試結果（表4-1之數據）、微氣泡大小測試結果。</p> <p>三、圖4-4從500 min至4,500 min中有4,000分鐘皆無數據，請說明。</p> <p>四、此計畫的後續工作重點為最佳操作參數掌握。參數有哪些？要如何掌握？參數範圍如何？如合作實驗設計？請提出具體說明？</p>	<p>一、謝謝指正，遵照辦理。</p> <p>二、此部分數據將於期末報告中補正。</p> <p>三、本試驗主要在DO回復到曝氣前之濃度即停止試驗，因此部分試驗無 500 ~ 4,500 min之水樣。</p> <p>四、本計畫後續之工作重點將如工作計畫書所述，而確實之設計參數將於期末報告中補正。</p>

五、報告太簡略，各項設備、裝置之設計、結構及測試結果應大幅增加。 六、謝謝指正。

強，以便委員瞭解工作團隊之努力。

陸、結論：

- 一、本計畫之期中審查通過。
- 二、文獻回顧部分，提供資料不足，請補強。其餘各項工作請依照初期提報計畫書之承諾確實執行。
- 三、請參考各位審查委員之意見辦理，並將期中審查之會議紀錄納入期末報告，以利委員進行期末審查。
- 四、繳交期末報告時，請依照環保署之委託研究計畫作業管理要點之規定格式撰寫。

「環保科技育成中心計畫—奈米微氣泡浮除技術於半導體工業化學機械研磨廢水回收之開發應用」期末報告審查會議紀錄

柒、時間：中華民國九十三年十二月一日（星期一）下午二時

捌、地點：環保署（台北市中華路一段四十一號）十二樓會議室

玖、主席：梁顧問永芳

壹拾、出席單位及人員：詳如會議簽到表

壹拾壹、評審委員意見：

委員意見	回覆意見
<p>曾迪華委員</p> <p>一、本計畫非屬一般學術性研究計畫，應著重於技術開發且在屬性上為環保科技育成計畫，因此參與的廠商應扮演重要的角色。故建議在報告撰寫上，可加強技術成效分析和技術轉移的策略說明。（註：4-5節並不合適）</p> <p>二、請補充說明圖4-1與圖4-2有何不同？為何此二圖之溶氧範圍差異這麼大？建議研究中應加強氣泡大小和分佈的量測。</p> <p>三、CMP廢水之種金樹含量為何？</p> <p>四、所採用“活化劑”與“捕集劑”，其定義與功用為何？</p> <p>五、迴流比的定義或計算公式為何？為何為有負值？</p> <p>六、本研究以“試驗設計法（experimental design）”篩選主要影響因子，但其統計分析似乎似討論，說明不清楚。</p> <p>七、根據採用效果，似乎沈澱作用大於浮除作用，建議應注意氣/固比的影響及氣泡大小和上昇速度對浮除速率的影響。</p>	<p>一、謝謝指正，將修正之。</p> <p>二、圖4-1與4-2分別為曝空氣與純氧之試驗，因此其DO有極大之差異。氣泡之大小將補充於報告中。</p> <p>三、將補充金屬含量分析結果。</p> <p>四、活化劑之功能為去除顆粒之穩定化；捕集劑之功能為使收集之顆粒能形成穩定之浮渣，以利收集去除。</p> <p>五、本報告中所使用迴流水之定義為以自來水模擬迴流水之比例。負值為所設定的水準。本研究中使用之迴流比設定在 10% 至 100%，分別對應在水準 -1.414 至 1.414。</p> <p>六、本報告將針對實驗設計部分作更詳細之說明。</p> <p>七、謝謝指正。</p>
<p>楊金鐘委員</p> <p>一、建議將期中報告審查意見回覆及辦理情形納入期末報告中。</p> <p>二、建議將“4.5本技術其他可能應用性評估”章節刪除，因該章節並非本研究之內容及成果，不應由環保署加以背書。</p> <p>三、建議將“迴流管線”呈現在第39頁，圖3-3之實驗裝置圖中。</p> <p>四、氣泡粒徑大小之檢測遺棄應註明，並建議將</p>	<p>一、謝謝指正，將修正之。</p> <p>二、其為計畫合約之要求，因此置入本報告中。</p> <p>三、本計畫中並無連續式操作裝置，即採批次試驗，因此無“迴流管線”。</p> <p>四、謝謝指正。</p>

<p>粒徑分佈圖納入期末報告中，同時亦建議呈現平均值、眾數...等資料</p> <p>五、圖4-7之“迴流比”負值、圖4-8之“ph負值”...等，請說明其物理意義。</p> <p>六、“中央合成設計”實驗設計法之參考文獻請列出。</p> <p>七、第85頁，本研究處理後之水質其實際採用之操作條件（例如：迴流比...等）應詳細列出，必要時，應加以驗證。</p> <p>八、圖4-11...等圖中虛線索代表之意義應加以註明。</p> <p>九、本研究之成果是否達成計畫目標，尤其是廢水回收再利用方面，請說明。</p> <p>十、期末報告建議收錄廠商之專利U.S. Patent US 6,293,529 B1。</p> <p>十一、第32頁，表3-1，PH值之分析方法應為“電極法”，請修正。</p> <p>十二、CMP廢水處理前之水質檢測項目應納入“總固體量”、“Si濃度”、“Al濃度”...等。</p> <p>十三、期末報告之“封面”應加註“期末報告”，並建議增加“摘要”，“第五章討論”建議修正為“第五章結論與建議”，“參考文獻”之格式不一，請統一。另外，錯別字應加強校稿修正。</p>	<p>五、圖上所示為實驗設計的實際單位換算過後的水準數值。pH值2至9分別對應水準值為-1.414至1.414。</p> <p>六、謝謝指正，將補充修正。</p> <p>七、同上。</p> <p>八、同上。</p> <p>九、同上。</p> <p>十、謝謝建議，將設法收集之。</p> <p>十一、謝謝指正，將修正之。</p> <p>十二、金屬含量分析，將補充於本報告中。</p> <p>十三、謝謝指正，將修正之。</p>
<p>鄭幸雄委員</p> <p>一、奈米微氣泡產生器之氣泡大小註明$< 1 \mu m$，尚難確定其真正氣泡大小分佈，無實測數據或顯微影像。</p> <p>二、CMP廢水微粒SS之浮除處理水，含量屬微量濃度，除SS採$0.1 \mu m$ membrane filtration，其他分析方法（表3-1）未加詳述，也無任何水質檢驗法之QA/QC評估資料可資對比結果之精密度及準確性，例如TOC$< 5mg/L$之MDL為若干，mg/L是否影響分析值之誤差。</p> <p>三、處理化學混凝劑及微粒捕集劑，應有微粒表面特化特性之指標測試，例如Zeta Potertal Bubble size 及 nano particle size distribution等。</p> <p>四、添加$0^{0x}/L$之油酸鈉，捕集微粒之效率如何？應有control test或TOC增減濃度之變化。</p>	<p>一、謝謝指正，將補充此部分數據結果。</p> <p>二、同上。</p> <p>三、同上。</p> <p>四、同上。</p> <p>五、同上。</p> <p>六、謝謝委員建議。</p> <p>七、謝謝指正，將修正之。</p>

<p>五、浮微粒之foam體積比與下沈底泥之體積比，未顯示含水率及脫水效果</p> <p>六、微氣泡與CMP廢水之接觸槽，應有質傳及攪拌擴散之改良設計，才能發揮最佳接觸功能。</p> <p>七、P65 Turbidity，結論為筆誤</p>	
<p>蔡嘉一委員</p> <p>一、本計畫之奈米微氣泡發生器深具商業價值。</p> <p>二、希望能將有關Main Effects之實驗設計說明清楚，本計畫予以肯定。</p>	<p>一、 謝謝委員指正與肯定。</p> <p>二、 有關實驗設計部分，將補充說明之。</p>

壹拾貳、 結論：

- 五、本計畫之期末審查通過。
- 六、請依照委員意見進行修正期末報告內容。
- 七、請依照環保署作業管理要點之規定格式撰寫期末報告，包括中英文摘要、期中期末審查會議紀錄、結論與建議等。
- 八、關於本技術之研究、開發及後續技術轉移，請說明清楚。