

廢棄物資源化

高科技產業廢棄物資源化技術評析

呂慶慧*、鄭智和**、楊維鈞**

摘要

廢棄物資源化營運較一般生產事業更為複雜，原因包括產源之不確定及不穩定性、廢棄物質量之易變性、以及法令規章無法及時反應市場需求等因素。故要使事業廢棄物能達資源化之目標，資訊的收集及擴散，實執牛耳。在高科技產業不斷的改變製程之情況下，其產生之事業廢棄物亦推陳出新，其事業廢棄物資源化技術分析，更形重要。本文即介紹在高科技產業中，其發展迅速的光電產業及半導體產業產生之事業廢棄物，最新可資源化的廢棄物回收技術與市場分析。在光電產業部份，提供可回收之記憶體染料及 PC 塑膠的回收資訊。於半導體產業之事業廢棄物則依上中下游製程，分別介紹切削油的回收，廢矽晶片製造太陽能、氫氟酸的資源化及廢棄金屬的分離回收等相關資源化技術評析，盼能讓高科技相關產業，在管理事業廢棄物時參酌之用。

【關鍵字】

1. 資源回收
2. CD-R 記憶體染料
3. PC 塑膠

*工業技術研究院化學工業研究所副研究員

**工業技術研究院化學工業研究所工程師

一、前　　言

依新竹科學園區管理局之統計[1]，在高科技產業中近年的營業額成長率皆在10%以上，高居各產業之冠。而在此類高科技產業之中，又以積體電路業之產值為最高。在各產業之製程，除生物科技及通訊產業外，其餘各產業大都以半導體(semiconductor)製造為基礎，進而應用在其它之高科技產業。半導體材料及相關的應用領域包含積體電路(Integrated Circuits)、太陽能電池(solar cell)、微機械元件(micromechanics)、發光二極體、平面顯示器等製程[2]。依工業技術研究院化學工業研究所在87年及88年所作之高科技產業廢棄物調查結果顯示[3,4] 各產業以積體電路及光電產業所產生之事業廢棄物量為最多。在此製造程序中，有超過100種以上之專利技術溶劑配料及200種以上之材料製造出成品[5,6,7]。由於在製造過程中，需使用大量的化學品，而此主要之製造環境大多是在無塵室中製造出精密之產品，因此所衍生之事業廢棄物，受其它物質之混合污染之機會較少，若能在適當的作業管理之下，經精製及回收後進行資源化之再利用，相對的較其它產業來的有回收價值。

高科技產業事業廢棄物，欲以資源化處理模式進行回收處理時，其產生量需達一定之經濟規模，始有經濟誘因，而能持續推展。故目前園區可資源化之項目大多以其產生量多寡來判斷是否可進行資源化處理。在未進行廢棄物資源化前，園區的廢液，除廢酸以中和或交換處理、異丙醇及混合清洗溶劑以蒸餾回收外，其餘如正負光阻劑、潤滑油、顯影液及以燃燒方式處理。近年來在各界宣導鼓勵資源化為優先處理的政策之下，園區各大高科技廠商，大都能以此資源化目標為最優先處理方式，本文旨在介紹除上述已在資源化之廢棄物外，隨著製程快速更新及產業結構之發展變化，所延伸出新的具高價值之事業廢棄物，進行資源化技術文獻彙整評析，期使能提供相關單位及業者，在進行廢棄物資源化管理時之參考資料。

二、光電產業廢棄物資源化技術

2.1 聚碳酸酯樹脂(Polycarbonate PC 塑膠)之資源回收

由於光電產業所需要之資本額，遠低於半導體產業，故近年來在台灣以中小企業為主要之生產型態之工業環境，對光電產業所投入之資本及公司數成長速度，已高於半導體業。在光電產業中，尤以 CD 及 CD-R 之製作成長最快。最近由於國內在材料及技術的研發有所突破，未來國內對 CD-RW 及 DVD-R 的投入將更加快速。

不管生產何種的 CD，都必須經過幾種程序，包括了射出製模(Injection Molding)、染料鍍膜(Dye Coating)、濺鍍(Sputtering)等主要的製造程序(如圖 1 所示)，最後分別加上一道 Lacquer Coating (CD 製程)及 Bonding(CD-R 製程)包裝後，即可出貨。而 DVD-R 只是在 Bonding 程序上與 CD-R 有技術及材料的差別而已[8]。1999 年我國整體光電產業的表現，以光儲存產業成長最為耀眼，光碟片產量佔世界產量近八成(如表 1 所示)[9,10]，躍升為世界第一位。

表 1 CD-R 產業全球產能

地區/公司	1999 年概略產量(千片)	百分比
台灣	1,942,600	78.670%
太陽誘電	150,000	6.075%
TDK	100,000	4.050%
三菱化學	69,600	2.819%
Richo	54,000	2.187%
美國 Kodak	35,000	1.417%
其它	118,100	4.783%
全球	2,469,300	100.000%

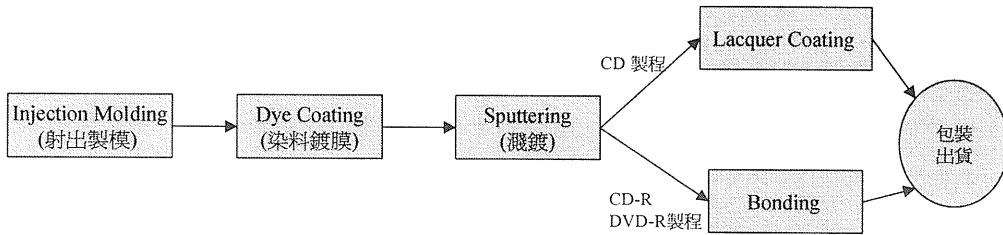


圖 1 CD 及 CD-R 的製造流程

在此程序中可資源化之廢棄物，主要有當作基材之聚碳酸酯樹脂(Polycarbonate PC 塑膠)及作為記錄靶材之染料[11]，製程中之廢棄物。PC 塑膠自 1956 年問世以來，由於其具有透光性、耐衝擊、高耐熱、化性安定、等優異性能，故被廣用於汽車、電氣、電子、機械、醫療、建築、等領域，迄今耗用量僅次於尼龍為第二大用量之工程塑膠。目前全球共有 10 家 PC 塑膠生產工廠，分別設於美、歐、日、韓、巴西等國家[12]。在目前國內的光記錄媒體成本結構可如表 2 所示[13]。由表中可知，其中 PC 塑膠佔了 50%以上之成本，且其來源皆由國外進口，費用高昂，故極具回收價值。

表 2 國內光記錄媒體直接材料成本結構

光碟片型式 結構物	唯讀型光碟片 CD-DA,VCD CD-ROM	可記錄型光碟片 CD-R		可重複讀寫型光碟片 CD-RW	
Polycarbonate	78%	26%		22%	
Aluminum (反射層)	0.5%	Dye	20%	介電材	72%
		Quencher		記錄材	
		Au(反射層)	46%	Al(反射層)	0.1%
Lacquer (保護層)	9%	3%		3%	
Ink	9%	3%		2%	
其它材料	3%	2%		1%	

由環保署資源回收處提供，內容僅供參考，詳請以官方網站為準。

一般廢 PC 塑膠板的回收是先粉碎、製粒再加工，製成射出或押出成形等產品。為使回收之 PC 塑膠板仍具有透明性，以供作高級產品材料之用，在回收時，需先將反射層(Al 或 Au)與基材完全的分離。通常是在粉碎研磨時配合清水的清洗使鋁粉與基材分離。另外，亦可加入 NaOH 來溶化反射層所含之鋁元素，使其與基材分離。而對於附著在基板上之染料，則應用 UV 光將染料破壞，再利用超音波清洗及樹脂的再交換，以分離染料與 PC 塑膠基材。

2.2 記憶體有機染料資源回收技術評析

正如上述所言，CD 與 CD-R 的構造類似，其製造也相當雷同。最初皆是以射出成型來製作片子，且預先做好螺旋溝紋，其厚度約在 1.2mm 的 PC 塑膠基板上，利用旋轉塗佈(Spin Coating)的方式，再塗上一層約為 $0.2\mu\text{m}$ 厚之色素層來作為 CD-R 記錄之用，而 CD 則一樣也是用 1.2mm 的 PC 塑膠做基板，只是 CD 是將信號在射出成型時，便已做在基板上，因此不用塗上色素層，故無法記錄。塗上色素層之後，再用真空濺鍍方式，上一層金的原料來當作反射層，而傳統的 CD 則是以鋁來作為反射層而有不同。最後再以旋轉塗佈的方式，塗上一層紫外光硬化保護層，即完成 CD-R 的製作[14]，其記憶寫入方式如圖 2 所示。

在進行記憶材料之染料層濺鍍時，約有 85%~90% 之染料會濺出基材而損失，而此種染料價格極高(在 1999 年 6 月，每公斤約 20 萬台幣)，在日本皆有回收的程序。此記憶體有機染料主要有兩個系列，一是 Cyanine, 另一則為 Phthalocyanine，其分子結構可如圖 2 所示[15]。欲以溶劑回收記憶體有機染料，首先需此溶劑能溶解此染料，又不致破壞染料結構及 PC 塑膠板材質。通常使用溶解參數(solubility parameter δ)介於 10~15 之間之溶劑進行溶解分離，溶解後之溶液再應用濃縮及蒸餾方式，回收染料。表 3 為數種溶劑試驗結果，由表中可知 n-Butanol、Ethanol、Methanol 及 1,2-Ethyleneglycol 適合做為回收記憶體染料之溶劑。受溶劑溶解後之混合液，需經蒸餾回收溶劑，蒸餾後之染料需再以矽膠層析(silica-gel chromatograph)結合溶劑梯度(solvent-gradient)的方式予以純化，分離染料及光抑制劑(quencher)，當染料純度達 99% 時，即可回收再利用記憶體有機染料。

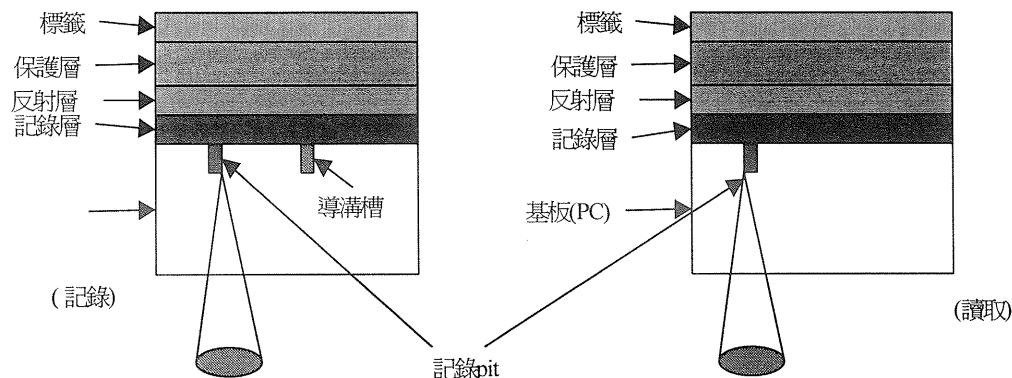


圖 2 CD 與 CD-R 之記錄方式

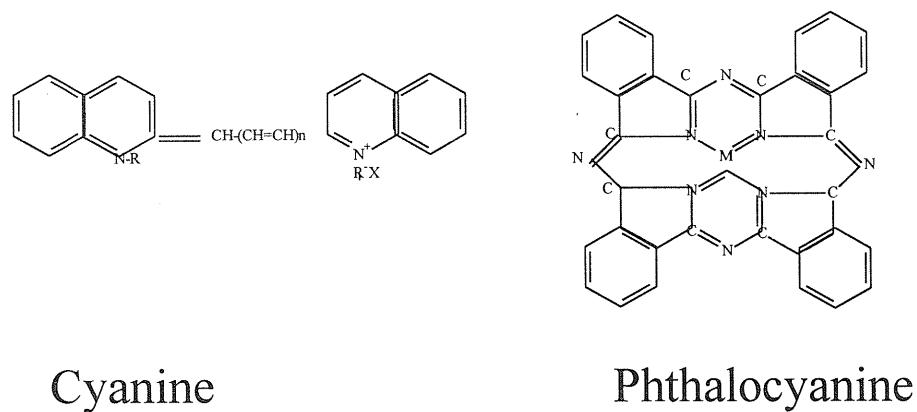


圖 3 CD-R 之記錄染料之基本分子結構

表 3 各項溶劑對 CD-R 中染料及對 PC 塑膠的溶解特性說明

溶劑(δ)	對染料的溶解性	對 PC 塑膠的溶解性
n-Hexane(7.3)	否	否
Toluene(8.9)	是	是
Aceton(9.3)	是	是
n-Butanol(10.7)	是	否
Ethanol(11.2)	是	否
Methanol(12.9)	是	否
1,2-Ethyleneglycol(14.7)	是	否
Water(21)	否	否

三、半導體產業廢棄物資源化技術

半導體的製造，可謂是大部份高科技的基本製程，透過半導體元件的組合，而後產生高經濟價值的電子產品。整個半導體的製造流程可如圖 4 所示[16-18]。半導體的製造流程，粗略可分為三階段。上游的製造是晶圓的切割及研磨，中游則指晶片的製造，而下游可如晶片的構裝組合。

3.1 晶片的切割

晶圓的製造是從原料的提煉、純化，再經過結晶，磨邊處理接著切片，拋光後就可以送到各製程部門，開始一連串的元件或電路的加工程序。在半導體晶圓製造之廠商，在完成長晶拉晶後，需以鋼絲切割晶片，並以鋁土(Al_2O_3)和甘油(glycerine)的混合劑進行研磨，以利晶片再進一步加工。此時所產生之研磨廢液，含有切削油及矽砂，此種廢液因量大且集中產生源，故極易進行統一收集處理，因在晶片切削製程中，對研磨液之純度要求並不高，故可進行切削油及矽砂分離作業，回收切削油進行再利用。因切削油與矽間之比重差異極大，故可用沈澱分離或離心分離方式，回收切削油再進入製程進行研磨處理。

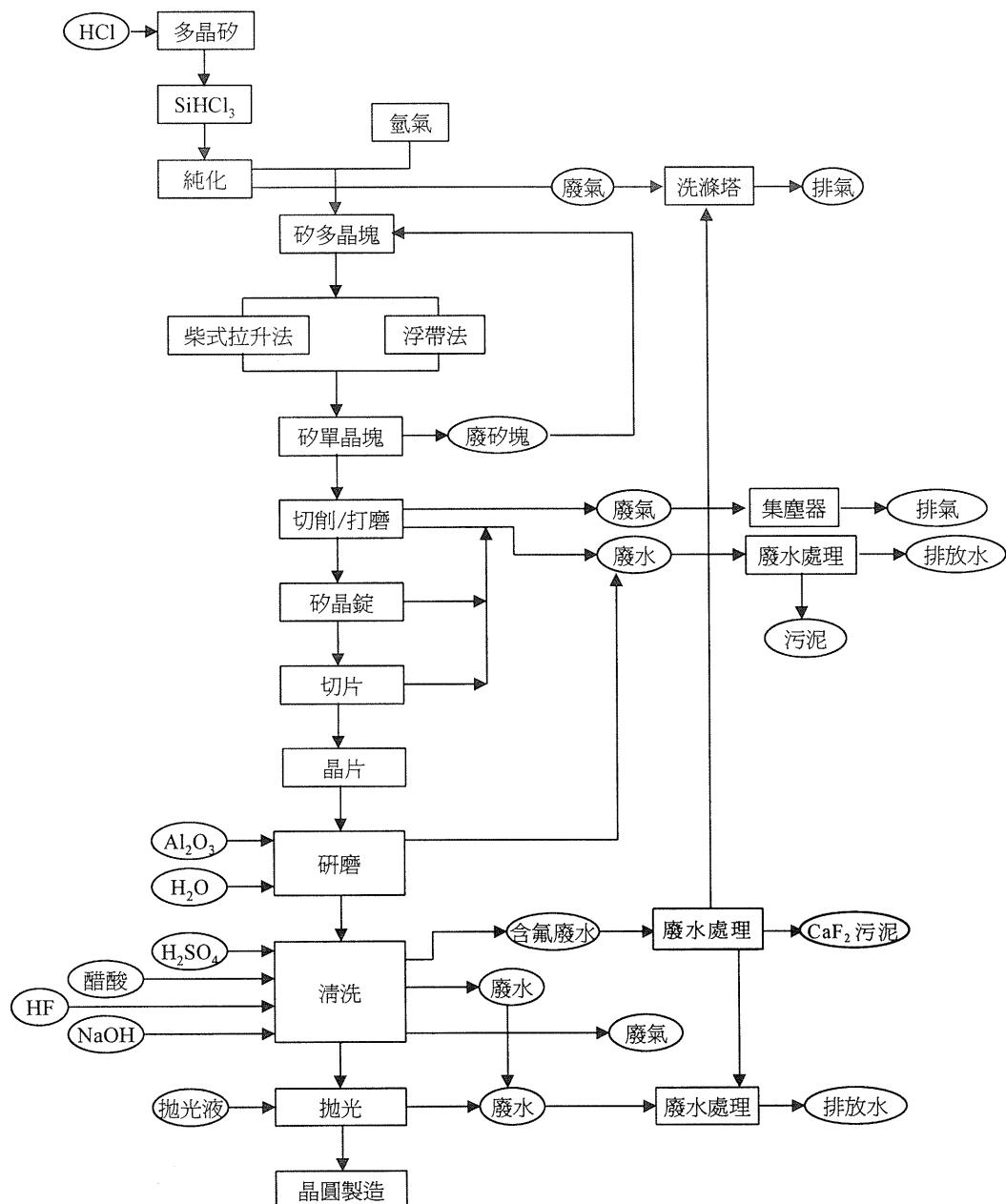


圖 4 半導體各製程產生之廢棄物示意圖

3.2 氟化鈣污泥資源化評析

半導體製造過程皆會使用氫氟酸進行蝕刻程序，氫氟酸的主要用途是清除晶片經氧化後之二氧化矽，使其產生能溶於水之 H_2SiF_6 。半導體產生之氫氟酸其濃度約在 3-5%之間，且 pH 值會小於 2。故在蝕刻製程中產生之廢水會含有氟之廢液，此股廢液可經由離子交換處理廢液中所含之 Ag, Al, Ca, Cr 等金屬，進行再回收使用，若回收程序良好，可減少 96%之化學品費用及 90%之有害事業廢棄物處理費[19]。但因氫氟之純度會影響到半導體製造之良率表現，故以產品良率為優先考量之再生產政策下，使用回收之氫氟酸，需予以嚴謹之評估。另外，國內最常應用之處理方式，是添加氯化鈣或氫氧化鈣，使廢水中的氟離子與鈣形成氟化鈣沈澱，而被分離出來。目前由於各公營掩埋場大都不願讓這些行業廢棄物污泥進入一般衛生掩埋場，面對此一龐大之事業廢棄物，已對園區產生莫大之困擾。

螢石為鋼鐵業常用之助熔劑，而螢石的主要成份即為氟化鈣。國內每年自國外進口約兩萬五千噸的螢石，這些螢石主要用於鋼鐵業、化工業、玻璃業及陶瓷業。螢石在冶金工業中系作為平爐、轉爐、和電爐煉鋼的助熔劑，提高爐渣的流動性。化工上則利用螢石製造氫氟酸及氟化物、法瑯各搪瓷塗料。而在使用螢石當助熔劑時，有二大主要的原料規範要求，一為含水率需控制在 1%以下，以防止爐爆現象，另一為所含之氟化鈣成份比率需在 85%以上，以提昇助熔效果。

國內之研發單位[20]已在此回收技術成功開發本土化的流體化床結晶技術，其流程如圖 5 所示。針對氫氟酸廢水處理的開發歷程，是經由實驗室、模型廠，以至實廠，經過長期的連續運轉測試，證實處理效果非常優越，比原採用委外代處理方式，約節省處理費用 80%，也比混凝處理方式，約節省操作費用 40%。此程序再經適當之乾燥處理，即可當作煉鋼之用。

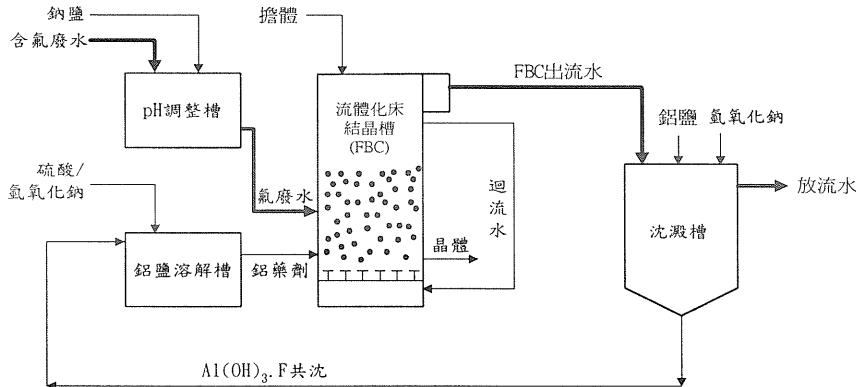


圖 5 冰晶石結晶處理流程

3.3 廢矽資源化分析

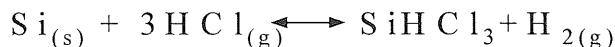
擋控片是在半導體製程中用來測試機台設定條件，是否符合產品的要求的晶圓，此種晶片經測試後大都報廢，加上不符合產品要求的廢矽晶片，每年由半導體產業產生之廢矽晶片亦相當可觀。

在 1999 年 3 月，日本開發銀行將資助東京大學 5 千萬日元，設立一個用半導體工業廢料來製造太陽能電池用矽的工廠。該工廠將以大型電子束設備，在真空中熔化並純化矽晶片，預定 8 月開始量產，初期產能為一個月半噸，將於 2000 年達到一個月 5 噸。因廢矽已經初步之純化程序，故使用廢矽來製造電池材料比傳統方法更便宜。此為 1999 年 2 月 23 日，日本新聞所發表的廢棄物資源化技術。基於此日方政策，由半導體中產生之廢矽材料，利用於製造太陽能電池已是可資源商業化的途徑。

太陽能電池係一種利用太陽光直接發電的光電半導體薄片，它祇要一照到光，瞬間就可輸出電壓及電流，製造流程如圖 6 所示[21]。而此種太陽能光電池 (Solar cell) 簡稱為太陽能電池，或太陽電池又可稱為太陽能晶片。矽(silicon)為目前通用的太陽能電池之原料代表，而在市場上又區分為：1.單結晶矽、2.多結晶矽、3.非結晶矽，而目前市場應用上大多為單晶矽及非晶矽兩大類，原因是：一、單晶效率最

高，二、非晶價格最便宜，且無需封裝，生產也最快，三、多晶的切割及下游再加工較不易，而前述兩種都較易於再切割及加工。由於廢矽晶片中所含之矽純度已相當高，故再純化階段較原始由矽礦中加以冶煉更為容易[22-25]。

去除雜質後之廢矽，可通入氯化氫氣體，在 300°C 下進行反應，其反應方程式為：



三氯矽烷(SiHCl₃)在室溫下為液態，其沸點為 32°C，可利用分餾(Fractional Distillation)原理來去除不必要的雜質，最後再將分餾所得的 SiHCl₃ 與氫氣反應還原成電子級矽(electronic-grade silicon,EGS)。

若能以半導體廠所產生之廢矽為太陽能原料，不但可使此種廢棄物資源化，更能降低太陽能生產成本，更有利台灣太陽能工業的發展。

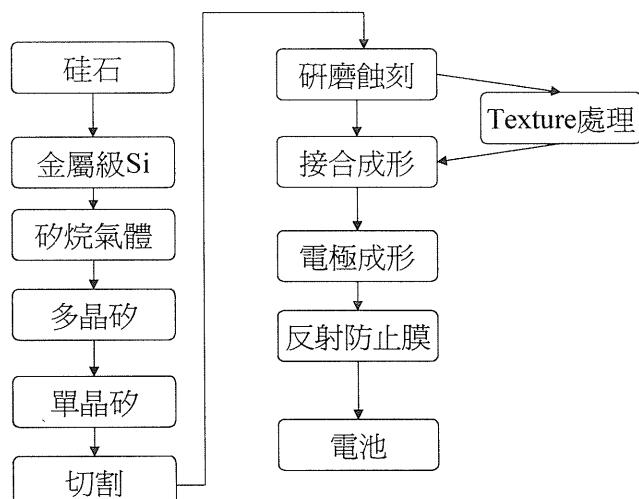


圖 6 單晶矽太陽能電池製造流程

3.4 構裝業廢棄物資源化技術

在構裝業產生之事業廢棄物最大者莫過廢 IC、印刷電路板及映像管等含金屬之事業廢棄物。依環保署公告之「混合五金廢料暫行認定方式」。含有金屬之廢棄五金皆應朝資源化方向處理。

廢電子混合廢料包括廢電子 IC 零組件、廢主機板及廢電腦等，其處理過程大部份經人工拆解或分類回收，其餘屬高度污染部份廢五金，如最易產生戴奧辛之廢電纜則必須使用化學藥品，始能回收其中之貴金屬。

一般廢電子板邊料回收金屬資源處理技術包括酸洗法、溶蝕法、搖洗浮選法、焚化法及直接治煉法等，其中部份技術已趨成熟[26-28]，且在台灣地區已有代處理業進行資源回收程序，但在進行資源回收之同時，其污染防治方面須進一步的管理控制，避免二次污染之產生。

四、結論

國內高科技產業發展迅速，為使能改善公司體質提昇競爭力，近年來紛傳併購案。台灣積體電路與聯華電子的併購案，造成了國內開始有公司總市值超過一兆新台幣，成為世界頂級的一流公司。也由於高科技公司規模逐日擴大，其產生之事業廢棄物日益集中管理，配合資源化的技術日益開發，事業廢棄物資源化的推廣更形容易。

光電產業與半導體產業幾乎是未來十年的明星產業，然因技術發展快速，促使製程亦不斷的更新與演進，故其使用之化學原物料及延伸出來之事業廢棄物，若以過去管理方式或處理技術，並無法符合環境法令及其 ISO 14000 環境管理要求。如何能及時有效的掌握各類高科技產業之事業廢棄物之特性，並立即收集最新資源化技術或管理方式，推廣至各廠商及相關單位，為高科技廠商提昇環境績效的重要課題。

參考資料

- 1.新竹科學工業園區管理局，新竹科學工業園區營業額統計報告，2000 年 3 月。
- 2.莊達人，高立出版社"VLSI 製造技術"，p2~p5, 1994 年。
- 3.化學工業研究所，87 年新竹科學園區事業廢棄物調查。
- 4.化學工業研究所，88 年，高科技產業事業廢棄物質量調查與管理系統之建立，p66~p.69。
- 5.David G. Gilles and Raymond C. Loehr, "Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry", Journal of Environmental Engineering,vol.120,no11994.
- 6.Chestnut, A., Electronic materials firm sees benefits in waste minimization , Pollution Engineer. ,Sep.,117-118,1991.
- 7.Davison ,J.D., The use of reprocessed HF in semiconductor quartz and wafer cleaning operations,Process Electrochemical Socity, Vol.9, No.90 ,pp.83-91,1990.
- 8.李堅明，光電科技雜誌 "CD-R 的設備能否轉移生產 DVD-R"， 2000 年 2 月 p.39-44。
- 9.鄭德珪，CD-R 碟片決戰 2000 年，光電科技，No.9，pp.104-111，2000 年 4 月號。
10. 楊玟萍，1999 年光電工業綜論 ，研院光電所 ITIS 計畫，1999 年 6 月。
- 11.Hidemi Tomita,A New approach for recycling Optical Disks,1998 IEEE International Symposium on Electronics and the environment,pp.147~150.1999.
12. 范素翡，聚碳酸酯(PC)專題調查報告，工研院化工所 ITIS 計畫， 1994 年 6 月。
- 13.張維志，我國光記錄媒體用材料產業發展前景，工研院材料所 IT IS 計畫， pp.2~3,1998 年 11 月。
- 14.饒志芳，市售燒錄片和燒錄片材質介紹，PC Shopper,No.15,pp.238~242,2000 年 2 月。
- 15.A.Pahwa, The CD-Recordable Bible,Chap.8,60,(1994).
- 16.John W. Hathaway,Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry,Journal of Environmental Engineering,Vol. 120,No. 1 ,1994.

- 17.Federico G.A.Vagliasindi and Susan R. Poulsom,Waste Generation and Management in the Semiconductor Industry: A Case Study,Was. Sci.Tech. Vol.29, No.9, pp.331-341 ,1994.
- 18.Runyan, W.E. and Bean,K.E..Semiconductor Integrated Circuit Process Technology. Addison-Wesley Publishing Company.Inc, (1990).
- 19.Gee, L.,Reduction of hydrofluoric acid waste in semiconductor operations,Proc. 36th Annual Tech. Meeting, Institute of Environmental Sciences, Mount Pleasant,III,69-71,1990.
- 20.積體電路產業氫氟酸廢合回收技術，1998 工業污染防治工程實務技術研討會，李茂松，pp245-252。
- 21.莊嘉琛，太陽能工程-電池篇，全華出版社，p.11，1997 年。
- 22 吳昌崙，半導體製造技術，文京圖書有限公司， pp.31~42, 1999 年 12 月。
- 23.楊思廉，工業化學概論，中國化工研究所， p.192,1991 年。
- 24.林俊一，工業化學，高立圖書有限公司，pp.402~406,1998 年。
- 25.楊思廉，特用化學品製造程序，五洲出版社，pp.127~137,1996 年。
- 26.張國慶，廢印刷電路板資源化技術，廢棄物資源再生技術研究成果發表會，國科會工程處工程科技推展中心，pp.199-212,2000 年 3 月。
- 27.蔡敏行，廢 IC 板粉碎分選技術之研究，廢棄物資源再生技術研究成果發表會，國科會工程處工程科技推展中心，pp.165-180,2000 年 3 月。
- 28.李清華、湯麗雯，利用超音波清洗法去除廢映像管玻璃表面塗層之研究，廢棄物資源再生技術研究成果發表會，國科會工程處工程科技推展中心，pp.181-198，2000 年 3 月。