

超大型積體電路工廠廢水處理

張良泉*

摘要

本文旨在介紹超大型積體電路(VLSI)工廠廢水處理在規劃、設計階段應注意之觀念，並以一實際個案加以說明。超大型積體電路工廠之廢水主要係來自製程廢水及超純水製程濃廢液。上述廢水及濃廢液中含有高濃度氟化物、過氧化氫及偏低之酸鹼值，若逕行排放則對環境將造成嚴重污染，需經過適當處理後才能排放。對於含氟廢水和酸性廢水，由於其性質各異，其處理方式也不同，故宜分別處理以節省工程費及加藥費。而對於氟化物之去除，本文所述之個案係採用鈣鹽將氟化物變成非溶解性之氟化鈣(CaF_2)，並加入明礬及高分子凝聚劑，混凝後沉澱之，可使廢水中氟化物之濃度降低至規定之排放限值。此外，由於廢水中所含氫氟酸具有高度腐蝕性，因此廢水處理設備所用材質之選擇非常重要。

一、前言

超大型積體電路(Very Large Scale Integration, VLSI)被譽稱為80年代工業石油，也是本世紀末各國工業盛衰之關鍵。我國在民國65年由工業技術研究院電子工業研究所首先開始建立「積體電路示範工廠」，驗證了國內生產積體電路一貫作業之可行性，奠定我國積體電路技術發展之基礎⁽¹⁾。聯華電子公司於我國積體電路工業體系中主要屬於晶片製造，該公司於民國76年11月開始第二廠第一期工程之施工，且已於民國78年6月完工。聯華電子二廠主要設計目標，第一期產能每月生產 $150\text{mm}\phi$ 硅晶片(silicon wafers) 15,000片。由於其在

* 財團法人中興工程顧問社環境工程一部工程師

製程及超純水製造中會產生廢水，故該廠在建廠之同時，就興建了一座廢水處理場以處理所排放之廢水。

二、製程簡介

聯華電子二廠為一晶片製造工廠，其製程中主要廢水排放源係在晶片完成前，半成品晶片之酸洗、洗淨等過程，如圖 1 所示。

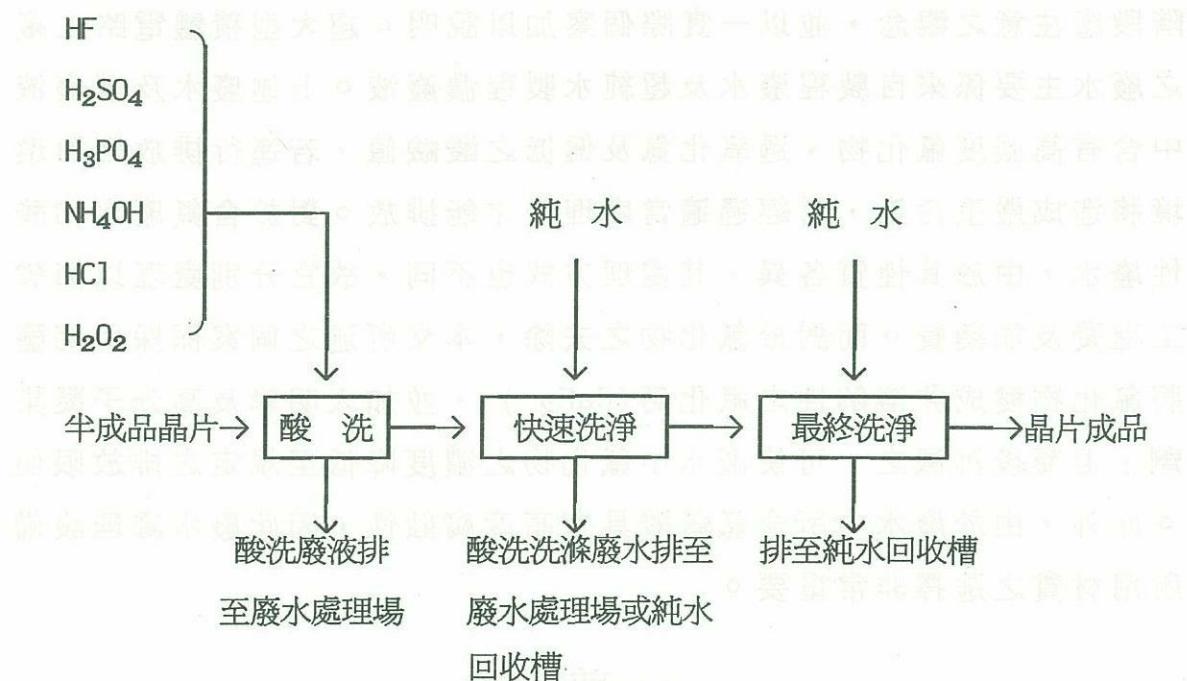


圖 1 聯華電子二廠晶片酸洗流程圖

三、廢水來源

聯華電子二廠廢水來源包括製程廢水及非製程廢水兩大類，茲分述如下：

1. 製程廢水

製程廢水為製造工廠區生產晶片製程中所排放之廢水，其排出源見圖 1，說明如下：

(1)酸洗：酸洗之目的係在去除附著於晶片表面之氧化物及光阻，其方式為將晶片浸在酸溶液中，經過短時間之處理，使表面之氧化物溶解去除，此過程稱為酸洗。酸洗液依所欲去除氧化物及光阻

性質不同，而分別採用 HF 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NH_4OH 、 HCl 及 H_2O_2 等不同之酸溶液。

- (2) 快速洗淨 (quick-down rinser)：酸洗後之晶片表面仍附著部份酸洗液，須以純水 (de-ionized water) 予以沖洗，此過程稱為快速洗淨，其所排放之廢水，pH值偏低。快速洗淨一般進行2至3次以上，第3次（含）以上所產生之排水由於水質良好，大多仍可回收利用作為洗滌用水。
- (3) 最終洗淨 (final rinser)：為確保晶片品質，經快速洗淨後之晶片在完成之前須進行最終洗淨，其排水由於水質良好，仍可回收利用作為洗滌用水。

2. 非製程廢水：

非製程廢水為超純水製造過程所排放之廢水，主要包括：

- (1) 空氣浮除設備 (air flotation) 所排放之汙泥。
- (2) 雙濾料過濾器 (dual media filter) 之反沖洗廢水 (backwash wastewater)。
- (3) 逆滲透 (reverse osmosis) 排放之鹽水 (brine) 及沖洗廢水。
- (4) 除礦器 (demineralizer) 之再生廢水。
- (5) 洗淨迴路 (polishing loop) 之沖洗廢水。

四、廢水質量及特性

聯華電子二廠廢水處理場之設計廢水水量及水質如表1所示，其中由超純水設備產生之廢水量為 $2,043 \text{ m}^3/\text{day}$ ，其綜合水質 $\text{pH}=4.9 \sim 6.0$, $\text{COD}=40\text{mg/l}$, $\text{BOD}=40\text{mg/l}$, $\text{SS}=300\text{mg/l}$ ；而由製造工廠區產生之廢水量為 $844\text{m}^3/\text{day}$ ，其綜合水質 $\text{pH}=4.4 \sim 5.3$, $\text{COD}=28\text{mg/l}$, $\text{BOD}=28\text{mg/l}$, $\text{SS}=212\text{mg/l}$, $\text{HF}=11 \sim 158\text{mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2=5\text{mg/l}$ 。上述水質以 pH 值及 HF 兩項較嚴重，亦為廢水處理主要對象。pH 值小於 7.0 之酸性廢水因具腐蝕性，流入污水系統會損及下水道和處理廠設備，若排入河川會危害魚類及以此為水源之生物，且使河川不適於遊

樂及農業用途⁽²⁾。而氟化物(F^-)對於環境影響有利也有弊，當飲水中含適當量時，可以防止蛀牙；但若長期飲用含有過量氟化物之水時，則可能導致牙齒及骨骼之氟化(fluorosis)；而河川中若含有高濃度之氟化物則對於水中生物具有毒性⁽³⁾。

表 1 聯華電子二廠廢水處理場設計廢水水量及水質表

廢水來源	水 量		水 質					
	流 量	排放時間 (hr/day)	pH (—)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)	HF (mg/l)	H ₂ O ₂ (mg/l)
1.超純水設備排放廢水								
(1)空氣浮除排放污泥	0.1m ³ /hr × 2組	24	6~8	600	600	5,000	0	0
(2)雙濾料過濾器反沖洗廢水	52 m ³ /hr × 2組	1	5~8	100	100	100	0	0
(3)逆滲透排放鹽水	18.8m ³ /hr × 2組	24	5.5	5	5	0	0	0
(4)逆滲透沖洗廢水	44m ³ /hr × 2組	5~8 (平6.5)	3.5~4	100	100	1,000	0	0
(5)除礦器再生廢水	10m ³ /hr × 2組	3	1~14	100	100	100	0	0
(6)洗淨迴路沖洗廢水	40m ³ /hr × 2組	5	6~8	0	0	0	0	0
小計	2,043 m ³ /day		4.9~6.0	40	40	300	0	0
2.製造工廠區排放廢水								
(1)酸洗廢液	12.5 m ³ /hr	24	2	—	—	—	0	50
(2)酸洗洗滌廢水	21m ³ /hr	24	4~5	—	—	—	0	0
(3)氫氟酸濃廢液	0.17m ³ /hr	24	—	—	—	—	7,000~ 111,000	0
(4)氫氟酸洗滌廢水	1.5 m ³ /hr	24	—	—	—	—	50~110	0
小計	844 m ³ /day		3.1~3.7	—	—	—	36~541	18
合計	2,887 m ³ /day		4.4~5.3	28	28	212	11~158	5

五、處理流程及其特點

聯華電子二廠廢水處理場屬於預先處理設施，其放流水係排入新竹科學工業園區污水下水道系統後，再匯流至園區總污水處理廠集中處理，納入科學園區污水下水道之水質限值如表 2 所示，表列限值即為該廠廢水處理場之處理目標，其中氟化物乙項雖未規定，但該廢水處理場放流水氟化物濃度仍以小於 15mg/l 為目標。該廢水處理場之處理流程如圖 2 所示，主要分為含氟廢水處理系統、酸性廢水處理系統及污泥處理系統，茲分述如下：

表 2 新竹科學工業園區污水下水道排入水質限值

項 目	限 值
五日生化需氧量(BOD ₅)	600 mg/l
化學需氧量(COD)	600 mg/l
懸浮固體(SS)	600 mg/l
pH值	5~9
清潔劑(ABS)	10 mg/l
油脂(Grease)	50 mg/l
酚類(Phenols)	5 mg/l
銀(Ag)	0.5 mg/l
砷(As)	1 mg/l
鎘(Cd)	0.1 mg/l
鉻(Cr ⁺⁶)	3 mg/l
銅(Cu)	3 mg/l
鐵(Fe)	10 mg/l
汞(Hg)	0.05mg/l
鎳(Ni)	3 mg/l
鉛(Pb)	1 mg/l
硒(Se)	0.5 mg/l
鋅(Zn)	5 mg/l
氯化物(Cl)	2,000 mg/l
氰化物(CN)	2 mg/l
硫酸鹽(SO ₄ ⁻²)	2,000 mg/l
油漆類	完全禁止
動物羽毛	完全禁止
有毒物質	完全禁止
放射性物質	完全禁止
易燃或爆炸性物質	完全禁止

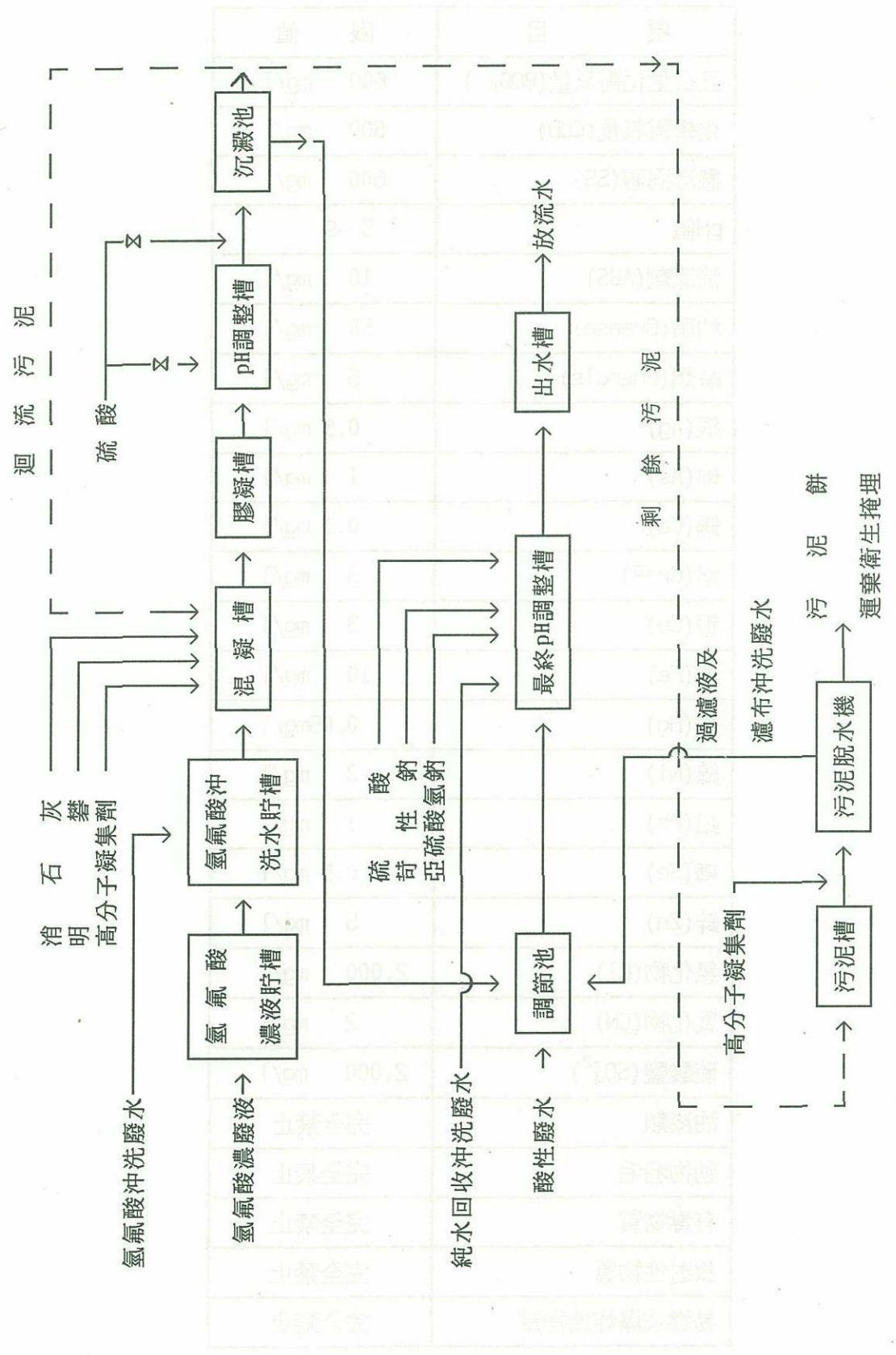


圖 2 聯華電子二廠廢水處理流程圖

1. 含氟廢水處理系統

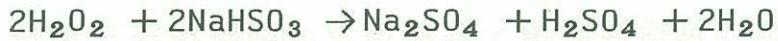
含氟廢水處理係採用石灰以去除廢水中之氟化物，原設計所加入石灰係採用消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，使pH值提高至11以上，然後氟化物即可依下列反應沉澱：



為增加氟化物之去除效果，本系統同時加入明礬(alum)及高分子凝集劑(polymer)，混凝後再沉澱⁽³⁾。

2. 酸性廢水處理系統

酸性廢水由於pH值大多在3~6左右，故需加入鹼液中和，本系統鹼液係採用苛性鈉(NaOH)。此外，由於廢水中預期可能有相當量之過氧化氫(H_2O_2)，故本系統同時加入亞硫酸氫鈉(NaHSO₃)作為還原劑以分解過氧化氫(H_2O_2)，其反應式如下：



3. 污泥處理系統

本廢水處理場所產生之污泥大部份為氟化鈣之化學污泥，污泥處理採用沉澱後直接脫水(dewatering)，省略濃縮(thickening)之步驟，以簡化處理流程，並可減少所需建造費用。脫水設備採用壓濾式(pressure filter)污泥脫水機，其優點如下⁽⁴⁾：

- (1) 污泥餅含水率低(固體物含量可達35%以上)、體積小，搬運費也較低，且由於污泥餅堅硬，適宜掩埋，氟離子也不會再溶解釋出。
- (2) 懸浮固體(SS)回收率高，污泥含水率亦可藉控制加藥量而調整，以符經濟操作之要求。
- (3) 脫水機設備採密閉式設計，臭味問題少，且因加入石灰，對污泥有穩定作用。
- (4) 可以採用自動分批操作，減少操作人力。
- (5) 不受天候影響，也不必如污泥曬乾床需要很大的土地面積。

六、設備概要

本廢水處理場之設備主要包括下列幾項：

1. 氢氟酸濃廢液貯槽：此槽係貯存高濃度之氫氟酸廢液，再以兩組定量泵浦 (metering pump) 將廢液抽送至氫氟酸沖洗水貯槽，與較低濃度之氫氟酸沖洗水混合後，再進行後續廢水處理程序，以避免水質濃度變化過大，影響處理效果。氫氟酸濃廢液貯槽為一座 6m^3 之 FRP (玻璃纖維強化塑膠 fiberglass reinforced plastics) 桶槽，水力停留時間 (hydraulic detention time) 約為 1.5 天。槽內設有一組攪拌機，可保持貯槽內水質均勻並防止沉澱發生。
2. 氢氟酸沖洗水貯槽：此槽係貯存氫氟酸沖洗水。由兩座各 6m^3 之 FRP 桶槽組成，總水力停留時間約為 7.2 小時。槽內均設有一組攪拌機，可保持槽內水質均勻並防止沉澱發生。二座貯槽間以管線連通，再以泵浦抽送至反應池處理。
3. 反應池：反應池包括混凝槽、膠凝槽及 pH 調整槽等三部份，藉著加入氫氧化鈣 (Ca(OH)_2) 並調整適當之 pH 值，使其與廢水中氟化物作用產生氟化鈣 (CaF_2) 而沉澱。反應池為不鏽鋼板銑製，內面以 FRP 襯裡 (lining)，各槽中均設有攪拌機，維持適當之速度坡降 (velocity gradient) G 值，達到攪拌效果。分述如下：
 - (1) 混凝槽：一槽，體積 180 l，水力停留時間約為 6.5 分鐘。在本槽中加入明礬 (alum) 及高分子凝聚劑 (polymer) 以增進沉澱效果。
 - (2) 膠凝槽：二槽，每槽 650 l，總水力停留時間約為 47 分鐘。二槽串聯操作，利用不同速度坡降 G 值，產生較大膠羽以利沉澱。
 - (3) pH 調整槽：一槽，體積 650 l，水力停留時間約為 23 分鐘。在本槽中加入硫酸 (H_2SO_4)，將廢水酸鹼度調為中性。
4. 沉澱池：在反應池中產生之氟化鈣將在沉澱池中，由於重力不同而產生沉澱，上澄液 (supernatant) 則流入調節池與其他含酸廢水混合後繼續處理。沉澱之氟化鈣污泥則以污泥泵浦抽送至污泥脫水機進行脫水。沉澱池為一座 2m 長 \times 2m 寬 \times 3m 邊牆水深 (side water

depth)之水槽，底部坡度與水平方向為 60° ，槽體以不鏽鋼板鋸製，內面以FRP 襯裡。沉澱池表面負荷率(surface loading)為 $10\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ，堰溢流率(weir loading)為 $20\text{m}^3/\text{m}/\text{day}$ 。池內設有傾斜管以增加沉澱效果。

5. 調節池：各類酸性廢水及含氟廢水處理系統之出水（即沉澱池上澄液）均流入調節池調節水質及水量，以利後續酸性廢水之處理。調節池為一座 276m^3 之鋼筋混凝土池體，內面以FRP 襯裡，水力停留時間約為 2.3小時。池內設有四組攪拌機，可保持池內水質均勻並防止沉澱發生。
6. 最終pH調整槽：所有廢水都在最終pH調整槽內將酸鹼度調整至中性，並加入亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3) 將 H_2O_2 分解。最終pH調整槽共有二槽，採串聯操作以確保處理效果。每槽為 40.95m^3 之鋼筋混凝土池體，內面以FRP 襯裡，總水力停留時間約為 41分鐘，每槽各設有一組攪拌機，使藥液攪拌均勻，並防止沉澱發生。
7. 出水槽：廢水經處理後於放流前進入出水槽暫時貯留，再以溢流方式排放至科學園區之污水下水道系統，納入總污水處理廠處理。出水槽為一座 25.6m^3 之鋼筋混凝土池體，內面以FRP 襯裡，水力停留時間約 13分鐘。
8. 污泥槽：沉澱池沉澱污泥經污泥泵浦定時抽送至污泥槽貯存，再擇白天時段進行污泥脫水操作。污泥槽為一座 16.3m^3 之鋼筋混凝土池體，內壁塗刷環氧樹脂(epoxy resin)，水力停留時間約為 37小時。槽內設有一組攪拌機，可使污泥攪拌均勻。
9. 污泥脫水機：採用一組壓濾式(pressure filter) 污泥脫水機，污泥餅容積為 0.4m^3 ，每天操作 2週期(cycle)，每週期約 3小時。加藥係採用高分子凝集劑(polymer) 為調理劑，脫水機操作壓力為 7 巴(bars)，污泥藉污泥注入泵浦(sludge feeding pump) 不斷擠壓及濾布過濾排水而達到脫水之目的。

七、處理效果

本廢水處理場處理效果如表 2 所示，廢水處理場放流水水質 pH=6.09， $F^- = 3.5\text{mg/l}$ ， $\text{COD} = 29.6\text{mg/l}$ 。沉澱污泥濃度為 10.2%，脫水後污泥餅固形物含量為 35.2%。

表 2 聯華電子二廠廢水處理場處理效果

項 目	含氟廢水處理系統		酸性廢水處理系統		污泥處理系統	
	原 水	處 理 水	原 水	處 理 水	脫 水 前	脫 水 後
pH	5.12	9.61	2.23	6.09	—	—
$F^- (\text{mg/l})$	17,150	8.8	7.1	3.5	—	—
$\text{COD}(\text{mg/l})$	—	—	29.1	29.6	—	—
TSS(%)	—	—	—	—	10.2	35.2
備 註		排入酸性 廢水處理 系統		即廢水處 理場放流 水		

附註：採樣時間為民國 80 年 6 月至 7 月。

八、操作管理問題與對策

聯華電子二廠廢水處理場開始運轉至今已兩年，為配合實際進水水質，本廢水處理場之操作管理陸續作了以下因應措施，俾充份發揮處理功能，並達到減少藥品用量及減廢之目的：

1. 氢氟酸沖洗廢水實際氟化物含量僅有 5~15mg/l，已低於排放標準，故可不經過除氟處理，而直接排入調節池和其他廢水混合，氟化物濃度將被稀釋而降低。
2. 二廠所排放氫氟酸濃廢液實際流量約 $1.5 \sim 2 \text{ m}^3/\text{day}$ ，濃度約 1.5~2.5 %，故除氟處理設備尚有餘裕。而一廠所產生氫氟酸濃廢液流量約 $5 \sim 6 \text{ m}^3/\text{月}$ 、濃度約 8~10%，需予以處理，故裝桶後運至二廠一併處理。

3. 為減少污泥量及加藥量，除氟處理混凝時只加入高分子凝集劑，而未加入明礬，經實際操作結果對於氟化鈣沉澱效果並無顯著不良影響。
4. 除氟處理因已將pH值調高至11左右，故不再調整為中性，而直接排入調節池內與其他酸性廢水混合，可節省調整pH值時所需硫酸及氫氧化鈉用量。
5. 由於放流水pH之水質限值為5~9，而進流廢水均為酸性，故處理後放流水pH值控制在6左右，以節省氫氧化鈉之用量，也可避免因氫氧化鈉加量過多致需再加硫酸予以中和，而形成浪費之情形。
6. 因廢水處理過程中已加入石灰，故污泥脫水經嘗試不加高分子凝集劑，實際操作結果顯示脫水效果仍然非常良好，污泥餅固形物可達35%以上。
7. 在晶片製程中須以純水洗滌晶片，洗滌後所排出之廢水水質良好者，都予以回收重覆使用，達到減廢之目的。

九、結論及建議

依據聯華電子二廠廢水處理場之實際處理經驗，所得結論與建議概述如下：

1. 含氟廢水與酸性廢水由於性質不同，廢水處理方式各異，且廢水量比例相差懸殊，故若廢水收集管線安排上容許單獨收集，則廢水以個別處理為宜，可大幅節省廢水處理廠建造費用及日後之加藥費用。
2. 含氟廢水之處理仍以採用鈣鹽作為化學沉澱劑去除廢水中之氟化物較為普遍，本廢水處理廠實際操作採用消石灰及氯化鈣之混合溶液以提供所需鈣鹽，可得到良好之除氟效果。
3. 廢水處理產生之氟化鈣污泥，經採用壓濾式污泥脫水機脫水，效果十分良好，所產生污泥餅含水率很低，污泥餅體積得以減少，相對也使後續污泥餅之處置費用降低。

4. 由於超大型積體電路廢水中所含氫氟酸具有高度腐蝕性，因此廢水處理設備材質之選擇需特別注意。管材部份本廠採用聚丙烯 (polypropylene)，抽水機設備則依氫氟酸濃度不同而採用聚二氟 (polyvinylidene fluoride)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride)、聚乙稀 (polyethylene) 或強化玻璃纖維乙稀基酯 (fiber glass reinforced vinyl ester) 等材質。
5. 聯華電子二廠廢水處理廠之操作維護情況非常良好，如此不僅可充分發揮設計所預期處理功能，也可延長處理設備之使用年限。

參考資料

- (1) 趙靜芳「迎頭追趕國際水準－電子所正全力發展超大型積體電路」中國工程師學會“工程”，第59卷第12期第3頁（1986年12月）。
- (2) 楊萬發譯「水及廢水處理化學」國立編譯館，第433頁、第446至448頁（1989年7月）。
- (3) 高肇藩「水污染防治（中國工程師手冊水利類第13篇）」中國土木水利工程學會，第13-10頁（1975年11月）。
- (4) 中興工程顧問社「中正國際機場二期航站區污水處理廠工程規劃報告」中興工程顧問社，第7-25頁（1991年5月）。