

電混凝結合高級氧化程序 在CMP製程廢水處理的應用

工研院能資所 / 湯鴻祥、詹舒斐、金光祖

本研究係以電混凝結合高級氧化程序的原理來處理化學機械研磨(CMP)廢水。本系統乃利用去鈍化處理的鐵為陽極結合不鏽鋼槽體為陰極，並在電解槽中加入化學氧化劑，同時進行高效率混凝及有機物氧化程序。此裝置中所生成的鐵及亞鐵離子是造成電混凝的主要因素，氫氧自由基則透過化學氧化劑及亞鐵離子的作用產生，以氧化溶解於溶液中的有機化合物。在傳統連續操作程序中，電極鈍化常造成處理效果不佳，定期再生電極表面在反應過程中為必要程序。經電解槽處理過之CMP廢水在沉降過程可移除95%以上之奈米顆粒，同時其上澄液濁度可以降到極低的數值(0.3NTU)。經過本技術處理後的水回用至超純水系統前段作為原水補充水。

簡介

化學機械研磨製程已經成爲一種能夠達到多層次及0.1微米結構的重要方法。雖然在半導體晶圓製程上增加化學機械研磨的應用對於相關設備業者及消耗原料的製造業者而言是有利的，但對於積體電路製造業者而言，CMP製程所產生的大量廢液處理問題，相關環境法規限制使成本大幅提升，爲迫切面臨之問題。

化學機械研磨廢液爲含有有機及無機化學物質的稀釋懸浮膠體水溶液。Oxide 製程的

化學機械研磨廢液含有鹼性物質，溶解態矽酸鹽類，緩衝鹽類以及二氧化矽粒子，通常pH值介於9~10之間。

Metal 製程化學機械研磨廢液則偏弱酸性，接近中性pH值，依氧化劑的不同而產生差異。一般而言含有二氧化矽及氧化鋁的膠體粒子，過氧化氫，碘酸根離子，硝酸亞鐵等氧化劑，殘留的腐蝕抑制劑，如苯并三唑(benzotriazole)，錯合劑，有機酸類，也有可能是緩衝劑。

表1爲台灣某三家半導體公司的CMP研

▼ 表1 台灣半導體公司之CMP廢液水質一覽表

項目	A廠		B廠		C廠	
	oxide	metal	mixed	oxide	metal	
pH	8.50	4.46	9.17	9.23	4.8	
導電度 (μ S/cm)	44	36	176	178	215	
SS(%) - 0.1 μ m	0.05	0.02	0.255	0.18	0.345	
濁度 (NTU)	32	25	260	996	448	
TOC (ppb)	17,800	15,200	2,810	9,812	6,645	
SiO ₂ (ppm)	2,450	420	2,510	1,876	2,916	

磨廢液組成，A廠及B廠把oxide製程及metal製程化學機械研磨廢液分開處理，C廠則將兩種不同性質的化學機械研磨廢液混合處理。

CMP廢液中之固體濃度(SS)基本上會隨著研磨機台使用水量多寡，研磨類型及排水分流設計而在0.05和0.5%之間作變動。其中二氧化矽粒子在廢水中的粒徑分布介於70到180奈米之間，視所使用之研磨液為 colloidal silica 或 fumed silica 而定。許多當地的管理單位要求在廢水中的銅含量須達到sub-ppm等級，但一般銅CMP製程廢液仍有約10ppm的銅含量，造成後續水處理的負擔。雖然使銅形成固態氫氧化物沉澱並伴隨研磨粒子的作用可以一同被移除，但由於所產生的固體被歸類為有毒廢棄物，所以此種方式仍然是不可行的。因此普遍來說，晶圓製造商也經常在思考一些策略來處理這些在CMP廢液中的懸浮粒子及其他污染物。如化學混凝/過濾/離子交換，電混凝程序等都曾經被研究用於去除在CMP廢液中的研磨粒子及有機無機污染物。最常被用來處理混合oxide及metal製程CMP廢水方法是剪流式超過濾(cross-flow UF)結合離子交換樹脂程序。

在CMP廢液中含有0.05-0.5% (wt)的固體，這一些固體在經過剪流式超過濾後，其濃縮液被濃縮至10-15% (wt)，再將濃縮液通往一含有聚合物混凝劑的水槽沉降，沉降的固體再經由脫水製成泥餅後，運載至垃圾掩埋場處理。濾液則送到離子交換樹脂進行去離子程序以移除可溶性的離子，並以活性炭床去除濾液中殘留的氧化劑。

當電流經過懸浮液時可使膠體懸浮物聚集產生大膠羽，這樣的方式可被用來從懸浮態介質中分離出膠體物質。如電混凝

(electrocoagulation)就是一個好例子。電混凝最先是由Dietrich 在1906年用來處理船隻底部的問題，目前電混凝已經被成功地運用在處理一些重金屬，懸浮固體，乳化有機物，以及其他含有複雜成分，無法用一般的過濾或是機械式的方法來處理的廢水。電混凝的概念包括了在兩電極之間通以直流電或交流電來促進在水中懸浮污染物的碰撞機會，亦即提高混凝的效果，當電流經過陽極犧牲金屬電極時，該電極釋放出金屬離子進行快速的電解反應。

懸浮液的pH值對金屬電解的程度及電解生成物的特性有極大影響，在電解過程中，陽極產生高反應性帶正電之金屬氧化物，與帶負電懸浮粒子電性中和造成混凝現象。多價的金屬電極，如鋁或鐵，因為電解過程中產生多價離子的特性，因此經常被用來當作電混凝電極。如以鐵和鋁當作犧牲電極的方式，已經成功應用在去除廢水的染料。以鐵為陽極在電混凝程序中會產生氫氧化鐵及氫氧化亞鐵，在廢水處理上應用相當普遍且有良好的效果。因此在文獻上已經證實，以鐵電極處理含有氰化物，胺類化合物，醇類，和乙醛類，其濃度在50至300 g/L間的廢水時，具有相當高之處理效率。

在CMP廢液中常含有之有機化合物如(1)腐蝕抑制劑(2)金屬螯合劑(3)分散劑和介面活性劑，這一些化合物的存在可能會干擾電混凝程序。由於上述有機物會穩定粒子，使其在溶液中保持懸浮狀態，防止粒子碰撞形成大膠羽產生沉澱。電混凝結合芬騰反應(產生)產生高活性氫氧自由基可以有效去除有機物及粒子。在芬騰反應中，透過過氧化氫及金屬離子，(如亞鐵離子會以不同的價數狀態存

在)產生氫氧自由基，如透過電化學反應生成金屬離子或是過氧化氫，該反應就稱為電芬騰反應。

在圖1中表示出結合電混凝及電芬騰的反應機制。即利用陽極所產生之二價鐵離子與過氧化氫反應產生氫氧自由基之電芬騰反應。

主要的反應機制如下所示：



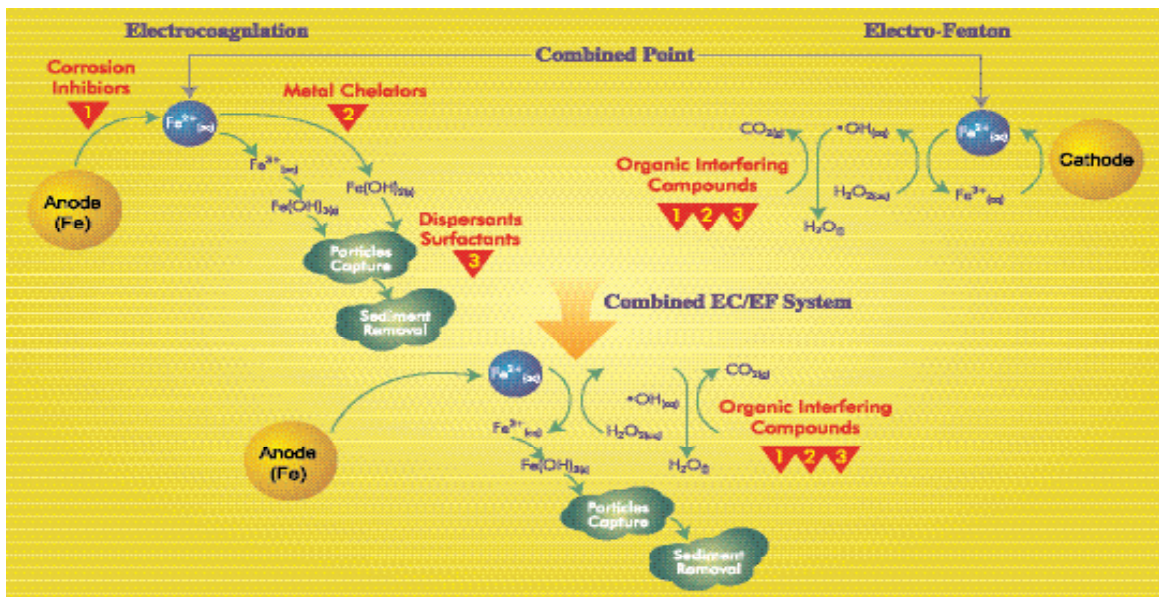
氫氧自由基為強氧化劑，在氧化有機物時，所產生的鐵離子也剛好可利用於混凝懸

浮粒子。

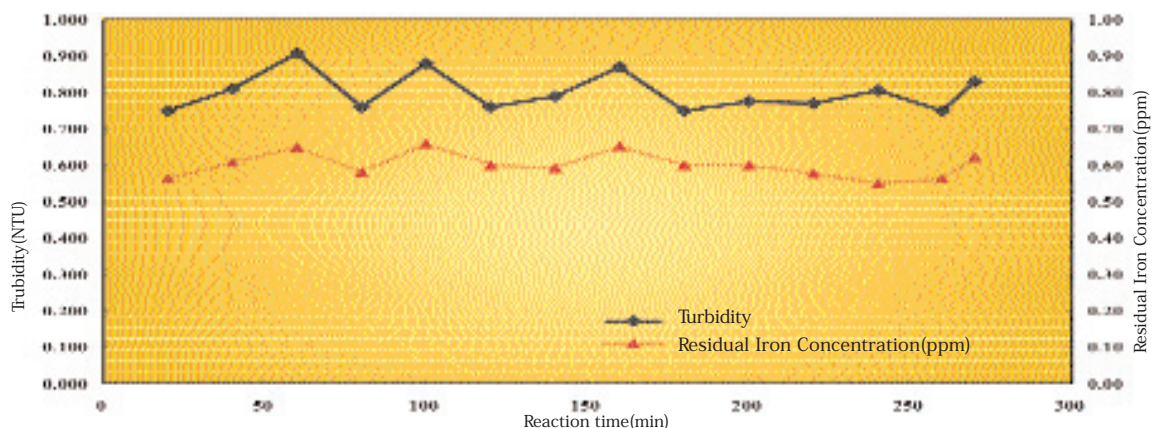
本研究的主要目的是在探討結合電混凝及電芬騰反應(combined EC/EF)對CMP研磨廢水中懸浮粒子及有機化合物之去除效果。

結果與討論

如圖2所示，其數據為將某半導體廠 metal CMP製程廢水連續導入EC/EF反應器處理，結果顯示，經過處理的後之上澄液其平均水質分別濁度0.8 NTU及殘留鐵離子濃度0.6 ppm，整個實驗過程其水質變異不大，維持在穩定狀態，連續操作270分中後電極依然維持其活性。



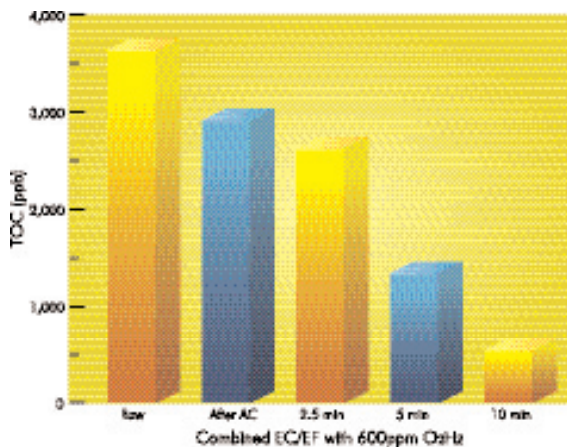
▲ 圖1 結合電混凝及電芬騰程序之反應機制圖



▲ 圖2 連續式流動EC/EF程序處理效能

對於廢水回收來說，TOC是一個重要的指標，一般而言，TOC值在0.5到1 ppm的廢水可以被回收作為半導體工業超純水製造系統之補水。對於半導體工業而言，活性碳吸附(AC)是一種去除TOC的傳統方法，並且已經普遍使用於水處理系統中。在圖3中列出了EC/EF處理程序和活性碳吸附方法的效果比較。

活性碳吸附之實驗條件為處理流速80 mL/min，槽體體積340 ml，因此其平均滯留時間為4.25 min。在這樣的條件下，水體中的TOC含量可以從3,700 ppb降至約3,000 ppb。以EC/EF處理程序配合不同之沉降時間，則沉降時10分鐘可將TOC降低到約700 ppb。

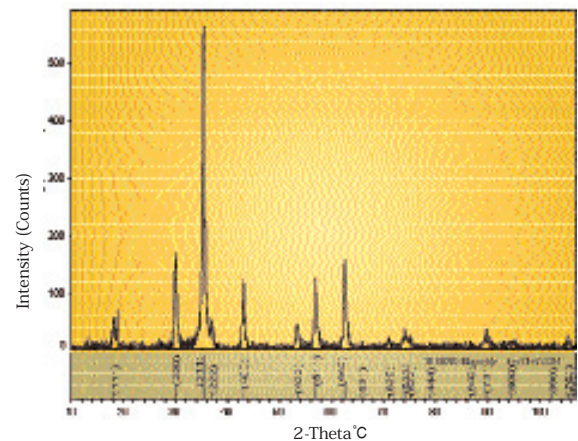


▲ 圖3 活性碳吸附和複合式EC/EF程序的TOC移除效果

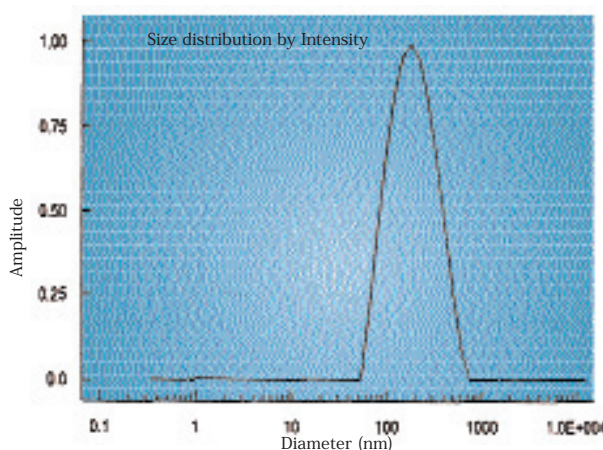
藉由X光散射對EC/EF處理過程所產生的鐵氧化物粒子作特性研究，該粒子於電場作用下，在pH等於9.3時的去離子水中形成。

從圖4的X光散射圖形顯示藉由電解反應所產生之鐵氧化物為磁鐵礦化合物(Fe_3O_4)，這也是因為在水溶液中同時進行陽極溶除及芬騰反應而產生鐵離子和亞鐵離子所造成的結果。

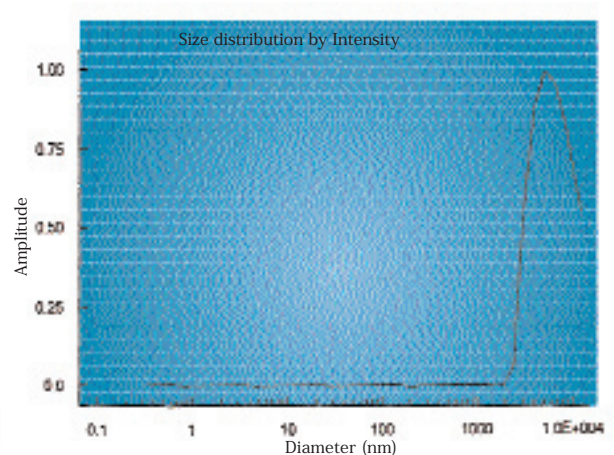
圖5中為CMP研磨廢水在EC/EF處理程序前後之粒徑分佈圖，處理前之CMP研磨廢水中所量測到之平均粒徑約169nm，經過EC/EF處理程序後，經沉降後之上澄液，其粒徑皆大於1,000nm，因此可確定其混凝效果。



▲ 圖4 EC/EF處理程序中所產生的 Fe_3O_4 之X光繞射分析



▲ 圖5(a) CMP研磨廢水之粒徑分析



▲ 圖5(b) CMP廢水經複合式的EC/EF程序後上澄液之粒徑分析

結論

運用電凝技術配合加入過氧化氫藥劑的方式已經被運用來處理半導體廠之化學機械研磨廢水，在該處理程序中，溶解性鐵離子不僅能有效去除廢水中的奈米顆粒，同時藉由過氧化氫及溶解性鐵離子於芬騰反應進行時所生成的氫氧自由基，亦可有效破壞廢水中之有機化合物。本研究發現pH值控制為該處理程序之關鍵技術，配合本研究所得之實驗數據可發現經由溶解性鐵離子與懸浮粒子所進行的非均相性凝聚現象是去除CMP廢液中奈米顆粒之主要因素。



參考文獻

1. Pearse, M. J., "Historical Use and Future Development of Chemicals for Solid-Liquid separation in the Mineral Processing", *Industry, Minerals Engineering*, 16, 103-108 (2002).
2. Baklan, V. Y. and Koleniskova, I. P., "Influence of electrode material on the electrocoagulation", *J. Aerosol Sci.*, 27/Suppl. 1:9:S209 (1996).
3. Belongia, M. B., Haworth, D. P., Baygents, C. J., Raghavan, S., "Treatment of Alumina and Silica Chemical Mechanical Polishing Waste by Electrodecantation and Electrocoagulation", *Journal of Electrochemical Society*, 146 (11), 4124-4130 (1999).
4. Janca, J., Checot, F., Gospodinova, N., Touzain, S., Spirkova, M., "Transport Phenomena and Electrode Reactions Generated by an Electric Field in Colloidal Silica", *J. Coll. Interface Science*, 229, 423-430 (2000).
5. Josh H. Golden & J. Eric Carrubba, et al., "Chemistry of CMP Wastewater", *Semiconductor Fabtech-13th Edition*, 123-126 (2001).
6. Abuzaid, S. N., Bukhari, A. A., Al-Hamouz, M. Z., "Groundwater coagulation using soluble stainless steel electrodes", *Advances in Environmental Research*, 6, 325-333 (2002).
7. Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C., Durand, B., "Electrocoagulation and Coagulation by Iron of Latex Particles in Aqueous Suspensions", *Separation and Purification Technology*, 31, 177-192 (2003).
8. J. Golden, R. Small, L. Pagan, C. Shang and S. Raghavan, "Evaluating and Treating CMP Wastewater", *Semiconductor International*, 8 pp, October 2000.
9. Bell, K. A., et al., "Enhanced and Optimized Coagulation for removal of Particulate and Microbial Contaminants", *Proc. 1996 AWWA Ann. Conf. Toronto*.