

應用於高科技產業有機排水之回收處理

UV/Ozone 先進氧化技術

工研院能資所 / 楊光安、張佩琳、金光祖

一、前言

隨著科技產業奈米化發展與產能擴充，包括深次微米半導體、TFT-LCD、III-Vs通訊元件、奈米電子元件製造等，皆是屬於大用水量的產業，加上國內高科技產業在地域分佈上都屬園區型密集發展型態，造成工業用水資源嚴重的不足；為促進國內高科技產業的持續發展與擴張，國科會科學園區管理局特別針對新竹及台南園區訂定製程用水回收率基準規範，新竹科學園區新設廠製程水回收率需大於85%，台南科學工業園區用水計畫也明訂製程用水回收率需大於85%以上，因此研發製程省水及排放水回用技術是支持產業持續發展的必要投入。而隨著製程線寬不斷縮小、集積度不斷提昇，除用水量倍增外對水質的要求也越來越高，故高品質超純水製造技術與排水回用技術將是未來發展的趨勢。超純水系統中有機物質的存在與累積是目前回收水與用水減量政策所最需面對之障礙，因為有機物質是主要影響 IC 產品良率之微量污染(Microcontamination)來源；除了原本存在於自來水中自然的有機物質之外，超純水系統本身溶出(Leaching)的有機物質，與製程回收排放水中製程使用的顯影劑、去光阻劑及有機溶劑等都是目前水系統面臨回收時所存在的危機。此外，製程排放廢水中有機藥品多半為難降解物質，故為了避免影響超純水處理之效率與製程使用端 (Point-of-

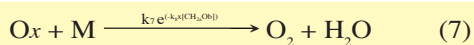
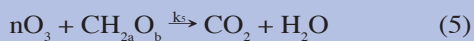
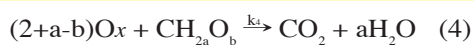
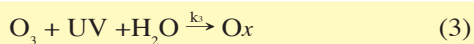
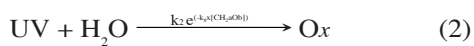
Use, POU)之水質，回收至超純水系統前將製程洗滌排放廢水之有機雜質去除至低濃度是未來製程用水回收處理系統之關鍵技術。

二、UV/Ozone 氧化技術原理及系統功能介紹

1. UV/Ozone 先進氧化技術原理介紹

UV/Ozone氧化技術其原理是利用UV與Ozone反應所產生的大量具有強大氧化能力的自由基將水中有機雜質完全分解、礦化，在妥善的設計與操作參數控制下，可以有效將廢水中的有機物完全分解去除，反應後無殘餘物殘留，如此不僅可將廢水有效處理，還有機會將回收水質提升最為製程回用水規格。水處理工程常利用的UV波長為254 nm 及 185 nm。波長254 nm的紫外線光主要應用於消毒與分解臭氧之系統，其能量可穿過微生物的細胞壁，經細胞質而到達生物被分解成非化學型態的物質，波長254 nm的紫外線亦可破壞DNA (deoxyribonucleic acid, 去氧核醣酸) 進行基因物質的交換。波長185 nm的紫外線主要用於去除TOC之系統，可直接降解有機物質，同時185 nm的紫外線照射水分子，水分子分解得到氫氧自由基，進而持續氧化有機物質；若在臭氧存在狀態下，經UV 照射後，臭氧在水中將先形成 H_2O_2 ，緊接著再分解成氫氧自由基(OH·)，此活性物質具更高氧化能力可再分解更多的有機物。

UV/Ozone程序氧化水中有機物質之機制與紫外線光解及臭氧氧化有相重疊之部分，但主要機制包括水中有機化合物經由紫外線輻射所產生直接激發形式的氧化，水中有機化合物經臭氧分子直接臭氧化，及水中有機化合物經自由基的氧化：



上述反應中， O_x 為反應過程中產生之活性、具氧化力之中間產物，如氫氧自由基， M 為可中和 O_x 之化學物質， a 與 b 為某一化合物其化學分子式中 H 與 C 元素之個數。反應(1)為臭氧於水中形成成自由基之反應；反應(2)為水分子經由紫外線光解產生自由基之反應；反應(3)為紫外線光解溶於水中之臭氧產生自由基之反應；反應(4)、(5)及(6)分別為自由基、臭氧與紫外線與有機化合物氧化分解成二氧化碳與水之反應；反應(7)為中斷自由

基之反應。 $k_1 \sim k_7$ 為各反應之反應速率常數， K_8 為Beer定律中與溶液有關之常數。單獨臭氧化之機制包括反應(1)、(4)、(5)與(7)，單獨臭氧氧化之機制包括反應(2)、(4)、(6)與(7)，結合臭氧與紫外線氧化之機制則包括反應(1)至(7)[3]。

2. UV/Ozone 氧化系統功能介紹

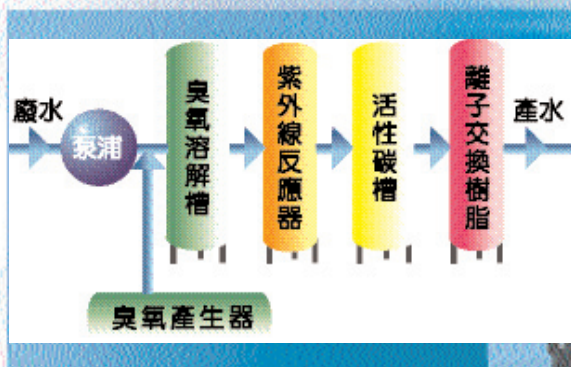
UV/Ozone 氧化系統之組成包含一主系統及檢測設備，主系統之處理流程如圖1所示包含樣品收集槽(degassing tank)、臭氧產生器(ozone generator)、臭氧溶解槽、紫外線反應器、活性碳過濾槽、樹脂槽等，系統實體照片如圖2所示。檢測設備為溶解態臭氧濃度偵測儀、TOC 分析儀，上述主要設備如下：

(1) 臭氧產生機 (Ozone Generator)

本實驗使用的臭氧產生器為Ozonía公司所生產，可提供至少65g/h的臭氧(濃度為6%)。

(2) 紫外線反應器

本實驗所使用的紫外線反應器為中壓汞燈的系統，主要包含一個不鏽鋼材質的槽體，槽體內的紫外線燈管可對流經槽體的水進行光化學氧化，其燈管包裹在一個高



▲ 圖1 UV/Ozone氧化系統流程圖



▲ 圖2 Pilot 型UV/ Ozone氧化系統照片

純度的石英管匣內，具有防水的作用，但容許紫外線通過，紫外線燈管的平均壽命為4,000小時，紫外線系統每開啓時，約有2/5分鐘的暖機時間，而關掉紫外線燈管後至少需間隔5分鐘，使燈管冷卻後再開啓。紫外線反應器可經由控制面板來操作，裡面有個over-temperature感應器的安全措施，當水溫超過預設值時，紫外線反應器會自動切換關上，避免UV燈管的繼續加熱。

(3) TOC分析儀

UV/Ozone先進氧化系統在去除廢水TOC運轉過程中需取樣分析TOC濃度，所使用之分析儀為Anatel-A2000型分析儀，其可檢測 TOC範圍從20ppb至1,000 ppm。

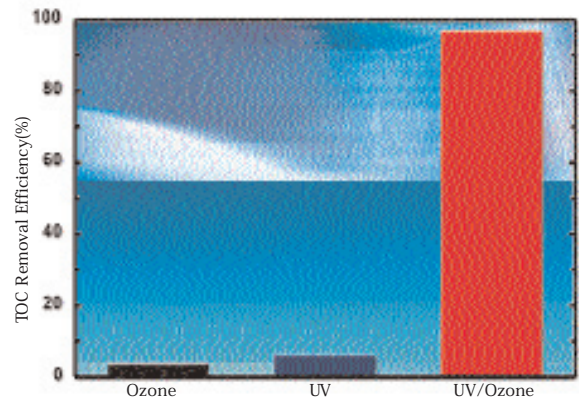
(4) 溶解態臭氧濃度偵測儀

UV/Ozone先進氧化系統在去除廢水TOC運轉過程中需由臭氧產生機注入臭氧與廢水混合，實驗過程中利用Orbisphere 3660 Analyzer監測水中臭氧濃度。

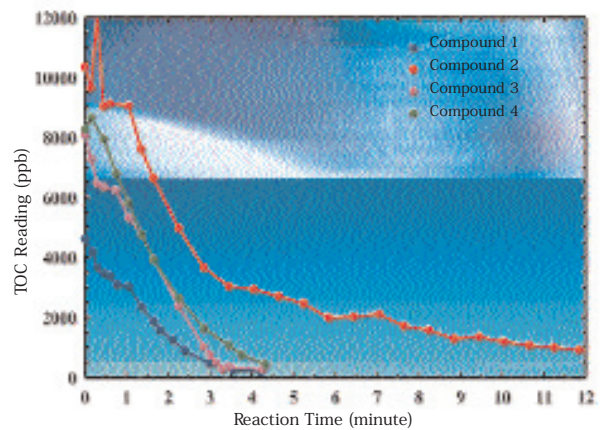
三、UV/Ozone氧化系統處理效能評估

1. IC/LCD製程常用有機化學藥品測試

以IC/LCD製程常用之有機藥品Isopropyl alcohol(IPA)進行UV、Ozone，及UV/Ozone程序試驗，以10 ppm之IPA為例，結果如圖3顯示，UV/Ozone程序為最佳處理方案；同時，本單位並對數種常見之半導體製程有機化學物品，包含晶圓乾燥用溶劑、清潔用溶劑及stripper等進行降解測試，由圖4顯示經過UV/Ozone程序處理皆可有效降解至0.5 ppm以下，證明UV/Ozone程序是非常有效之處理方式。



▲ 圖3 10 ppm IPA廢水經單獨臭氧，單獨紫外線及結合紫外線臭氧處理之TOC去除率



▲ 圖4 有機化學配製廢水經結合紫外線臭氧處理後其TOC值與氧化反應時間之變化圖

2. 實廠廢水測試

本單位與一個8吋晶圓廠合作，該廠以旁流方式拉管至UV/Ozone系統之暫存槽，其管線廢水所含化學物種如表1：

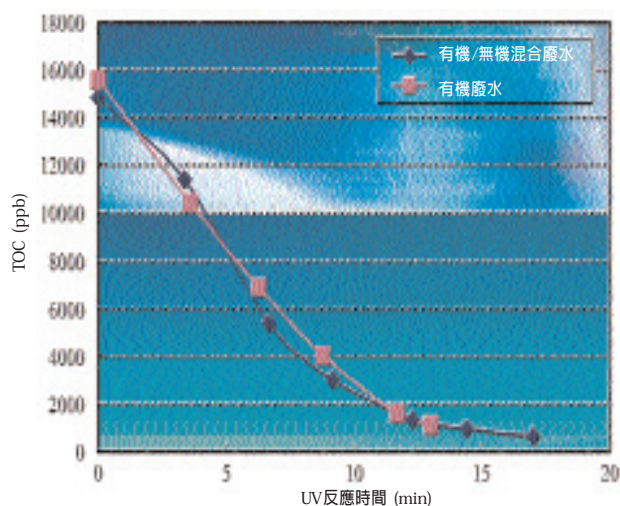
▼ 表1 旁流排水管線及分類

排水分類	包含之化學藥品種類
有機廢水	IPA、EKC、NMP
無機廢水	H ₂ SO ₄ 、HCL、H ₂ O ₂ 、NH ₄ OH

分別針對有機廢水及有機/無機混合廢水進行TOC檢測後再進行UV/Ozone氧化系統降解有機物質測試，結果如圖5所示，有機廢水管路排放的廢水可由TOC 15,540 ppb經15分鐘

後降至583 ppb，此外有機/無機混合廢水其TOC可由14,803 ppb經17分鐘後降至579 ppb。

上述有機廢水與有機/無機混合廢水在進行UV/Ozone先進氧化處理前後取樣利用GC/MS分析IPA、Acetone等化學物種含量，然而該廠機台並無使用Acetone溶劑，推測該廠機台排放廢水之IPA與H₂O₂混合反應形成。此廢水經UV/Ozone先進氧化系統處理後之產水經GC/MS分析比對顯示已無IPA、Acetone溶劑成分（如表2所示），顯示已有效的被UV/Ozone先進氧化系統所去除。



▲ 圖5 有機廢水與有機/無機混合廢水TOC變化圖

四、結論

目前台灣地區高科技產業的新世代面板廠及各半導體廠12吋晶圓廠競相興建及投產，其需面對台灣地區的水資源短缺所引起產業用水吃緊的問題；故增加廢水回收利用量為勢必發展之趨勢。目前半導體製程排放廢水的TOC回收閾限值為0.5~3 ppm，若能提高製程洗滌排放廢水之TOC回收閾限值至10~25 ppm則可大幅增加回收水量外，亦可降低廢水排放的環安問題，惟因新世代面板廠及12吋晶圓廠因製程技術的提升對水質的要求亦相對提升下，需有適當的降解TOC處理設備及方法，以減少後續超純水系統之處理負荷。本單位開發之UV/Ozone先進氧化系統於8吋晶圓廠實廠測試，均能順利將有機廢水自TOC 10~21 ppm氧化至<500 ppb，且廢水經UV/Ozone處理前後利用GC/MS分析IPA與Acetone，經氧化後之產水其含量均小於1 ppb，已達到去除廢水中TOC及Acetone含量之效果。未來此套UV/Ozone先進氧化系統將進行12吋晶圓廠高濃度IPA廢水之處理測試，預期將不僅使其排水符合排放標準，並提升水質至可回收範圍。



▼ 表2 有機與有機/無機廢水經UV/Ozone氧化前後GC/MS分析結果

水樣種類	Average Conc (ppm)		
	Acetone	IPA	Toluene
有機混合廢水	16.3	155.46	-
經UV/Ozone處理後	< 1	< 1	-
有機/無機混合廢水	15.06	215.25	-
經UV/Ozone處理後	< 1	< 1	-