

東海大學環境科學研究所

碩士論文

積體電路晶圓製造工業水資源之利用
及污染防治之探討

Water Conservation and Pollution Prevention
in the Wafer Fabrication Industry

研究生：顏佳新

指導教授：郭茂松 博士

中華民國八十八年七月

目錄

	頁次
誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
縮寫.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	viii
圖目錄.....	x
第 1 章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的與方法概述.....	4
第 2 章 文獻回顧.....	5
2-1 半導體產品特性.....	5
2-2 半導體製造工業之現況.....	6
2-3 晶圓製造工業.....	7
2-4 晶圓製造程序.....	8
2-4-1 濕式清洗製程(Wet Cleaning Processes).....	9
2-4-2 氧化製程(Oxidation).....	12
2-4-3 化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD).....	13
2-4-4 物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD).....	16
2-4-5 微影(Photolithography).....	17
2-4-6 乾式蝕刻(Dry Etching).....	18
2-4-7 濕式蝕刻(Wet Etching).....	21
2-4-8 雜質植入(Doping).....	23
第 3 章 探討結果.....	24
3-1 積體電路晶圓製造工廠之設施架構.....	25

3-2	晶圓製造廠用水種類	26
3-3	晶圓製造廠用水之水源	26
3-4	晶圓製造廠節約用水之作法	27
3-5	晶圓製造廠廢水回收之作法	28
3-6	晶圓製造廠使用之化學藥品種類及目的	29
3-7	晶圓製造工廠主要污染物的危害	30
3-7-1	有害空氣污染物(Hazardous Air Pollutants, HAPs)	30
3-7-2	全氟化合物(Perfluorocompounds, PFCs)	31
3-7-3	含氟廢水(Fluoride Waste Water)	32
3-7-4	含砷廢水及廢棄物(Arsenic Waste Water and Waste)	32
3-7-5	酸鹼值 (pH)	33
3-7-6	懸浮微粒 (SS)	33
3-8	晶圓製造工廠之廢氣處理	33
3-8-1	使用點端廢氣處理系統(Point-of-Use System, POU System)	33
3-8-2	管末廢氣處理排放系統(End of Pipe System, EOP System)	39
3-9	現階段減少全氟化合物(Perfluorocarbons, PFCs)排放的技術	40
3-9-1	PFC 在半導體工業的用途	40
3-9-2	國際環保驅勢	41
3-9-3	現階段減少 PFC 排放的策略	41
3-9-4	PFC 減量排放的可行選擇方案	44
3-10	晶圓製造工廠用水及廢水回收處理架構	44
3-11	晶圓製造廠廢水種類及特性	44
3-12	晶圓製造廠廢排水 (Drains) 分類及處理原則	44
3-13	晶圓製造廠的廢水回收及處理系統	47
3-14	案例研究	49
3-14-1	甲晶圓工廠之水資源利用情形	49

3-14-2 乙晶圓工廠之污染防治情形.....	52
第 4 章 討論.....	55
4-1 晶圓製造業之水資源利用及污染排放之特性.....	55
4-2 晶圓廠水資源利用及污染防治之困難.....	55
4-3 晶圓製造業未來之水資源利用及環保問題.....	56
第 5 章 建議.....	58
5-1 晶圓廠水平衡圖.....	58
5-2 晶圓廠廢水處理流程.....	58
5-3 晶圓廠提昇水資源利用及污染防治成效之策略.....	59
第 6 章 參考文獻.....	62

表目錄

	頁次
表 2-1 半導體的產品種類.....	68
表 2-2 世界排名前十大半導體廠商及年營業收入估計.....	69
表 2-3 晶圓製造各個製程的目的.....	70
表 2-4 晶片表面污染物與可能來源.....	71
表 2-5 傳統之 RCA 濕式清洗步驟.....	71
表 2-6 新式濕式清洗程序.....	72
表 3-1 潔淨室供水種類、使用設備及用途說明.....	73
表 3-2 純水系統用水種類.....	74
表 3-3 空調系統用水種類.....	75
表 3-4 廢氣處理系統用水種類.....	75
表 3-5 廢水處理系統用水種類.....	75
表 3-6 濕式清洗製程所使用之化學藥品.....	76
表 3-7 氧化製程使用之氣體及化學藥品.....	76
表 3-8 化學氣相沉積製程所使用之氣體和化學藥品.....	77
表 3-9 物理氣相沉積製程使用之化學藥品和氣體.....	78
表 3-10 微影製程所使用的化學藥品.....	79
表 3-11 新式微影製程使用之化學藥品.....	80
表 3-12 乾蝕刻製程使用之氣體.....	81
表 3-13 濕式蝕刻製程使用之化學藥品.....	81
表 3-14 雜質植入製程使用之化學藥品和氣體.....	82
表 3-15 化學機械研磨製程所使用之化學品.....	82
表 3-16 超純水及製程回收系統使用之化學藥品.....	83
表 3-17 濕式洗滌塔使用之化學藥品.....	83

表 3-18 廢水處理系統使用之化學藥品.....	84
表 3-19 半導體製造業可能產生之 HAPs.....	85
表 3-20 環保署優先列管的三十種有害空氣污染物.....	85
表 3-21 半導體製程主要使用的的氣體性質及 TLV-TWA.....	86
表 3-22 PFC 及 HFC 停留在大氣的時間與全球升溫指數.....	87
表 3-23 使用點端(POU)廢氣處理系統在製程廢氣的應用.....	88
表 3-24 管末(End of Pipe)廢氣排放系統處理方式.....	89
表 3-25 PFC 排放減量的可行選擇方案.....	90
表 3-26 製程酸槽之廢水種類及其特性.....	91
表 3-27 純水系統之廢水種類及其特性.....	92
表 3-28 製程廢水回收處理系統之排放廢水種類及其特性.....	92
表 3-29 廢氣濕式洗滌廢水種類及其特性.....	93
表 3-30 冷卻水塔排放水種類及其特性.....	93
表 3-31 甲晶圓廠之用水種類、用水量及百分比.....	94
表 3-32 甲晶圓廠之回收水種類、回收水量及百分比.....	94
表 3-33 甲晶圓廠之供水水源種類、水量及百分比.....	94

圖目錄

	頁次
圖 1-1 研究流程.....	95
圖 2-1 半導體製作流程示意圖.....	96
圖 3-1 晶圓製造廠主要設施示意圖.....	97
圖 3-2 晶圓製造廠超純水系統處理流程示意圖.....	98
圖 3-3 晶圓製造廠用水種類示意圖.....	99
圖 3-4 晶圓製造廠使用水源種類示意圖.....	100
圖 3-5 晶圓製造廠之用水及廢水回收處理架構示意圖.....	101
圖 3-6 晶圓製造廠廢排水 (Drains) 分類示意圖.....	102
圖 3-7 甲晶圓廠之用水平衡圖(單位：CMD).....	103
圖 3-8 甲晶圓廠用水種類及用水量百分比比例圖.....	104
圖 3-9 甲晶圓廠回收水種類及回收量百分比比例圖.....	105
圖 3-10 甲晶圓廠之用水水源種類及水量百分比比例圖.....	106
圖 3-11 乙晶圓廠之管末廢氣處理系統示意圖.....	107
圖 3-12 乙晶圓製造廠化學品收集系統示意圖.....	108
圖 3-13 乙晶圓廠之廢水回收及處理流程示意圖.....	109
圖 5-1 建議之晶圓廠之水平衡示意圖.....	110
圖 5-2 建議之晶圓廠廢水處理流程示意圖.....	111

摘要

半導體製造業是指從事半導體積體電路 (IC) 設計、晶圓材料製作、積體電路晶圓製造、光罩製造、導線架製造及晶片切割、封裝測試等作業。其中，以積體電路晶圓製造最為複雜，所引起的環境問題也愈來愈受重視。積體電路晶圓製程包括使用氧化 (Oxidation)、化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition) 和物理氣相沈積 (Physical Vapor Deposition) 等製程，在矽晶圓上長出或沈積多層不同的薄膜 (Thin Films)，利用微影製程 (Photolithography) 將光罩上的圖案轉移至各薄膜層上，經由蝕刻製程 (Etching) 產生所要之線路圖形，利用離子植入 (Ion Implantation) 或擴散製程 (Diffusion) 植入雜質 (Dopants) 於矽底材內以增加導電性。

積體電路晶圓製造業的用水量，主要使用於製程用水、空調用水及廢氣洗滌塔等設施。在製程中，使用多種的化學品並產生許多可能對環境造成影響之氣體、液體及固體廢棄物，包括有機溶劑、全氟化物、酸鹼、氟化物及砷等。由於台灣水資源缺乏、環保意識高漲及環保法規日趨嚴格，如何有效利用水資源，及妥善處理所產生之污染物，乃是晶圓製造工業所必須面臨的問題。

本篇乃針對目前積體電路晶圓製造業對於水資源利用及對污染防治情形所得之研究結果，包括晶圓廠水資源利用狀況、使用化學品種類、產生污染物種類，污染防治情形等。最後以二家位於台灣新竹科學工業園區的晶圓製造工廠分別作為此探討的案例研究。

Abstract

Manufacturing of semiconductor devices involves the following works: product and process designing, crystal ingot production, wafer manufacturing, chip cutting, inspection, and package. Among these, the wafer manufacturing has the most sophisticated processes and the environmental concerns. The processes of wafer manufacturing involve the followings: oxidation, chemical vapor deposition, physical vapor deposition, growing thin films on the wafer, photolithography, etching, transferring the designed patterns to the thin films, ion implantation or diffusion of dopants to increase the electrical conductivity of the silicone-based wafer.

Large quantities of water are required in wafer manufacturing Fab. Most portions are used in ultrapure water for the wafer processes, cooling tower, and scrubbers. Varieties of chemicals have been used in the wafer manufacturing processes and produced many kinds of wastes (such as: volatile organic compounds, perfluorocompounds, acids, bases, fluorides, and arsenics) which may affect adversely on our environmental quality. Since water resources in Taiwan are limited, and the promulgated regulations become more restricted, the wafer manufacturing industries are challenged by considering how to conserve the water and how to treat the pollutants properly.

A study on water conservation, chemicals used, pollutants produced, and the treatment for pollutants in wafer manufacturing industries is preliminary investigated and discussed in this thesis. Case studies about water conservation and pollution prevention from two wafer manufacturing Fabs at Hsin-Chu Science-Based Industrial Park were illustrated.

縮寫

AC : Activated Carbon
AEE : Amino-ethoxyl-ethanol.
AP : Atmospheric Pressure.
ASIC : Application Specific ICs.
BPSG : Borophosphosilicate Glass.
CAA : Clean Air Act.
CDA : Clean Dried Compressed Air.
CFC : Chlorofluorocarbons.
CMP : Chemical Mechanical Polish or Chemical Mechanical Planarization.
CVD : Chemical Vapor Deposition.
DIW : Deionized Water.
DMSO : Di-methyl-sulfoxide.
DSP : Digital Signal Processor.
DRAM : Dynamic Random Access Memory.
DUV : Deep Ultra Violet.
ECA : Ethoxy cellulose acetate.
EDTA : Ethylene-di-amine-tetra-acetate.
EEPROM : Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory.
EL : Ethyl lactate.
EPROM : Erasable Programmable Read-Only Memory.
EPI : Epitaxy.
EOP : End of Pipe.
FF : Floc Filter.
GWP : Global Warming Potential.
HAPs : Hazardous Air Pollutants.
HE-VDG : High-Efficiency Vacuum Degasifier.
HFCs : Hydrofluorocarbons.
HMDS : Hexa-methyl-di-silazane.
HVAC : Heating and Ventilation Air Conditioning.
IC : Integrated Circuit.
IDM : Integrated Device Manufacture.
IPA : Iso propyl alcohol.
LAN : Local Area Network.
LP : Low Pressure.
MB : Mixed Bed Ion Exchanger.

MCP : Micro Control Processor.
MCU : Micro Control Unit.
MEK : Methyl-ethyl-ketone.
MMTCE : Million Metric Tons of Carbon Equivalentents.
MOU : Memoranda of Understanding.
NMP : N-methyl-2-pyrrolidone.
PAC : Photoactive Compound or Poly Aluminum Chloride.
PE : Plasma Enhanced.
PFCs : Perfluorocarbons or Perfluorocompounds
PGMEA : Propylene glycol mono-methyl ether acetate.
PM : Preventive Maintenance.
POU : Point of Use.
PVD : Physical Vapor deposition.
PSG : Phosphosilicate Glass.
RIE : Reactive Ion Etching,
RO : Reverse Osmosis.
ROM : Read-Only Memory.
SA : Strong Base Anion Exchanger.
SC : Strong Acid Cation Exchanger or Scrubber.
SONET : Synchronous Optical Network.
SS : Suspended Solid.
SRAM : Static Random Access Memory.
TCA : Trichloroethane.
TEB : Tri-ethyl-borate.
TEOS : Tetra-ethyl-ortho-silicate.
TMAH : Tri-methyl-ammonium-hydroxide.
TMPO : Tri-methyl-phosphate.
tsmc : Taiwan Semiconductor Manufacturing Company.
UF : Ultra Filtration.
UPW : Ultra Pure Water.
VOC : Volatile Organic Compounds.
WAN : Wide Area Network.
WA : Weak Base Anion Exchanger.

第 1 章 緒論

1 - 1 前言

現代國民由於環境教育的普及，社會輿論和思想的開放、資訊網路及媒體的迅速發展，使得人們之環保意識高漲，對環境問題不再漠不關心，而爭取“環境權”¹的呼聲也愈高，即大致包含下列幾種權利：(1) 要求乾淨工業的權利 (Right to Clean Industry)、(2) 要求免於危害暴露的權利 (Right to be Safe from Harmful Exposure)、(3) 要求預防污染的權利 (Right to Prevention)、(4) 要求參與環境決策的權利 (Right to Participate)、(5) 要求政府立法保護及督促法令執行的權利 (Right to Protection and Enforcement)、(6) 要求公害補償的權利 (Right to Compensation)、(7) 要求污染者清理污染的權利 (Right to Clean up) 等。當政府或企業在從事經濟發展與工業開發時，不能忽視這股潮流與力量。

為落實台灣為科技島，台灣製造業將產業結構轉型為以高科技或高附加價值工業為主。其中，半導體工業具有上述的特點，因此被列為我國高科技發展之重點。半導體工業包含上游積體電路之設計 (IC or Chip Design) 及矽晶圓材料 (Ingot) 之製造；

中游晶體電路晶圓之製造 (Wafer Fabrication)；及下游晶圓之晶粒 (Die) 切割，封裝 (Packaging) 及測試 (Testing) 等，其他如光罩 (Mask) 之製作，及導線架之製造，亦屬於半導體工業的一環。

半導體工業中以積體電路晶圓製造的過程最為繁複，所使用之水資源最多及化學藥品種類也最多，所引起的環境問題也較為嚴重。在晶圓製造過程中，包含氧化 (Oxidation)、化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition)、物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition)、微影 (Photolithography)、蝕刻 (Etching)、化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing)、晶圓清洗 (Wafer Cleaning) 等製程。一片完整之晶圓產品可能需要重複上述製程數十次，其污染源主要來自製程中所使用之化學藥品，包含一般氣體 (Bulk Gas) 及特殊氣體 (Special Gas)、濕式化學藥品、製造超純水等。主要之污染物，如：含氟廢水、酸鹼廢水、含砷廢水、揮發性有機廢氣、酸鹼廢氣、廢有機溶劑、廢無機酸鹼、及含砷廢棄物等，其中有些屬於有害物質。

晶圓製造工廠使用大量之水源² (平均生產一片八吋晶圓需五立方米之水量)，主要用在製造超純水 (Ultra Pure Water)，供作製程清洗之用；無塵室空調系統 (Heating and Ventilation Air

Conditioning) 用水及工廠廢氣洗滌系統 (Scrubber) 用水。由於台灣水資源缺乏及環境保護意識高漲，政府對工業區水資源之利用效率及維護環境之品質，亦日趨嚴格。新竹科學工業園區管理局目前對於入區晶圓廠，新設工廠之要求為製程用水之回收率應達 85% 以上，而且整廠用水之回收率應達 75% 以上。其他有關環保方面的標準亦趨於嚴格，如環保署八十八年一月六日所公告之「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」³ 有關揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds)、三氯乙烯 (Trichloroethylene)、硝酸 (Nitric Acid)、硫酸 (Sulfuric acid)、鹽酸 (Hydrochloric Acid)、磷酸 (Phosphoric Acid) 及氫氟酸 (Hydrofluoric Acid) 等廢氣的排放標準、自動監測及相關資料紀錄之規定。因此，如何提升水資源之利用及污染防治的能力為各晶圓廠必須面臨和解決的問題。

本篇探討可提供以下結果：(1) 晶圓製造廠可能使用的化學品種類，(2) 晶圓製造廠水資源利用情形，(3) 晶圓製造廠污染防治之情形。(4) 晶圓製造廠水資源利用及污染防治之案例研究。

1 - 2 研究目的與方法概述

本研究之目的在瞭解目前晶圓廠之(1)使用化學品之種類，(2)對於水資源利用之情形，(3)污染物種類，(4)污染防治之情形。由於晶圓製造程序相當複雜，若要妥善規劃該工業之水資源利用及污染防治工作，必須充分瞭解整廠之製程(Process)及設施(Facility)。本研究首先蒐集晶圓製造業之相關資料後，歸納出晶圓廠所使用化學品種類、用水之種類、污染物種類及防治方法。並以兩個案例研究來說明目前晶圓廠水資源利用之情形及污染防治之現況，研究流程如圖 1-1 所示。

第 2 章 文獻回顧

2 - 1 半導體產品特性

半導體之導電性介於導體與非導體之間，一般而言，半導體導帶(Conduction Band)與價帶(Valence Band)之間的能隙(Energy Gap)愈小，導電度愈大；溫度愈高，導電度也愈好⁴。半導體的材料通常選用矽(Silicon)或鍺(Germanium)，但純的矽或鍺是由其原子以共價鍵(Covalent Bond)的方式組成，導電性不良。通常會在矽或鍺的材料中，加入少量的不純物(Dopants)⁵(如週期表上第三屬的硼，鎵，或銦，使成為p-type (Positive)之半導體；或第五屬的砷，銻等，使成為n-type (Negative)之半導體)，使導電度提高約 10^5 倍。半導體已廣泛被應用於電腦、消費性電子產品、電信設備、工業機械、運輸工具、軍事器材等。半導體產品的種類⁶如表 2-1 所列，其功能有資訊處理(Information Processing)，顯示功能(Display Purpose)，電力控制(Power Handling)，資料儲存(Data Storage)，訊號處理(Signal Conditioning)和光電轉換(Conversion between Light and Electrical Energy Sources)等⁷。

2-2 半導體製造工業之現況

由於電腦資訊業的發達，結合通訊、聲音、影像等多功能之多媒體產品的開發，加上消費者使用的普及，半導體元件的需求亦急速成長，所以半導體工業在未來仍將持續快速發展。公元 1999 年世界各國及各行業為因應千禧蟲 (Year 2000, Y2K) 對電腦系統的影響，預計投入鉅資修改並升級電腦之軟硬體，因此半導體產品的需求將會隨之提昇。台灣積體電路製造公司 (tsmc) 預測公元 1999 年全球半導體工業將成長 10 至 20%，並可持續至公元 2000 年⁸。

目前美國是世界最大的半導體供應國，日本排名第二，韓國第三，台灣則居第四位。最近由於韓國遭遇金融風暴，及日本有部份廠商已不再投資籌建晶圓廠，而轉以晶圓代工方式生產，因此台灣已成為為全球晶圓代工(Foundry)之重鎮，台灣在半導體市場之地位顯得日趨重要。1998 年世界排名前十大半導體廠商及年營業收入估計如表 2-2 所列⁹。

新竹科學工業園區，累計至八十八年三月止，已核准入區之半導體廠商共 124 家，其中有 114 家已入區設廠，當中有 87 家已開工生產，且已有 71 家公司的產品上市銷售。半導體產業營

業額累計至八十八年二月止，約為新台幣四百四十六億元，較去年同期之累計，成長約 18%，可知景氣有復甦之傾向¹⁰。

2-3 晶圓製造工業

半導體產業可分為上游積體電路設計（如凌陽科技）、晶圓材料製造（如中德電子材料），中游積體電路晶圓製造（如台灣積體電路製造公司、聯華電子），及下游的 IC 切割封裝（如日月光、矽品）及 IC 測試（如聯測科技）等工業。本研究以晶圓製造為研究範圍，並不包含上游之晶圓材料製造及下游之 IC 切割、封裝之製程。

根據 Semiconductor International 的調查，全世界目前（1998）有 127 座新的晶圓廠正在規劃或興建中。因一座新的八吋晶圓廠造價需要十億美元，而十二吋晶圓廠則需要 2 倍以上的費用，因此總費用將超過 1150 億美元。台灣在公元 1996-1999 年，預估將增加十八座晶圓廠，將是世界注目的焦點。

台灣的晶圓製造業可分為專業水平分工之晶圓代工廠（Foundry），如台灣積體電路製造公司（tsmc），及垂直整合之元件整合廠（Integrated Device Manufacture, IDM）如華邦電子（Winbond）。繼續新竹科學工業園區之台南科學工業園區，亦規劃半導體專業區¹¹，預計民國九十四年及九十九年產值分別為新

台幣 3600 及 7500 億元。目前已有台積電動土建廠，聯電、茂矽等公司也預定投入巨資建廠，待半導體市場景氣復甦時，勢必將台灣半導體業推向另一高峰。

2 - 4 晶圓製造程序

一般晶圓製造過程包含下列幾個步驟^{12,13,14}

1. 濕式清洗 (Wet Cleaning)
2. 氧化 (Oxidation)
3. 化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition)
4. 物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition)
5. 微影 (Photolithography)
6. 乾式蝕刻 (Dry Etching)
7. 濕式蝕刻 (Wet Etching)
8. 離子植入 (Ion Implantation)
9. 化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing)

半導體元件是由多種材料（如導體材料：鋁、鎢；半導體材料：矽；介電材料：二氧化矽、氮化矽等。）且厚度不同之薄膜結合而成，因此要製造一片晶圓成品，需要重複上述之步驟多次。半導體之製造流程¹⁵，如圖 2-1 所示，晶圓各個製程的目的，如表 2-3 所列。

2-4-1 濕式清洗製程(Wet Cleaning Processes)¹⁶

1. 傳統清洗製程

濕式清洗的目的，在去除矽晶片表面的微粒 (Particle)、金屬離子 (Metal)、有機物 (Organic Compounds)，自然氧化層 (Native Oxide) 等雜質，這些晶片表面污染物與可能來源¹⁷如表 2-4 所列。傳統RCA之清洗 (由美國無線電公司所發展之清洗技術) 主要包含下列四種清洗方式：RCA Standard Clean I (SC-1, APM)、RCA Standard Clean II (SC-2, HPM)、Piranha Clean (SPM) 及 Dilute HF Clean (DHF)。傳統RCA之清洗流程如表 2-5 所列。其中，主要成份、和清洗目標物、反應機制，簡述如下：

(1). RCA Standard Clean I (SC-1, APM)

- a. 成分： $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 至 $1 : 2 : 7$ (by volume)。
- b. 清洗目標物：去除微粒及部份金屬離子。
- c. 反應機制：利用 NH_4OH 之弱鹼性來活化矽晶片表層，將附著於表面之微粒去除。而 NH_4OH 亦可與矽晶片表層之部份金屬離子形成銨鹽之錯合物或氫氧化物而去除。
- d. 反應溫度：70-80°C。
- e. 反應時間：5 分鐘。

(2). RCA Standard Clean II (SC-2, HPM)

- a. 成分： $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ 至 $1 : 2 : 8$ (by volume)。
- b. 清洗目標物：去除金屬離子。
- c. 反應機制：利用 HCl 使氯離子與金屬離子形成可溶性的錯合物(Complex)。
- d. 反應溫度： $70\text{-}80^\circ\text{C}$ 。
- e. 反應時間：5-10 分鐘。

(3). Piranha Clean (SPM)

- a. 成分： $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{-}4 : 1$ (by volume)。
- b. 清洗目標物：去除有機物。
- c. 反應機制：利用 H_2SO_4 與 H_2O_2 混和液之強氧化性破壞有機物之碳氫鍵結。
- d. 反應溫度： $120\text{-}150^\circ\text{C}$ 。
- e. 反應時間：10-15 分鐘。

(4). Dilute HF Clean (DHF)

- a. 成分： $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{O} = 0.5\text{-}49\% \text{ HF} : 40\% \text{ NH}_4\text{F}$ 。
- b. 清洗目標物：去除矽晶片表面自然氧化之二氧化矽層。
- c. 反應機制： $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (eq.2-1)
- d. 反應溫度：室溫。
- e. 反應時間：15-30 秒。

2. 新式清洗製程

為改善傳統式的缺點，新式濕式清洗之特色為在室溫下操作即可，且可減少化學品及超純水之用量，及相對減少操作步驟及縮短流程的時間，經由特殊化學反應之設計，可增強清洗之效果。以下介紹三種改良的方法¹⁸：日本Ohmi法、改良型SC-1法和改良型SC-2法。

(1).日本 Ohmi 法

清洗方法及步驟如表 2-6 所列。反應機制包含UV-臭氧清洗 (Ultraviolet-Ozone Clean) 的步驟¹⁹，簡述如下：

- a. 吸附之不純物 (Impurity) + $h\nu$ ($\lambda = 300 \text{ nm}$) → **錯誤! 尚未定義書籤。** 激發態之不純物 (Excited impurity)(eq.2-2)
- b. $\text{O}_2 + h\nu$ ($\lambda = 184.9 \text{ nm}$) → 2O (eq.2-3)
- c. $\text{O}_3 + h\nu$ ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) → $\text{O} + \text{O}_2$ (eq.2-4)
- d. 激發態之不純物 + (O, O_3) → 揮發性化合物 (volatile compound) (eq.2-5)

(2).改良型 SC-1 法

省略 SC-2 的步驟，但在 SC-1 NH_4OH 中加入易與金屬離子形成螯合物 (Chelate) 之螯合劑 (Chelating Agent)，如 Ethylenediaminetetraacetate (EDTA)，以取代 SC-2 去除金屬離子的功能。

(3).改良型 SC-2 法

省略 SC-1 的步驟，但在 SC-2 HCl 中加入 HF，作為蝕刻晶面氧化層，以取代 SC-1 去除微粒子的功能。

2-4-2 氧化製程(Oxidation)²⁰

氧化的目的，主要是使矽晶片表面長出(Grow)二氧化矽層(SiO₂)，其反應機制簡述如下：

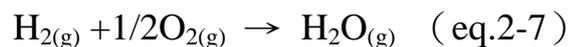
1. 乾式氧化法(Dry Oxidation)

將氧氣及適量的鈍氣或氮氣，通入經加熱的石英爐管(溫度約 900 °C)，晶片表面的矽原子與氧產生氧化反應，生成二氧化矽層。反應式為：



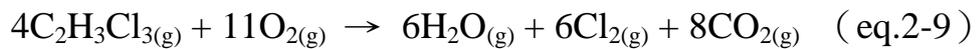
2. 濕式氧化法(Wet Oxidation)

將氧氣及氫氣，通入經加熱的爐管(溫度約 600 °C)，使反應生成水氣，再加溫至 900°C 以上，使晶片表面的矽原子與水氣中的氧產生氧化反應，生長出二氧化矽層。反應式為：



為避免製程中的氣體、石英管、及光阻中的金屬雜質(主要為鹼金屬離子)影響熱氧化層的電性，因此，在氧化過程會加入

適量的氯化氫 (HCl) 或相關的化合物，作為鹼金屬離子之吸取劑(Getter)，即用氯離子將鹼金屬離子中性化(Neutralized)。目前在製程中使用三氯乙烷(Trichloroethane, TCA)代替氯化氫，因其腐蝕性與毒性較氯化氫為小。三氯乙烷在高溫和有氧的環境下，生成氯化氫的反應式為：

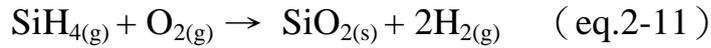


2-4-3 化學氣相沉積(Cheical Vapor Deposition, CVD)²¹

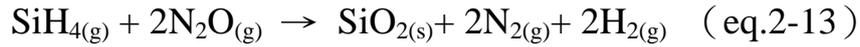
化學氣相沉積，是利用化學反應，在機台製程腔室(Chamber)，將反應物生成固態的生成物，且沉積在晶片表面的一種薄膜沉積技術。利用 CVD 製作的薄膜材料有介電材料(Dielectrics)，如：二氧化矽(SiO₂)，磷矽玻璃(Phosphosilicate Glass, PSG)，硼磷矽玻璃 (Borophosphosilicate Glass, BPSG)，氮化矽(Si₃N₄)；導體材料，如：矽化鎢(WSi₂)，鎢(W)，及多晶矽(Polysilicon)；半導體，如：矽(Si)。CVD 產生的方式主要有低壓 CVD (Low Pressure CVD, LPCVD)，常壓 CVD(Atmospheric Pressure, APCVD)，及電漿 CVD(Plasma-Enhanced CVD, PECVD) 等三類。各種材質主要的沉積反應簡介如下：

1. 二氧化矽(SiO₂)

LPCVD



PECVD



2. 磷矽玻璃(PSG)

APCVD



(eq.2-14)

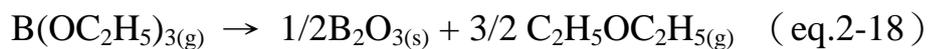
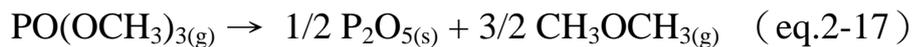
PECVD



(eq.2-15)

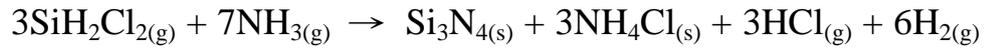
3. 硼磷矽玻璃(BPSG)

APCVD



4. 氮化矽(Si₃N₄)

LPCVD



(eq.2-19)

PECVD



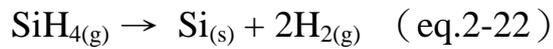
5. SiO_xN_y

PECVD



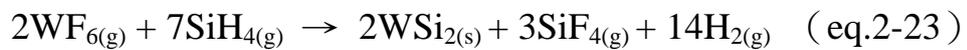
6. 多晶矽(Polysilicon)

LPCVD



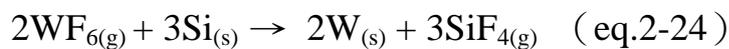
7. 矽化鎢(WSi_2)

LPCVD



8. 鎢(W)

LPCVD



當製程操作一段時間後，因反應沉積物亦會附著於製程腔室 (Chamber) 之表面，造成微粒 (Particle) 之污染，而降低良率 (Yield)，故需要以全氟化合物(如 C_2F_6 , CF_4 , C_3F_8 , CHF_3 , NF_3 , SF_6 等)來清洗製程腔室 (Chamber)，其反應與乾式蝕刻相似。

2-4-4 物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)²²

物理氣相沉積，是以物理現象的方式，進行薄膜沉積的一種技術。目前使用的物理氣相沉積技術以濺鍍法(Sputtering)為主，濺鍍的沉積步驟為：首先由電漿產生帶正電之離子，然後離開電漿往陰極板移動，利用電場加速，使正離子碰撞(Bombard)陰極的金屬靶(此金屬靶為薄膜濺鍍的沉積材料)，而將濺鍍(Sputting)出來的金屬原子，落於晶片表面上，進行薄膜沉積反應。利用物理氣相沉積方式製作的薄膜有：鋁合金(Al)、氮化鈦(TiN)、鈦鎢合金(TiW)、和鈦(Ti)等金屬材質。此製程可能使用全氟化合物 (Perfluorocompounds, PFCs) 及三氟化氯 (ClF_3) 來清洗製程腔室 (Chamber)。

2-4-5 微影(Photolithography)²³

微影製程包含光阻覆蓋 (Resist Coating)、曝光 (Exposure)、顯影 (Developing)、光阻去除 (Resister Stripping) 等步驟。微

影製程的目的，是將光罩(Mask)的圖案轉移(Pattern Transfer)至晶片上，以利蝕刻或離子植入製程之進行。光阻是由樹脂(Resin)、感光劑(Sensitizer)、及溶劑(Solvent)等三種不同成份混合而成，其中樹脂為黏合劑(Binder)，感光劑為光活性物質(Photoactivity)，此兩者均溶於溶劑中，以利製程之使用。若光阻受光後可溶於顯影劑時，稱此光阻為正光阻(Positive Photoresist)。反之，若光阻受光後鍵結(Cross Linking)產生改變，使光阻結構增強，而不溶於顯影劑時，稱此光阻為負光阻(Negative Photoresist)。

以正光阻為例，其感光和顯影的反應說明如下：光阻感光劑或稱為光活性化合物(Photoactive Compound, PAC)，本身難溶於鹼，經過光源之曝光後，其結構重新排列(Rearrange)，成為乙烯酮類(Ketene)，但乙烯酮類不穩定，進而水解成 Carboxylic Acid。由於 Carboxylic Acid 有-OH 基，故可溶於鹼性溶液，此乃利用 PAC 感光前、後對鹼性溶液溶解度之差異(Differential Solubility)，進行光罩的圖案轉移(Pattern Transfer)。

當蝕刻或離子植入製程執行完成後，光阻的目的就告結束。光阻的剝除可分為乾式與濕式兩種。乾式法以氧電漿(Oxygen Plasma)與光阻(主要為碳氫化合物)產生反應性的蝕刻，將光阻反

應成 CO，CO₂ 及 H₂O，再由真空系統抽離。濕式法，可分為無機去光阻法及有機去光阻法。無機法是使用硫酸加入雙氧水，將光阻脫水，氧化成 CO₂ 及 H₂O，以去除光阻。有機去光阻法，則使用溶劑將光阻結構破壞，且使光阻溶於溶劑中，以達到去除光阻的目的，常用的溶劑有丙酮 (Acetone) 及含酚基 (Phenol Base) 類之有機溶劑。

2-4-6 乾式蝕刻(Dry Etching)²⁴

以電漿(Plasma)進行薄膜侵蝕的一種技術，因不使用溶液，故稱為乾式蝕刻。一般蝕刻可分為濺擊蝕刻(Sputtering Etching)和電漿蝕刻(Plasma Etching)兩種。濺擊蝕刻是利用電漿所產生的離子，撞擊晶片表面，進行薄膜蝕刻，是純粹以動量轉移(Momentum Transfer)的方式進行，不涉及化學反應。而電漿蝕刻，是利用電漿將反應氣體分子，解離成對薄膜材質具有反應性的(Reactive)離子，藉由離子與薄膜間的化學反應，將曝露於電漿下的薄膜，反應成揮發性的(Volatile)生成物，最後由真空系統抽除的技術。反應性離子蝕刻法(Reactive Ion Etching, RIE)為新發展出的乾式蝕刻法，是一種介於濺擊蝕刻與電漿蝕刻之間的蝕刻技術，目前廣泛被用在乾式蝕刻的製程。RIE 乾式蝕刻法主要是用在二氧化矽(SiO₂)、氮化矽(Si₃N₄)、含有矽化金屬 Silicide 及

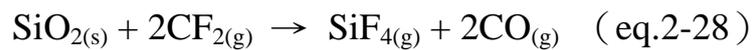
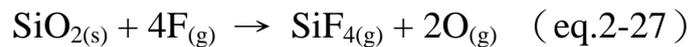
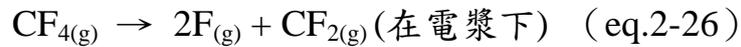
多晶矽 Polysilicon 層 (Polycide)、鋁(Al)及鎢(W)等薄膜的蝕刻，簡述如下：

1. 二氧化矽(SiO₂)的蝕刻

(1) 反應氣體：含有氟化碳的氣體(CF₄，CHF₃，C₂F₆，C₃F₈)

(2) 產生揮發性氣體：SiF₄

(3) 反應機制：



2. 氮化矽(Si₃N₄)的蝕刻

(1) 反應氣體：含有氟化碳的氣體(CF₄，CHF₃，C₂F₆，C₃F₈)

及 NF₃

(2) 產生揮發性氣體：SiF₄

(3) 反應機制：與 SiO₂ 類似，使用 NF₃ 有較佳的效果。

3. 含有矽化金屬 Silicide 及多晶矽 Polysilicon 層(Polycide)的蝕刻

Silicide(主要為 WSi_2)

- (1) 反應氣體：含有氟及氯的氣體(CF_4 ， SF_6 ， Cl_2 ， HCl)
- (2) 產生揮發性氣體： WF_4 ， WCl_4
- (3) 反應機制：利用氟及氯原子可與過鍍金屬產生揮發性化合物的特性。

Polysilicon

- (1) 反應氣體：含有氯的氣體($SiCl_4$ ， Cl_2 ， HCl)
- (2) 產生揮發性氣體： $SiCl_4$

4. 鋁(Al)的蝕刻

- (1) 反應氣體： $SiCl_4$ ， BCl_3 ， BBr_3 ， CCl_4 等氣體與氯氣混合
- (2) 產生揮發性氣體： $AlCl_3$ ， $AlBr_3$
- (3) 反應機制： $Al_{(s)} + 3Cl_{(g)} \rightarrow AlCl_{3(g)}$ (eq.2-31)

5. 鎢(W)回蝕(Tungsten Etch Back)

- (1) 反應氣體： CF_4 ， NF_3 ， SF_6
- (2) 產生揮發性氣體： WF_6
- (3) 反應機制： $W_{(s)} + 6F_{(g)} \rightarrow WF_{6(g)}$ (eq.2-32)

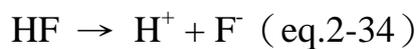
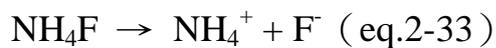
2-4-7 濕式蝕刻(Wet Etching)^{25,26}

濕式蝕刻主要應用於二氧化矽層(SiO₂)、氮化矽層(Si₃N₄)、鋁層(Al)、及單晶矽/多晶矽(Si)層，等材料的圖案(Pattern)蝕刻或去除。其主要化學成份，反應機制，簡述如下：

1. 二氧化矽層(SiO₂)之蝕刻

(1) 化學成份：由 49% HF 和 40% NH₄F 以各種比例混合而成。

(2) 反應機制：蝕刻二氧化矽主要是與 HF₂⁻ 進行反應，HF₂⁻ 之濃度會影響蝕刻之速率，HF₂⁻ 濃度可藉由調整 NH₄F 與 HF 之比例來控制。



(3) 反應溫度：室溫至 40°C。

2. 氮化矽層(Si₃N₄)之蝕刻

(1) 化學成份：磷酸。

(2) 反應機制：



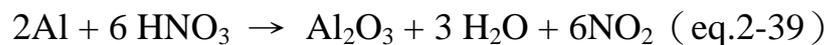
(eq.2-38)

(3) 反應溫度：160 °C 以上。

3. 鋁(Al)層之蝕刻

(1) 化學成份：H₃PO₄(80%)：HNO₃(5%)：CH₃COOH(5%)：
H₂O(10%) (by Volume)

(2) 反應機制：使用硝酸將鋁氧化為 Al₂O₃，再用磷酸將
Al₂O₃ 溶解。

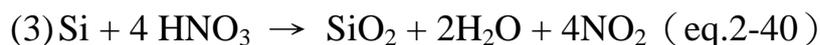


(3) 反應溫度：45 °C。

4. 多晶矽(Si)層之蝕刻

(1) 化學成份：HF、HNO₃、CH₃COOH 和 H₂O 混合而成。

(2) 反應機制：使用硝酸將矽氧化為 SiO₂，再用 HF 將 SiO₂
去除，CH₃COOH 為緩衝溶液，提供 H⁺。



(5) 反應溫度：室溫至 40°C。

2-4-8 雜質植入(Doping)²⁷

雜質植入(Doping)，是將少量特定雜質加入半導體中，將原本屬於本徵(Intrinsic)的無雜質半導體，轉變為非本徵(Extrinsic)含雜質的半導體之過程，其目的在增加原來半導體材質的導電性。主要雜質植入的技術有擴散法(Diffusion)，和離子植入法(Ion Implantation)。先以離子植入法植入雜質，再使用爐管的高溫回火(Annealing)，將晶片表面，曾被植入過程所破壞的結構復原，為目前較常用的製程方法。離子植入法的原理，是先用電漿產生製程所要植入的雜質(Dopant)離子，再調整電場強度改變離子速度，然後，調整磁場改變離子運動方向，藉由電漿、電場、和磁場的調整，來控制雜質植入的含量與分布。

第 3 章 探討結果

3 - 1 積體電路晶圓製造工廠之設施架構

晶圓製造廠主要設施架構示意圖，如圖 3-1 所示。

1、潔淨室空調系統 (Heating Ventilation and Air Conditioning System)

晶圓的生產需要在潔淨室 (Clean Room) 進行，潔淨室的功能主要在控制生產環境之溫度 ($23 \pm 1^\circ\text{C}$)、溼度 (相對溼度，在 $43 \pm 5\%$ 之間)、及作業場所之潔淨度 (如製程區：每立方英尺空氣中 $\geq 0.12\mu\text{m}$ 之微粒數不超過 1 個。維修區：每立方英尺空氣中 $\geq 0.30\mu\text{m}$ 之微粒數不超過 1000 個)，以確保生產之品質²⁸。

2、氣體供應系統 (Gas Supply System)

可分為一般氣體 (Bulk Gas) (或稱為大宗氣體)、特殊氣體 (Special Gas)、高壓乾燥空氣 (Clean Dry Compressed Air)、呼吸空氣 (Breathing Air) 等。一般氣體包括氮氣、氧氣、氫氣、氬氣及氦氣等。特殊氣體則包括離子植入 (如砷化氫 (AsH_3)、磷化氫 (PH_3))、乾式蝕刻 (如氯氣 (Cl_2)、氯化氫 (HCl)、氯化硼 (BCl_3)、溴化硼 (BBr_3) 及全氟化合物 (PFCs))、化學氣相沉積 (如矽甲烷 (SiH_4)、磷化氫 (PH_3)、硼化氫 (B_2H_6))、

氨氣 (NH₃)、六氟化鎢 (WF₆) 等製程使用之毒性 (Toxic)、腐蝕性 (Corrosive)、自燃性 (Pyrophoric) 及可燃性 (Flammable) 之氣體。高壓乾燥空氣 (Clean Dry Compressed Air) 乃供應設備之氣動開關。呼吸空氣 (Breathing Air) 供應機台維修或其他緊急狀況時所需之空氣，呼吸空氣之接頭與其他氣體不同，以避免接錯其他氣體而發生意外。

3、化學品供應系統 (Chemical Supply System)

化學品供應系統乃供應濕式清洗、濕式蝕刻、顯影、光阻去除、化學機械研磨、石英管件 (Quartz) 及零件 (Parts) 清洗等製程設備所需之濕式化學藥品。

4、純水供應系統 (Ultrapure Water Supply System)

純水供應系統乃供應機台製程清洗所需之超純水。超純水之製造流程示意圖如圖 3-2 所示。

5、廢氣處理系統 (Exhaust Treatment System)

廢氣處理系統乃處理製程設備所排出之廢氣 (如一般酸排氣、含氯排氣、含氮排氣、含有機物排氣、矽甲烷排氣)。

6、廢化學品收集系統 (Waste Chemical Collection System)

此系統乃收集微影、濕式清洗、濕式蝕刻等製程機台所產生之廢有機溶劑、異丙醇、硫酸等化學藥品。

7、廢水回收及處理系統 (Waste Water Reclamation and Treatment System)

此系統包括製程純水回收處理系統及廢水處理系統。製程純水回收處理系統，乃回收製程使用後之超純水。廢水處理系統乃處理製程之廢水（如一般酸鹼 (Acid/Base)、含氟 (Fluoride)、化學機械研磨 (CMP) 等廢水）。

3-2 晶圓製造廠用水種類

晶圓製造工廠用水種類主要可分為製程用水（製程用超純水）、純水系統用水（系統設備之樹脂再生 (Regeneration) 及砂濾塔及活性碳塔之濾材逆洗 (Back Wash) 用水）、廢氣洗滌處理系統用水（洗滌塔之循環用水）、空調用水（補充冷卻水塔之飛濺及蒸發之水量）及廢水處理設施用水（清洗脫水機濾布用水）及其他用水等。一般晶圓廠製程純水用量佔總用水量之 50-75%；冷卻水塔及洗滌塔用水量，約佔總用水量之 25-50%²⁹。晶圓製造工廠用水種類，如圖 3-3 所示。各項設施用水之種類、使用設備及用途說明，如表 3-1 至表 3-5 所列。

3-3 晶圓製造廠可用之水源

晶圓廠可用水源之種類，包括自來水及回收水，如圖 3-4 所示。回收水則包括製程廢水回收、純水系統回收水、空調冷凝水及雨水。

3 - 4 晶圓製造廠節約用水之作法

晶圓製造廠目前節約用水之做法，有新製程之替代和製程操作最佳化兩種方式。說明如下：

1. 新製程之替代

使用省水設計之製程、設備及設施，如：使用乾式蝕刻替代濕式蝕刻；使用新式清洗製程替代傳統 RCA 清洗製程，以減少水及化學藥品之用量。

2. 製程操作最佳化

(1) 在不影響製程之品質下，儘量節省製程超純水之清洗，及潤濕之用水量。

(2) 在不影響純水產水品質之情況下，儘量延長採水之時間，及降低設備再生逆洗之頻率。

(3) 調整純水系統設備再生及逆洗程序之時間及水量，儘量減少用水與化學藥品之使用，並可達到設備再生及逆洗之效果。

(4) 提高冷卻水塔 Blow Down 排水之濃縮倍數，如以一次純水 (Primary Deionized Water) 或 RO 濃縮水作為冷卻水塔之補

充水，並提高 Blow Down 排水時之導電度設定值，以減少 Blow Down 之排水量。

- (5) 純水系統高效率真空脫氣塔 (High Efficiency Vacuum Degasifier, HE-VDG) 之真空泵 (Vacuum Pumps) 軸封水 (Seal Water) ，以一次純水 (Primary Deionized Water) 或 RO 濃縮水作為補充水，以減少清洗之頻率。
- (6) 減少空調用水 (冷卻水塔) 之溢流，與飛濺之損失。
- (7) 調節庭園自動澆水設施之操作設定，減少自動澆灌過量之用水。

3 - 5 晶圓製造廠廢水回收之作法

1. 了解整廠設施及設備用水及排水特性，尋找可回收利用之水源。
2. 建立整廠各個用水及排水設施、進水及排水之水質和水量資料，評估水回收之方式及效益。
3. 評估設施或設備之排水水質特性後，針對水質變化大之排水，設置排水切換閥，由設定排放時間或排放水質，來區分回收水或廢水，如此可分流出排放水中可回收之水源，以提高排放水之再利用之回收率。

4. 正確並清楚標示製程機台排水之管路，避免二次配管（Hook up，即機台排水口至工廠排水管路之管路連接工程）之錯接。
5. 純水設施 RO、UF 之濃縮水及設施再生（如樹脂塔）及反洗（如砂濾塔及活性炭塔）之後段潤濕水儘量回收。
6. 空調系統 Blow Down 之廢水回收後，可供衛生設備使用。
7. 外氣空調箱之冷凝水回收，可作為冷卻水塔之補充水使用。
8. 設置廢氣洗滌廢水之回收處理設施，所回收洗滌廢水，可作為廢氣洗滌之循環用水。
9. 設置雨水收集管路、儲槽及預先處理之設施，以回收雨水，可供衛生設備及庭園澆灌之用。

3 - 6 晶圓製造廠使用之化學藥品種類及目的

晶圓製造業所使用之化學品主要可分為製程使用之化學藥品（Process Chemicals）和設施使用之化學藥品（Facility Chemicals）。製程化學品因氣、液相不同，又可分為製程氣體與製程濕式化學藥品。各製程使用之化學藥品及氣體使用之目的，如表 3-6 至表 3-15 所列。設施化學藥品可分為供應純水系統、濕式洗滌塔、或廢水處理等之用，詳如表 3-16 至表 3-18 所列。

3 - 7 晶圓製造工廠主要污染物的危害

晶圓製造工廠對環境或生物造成危害的污染物，如：有害空氣污染物 (Hazardous Air Pollutants, HAPs)、全氟化合物 (Perfluorocompounds, PFC)、含氟 (Fluoride) 廢水、含砷 (Arsenic) 廢水及廢棄物、酸鹼值 (pH)、懸浮微粒 (Suspended Solid) 等，分述如下：

3-7-1 有害空氣污染物(Hazardous Air Pollutants, HAPs)

有害空氣污染物為歐、美、日本國家等先進國家列為空氣污染管制之重點。美國環保署 (USEPA) 在 1990 年的聯邦清淨法 (Clean Air Act, CAA) 中公告 189 種 HAPs³⁰。根據美國環保署的調查，半導體製造業可能產生之 HAPs³¹ 如表 3-19 所列。而我國環保署也已選出三十種優先列管的有害空氣污染物，如表 3-20 所列。

晶圓製造業並不致於造成一般空氣品質標準所列的污染物 (如 SO₂, NO_x, CO, O₃, PM₁₀)，但會產生兩類有害的空氣污染物：(1)、有機類：如揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs)；(2)、無機類：如砷化氫、氯氣、氟化氫、磷化氫等有毒氣體；硝酸、鹽酸、硫酸廢液所產生的酸氣，及氨氣；重金屬類，如砷。有害空氣污染物的危害簡述如下：

1. 有機類揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)

部分 VOCs 對人體具有致癌性(如苯、四氯化碳、二氯乙烯等)，致畸胎、致突變性，及可能造成皮膚、肝臟、腎臟、及中樞神經等器官之慢性危害。VOCs 在環境中經日光照射會與氮氧化物(NO_x)進行光化學反應 (Photochemical Reaction)，產生光化霧 (Photochemical Smog)，故為光化霧的前驅物質 (Precursor)。而 VOCs 中的氟氯碳化物(CFCs)，及 1,1,1-三氯乙烷與四氯化碳，在大氣平流層 (Stratosphere) 中的氯自由基會與臭氧反應，造成臭氧層破洞 (Ozone Depletion)。

2. 無機性化合物(Inorganic Compounds)

無機性化合物主要以氫化物 (Hydride) 為主，屬於毒性化合物。在半導體製程中，主要使用的的氣體、性質及工作八小時平均可許最大的濃度限值 (TLV-TWA)³²如表 3-21 所列。其它如硝酸、鹽酸、硫酸廢液所產生的酸氣，排放至大氣中將會造成酸性沉降 (Acid Precipitation)；氮氣則會產生惡臭 (Odor)。

3-7-2 全氟化合物(Perfluorocompounds, PFCs)

PFC用於電漿乾式蝕刻 (Plasma Dry Etch) 及化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition) 之機台製程腔室清洗 (Chamber Cleaning)。常用的PFCs種類有C₂F₆、CF₄、C₃F₈、CHF₃、NF₃、和SF₆等。他們的特性為無毒性，在大氣中不易起反應，有長

的生活期(Long Atmospheric Lifetime)，對紅外光能量的吸收性強(Strong Infrared Absorbers)，比CO₂約多幾千倍³³，是屬於溫室效應氣體 (Act Like Greenhouse Gases)之一，可導至全球溫度上升(Contribute to Global Warming)。PFC及HFC停留在大氣的時間與全球升溫指數³⁴如表 3-22 所列。

3-7-3 含氟廢水(Fluoride Waste Water)

含氟廢水的來源為蝕刻Si 及 SiO₂ 薄膜之氫氟酸廢液，氫氟酸槽廢氣洗滌廢水，及使用燃燒法破壞、去除全氟化合物之廢氣洗滌廢水。含氟廢水主要是對家畜 (Livestock)及植物 (Plants)會產生毒性效應(Toxic Effects)。美國國家科學學院 (USA National Academy of Science) 建議對於家畜飲水中氟離子的濃度應小於 2 mg/L；對於灌溉用水中氟離子的濃度，應小於 1 mg/L³⁵。新竹科學工業園區管理局廢水處理廠對於含氟廢水納管之標準及 87 年放流水標準之規定為 15 mg/L。

3-7-4 含砷廢水及廢棄物(Arsenic Waste Water and Waste)

含砷廢水及廢棄物的來源為清洗砷離子植入之爐管，化學機械研磨製程中研磨含砷薄膜所產生之廢水，及離子植入機台 (Ion Implanter) 預防保養 (Preventive Maintenance, PM) 時所產生之含砷廢棄物。砷屬於有毒性 (Poisonous) 及致癌 (Carcinogenic)

的物質，若長期引用含砷之深井水，將導致烏腳病 (Black-Foot-Disease)³⁶。三價砷 (As (III)) 的毒性大於五價砷 (As (V))，依次，又大於有機砷。新竹科學工業園區管理局廢水處理廠對於含砷廢水納管標準及 87 年放流水標準為 0.5 mg/L。

3-7-5 酸鹼值 (pH)

pH 值太高或太低都會破壞污水下水道管路及生物處理系統，新竹科學工業園區管理局廢水處理廠納管之標準為 5.0-10.0，87 年放流水標準之規定為 6.0-9.0。

3-7-6 懸浮微粒 (SS)

懸浮微粒的濃度太高時，會造成污水下水道系統管路磨損及淤積，新竹科學工業園區管理局廢水處理廠納管之標準為 600 mg/L，87 年放流水標準之規定為 30 mg/L。

3 - 8 晶圓製造工廠之廢氣處理

3-8-1 使用端點廢氣處理系統 (Point-of-Use System, POU System)³⁷

1. 使用 POU 廢氣處理系統的原因

使用 POU 廢氣處理系統的主要原因，是避免人員曝露於有害之環境中，防止火災及爆炸的發生，減低生產停機的機率，及符合環保排放標準。

(1) 風管被阻塞，以致排氣受限制 (Exhaust restrictions, blocked ductwork)

由製程排出的氣體或固體相互反應，或由於蒸氣的凝結 (Condensation of Vapors)，產生固體生成物，而累積在風管中 (Solid Build-up)。此種現象造成風管效率降低，或清除風管時，造成生產停機等問題。

(2) 風管著火或爆炸 (Ductwork fires/explosions)

可燃性 (Flammable) 氣體 (如 H_2)，及自燃性 (Pyrophoric) 氣體 (如 SiH_4)，在風管中引起著火或爆炸，造成人員嚴重傷害及設備損失。

(3) 管路的腐蝕 (Duct corrosion)

蝕刻氣體 (如氯氣 Cl_2)，及蝕刻副產物 (如氯化氫，為三氯化硼 (BCl_3) 氣體蝕刻之副產物) 會腐蝕金屬管路及其它材料。

(4) 人員曝露的危險 (Exposure to human)

毒性氣體 (Toxic gases)，(如氫化物 Hydride、 氯氣 Chlorine) 應儘速處理，以減少毒性氣體經由輸送管而外漏的機會。

(5) 銨鹽的產生 (Ammonium compounds formation)

氨與無機酸 (如鹽酸，硝酸)反應後，產生銨鹽 (如氯化銨 NH_4Cl ，硝酸銨 NH_4NO_3)，造成管路的阻塞，或由煙囪排放，造成白色固體煙霧。

(6) 空氣法規的要求 (Air regulatory requirements)

由於中央或管末 (Centralized or End-of pipe) 處理設施，無法使排放氣體達到法規的可許標準，故需增設使用端 (POU)處理系統，以提升處理效率，始能符合法規的要求。

2. 使用端(POU)廢氣處理系統介紹

- (1) **濕式洗滌系統 (Wet scrubbing systems)**：濕式洗滌主要有三種方式：填充塔 (Packed bed tower)，文氏式塔 (Venturi tower)，和噴灑式塔 (Spray tower)。藉由通入液體，使欲去除之物質與液體進行質傳 (Mass transfer)而溶解 (Dissolve)於液體中。水為主要的溶劑，在特殊情況時，須加入一些化學藥品(如加氫氧化物或硫酸)以利某種特殊物質 (如氯氣 Chlorine 或氨氣 Ammonia) 的去除。
- (2) **回收或再造利用系統 (Recycle or reclaim systems)**：如從清洗化學氣相沈積之製程腔室 (CVD chamber) 及乾式蝕刻 (Dry Etching) 回收全氟碳化物 (PFC)，及從製作矽之氣相沈積製程 (Epitaxy, EPI) 反應器回收氫氣。
- (3) **氧化系統 (Oxidation systems)**：目前較常用的氧化系統有四種：
 - (a) **氧化箱 (Oxidation boxes)**：此系統主要是要氧化廢氣中的矽甲烷 (Silane)，因矽甲烷濃度在 1.5% (by

volume)時，即會發生自燃。因此將矽甲烷與氧反應，產生二氧化矽及水，而使矽甲烷轉為無害化。

(b) 火燄氧化法 (Flame oxidation)：將廢氣中的化合物藉由氫氣（或天燃氣）與空氣燃燒氧化之。

(c) 熱室氧化 (Hot chamber oxidation)：將廢氣通入電熱室，並加入空氣（或氧氣）氧化之。

(d) 無火燄氧化法 (Non-flame oxidation)：將空氣、燃料與製程氣體混合後，通入多孔壁的基質 (The porous wall matrix)，然後將多孔壁加溫，使成白熱化 (incandescent)，達成氧化作用，此過程無火燄產生。

(4) 冷床式系統 (吸附劑/化學吸附劑) (Cold bed systems, Adsorber/Chemisorber)：目前常用的有三種型式：

(a) 吸附 (Adsorption)：將廢氣導入填裝有吸附劑(如活性碳)的容器，化合物以物理性吸附的方式被吸附於吸附劑內。

(b) 化學吸附 (Chemisorption)：將化學物質附著在介質上，即在介質材料（如吸附劑(adsorbent)或樹脂基質(Resin matrix)）的表面覆蓋(Coated)一層會起

反應的化學品 (Reactive chemicals)或會起反應的多孔材料(Reactive porous media)，使廢氣直接與介質反應或與覆蓋在介質表面的化學品反應。

(c) 吸附後加入空氣氧化 (Adsorption with air oxidation)：廢氣中的化合物（尤其是氫化物Hydride），被吸附後，可通入適量的空氣，將被吸附的化合物氧化。

(5) 熱化學床系統 (Hot chemical bed systems)：目前常用的有三種型式：

(a) 熱床反應器 (Hot bed reactors)：在一容器內填充會與廢氣反應的物質，將廢氣導入此容器，再將溫度升高，此時，廢氣之化合物與反應性物質反應後，生成無機性之金屬鹽類。此反應床，可由單層或多層材質組成。

(b) 熱觸媒床 (Hot catalytic bed)：此系統乃添加觸媒物質於反應容器內，將溫度升高後，使觸媒與廢氣之化合物作用，轉換成毒性較小或無毒性的化合物（如將氨轉化為氫氣和氮氣）。

(c) 加氣式熱氧化床(Hot reactor beds with gas)：反應的原理與熱床反應器相同，在加熱過程中，另通入其它氣體（如空氣），使與廢氣化合物反應生成固體鹽類，或轉為毒性較小或無害的氣體。

(6) 反應器系統（電漿，微波）(Reactor systems, Plasma、microwave)：將廢氣先導入有電漿或微波之反應器，將反應物生成固體粒子後，藉著真空幫浦抽氣而移除。在處理矽甲烷（Silane）和磷化氫（Phosphine）時，應一面通入空氣，以免在無氧的情況下反應，生成氫氣而爆炸。

(7) 微粒去除系統(捕集器/過濾器/旋風集塵器/沉降槽) (Particulate removal systems : Traps/filters/cyclones/precipitators)：可移除固體顆粒。

使用點端(POU)廢氣處理系統在製程廢氣的應用，如表 3-23 所列。

3-8-2 管末廢氣處理排放系統(End of Pipe System, EOP System)

一般排氣、熱排氣、酸鹼排氣及經使用點廢氣處理系統之廢氣，最後被收集至管末廢氣處理系統做最終之處理。管末處理系

統可分為：酸鹼廢氣處理系統、氨氣處理系統、氯氣處理系統、有機溶劑處理系統、及矽甲烷排放系統。各系統處理方式如表 3-24 所列。

根據美國SEMATECH研究報告³⁸顯示使用稀薄之氫氧化鈉水溶液(pH約 9.0) 作為洗滌塔之洗滌液時，對於大部分酸性氣體(如HCl, HF, HBr,, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH)之去除效率約大於 90%；對於氯氣之去除，則需使用較濃之氫氧化鈉水溶液(pH約 10.0 以上)才能達到 90%之去除率。因SF₆和NF₃不溶於水且不與酸鹼溶液反應，故濕式洗滌法無法去除它們。至於氨氣的去除，若使用硫酸將pH值調至約 4.7，則有良好之去除效率。

3 - 9 現階段減少全氟化合物(Perfluorocarbons, PFCs)

排放的技術^{39.40}

3-9-1 PFC在半導體工業的用途

全氟化合物 (PFCs) 及氟氫碳化物 (Hydrofluorocarbons, HFCs)在半導體工業的用途，是加入電漿製程(Plasma Process)中，作為清洗沉積設備之製程腔室 (Chamber)；及乾式蝕刻製程中，利用電漿來蝕刻受質(Substrates)。在 PFC 及 HFC 的電漿中，可產生氟離子 (Fluoride ions)、自由基 (Radicals) 及碳原

子。因除了一般的蝕刻作用之外，它們會形成氟-碳聚合物(F-C Polymer)，可提供蝕刻的選擇性(Etching Selectivity)及非等向性的蝕刻(Anisotropic Etching)，此為一般氟分子(F₂)及氟化氫(HF)之蝕刻所不能取代的。

3-9-2 國際環保驅勢

美國環保署與美國半導體工業的會員於 1996 年簽定備忘錄(Memoranda of Understanding, MOU)，要求這些會員自發性地加入環保署的半導體工業 PFC 排放減量合夥計畫(PFC Emission Reduction Partnership for Semiconductor Industry)。加入合夥計畫的會員必需從 1995 年開始估算本身 PFC 的排放量，而未來的排放減量將以 1995 年的基準作為比較，並且每二年需與美國環保署討論其減廢成效。由於 PFC 及 HFC 在大氣中有很長的停留時間(Atmospheric Lifetime)，且對紅外線有強的吸收特性，在 1997 年氣候變遷研討會(Climate Change Conference)之京都議定書(Kyoto Protocol)中，PFC 與 HFC 已被列入在公元 2008-2012 年期間需要減少排放量的氣體。如何達成減少 PFC 的排放是半導體工業當前所必需面對的問題。

3-9-3 現階段減少PFC排放的策略

現階段減少 PFC 排放的策略有下列四種：製程最佳化 (Process Optimization)，替代性化學品 (Alternative Chemistries)，捕捉/回收處理 (Capture/Recovery)，及破壞處理 (Abatement)。

1. 製程最佳化 (Process Optimization)

(1) 利用終點偵測器 (Endpoint Detectors)，或經由變化製程參數，得知最佳之使用點，以減少 PFC 的排放。

(2) 在某些案例中已證實，若使用 Chamber Clean 製程最佳化時，約可減少 10-50% PFC 的排放量。

2. 替代性化學品 (Alternative Chemistries)

(1) 致力尋找一些在大氣中停留時間 (Atmospheric Lifetime) 較短，且小於 100-年地球升溫潛能 (Global Warming Potentials) 的 PFC 和 HFC 之替代品。

(2) 以 C_3F_8 替代 C_2F_6 作為 Chamber Clean 之溶劑時，可降低約 50% (以 million metric tons of carbon equivalents [MMTCE] 表示) 的排放量。

(3) 以 NF_3 替代 C_2F_6 作為 Chamber Clean 之溶劑時，可降低 >90% (以 million metric tons of carbon equivalents [MMTCE] 表示) 的排放量。

(4) 以 ClF_3 作為金屬製程(Metal Process)的 Chamber Clean 時，其 MMTCE 相當於 0。

3. 捕捉/回收處理 (Capture/Recovery)

(1) 捕捉 PFC 可視為一種管末(End-of -Pipe)處理的方法，可應用在蝕刻機台或 Chamber Clean 之製程。

(2) 捕捉的目的是將蝕刻的氣體再純化(Repurification)後使用，或是作為破壞處理(Abatement)前的濃縮步驟(Concentration Step)。

(3) 捕捉前，通常需經前處理步驟，將有害的物質除去，如：自燃性(Pyrophoric)、腐蝕性(Corrosive)的氣體，和粒狀物質(Particulate matter)。前處理系統亦可設計為捨棄不想回收的 PFC，例如某一 PFC 的回收是屬高難度，但破壞它卻很容易。

(4) 對於 C_2F_6 、 CF_4 和 SF_6 的回收，效果都很好；但對於 NF_3 和 CHF_3 之回收則較困難，可用前處理系統方式破壞去除之。

(5) 藉由前處理系統加上回收處理的方式，約可降低 >90% PFC 的排放量。

4. 破壞處理 (Abatement)

- (1) 主要以燃燒為主，其效率約可 $>90\%$ 。但因需使用氧氣或天燃氣，且因後段需要以濕式洗滌方式 (Scrubber) 處理廢氣，故會產生大量含氟的廢水。
- (2) 目前致力於使用電漿(Plasma)、吸收(Absorption)或吸附(Adsorption)的方式去除。
- (3) 本方式處理的費用，較前述三種方法昂貴。

3-9-4 PFC減量排放的可行選擇方案

PFC 減量排放的可行選擇方案，依晶圓尺寸大小、新舊工廠及製程而有所不同，如表 3-25 所列。

3 - 10 晶圓製造工廠用水及廢水回收處理架構

晶圓製造工廠之用水及廢水回收處理架構示意圖，如圖 3-5 所示。主要包括晶圓廠使用之化學藥品、用水、廢水回收及處理、廢化學品收集等。

3 - 11 晶圓製造廠廢水種類及特性

晶圓廠廢水種類及特性，如表 3-26 至表 3-30 所列。主要包括製程廢水、純水系統廢水、製程廢水（純水）回收處理系統廢水、廢氣濕式洗滌廢水及冷卻水塔排水等。

3 - 12 晶圓製造廠廢排水（Drains）分類及處理原則

廢排水 (Drains) 分類原則如圖 3-6 所示，分為回收及處理兩部份。在回收部份，主要是回收可再利用之化學藥品及廢水；在處理部份，則考慮廢水排放前之初步處理，及委託外面合格之清運處理公司處理廠內無法處理之廢化學藥品。廢排水分類的目的如下：

- (1) 避免可能產生劇烈反應的廢水相混合，以減少危險。
- (2) 減少廢水成份的複雜性，增加個別處理系統的效率與可靠性。
- (3) 避免有害與無害之廢水相混，以降低回收或處理有害物的困難性。
- (4) 使製程純水之回收處理簡單化。
- (5) 避免管路被腐蝕、產生結垢或變形。

以製程廢水為例，建立製程廢水分類的原則如下：

- (1) 確定需獨立收集之化學品種類

充分了解製程特性後，評估可以回收化學藥品，以利回收後之使用或委外回收處理。一般可以回收之化學藥品種類，有硫酸、異丙醇 (IPA)、一些有機溶劑 (Solvents) 及磷酸。

- (2) 確定回收之廢水種類

考慮製程廢水回收率之要求，評估需要回收廢水之設備種類。可以回收之製程廢水，有 UPW 後段潤濕水及 UPW 前段之清洗水。

(3) 確定廠內廢水回收及前處理（預先處理）之種類

可先考慮放流水排放標準，或工業區廢水處理廠之納管標準，及製程廢水回收率之需求，針對超過排放標準之水質項目，應設置獨立之處理設施。一般設置廢水處理系統，有氟系廢水處理系統、中和處理系統、化學研磨廢水處理系統、砷系廢水處理系統、和製程廢水回收處理系統。

(4) 建立製程機台排水（Drain）分類原則

將製程機台之排水（Drain），依使用之化學藥品及其特性依上述原則加以分類。一般製程機台之排水，可分為硫酸、異丙醇（IPA）、有機溶劑（Solvent）、局部有機溶劑（Local Solvent）（考慮有機溶劑之黏滯性）、含氟廢水、含砷廢水、化學研磨廢水、一般酸鹼廢水、和 UPW 後段潤濕水、UPW 前段之清洗水。

製程廢水是否能有效的回收與處理乃基於對下列事項的充分了解與執行情形：

(1) 製程原理及化學反應。

- (2) 製程機台之設施需求，如化學藥品、用水、及排水等（即所稱之設備設施需求）。
- (3) 廢水特性與化學反應性，若有不相容之化學藥品應予分流。
- (4) 廢水排放及廢化學藥品清理之相關法規。
- (5) 正確之管線分類、標示與二次配管（Hook up）。

上述之工作，需要整合廠內的製程工程師、設備工程師、廠務工程師、環保工程師及廠外之製程機台設備廠商、化學品供應廠商、及化學、材料等專家共同參與之，才能達到最好之效果。

3 - 13 晶圓製造廠的廢水回收及處理系統^{41,42}

1. 製程廢水（純水）之回收處理系統

- (1) 通常製程排放的超純水潤濕水相當乾淨，其程度會因製程機台的設定而有不同。因潤濕水經過適當的處理後，即可回收作為純水之補充用水，因此，可以減少自來水的消耗量。
- (2) 純水回收系統主要是去除有機物和無機陰離子，因此，通常設有活性炭吸附塔和陰離子交換樹脂塔。

2. 氟處理系統

處理原理：是利用氟離子濃度 $[F^-]$ 和鈣離子濃度 $[Ca^{2+}]$ 之乘積，即 $[Ca^{2+}][F^-]^2$ ，大於氟化鈣之 $K_{sp} CaF_2 = 4 \times 10^{-11}$ 時，即產生 CaF_2 之沉澱物，如方程式 $CaF_{2(s)} \leftrightarrow 2F^- + Ca^{2+}$ (eq.3-1) 所示。若水中之氟離子經加入氯化鈣或氫氧化鈣，使產生氟化鈣之沉澱物時，即可將氟化物去除。

3. 研磨廢水處理系統

研磨產生之矽粉粒經化學混凝沉降後，送入脫水機壓榨成濾餅。

4. 中和處理系統

將鹼性廢水添加酸液；或在酸性廢水中添加鹼液中和之。

5. 砷處理系統^{43,44,45}

(1) 處理原理：砷在廢水中的氧化價態有三種形式，即 0、+3、和+5 價，其中，因+5 價砷與氫氧化鐵有反應，因此，在廢水處理過程中，先添加氧化劑（如次氯酸鈉），將 0 價和+3 價砷氧化成為+5 價，再添加混凝劑，利用鐵鹽與+5 價之砷酸鹽生成砷酸鐵之沉澱物，再加上鐵鹽的混凝效果，以共沉澱或吸附的方式將砷移除。

(2) 反應方程式：

a. 沉澱反應 (Precipitation)



b. 共沉降或吸附反應 (Coprecipitation or Adsorption)



3 - 14 案例研究

3-14-1 甲晶圓工廠之水資源利用情形

每月生產八寸晶圓約 25000 片之甲晶圓廠用水現況說明如下：

1. 用水需求：可分為九大項
 - (1) 製程超純水系統之用水。
 - (2) 廢氣洗滌之用水。
 - (3) 空調用水。
 - (4) 純水系統設備再生逆洗用水。
 - (5) 製程廢水（純水）回收系統設備再生逆洗用水。
 - (6) 廢水處理用水。
 - (7) 製程空調軟水之補充水。
 - (8) 生活用水。
 - (9) 衛生設備用水。
2. 水源

工廠用水之水源有自來水及回收水。回收水源來自回收製程廢水、純水系統逆滲透膜（RO）及超過濾膜（UF）濃縮水、廢氣洗滌塔之廢水及外氣空調箱冷盤（Dry Coil）之冷凝水。

3. 水源供應方式

- (1) 自來水供應至製程超純水系統、廢氣洗滌、空調用水、生活用水及廢水處理用水等設施。
- (2) RO 濃縮回收水，供應至純水系統設備再生逆洗、製程回收系統設備再生逆洗、廢氣洗滌設備及製程程空調軟水。
- (3) UF 濃縮回收水供應至空調加濕器（Humidifier）用水、製程冷卻水補水、及作為製程純水之補充水源。
- (4) 廢氣洗滌回收水供應廢氣洗滌系統循環使用。
- (5) 外氣空調箱之冷凝水供作空調用水之補水。

4. 用水平衡圖

甲晶圓廠之工廠用水平衡圖，如圖 3-7 所示；用水種類、用水量及百分比，如表 3-31 所列；百分比圖，如圖 3-8 所示。製程超純水系統之用水、洗滌塔用水、和空調冷卻水塔用水分別佔總用水量之 59.7%、25.8%、和 7.4%，共佔晶圓廠總用水量之 92.9%。而空調冷卻水塔用水會隨季節不同而有變化。本次調查

為春季（88年3月）之資料，故空調冷卻水之用水量較少。甲晶圓廠回收水種類、回收水量及百分比，如表 3-32 所列，百分比圖，如圖 3-9 所示。晶圓廠之供水水源種類、水量及百分比例，如表 3-33 所列；百分比圖，如圖 3-10 所示。

5. 單位晶圓生產之總用水量（包括自來水及回收水）

單位晶圓生產之總用水量

= 晶圓廠每月總用水量（噸/月）/ 晶圓廠每月晶圓生產量（片/月）

= 4205（噸/日）× 30（日/月）/ 25000（片/月）= 5.01（噸/片）。

6. 單位晶圓生產之自來水用量

單位晶圓生產之自來水用量

= 晶圓廠每月自來水用量（噸/月）/ 晶圓廠每月晶圓生產量（片/月）。

= 1638（噸/日）× 30（日/月）/ 25000（片/月）= 1.97（噸/片）。

7. 單位晶圓生產之純水用量

單位晶圓生產之製程超純水用量

= 晶圓廠每月製程超純水用量（噸/月）/ 晶圓廠每月晶圓生產量（片/月）。

= 1900（噸/日）× 30（日/月）/ 25000（片/月）= 2.28（噸/片）。

8. 製程回收率 (%)

製程回收率 (%)

= 晶圓廠每日製程超純水回收用量/晶圓廠每日製程超純水用量
×100。

= 1577 (噸/日) / 1900 (噸/日) ×100

= 83%

9. 整廠回收率 (%)

整廠回收率 (%)

= 晶圓廠每日總回收水量/晶圓廠每日總用水量×100

= 2567 (噸/日) / 4205 (噸/日) ×100

= 61%

3-14-2 乙晶圓工廠之污染防治情形

每月生產八寸晶圓約 15000 片之乙晶圓廠污染防治現況說明如下：

1. 廢氣處理系統：

乙晶圓廠之廢氣分為一般酸廢排氣、含氯廢排氣、含氮廢排氣，有機廢排氣、及矽甲烷廢排氣等。一般酸排氣、含氯廢排氣、及含氮廢排氣是以濕式洗滌系統處理；矽甲烷廢排氣經局部燃燒器處理後排放；有機廢排氣經沸石轉輪吸附濃縮後，再以脫附燃

燒處理之。乙晶圓廠之管末 (End-of-Pipe) 廢氣處理系統示意圖，如圖 3-11 所示。

2. 廢化學品收集系統：

乙晶圓廠收集之化學品有硫酸、磷酸、異丙醇、有機溶劑、和廢光阻液等。乙晶圓廠廢化學品收集系統示意圖，如圖 3-12 所示。

3. 廢水處理流程

乙晶圓廠之廢水回收處理系統包括中和廢水處理系統、含氟廢水處理系統、化學機械研磨廢水處理系統、及含砷廢水處理系統。乙晶圓廠商廢水回收處理流程，如圖 3-13 所示。廢水水質說明如下：

- (1) 氟化物：進流含氟廢水之濃度隨著所使用之機台廠牌、製程操作參數、和製程廢水回收率的不同而異。以製程回收率約為 70% 的乙晶圓廠為例，其氟化物的濃度約為 1000 mg/L，經氟廢水處理系統處理後之水質，約為 10 mg/L。
- (2) pH 值：進流水質隨著濕式清洗及蝕刻設備機台 (Wet Bench) 之酸槽換酸，及純水系統的樹脂塔再生而有變化。一般 pH 值在 2-12，經中和廢水處理系統處理後之水質，pH 值約在 7。

(3) CMP 之 SS：因研磨廢水水質及研磨劑種類之不同而異，SS 的

濃度約為 0.1 ~ 1%；處理後水質之 SS 小於 100 mg/L。

(4) 砷：進流砷廢水濃度，一般小於 0.5 mg/L。

第 4 章 討論

4 - 1 晶圓製造業之水資源利用及污染排放之特性

晶圓製造工業之產品設計及製程方法日新月異，產品設計及製程方法改變時，所使用之化學品種類及產生之污染物會有不同。雖然，同樣是晶圓製造工廠，但當產品的種類及製程技術不同時，所使用之水量及產生污染物之種類也會有不同。新產品及新製程的開發可避免或減少一些已知的污染物，但亦可能產生新的污染物質。

晶圓製造工廠之水資源利用及所產生的污染量與該工廠之產品種類、製程方法、選用之製程設備有關。而水資源之利用及污染防治之成效，取決於是否選擇符合環保設計之材料、原料、製程方法及設備。產品設計與製程方法之研發，需要以生命週期及潔淨生產的觀點加以考量，以期在產品設計及製程方法研發之初期，即可避免或減少環境問題的產生。

4 - 2 晶圓廠水資源利用與污染防治之困難

1. 製程及設施設備之限制

如既設之晶圓廠對於水回收的效率，與該廠設備是否有廢水分流（如區分可回收及不可回收之排水）之設計有關，若無時，

則無法有效地從排放水中回收可用之水源。

2. 工廠空間及配置之限制

晶圓廠因應新的環保法規，需進行廠內污染防治設施之改善，但由於既有的管路複雜和空間的不足，可能導致難以修改既有設備或無法設置新設施。

3. 新製程之污染特性未能充分掌握之限制

當引進新的製程技術時，由於難以掌握新製程之污染物種類及量，規劃污染防治設施時，有較高之風險。

4 - 3 晶圓製造業未來之水資源利用及環保問題

1. 提昇水回收率後，濃縮廢水之處理及排放問題

由於晶圓廠之水回收效率提昇後，導致廢水排放量少但水質漸差的特性。故處理廢水排放地點，將受限於承受水體的特性。如承受水體為一般區域排水渠道時，處理後之放流水將可符合標準；若為灌溉用途之水體，則處理後之放流水將無法符合要求。如何有效處理及處置濃縮廢水，以達成廢水零排放之目標，將是未來研究及努力之重點。

2. 揮發性有機物（VOC）及全氟化合物（PFC）之防治問題

如何以製程最佳化、選擇替代之化學品、回收、及破壞去除等方式，來避免或減少 VOC 及 PFC 的溢散，以符合新的環保法

規及世界環保公約之要求，亦是未來研究及努力之重點。

第 5 章 建議

5 - 1 晶圓廠水平衡圖

建議晶圓廠水平衡示意圖，詳圖5-1。其特點有：

1. 水回率及排放率簡單且明確表示製程、整廠之水回率及排放率，可作為工廠對外界說明之節水績效指標。
2. 單位晶圓生產之用水量，配合工廠之產品產量可了解該工廠單位晶圓生產之用水量。

5 - 2 晶圓廠廢水處理流程

建議晶圓廠廢水處理流程示意圖，詳圖5-2。其特點有：

1. 將酸槽之化學藥品分流收集，從產源減少污染排入之量，以降低總污染量。
2. 增設含氮之處理設施（包括消化及脫氮），以減少總氮之排放量。
3. 增設雙氧水還原處理設施，處理純水系統管路殺菌之雙氧水。
4. 或收集純水系統管路殺菌之雙氧水，將製程收集之有機溶劑氧化，使成為蟻酸或醋酸，作為脫氮處理之較佳碳源。
5. 設置緊急儲留槽，以儲留不合格之排放水回流再處理。

5-3 晶圓廠提昇水資源利用與污染防治成效之策略

1. 成立整合之環保小組

晶圓廠之分工相當細，以元件整合工廠為例，可分為產品設計、製程研發、製程及設備、廠務設施、工安環保、採購、倉管及庫管等部門。專業分工的目的，乃促進工作效率的提昇。以製程設備與廠務設施部門之分工而言，製程設備所需要之設施

(Utilities) 如氣體、化學藥品、超純水之品質及流量壓力、製程冷卻水之流量、壓力及溫度條件等是清楚的，分工可提昇工作效率；但製程設備管路所排出之廢氣及廢水的質和量卻常常不明，可能由於整合與溝通的不足，造成管路分流不當、處理設施設計不良或處理效果不佳的情形，而嚴重影響工廠之生產。為達到最有效之水資源利用及污染防治成果，應需整合工廠各部門之人才，充分溝通，以達事半功倍。

2. 建立環保基本資料庫

所謂之環保資料庫應包括：1. 化學藥品資料（如：物質安全資料表）、2. 廠務資料（如：水及化學藥品之使用量、污染物種類及排放量等）、3. 產品資料（如：產品特性、製造程序等）、4. 製程資料（如：製造溫度、壓力、及化學藥品之流量等）、5. 顧客及供應商資料（如：顧客對公司或公司對供應商之環保

要求)、6. 成本資料(如:各項設備或設施之建造及操作成本、化學藥品之成本等)及7. 相關法規(如:下水道納管標準、半導體製造業空氣污染管制及排放標準等)等資料。上述資料之建立,有助於產品、製程方法設計及處理設施規劃之選擇,以達最佳之設計方案,避免或減少環境問題的產生,達到潔淨生產之目的。

3. 符合環保性的設計理念(Design for Environment)

要求產品、製程、設備之研發廠商,需符合環保性的設計理念(Design for Environment),來從事產品、製程及設備的設計與生產。以避免污染或達到產源減量的目的。

4. 引進新製程或購買新設備時,確認是否會產生新的污染物

引進新製程或購買新設備時,應確認是否會產生新的污染物,若有,則應考慮是否能妥善處理新污染物後,才引進或購買使用。

5. 建立水資源及廢棄物利用鏈

水資源之回收利用及廢棄物之處理、處置,應以生態學食物鏈(Food Chain)之法則,建立水資源及廢棄物利用鏈,以設施排水(或廢棄物)作為其他設施(或產業)之用水(或原、物料)

之理念，思考水資源利用及廢棄物處理、處置之合理性，使資源之利用達到最大之效用。

參考文獻

1. “South West Organizing Project Community Environmental Bill of Rights” <http://www.corpwatch.org/feature/hitech/swopbill.html>。
2. 蕭訓山，蔡世明（1997）“半導體廠超純水系統之規劃”，*電子月刊*，第三卷，第九期，p81.
3. “半導體製造業空氣污染管制及排放標準”，<http://www.epa.gov.tw/Chinese/epalaw>。
4. 莊達人(1996)“VLSI 製造技術”，第三版，pp.49-55，高立圖書有限公司，台灣省，台北市。
5. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman (1998) “Principles of Instrumental Analysis”，5th ed., pp.38-39, Saunders College Publishing, Philadelphia, U.S.A.
6. <http://techweb.cmp.com/ebn/topsemi98/>。
7. “USEPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Electronics and Computer Industry”，September 1995，P.9.
8. http://www.semiconductor.net/semiconductor/current/lores/web_pr14.html。
9. 新電子科技雜誌（1999）“1999 電子工業市場年鑑”，p.148

第三波資訊股份有限公司，台灣省，台北市。

10. 科學工業園區管理局統計月報，八十八年三月，新竹市，台灣省。

11. “台南科學工業園區專業區產業類型與前景”，

[http://192,72.31.212/tsip_c/03.html](http://192.72.31.212/tsip_c/03.html)。

12. 莊達人（1996）“VLSI 製造技術”，第三版，高立圖書有限公司，台灣省，台北市。

13. P. Singer（1997）“1997：The Dawn of Quarter Micron Production”，*Semiconductor International*, January, 1997, pp.50-56.

14. 段定夫（1996）“半導體工業用化學品技術發展趨勢”，*化工技術*，第二卷，第五期，pp.57-65.

15. <http://www.fullman.com/semiconductors/index.html>。

16. 莊達人（1996），“VLSI 製造技術”，第三版，p.366，高立圖書有限公司，台灣省，台北市。

17. C.Y. Chang and S.M. Sze（1996）“ULSI Technology”，p.61，McGraw-Hill Companies, Inc., Singapore.

18. 段定夫（1997），“半導體製程用高純度酸鹼溶劑”，*化工技術*，第五卷，第十期，pp.122-134.

-
19. C.Y. Chang and S.M.Sze (1996) “ULSI Technology” , p.95 , McGraw-Hill Companies, Inc., Singapore.
 20. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.357-370 , 高立圖書有限公司, 台灣省, 台北市。
 21. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.183-229 , 高立圖書有限公司, 台灣省, 台北市。
 22. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.158-178 , 高立圖書有限公司, 台灣省, 台北市。
 23. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.235-259 , 高立圖書有限公司, 台灣省, 台北市。
 24. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.269-286 , 高立圖書有限公司, 台灣省, 台北市。
 25. 龍仁生譯 (1996) , “再循環槽技術與過濾扮演的角色” , 電子月刊, 第二卷, 第五期, pp.66-74
 26. H.K. Kikuyama, N.M. MiKi, K.S.Saka, J.T. Takano, T.O. Ohmi, I.K. Kawanabe and M.M. Miyashita (1991) , “Principles of Wet Chemical Processing in ULSI Microfabrication” , *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacture*, 4(1), pp.26-35.
 27. 莊達人 (1996) , “VLSI 製造技術” , 第三版 , pp.315-326 ,

高立圖書有限公司，台灣省，台北市。

28. C.Y. Chang and S.M. Sze (1996), “ULSI Technology”, p.19, McGraw-Hill Companies, Inc., Singapore.
29. L. Peter (1997), “Clean Processing, Recycling, Assessing the Risks and Rewards”, *Semiconductor International*, August, p.42.
30. <http://www.epa.gov>。
31. “Federal Environmental Regulations Affecting the Electronics Industry”, USEPA 744-13-95-001, September 1995.
32. 三平博，丸藤哲曉，後藤田一德 (1996)， “半導體製程氣體之除害設備”，*電子月刊*，第二卷，第五期，p.35.
33. S.E. Manahan, “Environmental Chemistry” 6th ed (1994), pp.372-373, Lewis Publishers, Ann Arbor, U.S.A.
34. 三平博，丸藤哲曉，後藤田一德 (1996)， “半導體製程氣體之除害設備”，*電子月刊*，第二卷，第五期，p.39.
35. F. G.A. Vagliasindi and S.R. Poulsom (1994)， “Waste generation and management in the semiconductor industry: a case study”，*Water Science and Technology*, 29 (9), pp.331-341.
36. F. W. Pontius, K. G. Brown, and C.J. Chen (1994)， “Health implications of arsenic in drinking water”，*Journal of the American Water Works Association*, 86(9), pp.52-63.

-
37. “Point-of-Use(POU) Control Systems for Semiconductor Process Emissions” , *International SEMATECH*, October 31, 1997.
38. “Project S66 Benchscale Testing of Gas Absorption in Wet Scrubbers” , *International SEMATECH*, May 31, 1995.
39. “Current State of Technology: Perfluorocompound (PFC) Emissions Reduction” , *International SEMATECH*, June 2, 1998.
40. “Tool Perfluorocompound (PFC) Emissions Data Report” , *International SEMATECH*, December 31, 1997.
41. 彭振國, 王白雲 (1997) , “半導體晶圓廠之廢水廢氣處理系統介紹” , *電子月刊* , 第三卷 , 第九期 , p.100。
42. “科學工業園區汙水處理及污水下水道使用管理辦法” , 科學工業園區管理局編印 , 民國 82 年 2 月。
43. M. Edwards (1994) , “Chemistry of Arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation” , *Journal of the American Water Works Association*, 86(9), p.64.
44. J. G. Hering, P.Y. Chen and S. Liang (1996) , “Arsenic removal by ferric chloride” , *Journal of the American Water Works Association*, 88(4), p.155.

-
45. K.N. Scott, J. F.Green. and S. J. McLean, (1995) , “Arsenic Removal by Coagulation” , *Journal of the American Water Works Association* , 87(4), p.114.
46. J. V. Gompel, T. Walling, (1997), “A New Way to Treat Process Exhaust to Removal CF₄” , *Semiconductor International*, 20(10), p.95.
47. 曾朝輝 (1997) , “半導體製程用光阻劑” , *化學技術* , 第五卷 , 第十期 , p.137.
48. L. Beu and P. Thomas, (1998), “ Current State of Technology : Perfluorocompound (PFC) Emission Reduction ” , *International SEMATECH*, June, 1998.

表 2-1 半導體的產品種類

類比積體電路 (Analog ICs)
特殊應用積體電路 (Application Specific ICs, ASICs) : 閘陣列 (Gate Arrays), 標準電池 (Standard Cells)
通訊積體電路 (Communications ICs) : 區域網路 (Local Area Network, LAN)、廣域網路 (Wide Area Network, WAN)、同步光學網路 (Synchronous Optical Network, SONET)、數據機 (Modem)、無線通訊 (Wireless) 等之積體電路。
動態隨機存取記憶體 (Dynamic Random Access Memory, DRAMs)
數位信號處理器 (Digital Signal Processor, DSPs)
電子可清除式可程式化唯讀記憶體 (Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory, EEPROMs)、快閃記憶體 (Flash Memory)
微控制單元 (Micro Control Unit, MCU)
微控制處理器 (Micro Control Processor, MCP)
可清除式可程式化唯讀記憶體 (Erasable Programmable Read-Only Memory, EPROMs)、唯讀記憶體 (Read-Only Memory, ROMs)
個人電腦晶片組 (PC Chip Sets)
靜態隨機存取記憶體 (Static Random Access Memory, SRAMs)

表 2-2 世界排名前十大半導體廠商及年營業收入估計⁹

1997	1998		1997	1998	1997-1998
排名	排名	公司名稱	營業收入 (百萬美元)	營業收入 (百萬美元)	成長率 (%)
1	1	Intel	21746	22784	4.8
2	2	NEC	10222	8135	-20.4
3	3	Motorola	8067	7086	-12.2
5	4	Toshiba	7253	5869	-19.1
4	5	Texas Instruments	7352	5820	-20.8
6	6	Hitachi	6298	4620	-26.6
7	7	Samsung	5856	4595	-21.5
9	8	Philips	4440	4445	0.1
10	9	STMicroeletronicx	4019	4197	4.4
8	10	Fujitsu	4622	3826	-17.2

表 2-3 晶圓製造各個製程的目的

製程名稱	使用目的
濕式清洗 (Wet Cleaning)	以濕式化學藥品去除矽晶片表面的微粒、金屬離子、有機物、自然氧化層等雜質，使矽晶片表面有最好的潔淨度。如微粒需 $<0.1\ \mu\text{m}$ ，且在 10 顆以下。
氧化 (Oxidation)	利用高溫及有氧的環境下，使矽晶片表面長出二氧化矽 (SiO_2) 層。
化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition)	利用化學反應，在反應器內(Chamber)，將反應物生成固態生成物沉積在晶片表面上製作薄膜。
物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition)	以物理方式，產生帶正電之離子，加速後碰撞金屬靶(此金屬靶為薄膜濺鍍的沉積材料)，產生金屬原子，沉積在晶片表面上製作薄膜。
微影 (Photolithography)	如以光阻覆蓋薄膜、用 UV 光曝光、用鹼性溶液顯影，將酸性之曝光光阻層中和、去除等步驟，將光罩 (Mask) 的圖案 (Pattern) 轉移至晶片上，以利蝕刻或離子植入製程之進行。最後再用無機酸或有機溶劑將剩餘之光阻去除。
乾式蝕刻 (Dry Etching)	以電漿(Plasma)進行薄膜圖案(Pattern)蝕刻或去除。
濕式蝕刻 (Wet Etching)	以濕式化學藥品進行薄膜圖案(Pattern)的蝕刻或去除。
離子植入 (Ion Implantation)	在半導體加入少量特定雜質 (Dopants)，將原本屬於本徵(Intrinsic)的無雜質半導體，變為非本徵 (Extrinsic) 含雜質的半導體之過程。其目的在增加原半導體材質的導電性。
化學機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing)	將晶圓表面起伏不平的薄膜材質加以平坦化 (Planarization)。

表 2-4 晶片表面污染物與可能來源

污染物	可能來源
微粒 (Particle)	設備，環境，氣體，純水，化學品。
金屬 (Metal)	設備，化學品，反應離子蝕刻 (Reactive Ion Etching, RIE)，離子植入灰化 (Implantation Ashing)。
有機物 (Organic Compounds)	有機蒸氣，光阻殘留物，儲存容器。
微粗造度 (Microroughness)	初始晶圓材料，化學品。
自然氧化層 (Native Oxide)	環境水氣，純水潤濕。

表 2-5 傳統之 RCA 濕式清洗步驟

清洗步驟	操作溫度	去除雜質種類
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ (2-4:1) (SPM、Piranha Clean)	120-150°C	有機物
UPW Rinse	室溫	
HF/NH ₄ F/H ₂ O(0.5-49%) (DHF)	室溫	自然氧化層(SiO ₂)
UPW Rinse	室溫	
NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O (1:1:5 to 1:2:7) (APM、Standard Cleaning I、SC-1)	70-80°C	微粒，部份金屬離子。
UPW Rinse	室溫	
Hot UPW Rinse	70-80°C	
UPW Rinse	室溫	
HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O(1:1:6 to 1:2:8) (HPM、Standard Cleaning II、SC-2)	70-80°C	金屬雜質
UPW Rinse	室溫	
HF/NH ₄ F/H ₂ O(0.5-49%) (DHF)	室溫	自然氧化層(SiO ₂)
UPW Rinse	室溫	

表 2-6 新式濕式清洗程序

清洗步驟	操作溫度	去除雜質種類
UV-O ₃ / H ₂ O + Megasonic	室溫	有機物，金屬雜質
HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O (HF : 0.5% , H ₂ O ₂ : 0.1-1%) + Surfactant + Megasonic	室溫	微粒，自然氧化層， 金屬雜質
UPW Rinse + Megasonic	室溫	化學品
UV-O ₃ /H ₂ O + Megasonic	室溫	界面活性劑 (Surfactant)
HF/ H ₂ O (0.5%)	室溫	自然氧化層
UPW Rinse + Megasonic	室溫	

表 3-1 潔淨室供水種類、使用設備及用途說明

設施用水種類	使用設備	用途說明	使用頻率
製程超純水	製程機台	晶片及製程元件清洗及潤濕	經常用水
製程冷卻水	製程機台	降低製程機台溫度	循環使用 不排放
冰水	空調冷盤 (Dry Coil)	調節溫溼度	循環使用 不排放
	純水系統熱交換器	調整(降低)純水溫度	循環使用 不排放
	製程冷卻水熱交換器	降低製程冷卻水溫度	循環使用 不排放
熱水	純水系統熱交換器	調整(升高)純水溫度	循環使用 不排放
	空調熱盤 (Heating Coil)	調節溫溼度	循環使用 不排放
蒸氣	空調加濕器 (Humidifier)	調節溼度	使用後由排氣系統排出
廢氣洗滌用水	局部濕式洗滌塔 (Local Scrubber)	製程廢氣處理	經常用水
	中央或管末濕式洗滌塔 (Centro or End of pipe Scrubber)	製程及其他廢氣處理	經常用水
沖身洗眼用水	沖身洗眼器	安全沖洗設施	緊急狀況使用
消防用水	消防栓、Sprinkler	消防	緊急狀況使用

表 3-2 純水系統用水種類

設施用水種類	使用設備	用途說明	清洗設定
過濾塔逆洗 (FF Back wash)	過濾塔	清洗濾材之膠羽	採水時間設定 或液位設定
活性炭塔逆洗 (AC Back Wash)	活性炭塔	清洗濾材之雜質	採水時間設定 或導電度設定
陽離子交換樹脂塔再生 (SC Regeneration)	陽離子交換樹脂塔	陽離子交換樹脂再生	採水時間設定 或導電度設定
陰離子交換樹脂塔再生 (WA、SA Regeneration)	陰離子交換樹脂塔再生	陰離子交換樹脂再生	採水時間設定 或導電度設定
混床離子交換樹脂塔再生 (MB Regeneration)	混床離子交換樹脂塔	混床離子交換樹脂再生	採水時間設定 或導電度設定
混床離子交換樹脂塔後段潤濕 (MB Rinse)	混床離子交換樹脂塔	混床離子交換樹脂後段潤濕	採水時間設定 或導電度設定
逆滲透膜清洗用水 (RO membrane Cleaning)	逆滲透膜	逆滲透膜清洗	膜進水及出水壓差
超過濾膜及循環管路殺菌用水 (UF & Circulation Loop Sterilization)	超過濾膜及循環管路	超過濾膜及循環管路殺菌	時間或純水中之生菌數目超過標準
真空脫氣塔真空泵冷卻水 (HE-VDG Vacuum Pumps Cooling)	真空脫氣塔真空泵	真空脫氣塔真空泵冷卻	循環使用 不排放
冰水 熱水	熱交換器	調整純水溫度	循環使用 不排放

表 3-3 空調系統用水種類

設施用水種類	使用設備	用途說明	補水設定
空調冷卻水補水	冷卻水塔	補充冷卻水之蒸發、飛濺及 Blow Down 之水量。	液位 導電度

表 3-4 廢氣處理系統用水種類

設施用水種類	使用設備	用途說明	補水設定
廢氣處理循環及補充水	廢氣洗滌塔	洗滌廢氣中之污染物	液位 導電度

表 3-5 廢水處理系統用水種類

設施用水種類	使用設備	用途說明	清洗設定
脫水機濾布清洗	脫水機	濾布清洗	依脫水機操作頻率

表 3-6 濕式清洗製程所使用之化學藥品

化學藥品	用途
氫氟酸 (HF)	自然氧化層之清除(DHF 溶液)
鹽酸 (HCl)	金屬離子之去除(HPM 溶液)
硫酸 (H ₂ SO ₄)	有機物之去除(SPM 溶液)
氨水 (NH ₄ OH)	微粒之清除(APM 溶液)
過氧化氫 (H ₂ O ₂)	氧化劑(HPM, SPM, APM)
氟化氫 (NH ₄ F)	DHF 溶液之緩衝液
界面活性劑 (Surfactants)	微粒之清除
EDTA	金屬離子之去除
臭氧 (O ₃)	清洗晶片之用

表 3-7 氧化製程使用之氣體及化學藥品

氣體和化學藥品	用途
氧氣(O ₂)	作為矽的氧化劑或與氫氣化合成水
氫氣(H ₂)	與氧氣化合成水
氮氣(N ₂)	調節氧氣之濃度
三氯乙烷 (Trichloroethane, TCA)	鹼金屬離子之吸取劑(Getter)
氯化氫(HCl)	鹼金屬離子之吸取劑(Getter)

表 3-8 化學氣相沉積製程所使用之氣體和化學藥品

化學藥品和氣體	用途
矽甲烷 (SiH ₄)	作為 SiO ₂ , PSG, BPSG, Si ₃ N ₄ , Polysilicon 等化學氣相沉積時矽之來源。
四乙基正矽酸鹽, Si(OC ₂ H ₅) ₄ Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate (TEOS)	作為 SiO ₂ 化學氣相沉積時矽之來源。
二氯矽烷 (SiH ₂ Cl ₂)	作為 Si ₃ N ₄ 化學氣相沉積時矽之來源。
磷化氫 (PH ₃)	作為 PSG, BPSG 化學氣相沉積時磷之來源。
三氧甲基磷酸鹽, PO(OCH ₃) ₃ , Tri-Methyl-Phosphate (TMPO)	作為 PSG, BPSG 化學氣相沉積時磷之來源。
氨氣 (NH ₃)	作為 Si ₃ N ₄ 化學氣相沉積時氮之來源。
二硼烷 (B ₂ H ₆)	作為 BPSG 化學氣相沉積時硼之來源。
三乙基硼酸鹽 B(OC ₂ H ₅) ₃ , Tri-Ethyl-Borate (TEB)	作為 BPSG 化學氣相沉積時硼之來源。
六氟化鎢 (WF ₆)	作為 WSi ₂ , W 化學氣相沉積時鎢之來源。
笑氣 (N ₂ O)	作為電漿化學氣相沉積 (PECVD) 之反應氣體。
氫氣 (H ₂)	作為 WF ₆ 在化學氣相沉積時之還原劑。
臭氧 (O ₃)	降低 TEOS, TEB, TMPO 在化學氣相沉積時之反應溫度。
氧氣 (O ₂)	作為 SiO ₂ 在化學氣相沉積時之氣體。
氮氣 (N ₂)	作為 TEOS, TMPO, TEB 之帶動氣體 (carrier gas)。
全氟化合物 (Perfluorocompounds ⁴⁶)	清洗製程腔室 (Chamber) 之用。

表 3-9 物理氣相沉積製程使用之化學藥品和氣體

化學藥品和氣體	用途
鋁合金(Al)	作為沉積薄膜之材質。
氮化鈦(TiN)	作為沉積薄膜之材質。
鈦鎢合金(TiW)	作為沉積薄膜之材質。
鈦(Ti)	作為沉積薄膜之材質。
氬氣(Ar)	作為電漿之反應氣體。
氮氣(N ₂)	作為電漿之反應氣體。
全氟化合物 (Perfluorocompounds)	清洗製程腔室 (Chamber) 之用。
三氟化氯(ClF ₃)	清洗製程腔室 (Chamber) 之用。

表 3-10 微影製程所使用的化學藥品

光阻液 Photoresists	顯影液 Developers	溶劑及清洗液 Solvents and Cleaning Agents
Positive	Positive	Deionized water
Ortho-diazoketone	Sodium hydroxide	Detergent
Polymethacrylate	Potassium hydroxide	Isopropyl alcohol
Polyfluoroalkylmethacrylate	Silicate	Acetone
Polyalkylaldehyde	Ethylene glycol	Ethanol
Polycyanoethylacrylate	Ethanolamine	Hydrofluoric acid
Polymethylmethacrylate	Isopropyl alcohol	Sulfuric acid
poly(hexafluorobutylmeth-acrylate	Tetra-methyl-ammonium hydroxide	Hydrogen peroxide
	Phosphates	Nitric acid
Negative	Alkyl amine	Chromic acid
Isoprene	Ethyl acetate	Ammonium hydroxide
Ethyl acrylate	Methyl isobutyl ketone	Hexamethyldisilazane
Glycidylmetharcylate		Xylene
Copolymer-ethylacrylate	Negative	Cellosolve acetate
	Xylene	N-Butyl acetate
	Aliphatic Hydrocarbons	Glycol ethers
	N-Butyl acetate	Ethylbenzene
	Cellosolve acetate	Chlorofluorocarbons
	Isopropyl alcohol	Chlorotoluene
	Stoddard solvent	

表 3-11 新式微影製程使用之化學藥品

化學品種類	名稱	目的
塗底材料	六甲基二矽胺(CH ₃) ₃ SiNH(CH ₃) ₃ (Hexa-methyl-di-silazane, HMDS)	增加光阻與晶片表面之附著力。
光阻液 ⁴⁷	1. g 或 i line 光阻 (Diazo Naphthoquinone) 2. 深紫外光 (Deep UV, DUV) 光阻	線路製作
顯影液	3. 氫氧化四甲基銨[(CH ₃) ₄ N ⁺]OH ⁻ (Tetra-methyl-ammonium-hydroxide, TMAH) 4. 氫氧化三甲基氫氧化乙基銨[(CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OH] OH ⁻ (Hydroxy-ethyl-tri-methyl-ammonium-hydroxide, Cholin)	將經過曝光之光阻層進行中和反應加以清除。
光阻稀釋液	1. (2-ethoxy cellusolve Acetate, ECA) 2. 丙二醇甲醚醋酸酯 (Propylene glycol mono-methyl ether acetate, PGMEA) 3. 乳酸乙酯 (Ethyl lactate, EL) 4. (Methyl-Ethyl-ketone, MEK)	光阻塗佈時調整光阻之黏滯度,達到均勻之塗佈效果。
去光阻液	1. 硫酸 2. N-甲基比咯酮 C ₄ H ₆ NOCH ₃ (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 3. 二甲基亞風 CH ₃ SOCH ₃ (Di-methyl-sulfoxide, DMSO) 4. NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (Amino-ethoxyl-ethanol, AEE)	去除光阻層。

表 3-12 乾蝕刻製程使用之氣體⁴⁸

反應氣體	蝕刻薄模材質	生成物
CF ₄ , CHF ₃ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈	SiO ₂	SiF ₄
CF ₄ , CHF ₃ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ 及 NF ₃	Si ₃ N ₄	SiF ₄
CF ₄ , SF ₆ , Cl ₂ , HCl	Silicide(WSi ₂)	WF ₄ , WCl ₄ , SiF ₄
SiCl ₄ , Cl ₂ , HCl	Polysilicon	SiCl ₄
SiCl ₄ , BCl ₃ , BBr ₃ , CCl ₄ 及 Cl ₂	Al	AlCl ₃ , AlBr ₃
CF ₄ , NF ₃ , SF ₆	W	WF ₆

表 3-13 濕式蝕刻製程使用之化學藥品

化學藥品	用途
氫氟酸 (HF)	SiO ₂ 蝕刻劑。
磷酸 (H ₃ PO ₄)	Al, Si ₃ N ₄ 蝕刻劑。
硝酸 (HNO ₃)	Al, Polysilicon 蝕刻之氧化劑。
醋酸 (CH ₃ COOH)	Al, Polysilicon 蝕刻之緩衝溶液。
氟化氫 (NH ₄ F)	SiO ₂ 蝕刻之緩衝溶液。

表 3-14 雜質植入製程使用之化學藥品和氣體

化學藥品和氣體	用途
磷化氫，Phosphine (PH ₃) _(g)	作為 N 型 (N-type) 雜質 Dopant 來源。
磷，Phosphour(P) _(s)	作為 N 型 (N-type) 雜質 Dopant 來源。
氫化砷，Arsine (AsH ₃) _(g)	作為 N 型 (N-type) 雜質 Dopant 來源。
砷，Arsenic(As) _(s)	作為 N 型 (N-type) 雜質 Dopant 來源。
三氟化硼，Boron Trifluoride (BF ₃) _(g)	作為 P 型 (P-type) 雜質 Dopant 來源。
氬氣，Argon(Ar) _(g)	作為電漿反應氣體。
氮氣，Nitrogen(N ₂) _(g)	作為電漿反應氣體。

表 3-15 化學機械研磨製程所使用之化學品⁴⁹

化學藥品	用途
二氧化矽 (SiO ₂)	作為氧化膜之研磨液。
氧化鋁 (Al ₂ O ₃)	作為金屬膜之研磨液。
氫氧化鉀 (KOH)	調整酸鹼度。
氨水 (NH ₄ OH)	調整酸鹼度。

表 3-16 超純水及製程回收系統使用之化學藥品

化學藥品	用途
多元氯化鋁 (PAC)	在前處理系統之產生化學膠羽，再藉由砂濾塔過濾去除之。
次氯酸鈉 (NaOCl)	在前處理系統作為殺菌之用。
鹽酸 (HCl)	將陽離子交換樹脂再生，轉為 H ⁺ 型。 (Cation Exchange Resin Regeneration)
氫氧化鈉 (NaOH)	將陰離子交換樹脂再生，轉為 OH ⁻ 型。 (Anion Exchange Resin Regeneration)
雙氧水 (H ₂ O ₂)	超純水循環管路殺菌 (UF Loop Sterilization) 之用。
檸檬酸 (Citric Acid)	清洗逆滲透膜之用。
亞硫酸氫鈉 (NaHSO ₃)	在製程回收系統中，還原過氧化氫之用。

表 3-17 濕式洗滌塔使用之化學藥品

化學藥品	用途
氫氧化鈉 (NaOH)	中和酸氣
硫酸 (H ₂ SO ₄)	中和氨氣

表 3-18 廢水處理系統使用之化學藥品

化學藥品	用途
氫氧化鈉 (NaOH)	調整 pH 值之用。
硫酸 (H ₂ SO ₄)、鹽酸 (HCl)	調整 pH 值之用。
氯化鈣 (CaCl ₂)	作為氟系廢水混凝劑之用。
氫氧化鈣 (Ca(OH) ₂)	作為氟系廢水混凝劑之用。
多元氯化鋁 (PAC)	作為懸浮微粒混凝劑之用。
氯化鐵 (FeCl ₃)	作為砷系廢水混凝劑之用。
次氯酸鈉 (NaOCl)	作為砷系廢水氧化劑之用。
高分子聚合物 (Polymer)	作為廢水中懸浮微粒之助凝劑之用。

表 3-19 半導體製造業可能產生之 HAPs

有機化合物	無機化合物
二甲苯 (Xylene)	銻化合物 (Antimony compounds)
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	砷化合物 (Arsenic compounds)
1,1,1 三氯乙烷 (1,1,1 Trichloroethane)	砷化氫 (Arsine)
甲醇 (Methanol)	鉻化合物 (Chromium Compounds)
甲基異丁酮 (Methyl isobutyl ketone)	氫氟酸 (Hydrofluoric acid)
丙烯酸乙酯 (Ethyl acrylate)	氫氯酸 (Hydrochloric acid)
乙基苯 (Ethyl benzene)	鎳化合物 (Nickel compounds)
乙二醇 (Ethylene glycol)	磷化氫 (Phosphine)
鄰-苯二酚 (Catechol)	磷 (Phosphorus)

表 3-20 環保署優先列管的三十種有害空氣污染物

種類	化合物
揮發性有機物 (VOCs)	苯、苯乙烯、1,1-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、乙基苯、氯仿、甲苯、混合二甲苯、二氯甲烷、二甲基甲醯氨、四氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、甲醇、夫喃、混合甲酚、甲機異丁基酮、醋酸乙酯、二硫化碳
重金屬	砷、鉻(VI)、鎘、鉛
BNA	酚、致癌性多環芳香碳氫化合物、奈
酸氣	硝酸、鹽酸、硫酸

表 3-21 半導體製程主要使用的的氣體性質及 TLV-TWA 值³²

名稱	化學式	性質					TLV-TWA (ppm)
		高壓氣體	不燃性	助燃性	可燃性	毒性	
Silane	SiH ₄	液化氣體			X	X	5
Dichloro Silane	SiH ₂ Cl ₂	液化氣體			X	X	
Disilane	SiCl ₄	液化氣體	X			X	
Silicon Tetrachloride	Si ₂ H ₆	液化氣體			X	X	
Arsine	AsH ₃	液化氣體			X	X	0.05
Phosphine	PH ₃	液化氣體			X	X	0.3
Phosphorus Fluoride	PF ₃	壓縮氣體		X		X	
Phosphorus Oxychloride	POCl ₃		X			X	0.1
Diborate	B ₃ H ₆	液化氣體			X	X	0.1
Boron Trifluoride	BF ₃	壓縮氣體	X			X	1
Boron Trichloride	BCl ₃		X			X	
Hydrogen Selenide	H ₂ Se	液化氣體			X	X	0.05
Germanium Tetrahydride	GeH ₄	液化氣體			X	X	0.2
Nitrogen Fluoride	NF ₃	壓縮氣體		X		X	10
Sulfur Hexafluoride	SF ₆	液化氣體	X				
Tungsten Hexafluoride	WF ₆		X			X	0.1
Ammonia	NH ₃	液化氣體			X	X	25
Hydrogen Chloride	HCl	液化氣體	X			X	1
Hydrogen	H ₂	壓縮氣體			X		
Tetra fluoro Methane	CF ₄	壓縮氣體	X				
Carbon Monoxide	CO	壓縮氣體			X	X	50

表 3-22 PFC 及 HFC 停留在大氣的時間與全球升溫指數³⁴

化合物 Compounds	大氣殘留時間(年) Atmospheric Lifetime	全球升溫溫暖化指數 Global Warming Index
CF ₄	50000	6300
C ₂ F ₆	10000	12500
SF ₆	3200	24900
NF ₃	180	9720
CHF ₃	250	12100
CH ₂ F ₂	6	485
C ₂ HF ₅	36	2740
C ₂ H ₂ F ₄	18	1330
CO ₂	200	1

表 3-23 使用點端(POU)廢氣處理系統在製程廢氣的應用

設備種類	POU 控制技術
Wet clean hood with NH ₄ OH/H ₂ O ₂ bath	Wet scrubbing (with chemical addition)
Wet spray etcher with aqua regia	Wet scrubbing (with chemical addition)
Silicon EPI with hydrogen vented	Wet scrubbing (without chemical addition)
Silicon EPI with hydrogen abated	Oxidation with hydrogen present/wet scrubbing
Ion implant	Cold bed
Poly deposition; non-PFC clean	Oxidation using electric/wet scrubbing; or oxidation using fuel/wet scrubbing; or pre -pump reactor and post pump wet scrubbing
Poly deposition; PFC clean	Oxidation using electric/wet scrubbing; or pre -pump reactor and post pump wet scrubbing
Metal etch (aluminum)	Cold bed; or hot chemical bed; or wet scrubbing (high pH control with chemical addition)
Nitride deposition with silane; PFC clean	Oxidation using electric/wet scrubbing; or pre -pump reactor and post pump wet scrubbing
Nitride deposition with dichlorosilane; PFC clean	Hot chemical bed/ammonia control system; or oxidation using electric/wet scrubbing; or pre-pump reactor and post-pump wet scrubbing (low pH control with chemical addition)
Oxide deposition; PFC clean	Cold bed; or hot chemical bed; or oxidation using electric/wet scrubbing; or pre-pump reactor and post-pump wet scrubbing
Tungsten deposition; PFC clean	Cold bed; or hot chemical bed; or oxidation using electric/wet scrubbing; or pre-pump reactor and post-pump wet scrubbing; or wet scrubbing only (if low silane removal is acceptable)
Poly etch	Cold bed; or hot chemical bed; or wet scrubbing
BPSG oxide deposition; PFC clean	Hot chemical bed; or oxidation using electric/wet scrubbing; or pre-pump reactor and post-pump wet scrubbing

表 3-24 管末(End of Pipe)廢氣排放系統處理方式

廢氣種類	處理方式	使用之物料、化學品及燃料	化學反應式
一般排氣、 熱排氣、 酸鹼排氣	酸鹼廢氣處理系統： 濕式洗滌塔	水	
氯廢排氣	氯氣處理系統： 濕式洗滌塔	水，鹼液	$\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$
氨廢排氣	氨氣處理系統： 濕式洗滌塔	水，硫酸	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
有機廢排氣	有機廢氣處理系統： 經吸附材料吸附，脫附後燃燒	吸附劑、 天然氣	$\text{C}_n\text{H}_{2m} + (2n+m)/2\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$
矽甲烷排氣	矽甲烷排放系統： 經 POU 處理後直接排放		

表 3-25 PFC 排放減量的可行選擇方案

設備種類	晶圓尺寸		
	≤ 150mm	200mm	300mm
化學氣相沈積	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製程最佳化。 2. 選擇替代化學藥品。 3. 破壞去除方式較不可行 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製程最佳化。 2. 捕捉回收方式。 3. 選擇替代化學藥品。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 選擇替代化學藥品。 2. 製程最佳化。 3. 捕捉回收方式。
乾式蝕刻	無較佳之解決方式	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製程最佳化。 2. 捕捉回收方式。 3. 選擇替代化學藥品。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 捕捉回收方式。 2. 選擇替代化學藥品。 3. 製程最佳化。

表 3-26 製程酸槽之廢水種類及其特性

製程種類	使用化學品	目的	廢水中主要污染物
清洗製程	APM(NH ₄ OH+H ₂ O ₂ +H ₂ O)	去除微粒	含銨鹽及氧化劑
	HPM(HCl+H ₂ O ₂ +H ₂ O)	去除金屬離子	含氯鹽及氧化劑
	SPM(H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂)	去除有機物	濃硫酸及氧化劑
	DHF(HF+NH ₄ F)	去除自然氧化層	含氫氟酸及銨鹽
濕式蝕刻	HF+NH ₄ F	蝕刻二氧化矽層	含氫氟酸及銨鹽
	H ₃ PO ₄	蝕刻氮化矽層	含濃磷酸
	H ₃ PO ₄ (80%)+HNO ₃ (5%)+CH ₃ COOH(5%)	蝕刻鋁層	無機陰離子鹽類
	HF + HNO ₃ + CH ₃ COOH	蝕刻多晶矽層	無機陰離子、低 pH 值
顯影製程	NaOH	正光阻顯影	高 pH 值
	有機鹼	正光阻顯影	有機銨、高 pH 值
光阻去除	Solvent	有機去光阻	有機物
	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	無機去光阻	硫酸與有機物
CMP製程	氧化層研磨劑	研磨氧化層	高 pH 值及 SS
	金屬層研磨劑	研磨金屬層	低 pH 值及 SS
元件清洗	混酸	Quartz Clean	低 pH 值
	混酸	Parts Clean	低 pH 值
純水初段清洗	超純水	清洗	視清洗何種製程而定，一般為無機鹽類及有機物
純水後段潤濕	超純水	潤濕	主要為純水

表 3-27 純水系統之廢水種類及其特性

廢水種類	廢水特性
砂濾塔逆洗廢水	含懸浮固體物 (SS) 之排水。
活性碳塔逆洗廢水	含懸浮固體物 (SS) 之排水。
陰離子交換樹脂再生廢水	高 pH 值及陰離子鹽類。
陽離子交換樹脂再生廢水	低 pH 值及陽離子鹽類。
逆滲透膜濃縮水	含有鹽類。
超過濾濃縮水	含有 Particle。

表 3-28 製程廢水回收處理系統之排放廢水種類及其特性

廢水種類	廢水特性
活性碳塔逆洗廢水	含有溶解性有機物及含懸浮固體物 (SS) 之排水。
陰離子交換樹脂再生廢水	含有氟及陰離子鹽類及高 pH 值。
陽離子交換樹脂再生廢水	含有陽離子鹽類及低 pH 值。

表 3-29 廢氣濕式洗滌廢水種類及其特性

廢水種類	廢水特性
含氟排氣	含氟之鹼性廢水
一般酸鹼排氣	高 pH 值之鹼性廢水
含氯排氣	含有 NaCl、NaOCl 之鹼性廢水
含氨排氣	含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之酸性廢水

表 3-30 冷卻水塔排放水種類及其特性

廢水種類	廢水特性
冷卻水塔排放水	含有鹽類

表 3-31 甲晶圓廠之用水種類、用水量及百分比

用水種類	用水量(噸/日)	百分比(%)	備註
製程超純水系統用水	2510	59.7	1
純水設備逆洗用水	25	0.6	
製程廢水回收設備再生及逆洗用水	60	1.4	
廢氣洗滌用水	1085	25.8	2
製程空調軟水	45	1.1	
空調用水	310	7.4	3
廢水處理用水	30	0.7	
生活用水	95	2.3	
衛生設備用水	45	1.1	
總用水量	4205	100.0	

表 3-32 甲晶圓廠之回收水種類、回收水量及百分比

回收水種類	回收水量(噸/日)	百分比(%)	備註
純水系統逆滲透膜(RO)濃縮水	360	14.0	3
純水系統超過濾膜(UF)濃縮水	210	8.2	
製程(超純水)回收水	1577	61.4	1
外氣空調箱冷凝水	20	0.8	
廢氣洗滌回收水	400	15.6	2
總回收水量	2567	100.0	

表 3-33 甲晶圓廠之供水水源種類、水量及百分比

供水水源	水量(噸/日)	百分比(%)
自來水	1638	39.0
回收水	2567	61.0
總供水量	4205	100.0

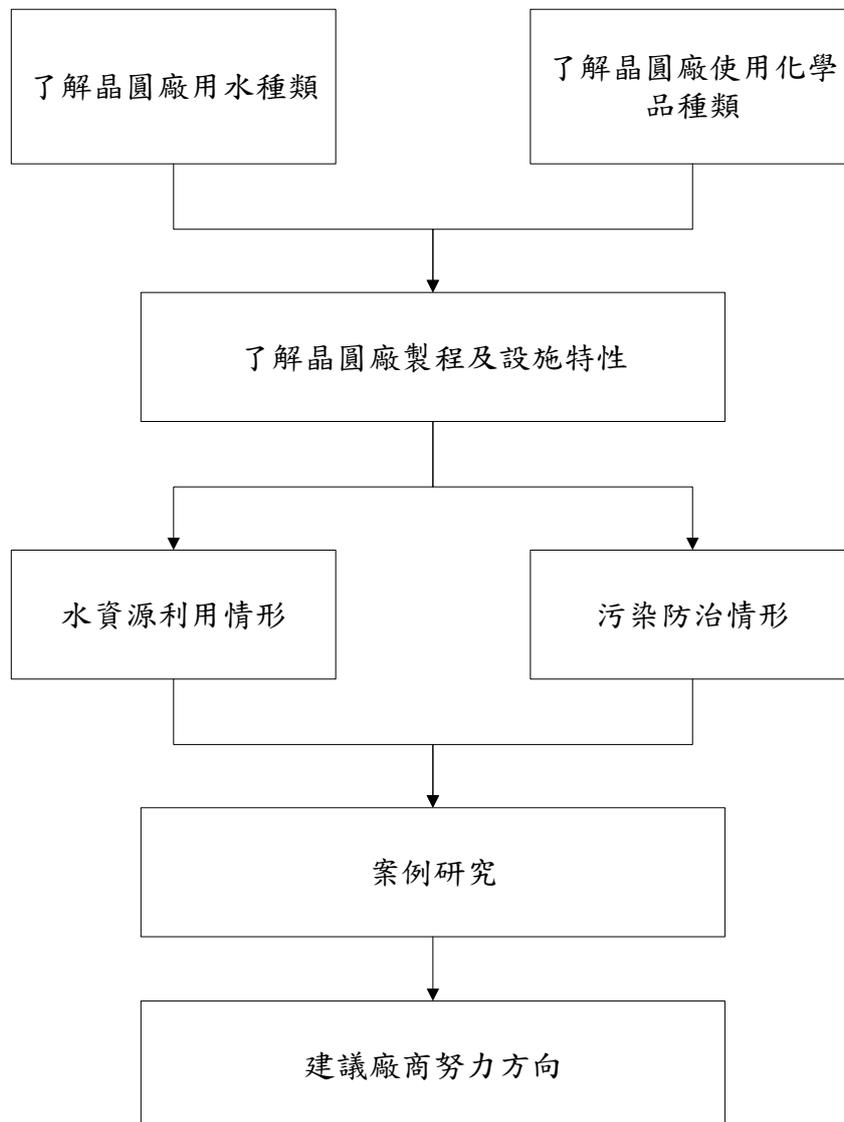


圖 1-1 研究流程

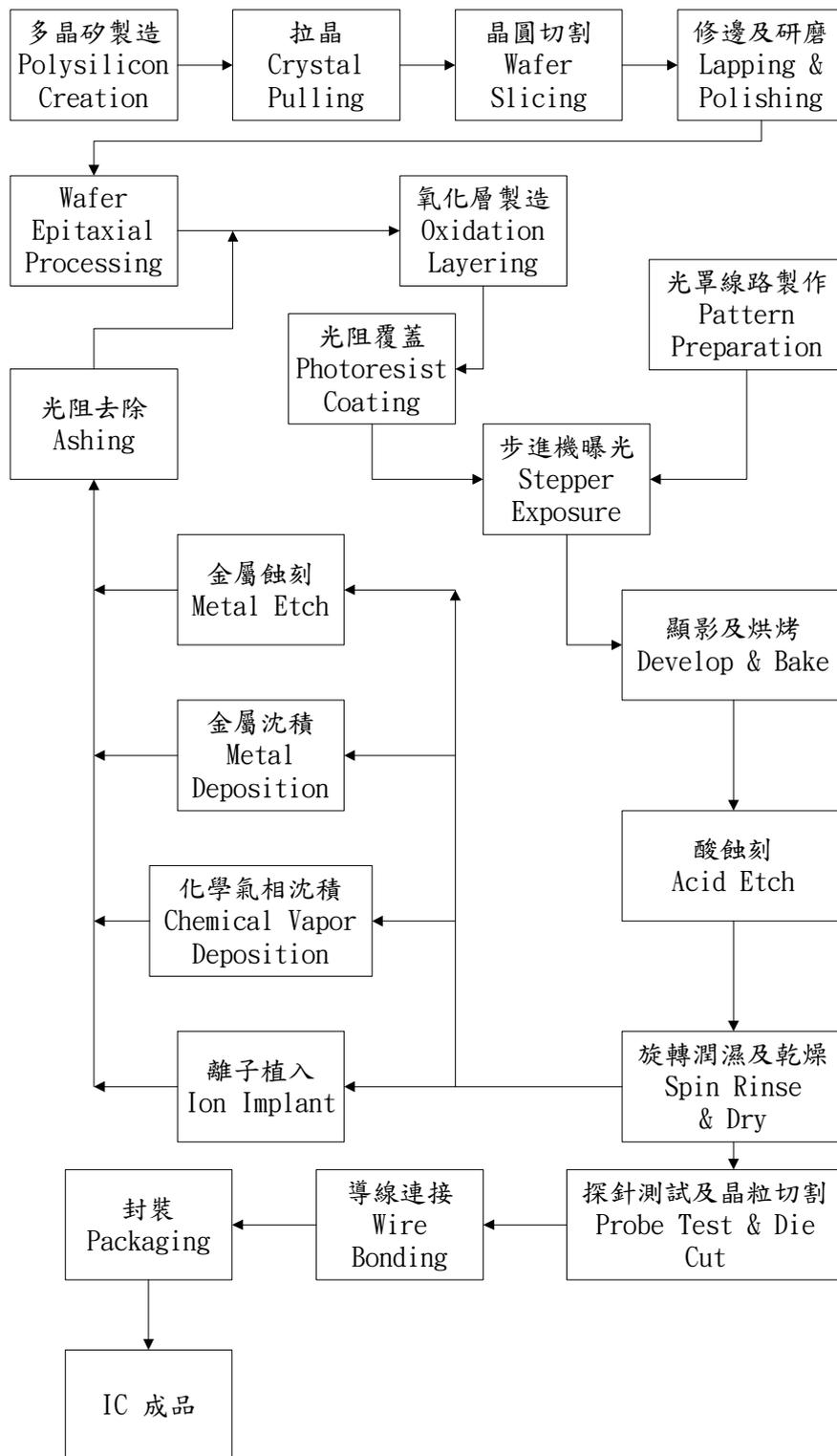


圖 2-1 半導體製作流程示意圖

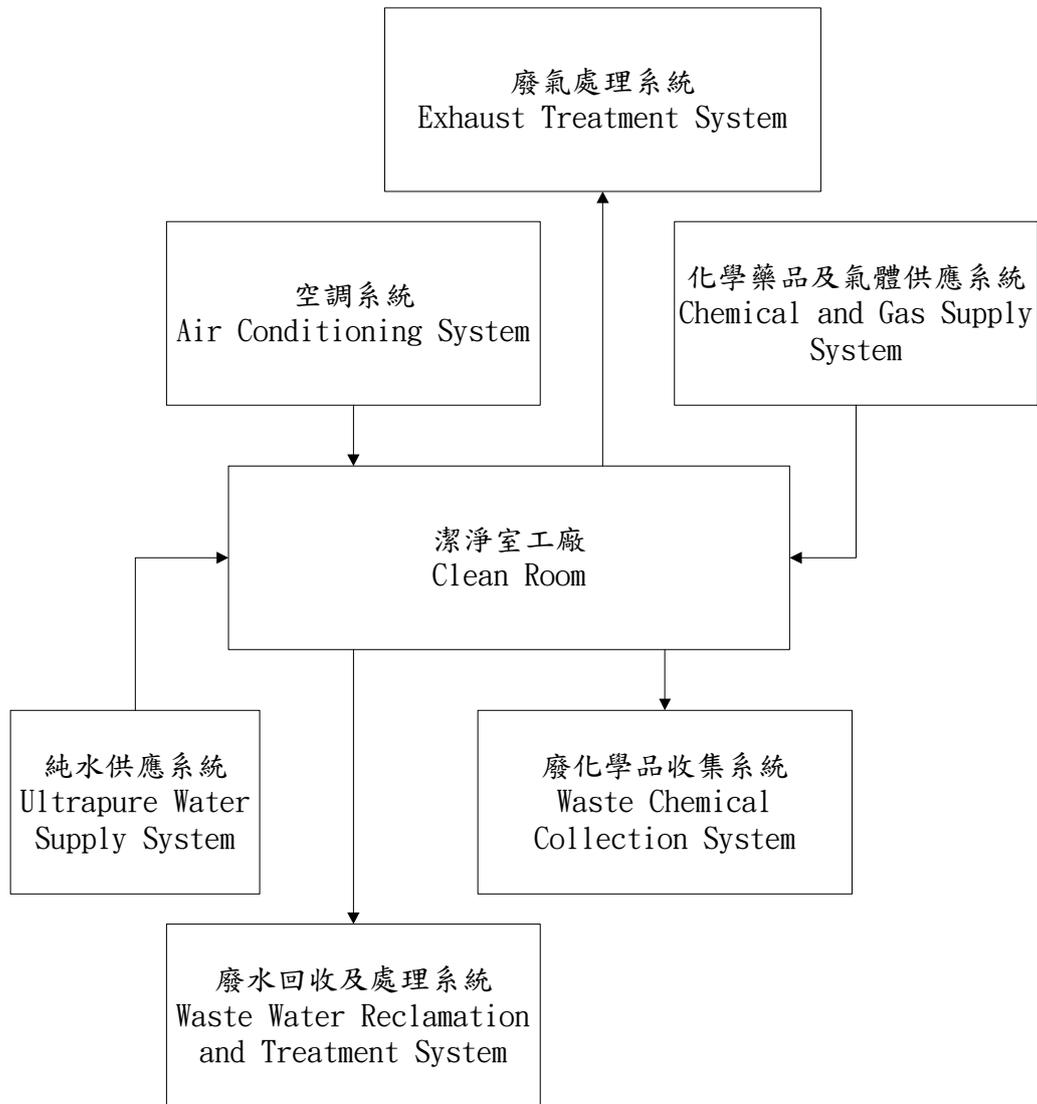


圖 3-1 晶圓製造廠主要設施示意圖

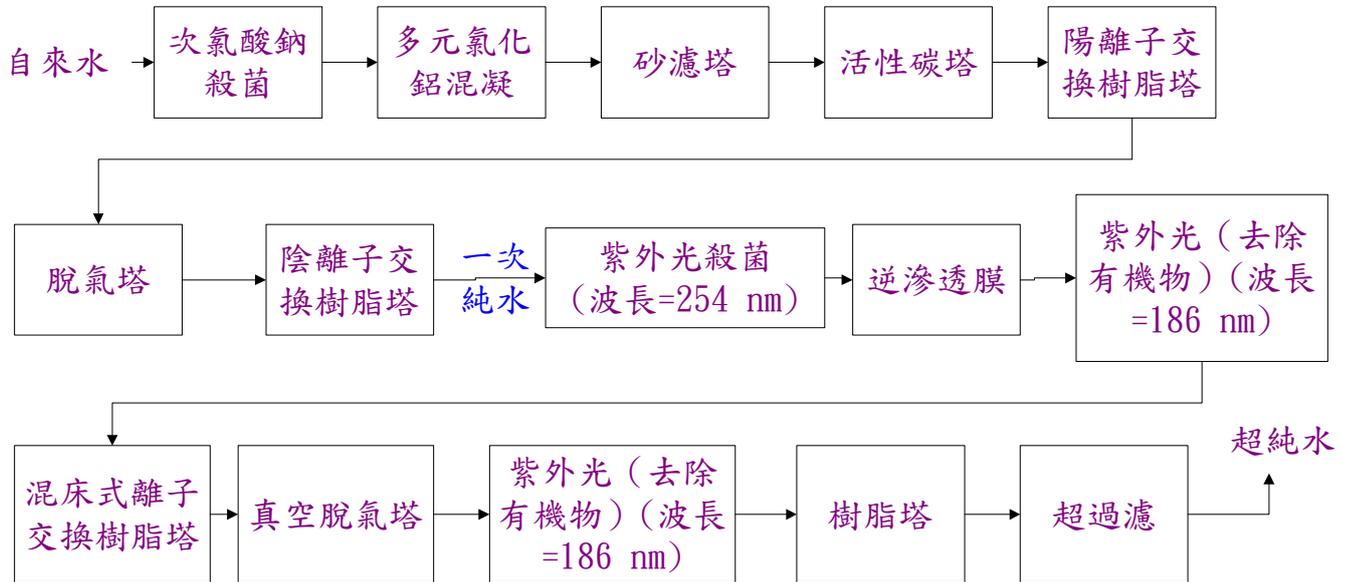


圖 3-2 晶圓製造廠超純水系統處理流程示意圖

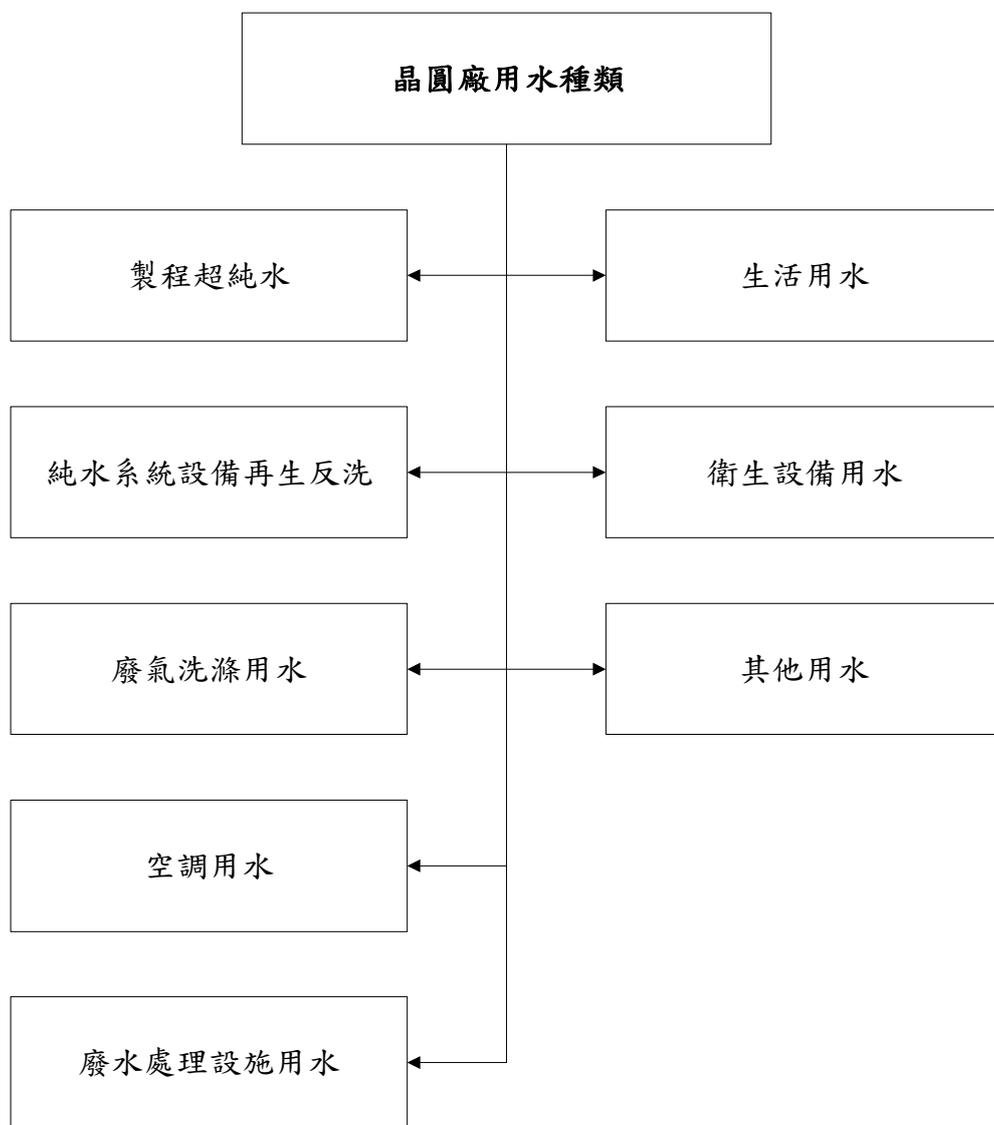


圖 3-3 晶圓製造廠用水種類示意圖

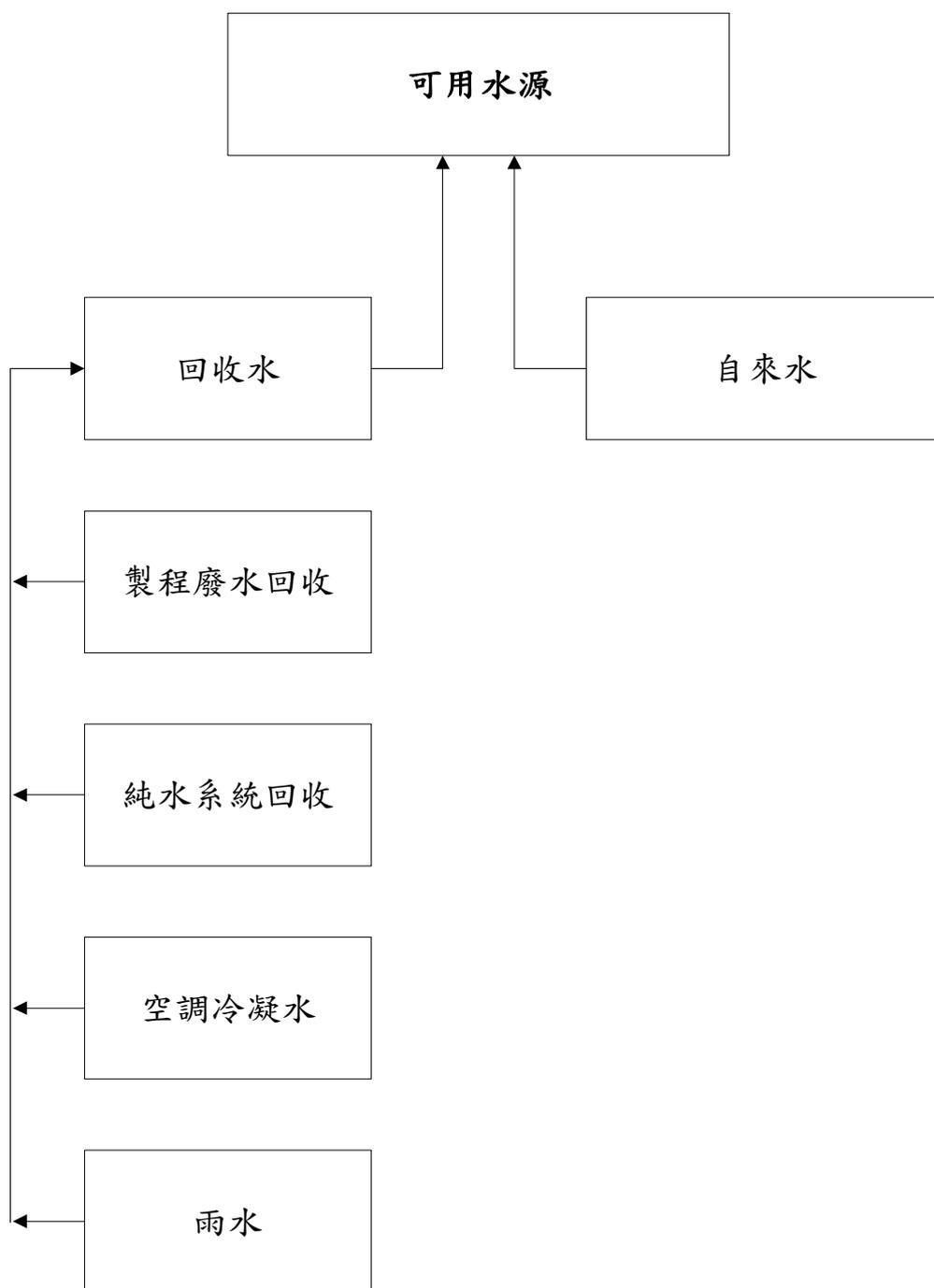


圖 3-4 晶圓製造廠可用水源之種類示意圖

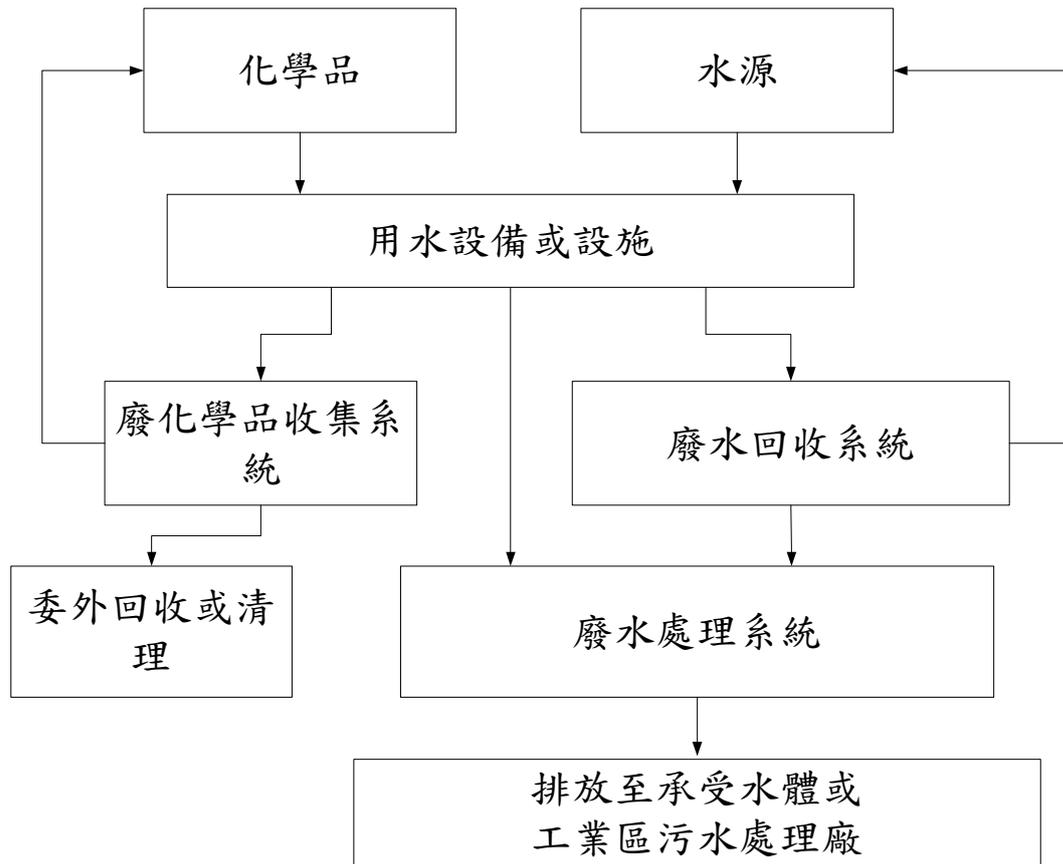


圖 3-5 晶圓製造廠之用水及廢水回收處理架構示意圖

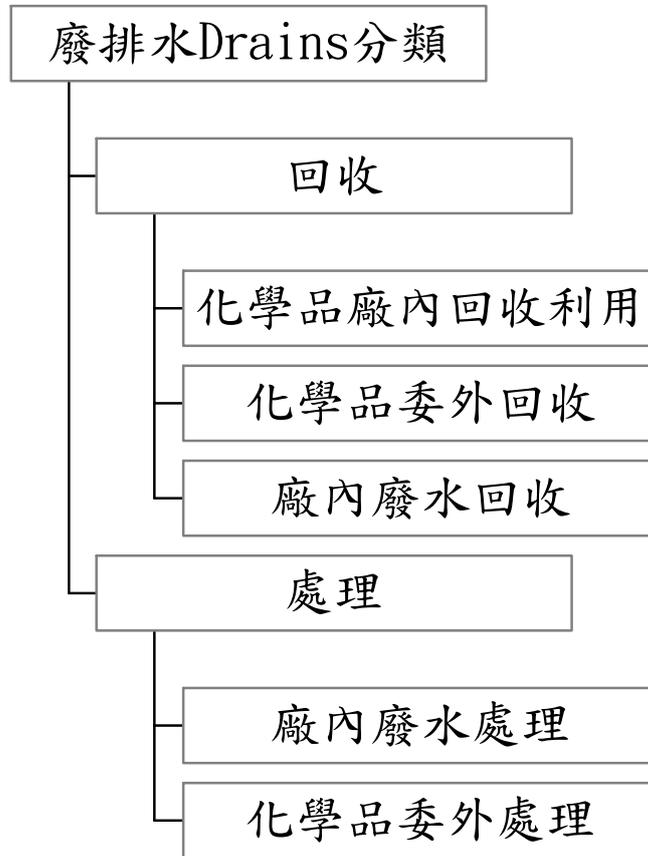


圖 3-6 晶圓製造廠廢排水 (Drains) 分類示意圖

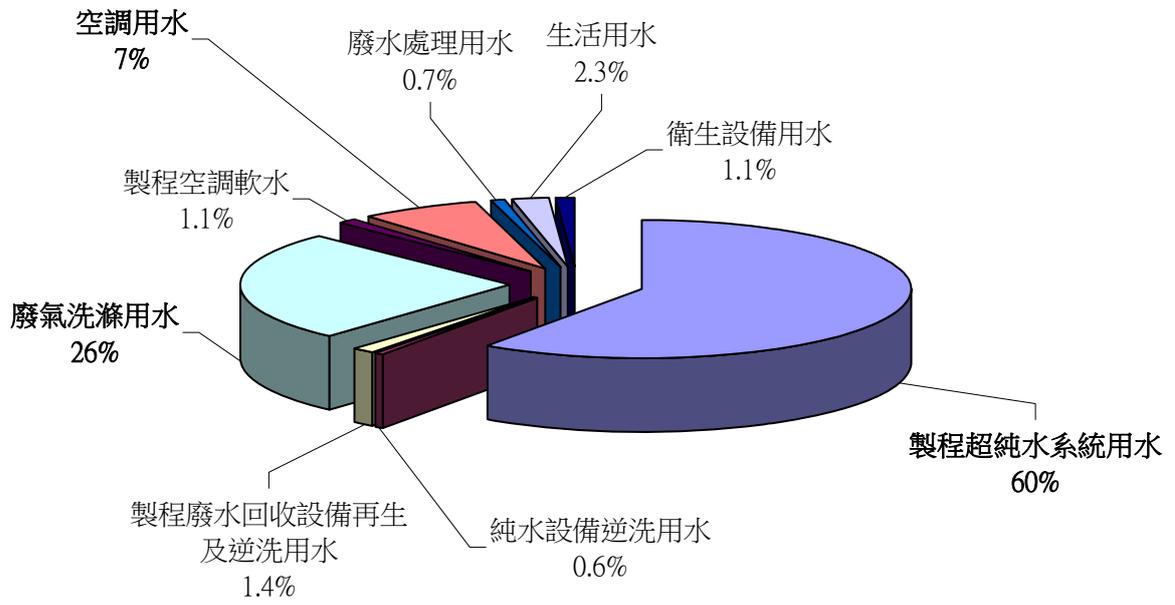


圖 3-8 甲晶圓廠用水種類及用水量百分比比例圖

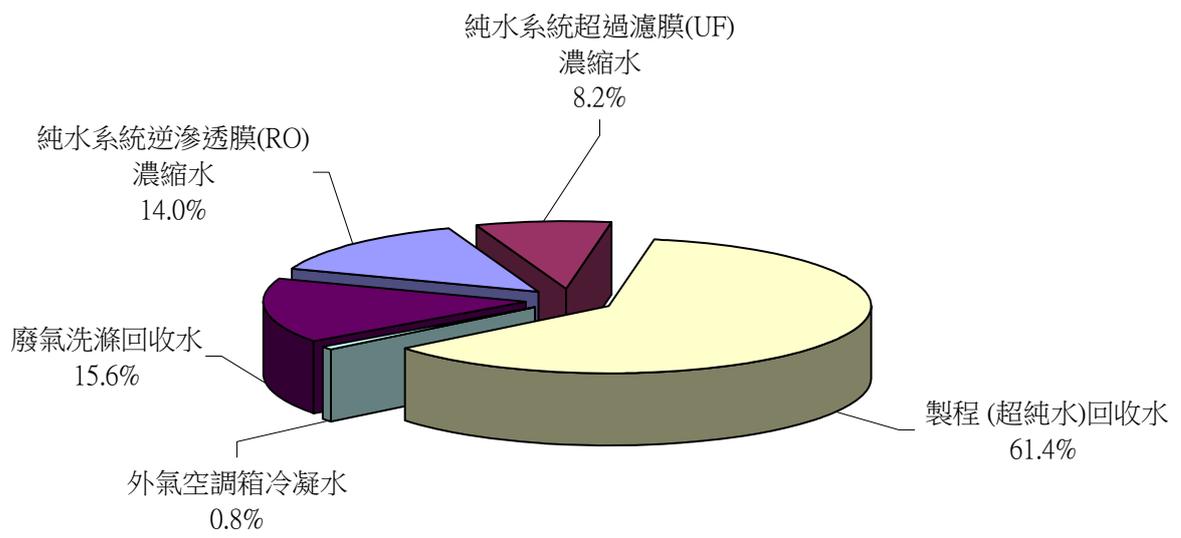


圖 3-9 甲晶圓廠回收水種類及回收量百分比比例圖

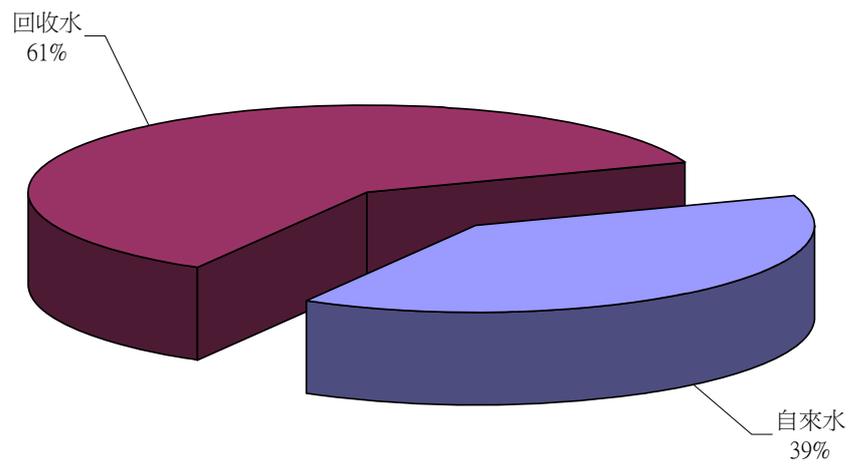


圖 3-10 甲晶圓廠之用水水源種類及水量百分比圖

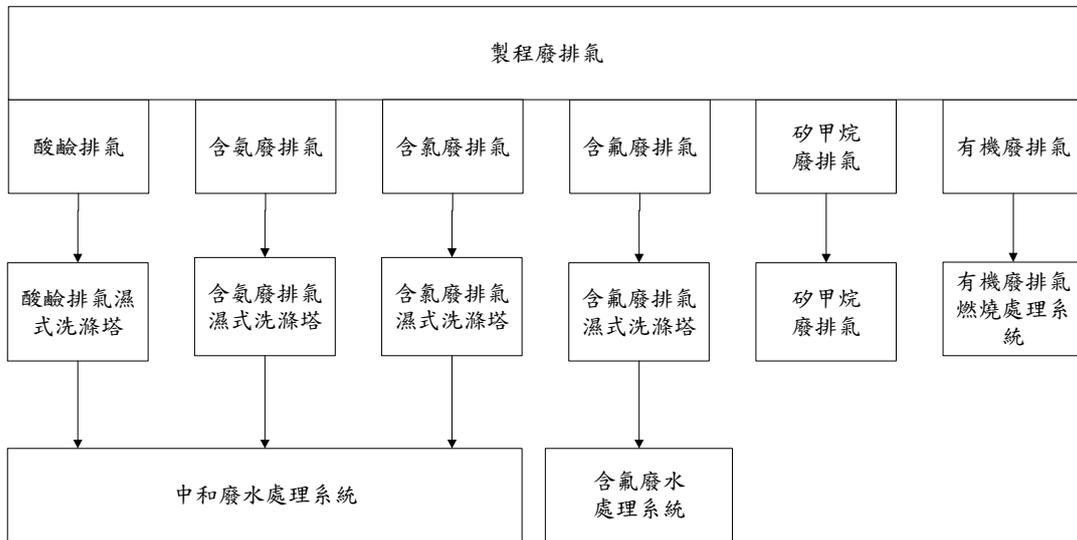


圖 3-11 乙晶圓廠之管末廢氣處理系統示意圖

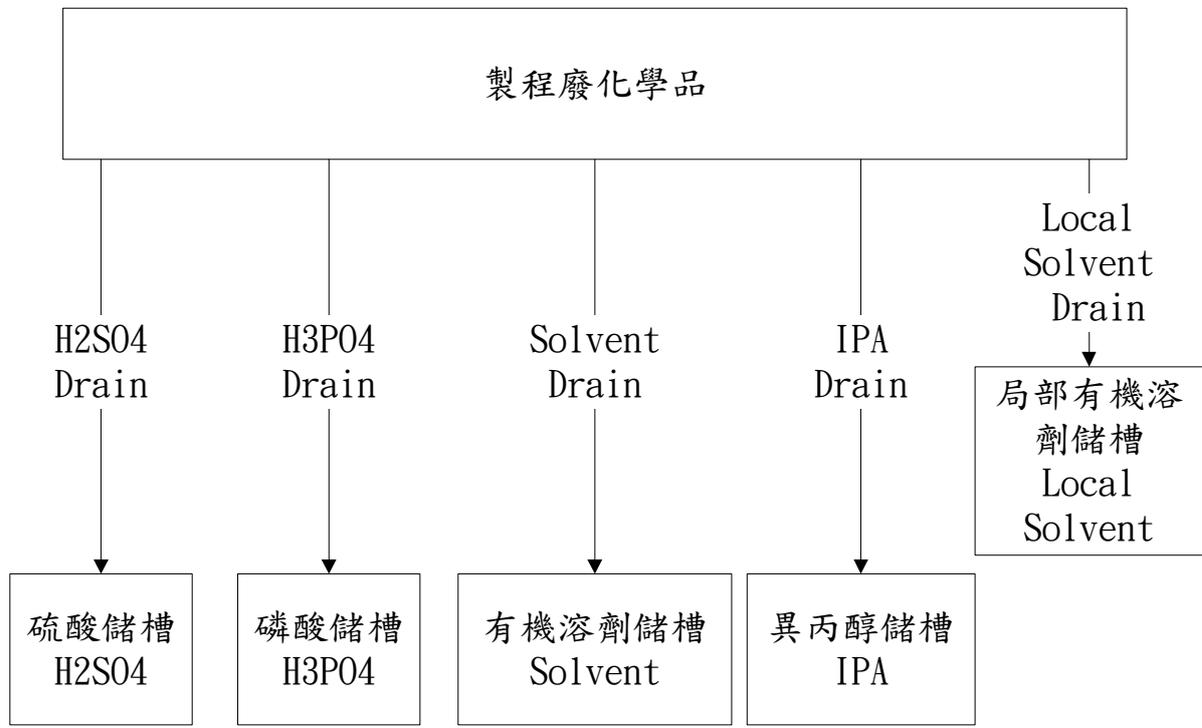


圖 3-12 乙晶圓製造廠化學品收集系統示意圖

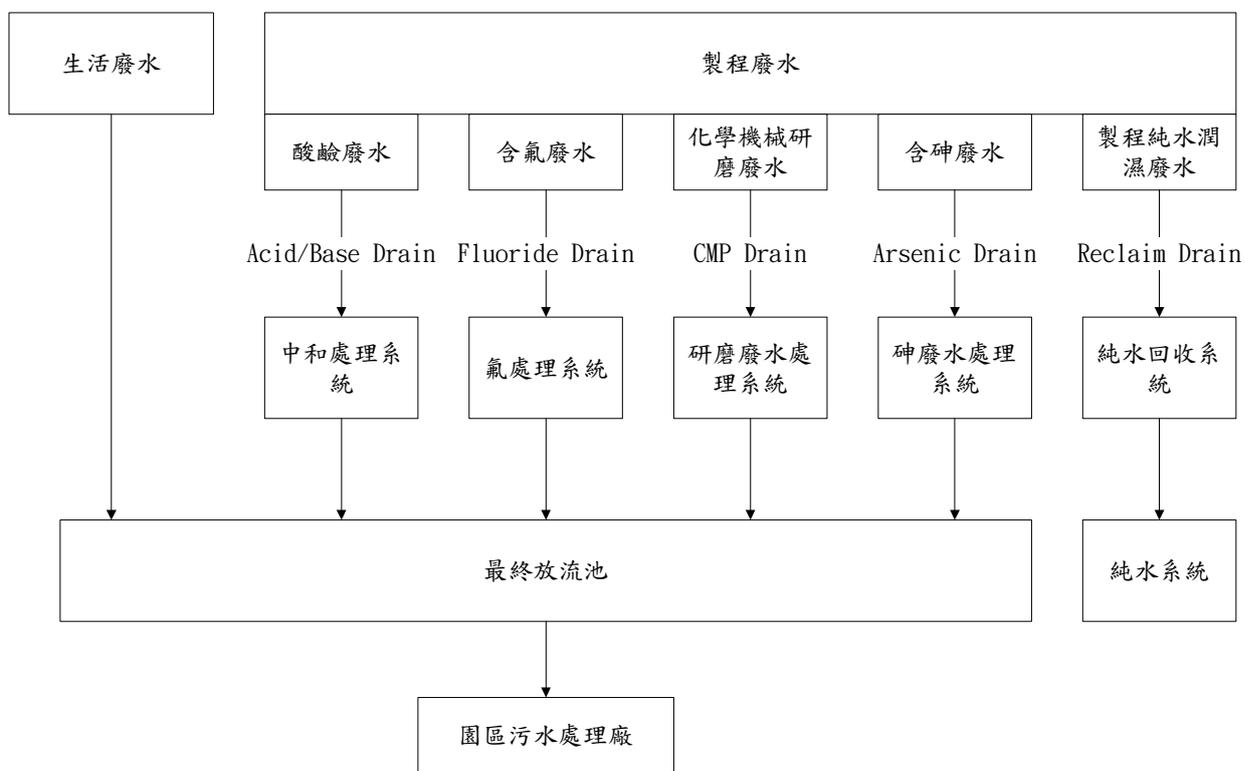


圖 3-13 乙晶圓廠之廢水回收及處理流程示意圖

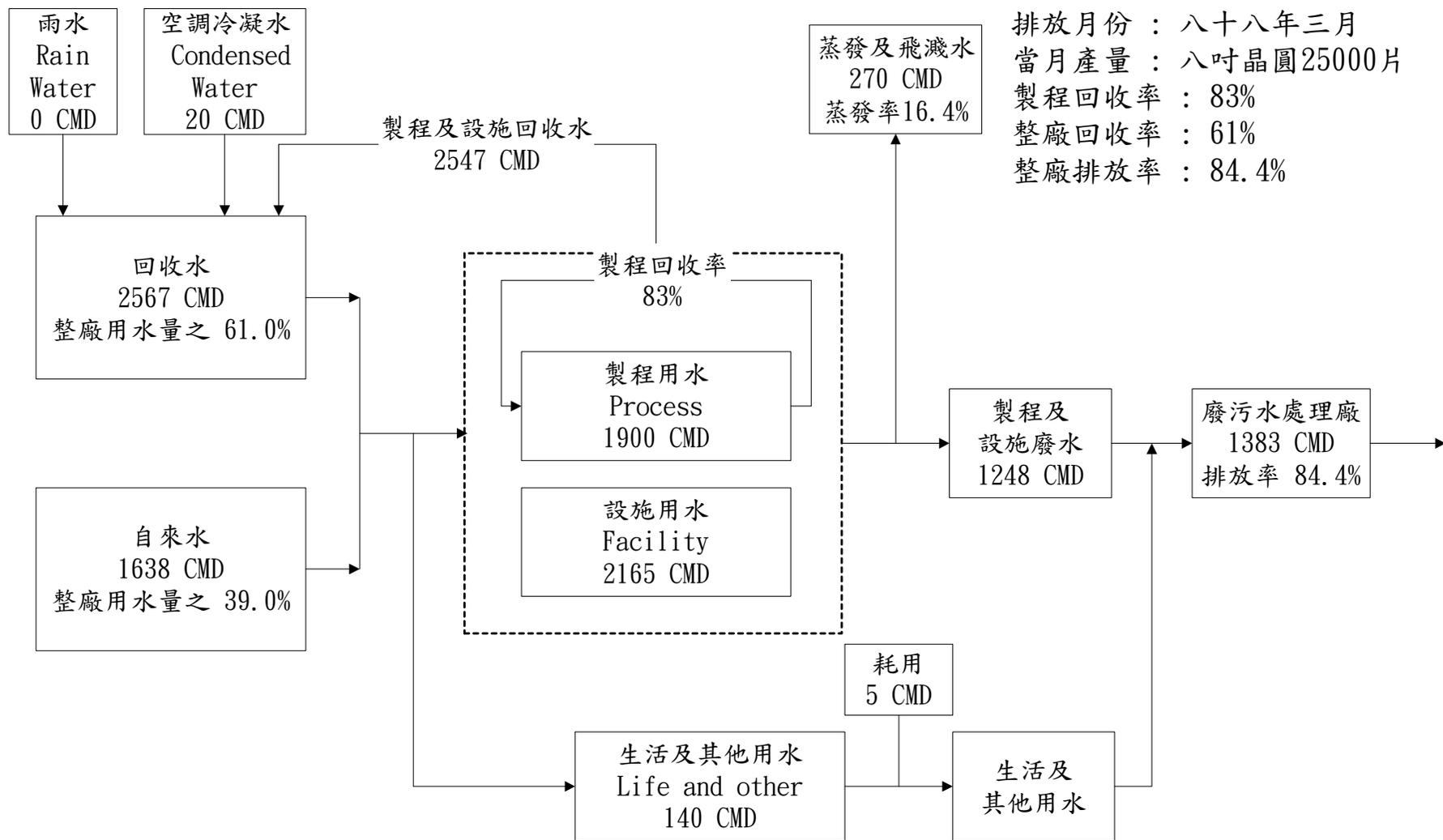


圖 5-1 建議之晶圓廠水平衡圖（以甲晶圓廠用水資料為例）

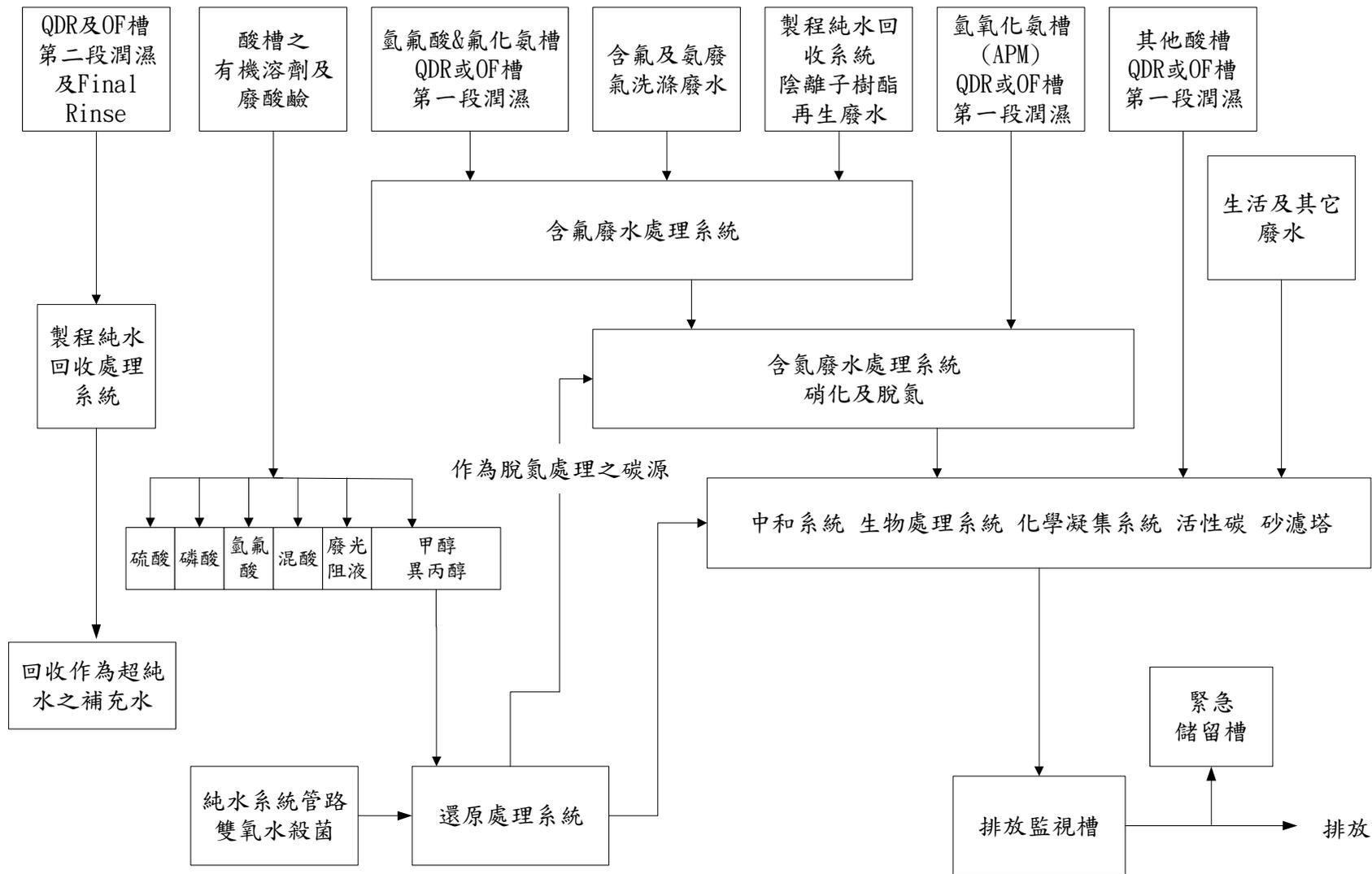


圖 5-2 建議之晶圓廠廢水處理流程示意圖