

半導體製程化學機械研磨污泥零廢棄技術開發成果

Achievements in the Development of Zero-waste Technology for Chemical-Mechanical Polishing Sludge in Semiconductor Manufacturing

謝雅敏 Y. M. Hsieh¹、周信輝 S. H. Chou²、謝興文 H. W. Hsieh³、
王銘隆 M. L. Wang³、官晉安 C. A. Kuan⁴、鄭文明 W. M. Cheng⁴
成信實業股份有限公司(Transcene Corp.) ¹總經理、²執行副總、³處長、⁴研究員

摘要/Abstract

本技術屬於都市採礦創新技術的開發專案，利用火法冶金及濕法冶金等兩大核心技術原理，進行CMP工業污泥的產品化開發，加工成為礦石粉及工業級硫酸銅等兩項產品。本技術將CMP污泥利用火法冶金中焙燒技術進行前處理矽鋁氧化物濃集，再利用濕法冶金中浸漬技術，使矽鋁氧化物與有價銅金屬進行分離，提高固相中矽鋁氧化物之純度，矽鋁氧化物再經粉體加工程序生產礦石粉產品，作為塑料、建材填充粉等用途。另一方面，分離後之液相，利用溶媒萃取製程，將液相中銅離子萃取反萃濃縮，產出硫酸銅水溶液產品供工業應用。於2022年8月至2023年4月完成先導廠試車驗證，規模為每日投料量1.2噸污泥。整體試車之總投料量為9.7噸CMP污泥，產出3.72噸礦石粉、硫酸銅水溶液0.66噸，並完成產品客戶驗證。本技術所獲得的先導廠試車生產操作參數，預計作為投料量約1萬噸/年產能規模之商轉工廠的設計參考資料。

This technology belongs to the development project of urban mining innovation technology. It uses the two core technical principles of pyrometallurgy and hydrometallurgy to carry out the product development of CMP industrial sludge, and process it into two products such as ore powder and industrial grade copper sulfate. This technology uses the roasting technology in pyrometallurgy to pre-treat silicon-aluminum oxides to concentrate CMP sludge, and then uses the impregnation technology in hydrometallurgy to separate silicon-aluminum oxides from valuable copper metals and increases the concentration of silicon in the solid phase. The purity of aluminum oxide, the silicon aluminum oxide is then processed into powder to produce ore powder products, which can be used as plastic filling powder and so on. On the other hand, the separated liquid phase is then extracted and concentrated by solvent extraction process to extract and concentrate the copper ions in the liquid phase to produce an aqueous solution of copper sulfate for industrial application. This technology was developed in August 2022, and the pilot plant test run was completed by April 2023, with a scale of 1.2 tons of sludge per day.



The total input volume of the overall test run is 9.7 tons of CMP sludge, and the output is 3.72 tons of ore powder, and the product customer verifications are completed; the output of copper sulfate aqueous solution is 0.66 tons. The obtained operating parameters of the pilot plant trial run are expected to be used as design reference materials for commercial conversion plants with a production capacity of about 10,000 tons per year.

關鍵字/Keywords

CMP污泥(CMP Sludge)、零廢棄技術(Zero-waste Technology)、火法冶金(Pyrometallurgy)、濕法冶金(Hydrometallurgy)、硫酸銅(Copper Sulfate)

污泥來源

CMP 污泥為化學機械研磨(Chemical-Mechanical Polishing; CMP)程序中產生的廢水經處理後所得之副產物。CMP程序是晶圓代工廠關鍵製程之一，此程序是為了使積體電路層平坦化，其研磨介質，主要之成分以氧化矽、氧化鋁、氧化鈣等高硬度的礦物陶瓷材料為主。經研磨後產生之研磨廢料再經廢水處理程序處理後會生成CMP污泥，此污泥目前主要以掩埋或作為水泥原料等去化方式，為了避免資源浪費，可利用城市採礦之概念將CMP污泥製成產品。

採樣取得之CMP污泥進行烘乾分析含水率並利用XRF分析成分。結果顯示，CMP污泥含水率約為60%，其主要成分為氧化矽、氧化鋁等研磨礦物；其餘成分為硫及銅等元素之化合物。

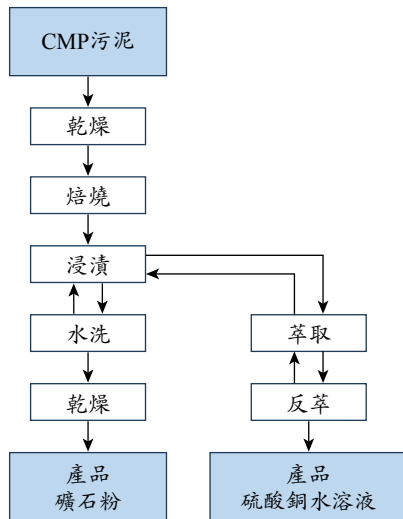
火法及濕法冶金技術介紹

火法冶金(Pyrometallurgy)是利用高溫條件將礦物或廢棄物中金屬及其他雜質進

行物理化學一系列之變化，使金屬與其他雜質進行分離，從而得到金屬的冶金方法。焙燒技術是其中常見的成熟技術之一，在低於物料熔化溫度下進行熱處理反應等之處理技術。CMP污泥經焙燒處理後可①使污泥中非氧化物礦物變成氧化物，有助於後續的濕法溶解程序；②去除污泥中可熱分解之易揮發成分；③使CMP污泥中粉狀物變成塊狀或球團狀，以利後續冶煉過程。

濕法冶金(Hydrometallurgy)是選用適合的酸或鹼性等化學溶液，將目標金屬溶解在溶液中，此過程稱為浸漬程序。經浸漬後得到的金屬液再根據金屬之化學性質不同進行分離，其分離程序包含沉澱法、溶媒萃取法、置換法、電解法、離子交換法、吸附法等。

溶媒萃取是利用溶媒去選擇性提取目標金屬離子，再從溶媒中卸載目標金屬，達到分離與控制純化與濃縮之目的。將CMP污泥進行浸漬處理，使銅成分分離到溶液中，再透過溶媒萃取處理，對溶液中的銅加以提取並濃縮，成為銅相關產品能再資源利用。



▲圖一 技術流程

火法及濕法冶金實驗設計

(1) 原料背景

台灣知名晶圓代工廠所提供之CMP污泥，含水率約60%；除氧化礦物等主成分之外，金屬銅之品位為1~2%。

(2) 實驗流程

依據本公司專利技術流程如圖一所示（中華民國專利號M640701），採用火法及濕法冶金之技術單元：焙燒、浸漬、萃取加以整合。將CMP污泥經乾燥及焙燒等火法冶金程序處理後，再使用浸漬、萃取等濕法冶金程序處理，浸漬後可分成固相及液相，其固相經水洗後可生產出礦石粉之產品；液相經萃取及反萃取後，可生產出硫酸銅水溶液。關鍵參數條件⁽¹⁻²⁾如下。

(3) 實驗結果

①**焙燒**：於不同焙燒溫度及不同時間下，將1 kg之CMP污泥放入高溫批次爐進行

▼表一 多批次萃取與反萃取實驗紀錄

批次	浸漬液銅濃度 (ppm)	萃取率 (%)	反萃率 (%)
1	3,234	98.55	97.61
2	3,267	98.53	99.34
3	3,135	98.50	99.55
4	3,432	98.66	98.57
5	3,432	98.66	99.11
6	3,234	98.48	99.58
7	3,300	98.58	99.46

處理。實驗結果顯示，於850°C、持溫1 hr可使CMP污泥灼熱減量<1%。

②**浸漬**：取焙燒後之CMP污泥添加不同比例之藥劑進行浸漬實驗。實驗結果顯示，常溫下，添加配方藥劑0.1 N、固液比1:4.5、反應1 hr，銅浸漬率達99%以上。

③**萃取**：將上述最佳條件獲得之浸漬液，進行溶媒萃取實驗。以小於500毫升之萃取瓶進行實驗，採用工業上常見之銅萃取劑LIX 984N，調整萃取劑濃度、油水比(O/A)、時間等參數，觀察萃取率之變化。實驗結果顯示，20%之LIX 984N、O/A = 1/4、進行三階萃取，其銅萃取率約98%。

④**反萃**：根據上述萃取之有機相，以硫酸作為反萃取進行反萃取實驗。變化硫酸濃度、O/A、時間等參數，觀察反萃率之變化。實驗結果顯示，添加30%之硫酸、O/A = 5/1、進行三階反萃取，其銅反萃取率約99%。為了確認最佳之實驗參數，進行多批次萃取與反萃取實驗，確保實驗之穩定性，其實驗結果，如表一所示。結果顯示，進行第一次萃取與反萃取時，萃取率及反萃率分別為98.55%及97.61%。隨著多



批次萃取與反萃取次數的增加，萃取率及反萃率均無明顯變化，萃取率及反萃率均達97.5%以上。

先導廠驗證規劃

(1) 設備

依圖一技術流程建置先導廠設備，根據每個單元指定參數設計設備產能。以整體最大每日投料量1.2噸污泥為建置目標。

(2) 試車期程

前述設備設計規模為每日可以連續執行1.2噸，而實際運行過程中為了方便人員排休管理之目的，單元操作量的認定採用每小時0.5噸，因人員休假而停機的空白時間不納入計算，整體設計規模維持設計值，與每日1.2噸相同。

試車將採取三個離線階段各別實行：第一階段先統一將所有污泥原料完成乾燥，進行成分化驗；待化驗成分完成及確認均勻化後，第二階段再進行焙燒、浸漬、水洗、萃取及反萃取等程序，所得之半成品進行品質化驗；待化驗完成後，第三階段再進行乾燥生產出產品。

先導廠生產實踐

(1) 生產流程

CMP污泥來料分析後，進入生產流程如圖一。

(2) 污泥含水率

CMP污泥運送來料共9,762公斤。經標準取樣五個樣品，並三重覆分析數據，獲知含水率均勻，約60.5%~61.6%。

(3) 乾燥

每批次200公斤污泥進行乾燥，設備參數：設備設定溫度200°C、批次時間4 hr，記錄每批乾燥污泥出料量，得知平均出料率約為44%。產出之乾料為咖啡色粉末，再經含水率分析後，平均含水率小於10%以下，可得知乾燥設備產出率穩定度佳。樣品經乾燥後，檢測其燒失量約17.54%~17.52%。乾燥污泥經XRF分析之結果顯示，主要成分為氧化矽、氧化鋁等礦物成分，其餘成分為硫化物及氧化銅。硫化物約4.17%~2.58%；氧化銅約1.61%~1.59%。

根據上述之分析結果，來料污泥外觀與品質之均勻性佳，為本次先導廠試車之有利起始條件。

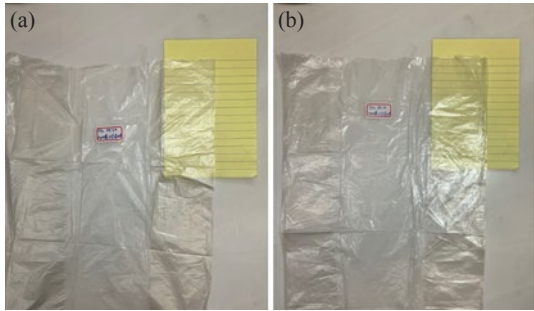
(4) 焙燒

將乾燥後污泥連續投料進入焙燒設備，操作參數：以30 kg/hr進行投料，設備溫度850°C、停留時間1 hr。記錄每日產出重量，平均得料率約85%，其焙燒產物均為淺灰白色，已看不出乾污泥之原色（咖啡色），再經實驗室量測燒失量均小於0.1%以下，由此可知，本設備之焙燒效果良好且均勻。

(5) 浸漬與水洗

將焙燒產物進行浸漬與水洗單元之試車，浸漬參數：配方藥劑濃度0.1 N、固液比1/4.5、時間1 hr。浸漬完成後，經固液分離設備，獲得固相泥餅及水相浸漬液。其泥餅再經相同固液比下進行三次水洗，使泥餅中所夾帶殘液充分洗除，獲得洗淨固體泥餅。

所得洗淨之固體泥餅進行乾燥，產出礦石粉產品，獲得產品量合計約3.72噸。產



▲圖二 打樣膜製品外觀，(a)膜厚10 μm、礦石粉占比35%；(b)膜厚10 μm、礦石粉占比30%

品經檢驗分析後，乾基氧化礦物成分含量約99.1~99.4%、產品含水率1.27~1.81%、產品粒度為10 μm以下、產品白度約56~70。此產品後續將送至下游廠商進行塑料填充粉產品驗證以及矽酸鈣板產品驗證。

下游之吹膜廠以最薄膜材厚度及最高石粉添加率為挑戰目標，藉以了解礦石粉適用極限。下游廠商之測試結果顯示，厚度10 μm下，礦石粉添加率選用35%及30%之占比，打樣品之製品外觀如圖二所示。根據外觀觀察，製品透明且無魚眼，適用性能極佳，獲得正面的實廠客戶驗證。另外礦石粉取代部分矽酸鈣板用料，亦獲得正面適用結果，製成之矽酸鈣板滿足原本規格。

將每日所得之浸漬液收集後量測浸漬液中銅離子濃度。經分析後，浸漬液銅離子濃度3,267~3,432 ppm，以固液比1:4.5推算，銅總溶出量約占固體1.47%~1.54%。若以氧化銅計算約是1.84%~1.925%。比對進料XRF分析結果，乾基污泥的氧化銅含量（參閱前述氧化銅含量1.61%~1.59%），銅的溶出量超過於原料XRF含量檢測值約

15~18%，此結果表示銅溶出效果極佳，可判斷應為全溶出。XRF檢測值較低具有合理性，是其檢驗原理不含低原子序之原子元素所致，例如碳氫物質等。

根據上述結果得知，製程配方藥劑與浸漬條件在先導廠試車過程具有再現性與良好穩定性。

(6) 萃取結果

根據上述浸漬液進行萃取單元試車，收集當日浸漬單元產生之浸漬液約2.2噸，於隔日進行萃取試車。萃取參數：萃取劑LIX 984N濃度20%、O/A=1/4、三階，連續萃取時間約13~14 hr，連續反萃取約3~4 hr。

銅濃縮液分析結果，三階萃餘液銅濃度約剩40~48 ppm，萃取率約98.5%。所得之含銅有機相進行反萃取，反萃參數：硫酸濃度30%、O/A = 5/1、三階，反萃率達99%以上，獲得硫酸銅水溶液產品總量合計約0.66噸，銅濃度達6.4%~6.6%。

本次萃取與反萃取之濃縮比例為20倍（萃取O/A = 1/4、反萃O/A = 5/1），以萃取劑20%濃度以及30%硫酸為反萃起始藥劑而言，均未達藥劑之最大裝載率，未來工廠運作可再進行優化。

(7) 先導廠結果

先導廠結果彙整如表二所示。

(8) 產品介紹

本技術所製造之產品為礦石粉及工業硫酸銅溶液。其產品礦石粉如圖三所示，從外觀來看礦石粉為淺灰白色粉末、粒徑D50為1.0 μm。經吹膜廠測試後，可生產厚度10 μm下，礦石粉添加率可達35%及30%之占比，已獲得正面的實廠客戶驗證。另



▼表二 先導廠結果

1.	設備採購安裝	2022年9~11月
2.	物料進場時間	2023年2月中
3.	投料時間	2023年3~4月
4.	設備單元操作	人力手動進行
5.	投入總量	污泥9.7噸
6.	產出礦石粉	3.72噸
7.	產出硫酸銅水溶液	0.66噸
8.	設備單元運作	正常
9.	空氣污染防治設備	正常
10.	作業健康環境	正常

外本技術生產之礦石粉也應用於製造矽酸鈣板，如圖四所示，可生產矽酸鈣板合格產品，通過實廠客戶驗證。

市售五水硫酸銅之水溶性為320 g/L，相當於飽和水溶液中銅含量為8%。前述模廠反萃產出之硫酸銅水溶液，銅含量約為6%，與市售五水硫酸銅相比，相當於75%的飽和水溶液，可供電解為生產陰極銅產品之母液用途。

結 論

於2022年8月至2023年4月完成先導廠試車驗證，規模為每日投料量1.2噸污泥。整體試車之總投料量為9.7噸CMP污泥，產出3.72噸礦石粉、硫酸銅水溶液0.66噸，完成產品客戶驗證。本技術所獲得的先導廠試車生產操作參數，預計作為投料量約1萬噸/年產能規模之商轉工廠之設計參考資料。🔗

誌 謝

研究經費部分補助來自經濟部工業局產業升級創新平台輔導計畫（名稱：半導體



▲圖三 礦石粉外觀



▲圖四 矽酸鈣板

製程化學機械研磨污泥零廢棄技術開發計畫，計畫編號：1113011），特此致謝。

本試驗於計畫執行期間受到台灣知名晶圓代工廠支持，獲得諸多協助，在此一併致謝。

參考文獻

- 2023年3月11日，謝雅敏，「半導體化學機械研磨(CMP)污泥零廢棄技術」，化學學會年會研討會論文。
- 2022年11月1日，謝雅敏，「半導體製程化學機械研磨污泥資源化開發」，2022區域能源資源循環利用技術研討會，主辦單位：經濟部工業局。
- 「銅濕法冶金理論與實踐」，張儀、文書明，化學工業出版社，2014年3月1日。