U.D.C. 621.3.049.774′14.002:628.543

半導体製造工場の廃水処理

Wastewater Treatment for Semiconductor Manufacturing Factory

今関昭夫* *Akio Imazeki*
佐分利治* *Osamu Saburi*
山崎征* *Sei Yamazaki*

半導体製造工場からのふっ素含有廃水は，半導体製造技術の急激な進展に伴い，廃水中の共存イオンの種類も多く，水量も急増している。年々厳しくなってきている排水規制に対処するため，これらに対応した処理方法を確立する必要がある。

この廃水処理としては，カルシウム塩添加による凝集沈殿法が用いられているが，より厳しい基準に対応するためにアルミニウム塩添加法及びイオン交換樹脂法の処理技術を開発し，更に廃水の再利用を行なった。また，これらの処理によって発生する汚泥の再資源化，汚泥減容方法について検討を行なった。以上の技術は今後の厳しい排出基準への対応と，ますます増加が予想される汚泥処分問題の解決手段を示している。

1 緒　言

半導体製造工場から排出される廃水は，製造工程の進歩，生産量の増大に伴い水質的，水量的に変化してきている。

また，処理対象廃水は各工程ごとに種々あるが，その中でもふっ化水素酸を主体とした混酸のウェーハ・エッチング廃水が水量的に最も多く排出されている。規制の対象となるのは，主としてふっ素でありその処理方法が重要な課題である。

ここではウェーハ・エッチング廃水の性状とふっ素の処理法。用水節約のための廃水の再利用法のほか，今まであまり重視されなかった処理過程から発生する汚泥の再資源化法と汚泥減容法とについて述べる。

2 廃水の性状

半導体製造工場では，**図1**[1]に示すように廃水の種類が多い。特にふっ酸廃水には，ウェーハの脱脂洗浄に用いる有機溶剤やエッチングのためのふっ化水素酸を主体とした混酸などがあり，廃水中には種々の化合物が混入してくる。

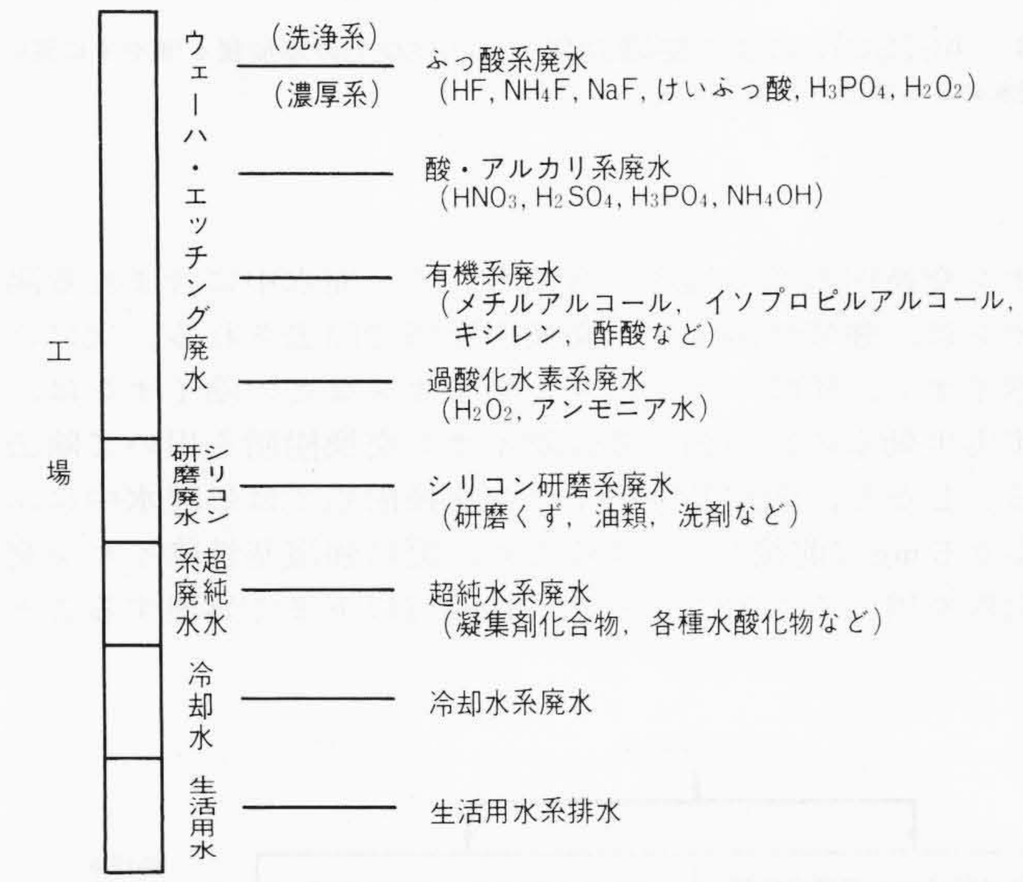


図1　半導体製造工場の廃水の種類　半導体製造工場の廃水のうちウェーハ・エッチング廃水の水量が最も多い。

表1　原水水質　水質変動の大きいのが特徴である。

項　目	A 工 場	B 工 場	C 工 場
pH （－）	2～3	2～3	2～3
ふっ素（mg/l）	200～900	100～600	300～500
りん酸（mg/l）	10～200	5～10	20～50
COD_{Mn}（mg/l）	10～100	20～200	10～50

注：洗浄系と濃厚系廃水の混合水質を示す。

なお，有機溶剤は大部分回収されるが，一部は廃水中に混入してくる。エッチング廃水は，濃厚系と希薄な洗浄系とに分別処理している場合とこれらを混合処理している場合とがあり，後者には主として凝集沈殿処理法が用いられている。**表1**に廃水の水質例を示す。

工場によってふっ素の濃度に大幅な変動があることが注目され，それぞれの濃度に応じた処理法を適用する必要がある。

3 廃水の処理方法

3.1 凝集沈殿処理法

3.1.1 カルシウム塩添加法

廃水中のふっ素の形態は，HF（ふっ化水素酸），NH_4F（ふっ化アンモニウム），NaF（ふっ化ナトリウム）などのほか，ウェーハの洗浄時ふっ素との反応によって生じたH_2SiF_6（けいふっ化水素酸）などの形態となっているものもある。これらのふっ素の除去法に最も多く用いられている処理方法は，$Ca(OH)_2$（水酸化カルシウム）を添加し，下記の反応式に示すように，溶解度の低いCaF_2（ふっ化カルシウム）を生成させ，沈殿分離[2]する方法である。

その処理フローシートを**図2**に示す。

$$HF+Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow +H_2O \cdots\cdots (1)$$

$$NH_4F+Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow +NH_4OH \cdots\cdots (2)$$

$$H_2SiF_6+Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow +H_2SiO_3+3H_2O \cdots (3)$$

この方法によれば，理論的には純粋なCaF_2の溶解度積[3]は4.9×10^{-11}で，ふっ素濃度は8 mg/l以下にできるはずであるが，共存イオンの影響やふっ素の錯体の存在などによって，

* 日立プラント建設株式会社

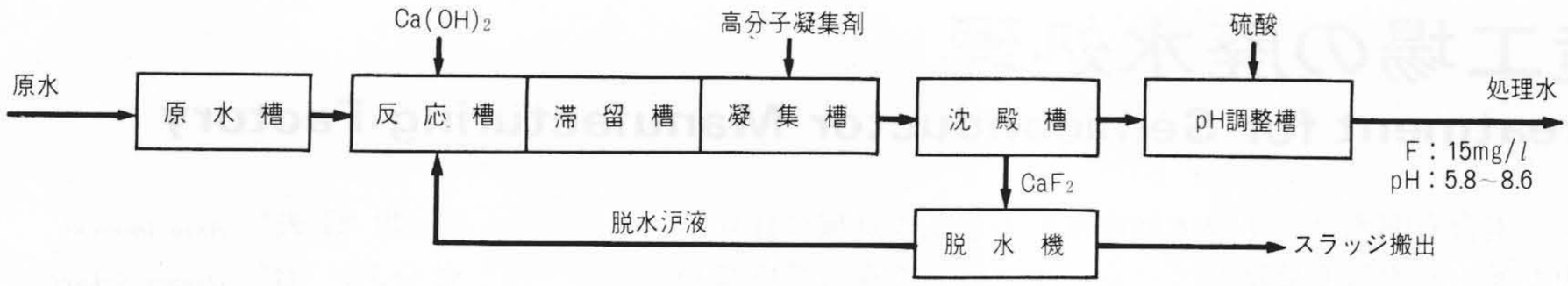


図2 Ca(OH)2(水酸化カルシウム)による凝集沈殿法 ふっ素をCa(OH)2と反応させ凝集沈殿を行なう。

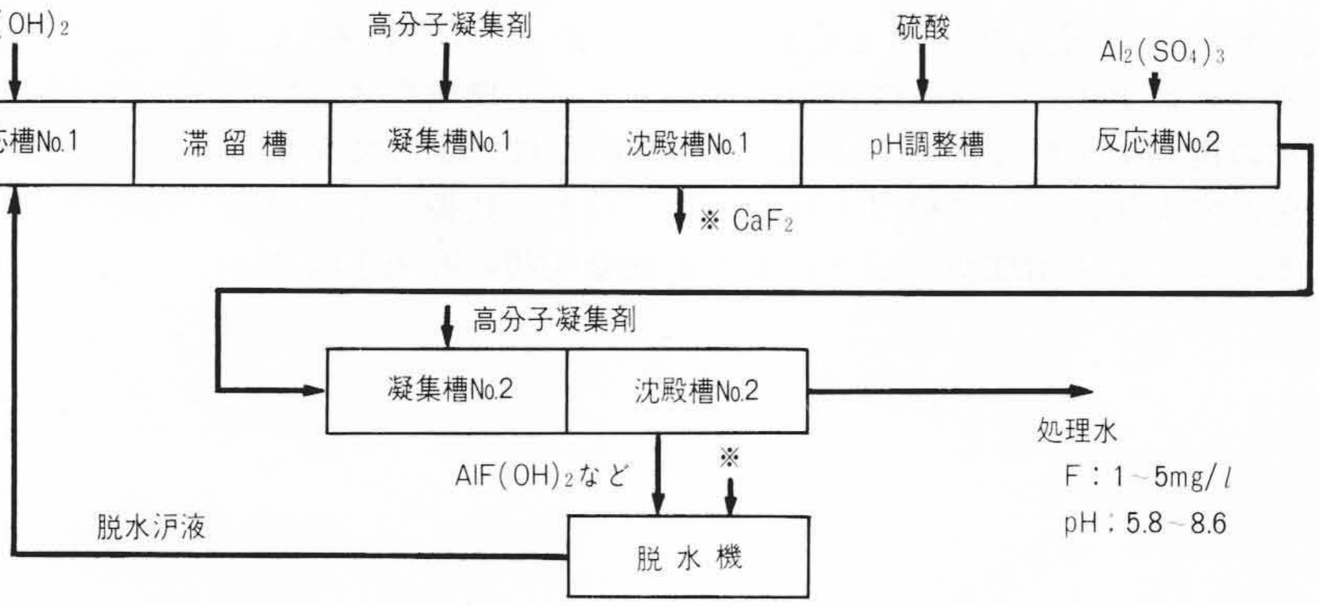


図3 Al2(SO4)3(硫酸アルミニウム)による処理フローシート ふっ素を1～5 mg/lに処理する。

8 mg/l以下までは処理することができない。そこでpH10以上になるようにCa(OH)2を過剰に加え，処理水のふっ素濃度を10～15mg/lに処理している。

3.1.2 アルミニウム塩添加による高度処理法

ふっ素の排出基準値は，総理府令による全国一律基準では15mg/l以下であるが，地方自治体によってはいわゆる上のせ基準が設けられて8 mg/l以下という厳しい基準もあり，3.1.1項のカルシウム塩添加法では8 mg/l以下まで処理することができない。

これに対応する処理方法として，2段凝集処理方法[2]を用いている。その方法は，3.1.1項のカルシウム塩添加法の処理水にアルミニウム塩を添加し，次の(4)式，(5)式に示す難溶性のヒドロふっ素錯体の沈殿物を生成させ，水酸化アルミニウムとともに沈殿分離させる方式である。

その処理フローシートを**図3**に示す。

$$Al^{3+}+2OH^-+F^-\rightarrow AlF(OH)_2\downarrow \cdots\cdots(4)$$

$$Al^{3+}+OH^-+2F^-\rightarrow AlF_2(OH)\downarrow \cdots\cdots(5)$$

なお，その実験結果の一例を**図4**に示す。同図から，Al2(SO4)3(硫酸アルミニウム)を2,000mg/l以上添加すると，処理水ふっ素濃度を5 mg/l以下とすることができる。

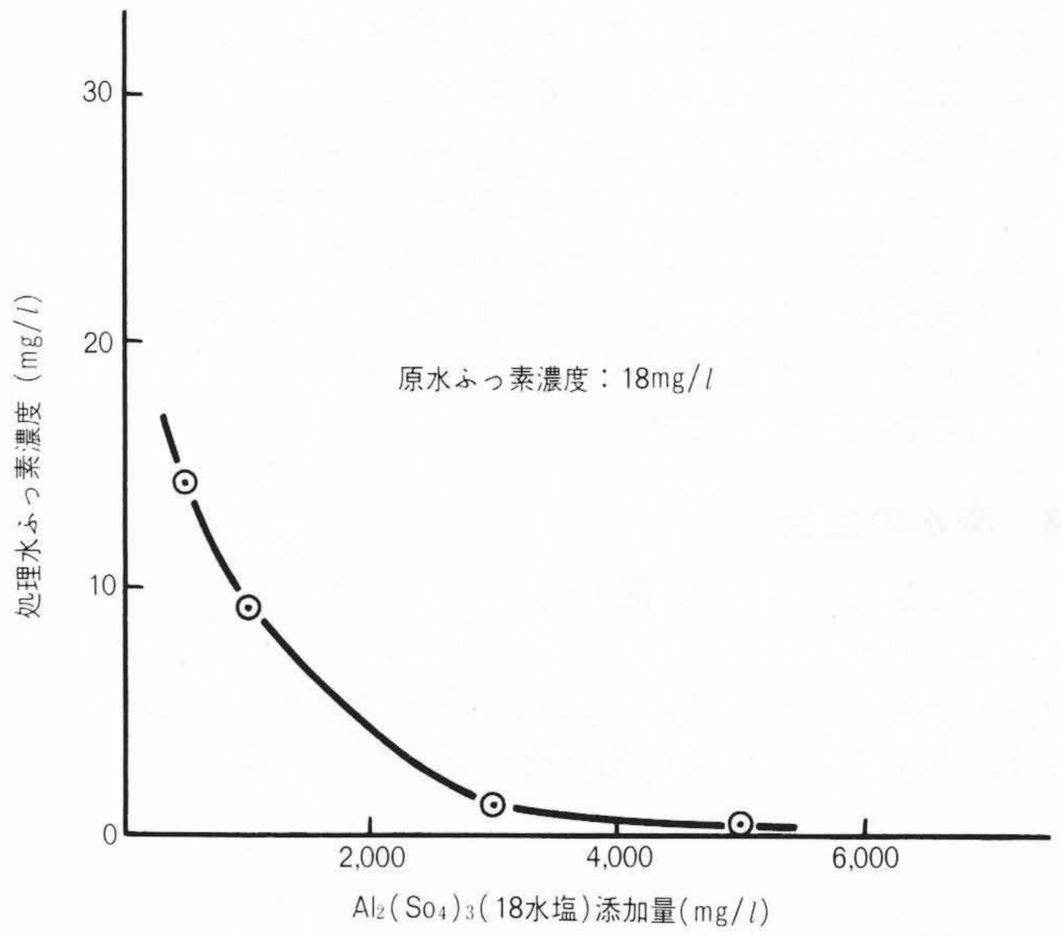


図4 Al2(SO4)3による処理効果 Al2(SO4)3の添加量を増やすに従い処理水のふっ素濃度は低下する。

3.2 イオン交換処理法

イオン交換処理法は，主に水資源の節約を目的として再利用するため洗浄系廃水を高度に浄化するときに用いられる。イオン交換処理法では，処理水中のふっ素濃度を1 mg/l以下にすることができ，またふっ素イオン以外の陽イオン，陰イオンも同時に除去することができる。廃水の再利用を目的としたイオン交換処理法の処理フローシートの一例を**図5**に示す。廃水はまず活性炭塔に入りここで有機物を除去した後，イオン交換樹脂塔で処理が行なわれる。廃水中に含まれる陽イオンは，強酸性陽イオン交換樹脂塔で除去される。次にふっ素イオン，硝酸イオン，りん酸イオンなどの陰イオンは，まず再生効率の高い弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いて除去する。しかし，弱塩基性陰イオン交換樹脂では処理水中にふっ素が5 mg/l前後リークするため，更に強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることによって，1 mg/l以下まで処理すること

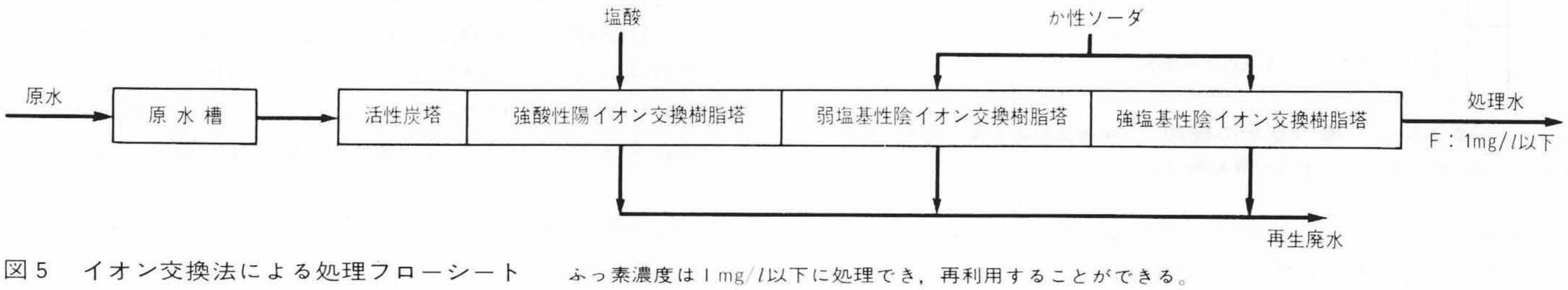


図5 イオン交換法による処理フローシート ふっ素濃度は1 mg/l以下に処理でき，再利用することができる。

表2　A工場のイオン交換法装置の仕様　処理水のふっ素濃度は1mg/l以下，電導度は100μs/cm以下であった。

水　量	30 m^3/h
原水水質	全陽イオン濃度 200mg/l(as$CaCO_3$) 全陰イオン濃度 1,000mg/l(as$CaCO_3$)
活性炭塔	直径 2,000mm×高さ 4,000mm (活性炭量 3,000l)
強酸性陽イオン交換樹脂塔	直径 1,600mm×高さ 2,500mm (樹脂量 2,500l)
弱塩基性陰イオン交換樹脂塔	直径 1,800mm×高さ 3,000mm (樹脂量 4,200l)
強塩基性陰イオン交換樹脂塔	直径 850mm×高さ 2,000mm (樹脂量 550l)

ができる。

表2にA工場に設置した装置の仕様を示す。A工場での処理水はふっ素濃度1mg/l以下，電導度100μs/cm以下で，半導体製造用の純水設備の供給水として用いている。

なお，イオン交換樹脂塔の再生時に排出される廃液は，3.1節に示す$Ca(OH)_2$による凝集沈殿処理法などで処理し放流する。

4　汚泥の処理方法

3章に示す各処理方法は，主としてウェーハ・エッチング廃水を対象として処理水のふっ素濃度を低下させる目的で開発を進めてきた。

しかし，処理過程から発生する汚泥の処理・処分については，あまり検討はされていなかった。例えば，3.1.1項の$Ca(OH)_2$による沈殿分離法では，処理効果を安定させるため過剰の$Ca(OH)_2$を添加していた。このため，ふっ素1に対して約10倍に相当する汚泥が発生している。

これらの汚泥は，埋立てなどで処分を行なっていたが，埋立場所に限度があり汚泥の処分場所が規制されることも予想される。これに対処するため，汚泥の処理方法がクローズアップされるものと考えられる。本報では，汚泥の処理方法として再資源化と汚泥量減容化の方法とを検討した。

4.1　汚泥の再資源化法

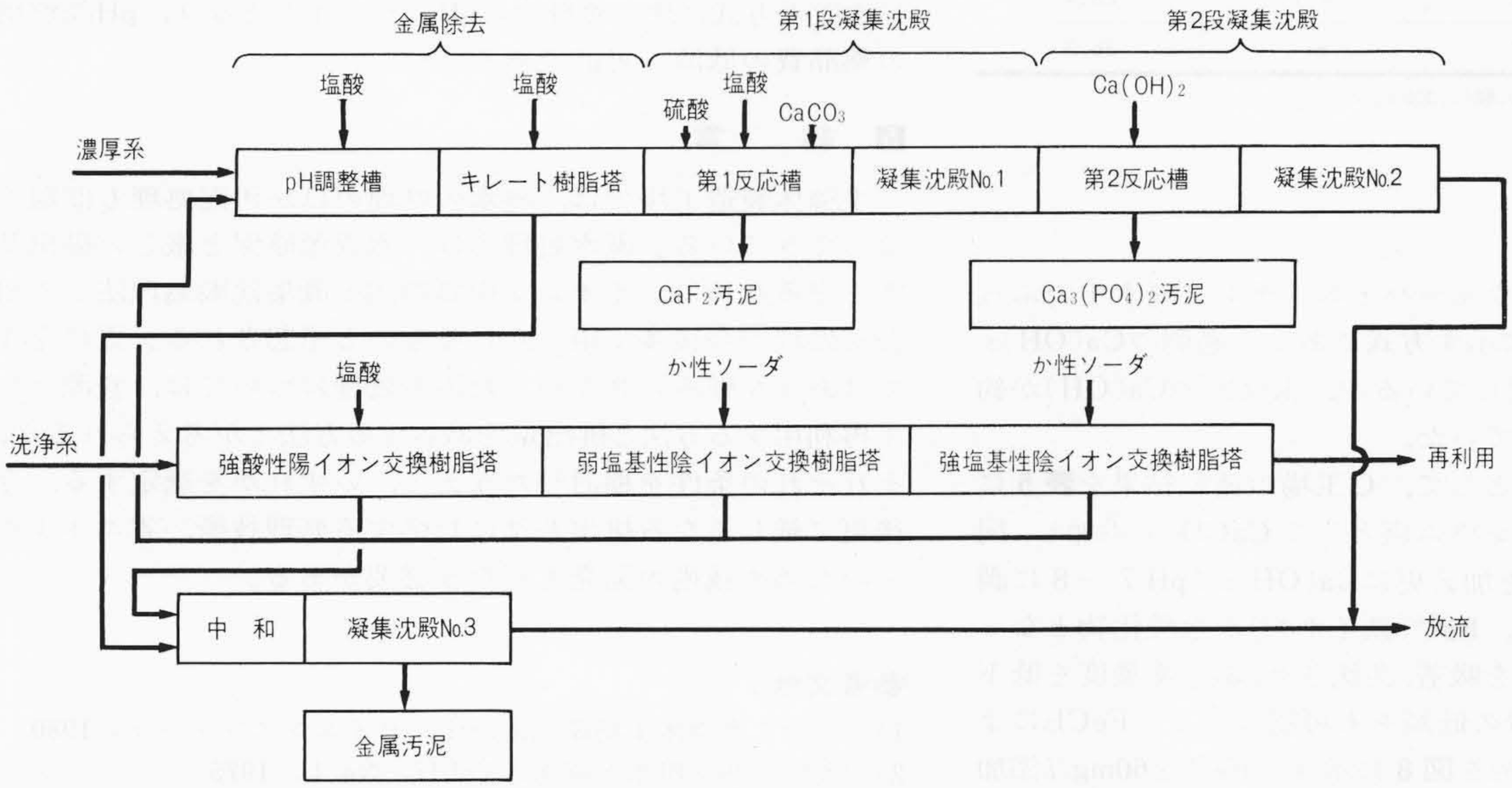
汚泥の再資源化法としては，濃厚系廃液に含まれる多量のふっ素及びりん酸を他の産業用原料として回収再利用する方法を試みた。**表3**に回収汚泥をセメント及び肥料として再利用するための組成条件の一例を示す。なお，**図6**に汚泥回収を含めたB工場の廃水処理フローシートを示す。本フローシートでは，廃水をふっ素濃度100mg/l前後の洗浄系と1万mg/l前後の濃厚系とに分離し，個別に処理している。すなわち，洗浄系の廃水は3.2節に示すイオン交換法で処理し処理水は再利用する。

イオン交換樹脂塔からの再生廃液は，まず汚泥の再利用に障害となる重金属をキレート樹脂塔を通して選択的に除去し，その後CaF_2汚泥の回収を行なう。**図7**にCaF_2汚泥回収時のpHの影響を示す。すなわち廃液をpH2前後に調整したときにCaF_2 60%以上，$Ca_3(PO_4)_2$（りん酸カルシウム）6.5%以下を満足することができる。同図で$CaSO_4$（硫酸カルシウム）を添加した理由は，廃水中に1,000mg/l前後のりん酸が含まれていて，$Ca_3(PO_4)_2$の沈殿物を生成するため，$CaCO_3$（炭酸カルシウム）だけの添加方法では**表3**の組成条件を満足させることができなかったためである。そこで第1反応槽に硫酸を適量添加し，$CaSO_4$を生成させることで，$Ca_3(PO_4)_2$の析出を抑え，**表3**の組成条件を満たすことができた。CaF_2汚泥を回収した後，その上澄液に$Ca(OH)_2$を加えpH10～11に調整し，$Ca_3(PO_4)_2$を沈殿分離させて回収する。**表4**にB工場の回収汚泥の組成を示す。この汚泥は同表に示すセメント及び肥料の組成条件を満足させており，再利用が可能と考えられる。

また，CaF_2及び$Ca_3(PO_4)_2$汚泥を回収した廃液の上澄液は，ふっ素濃度15mg/l以下であり，一般にはそのまま放流できる。

表3　汚泥をセメント及び肥料として再利用するための組成条件の一例　汚泥をセメント及び肥料として再資源とするための組成条件である。

用途＼成分	CaF_2含有率	$Ca_3(PO_4)_2$含有率
セメント	60%以上	6.5%以下
肥　料	3%以下	60%以上



注：略語説明　$CaCO_3$（炭酸カルシウム），$Ca(OH)_2$（水酸化カルシウム），CaF_2（ふっ化カルシウム），$Ca_3(PO_4)_2$（りん酸カルシウム）

図6　B工場の汚泥回収を含む廃水処理フローシート　イオン交換樹脂塔と汚泥回収装置とで構成されている。

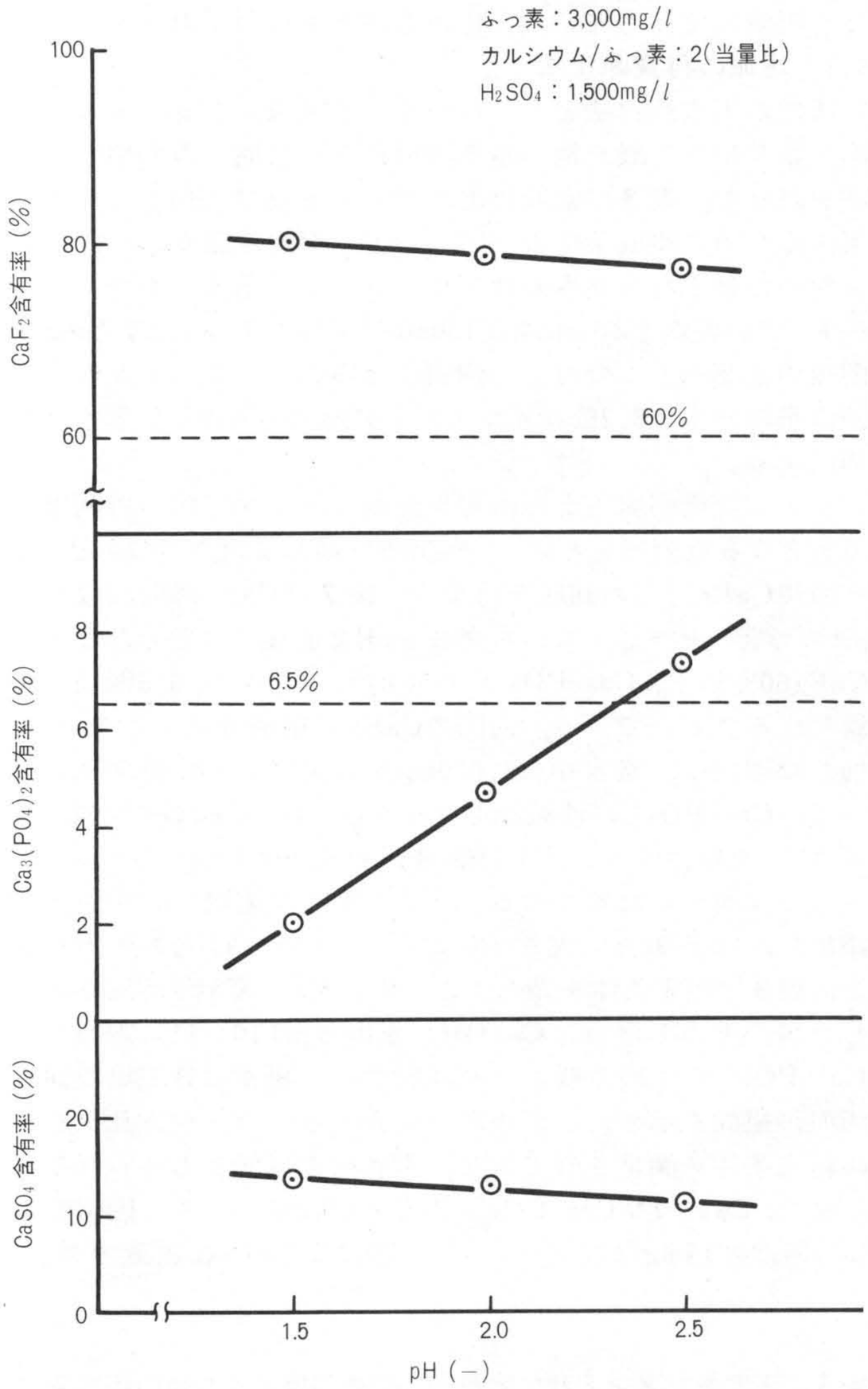


図7 CaF_2回収のpHの影響　硫酸を添加してpH 2 前後で反応させることによって，$Ca_3(PO_4)_2$ の含有率を下げることができる。

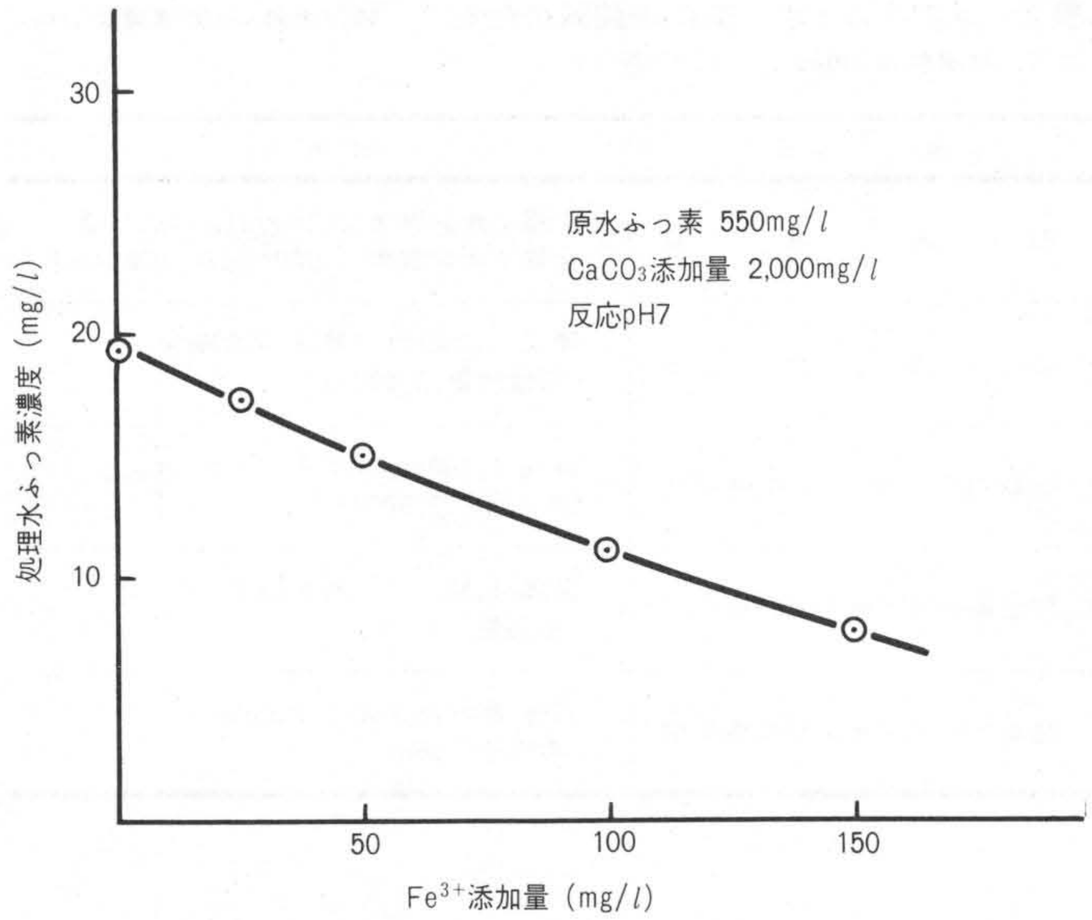


図8 Fe^{3+}(塩化第二鉄)添加の効果　Fe^{3+}の添加は，汚泥の減容以外にもふっ素処理の効果がある。

表4 B工場の汚泥組成　汚泥回収のための条件を十分に満足している。

成分 / 汚泥の種類	CaF_2 含有率（%）	$Ca_3(PO_4)_2$ 含有率（%）	$CaSO_4$ 含有率（%）
CaF_2汚泥	67.3	4.3	28.4
$Ca_3(PO_4)_2$汚泥	2.7	61	36.3

注：試料　ふっ素(3,200mg/l)，りん酸(1,300mg/l)

4.2 汚泥の減容化法

従来，用いられているウェーハ・エッチング廃水中のふっ素の処理法は，**3.1.1**項に示す方式である。過剰の$Ca(OH)_2$を用い，pH10以上で処理しているが，未反応の$Ca(OH)$が約40%汚泥として排出されていた。

汚泥の減容方法の一例として，C工場の運転結果を**表5**に示す。この方法は，カルシウム塩として$CaCO_3$を添加し，同時に$FeCl_3$(塩化第二鉄)を加え更に$Ca(OH)_2$でpH 7 ～ 8 に調整し処理するものである。Fe^{3+}(鉄イオン)が水酸化物となって微細なCaF_2のフロックを吸着，共沈させ，ふっ素濃度を低下させるとともに発生汚泥量の低減をも可能にする。$FeCl_3$によるふっ素の処理結果の一例を**図8**に示す。Fe^{3+}を60mg/l添加することで処理水ふっ素濃度を15mg/l以下とすることができる。

表5 C工場での汚泥減容結果　発生汚泥量は30%低減することができた。

			従来法	汚泥減容法
処理方式			$Ca(OH)_2$による凝集沈殿	$CaCO_3$，$FeCl_3$，$Ca(OH)_2$，(pH調整)による凝集沈殿
原水量		m^3/d	100	
原水ふっ素		mg/l	300～500	
添加薬品	$Ca(OH)_2$	mg/l	5,000	300
	$CaCO_3$	mg/l	—	2,500
	$FeCl_3$	mg/l	—	60(asFe^{3+})
発生汚泥量		mg/l	5,000	3,500

以上の処理方式によって，**表5**に示すとおり発生汚泥量も約30%低減することができ，処理水のふっ素濃度は8～10mg/lであった。更に，処理水のpHが中性であるため，先の**図2**に示す従来方式に比べ処理水のpH調整が不要となり，pH調整用の薬品費の低減も可能である。

5 結　言

半導体製造工場では，廃水の処理のほか汚泥処理も問題となってきている。廃水処理では，水資源確保と厳しい排出基準を守るために，イオン交換処理法と凝集沈殿処理法との組合せ処理が今後多く用いられるものと予想される。更に今まではあまり顧みられなかった汚泥処理については，資源として再利用する方法と排出量を減容する方法とが考えられるが，それぞれの条件を検討したうえで，いずれかを選定する。今後更に厳しくなる排出基準に対応する処理技術，省エネルギーのための技術の開発も行なう必要がある。

参考文献

1) 小野：半導体工場環境清浄化，サイエンスフォーラム1980
2) 大坪，外：用水と廃水，Vol.17，No.1，1975
3) 日本化学会編：化学便覧