(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：200922883
(43)公開日：中華民國98(2009)年6月1日

(21)申請案號：097135572　(22)申請日：中華民國97(2008)年9月17日
(51)Int. Cl.：C02F1/66 (2006.01)　C02F1/58 (2006.01)
C02F9/00 (2006.01)　C02F101/14 (2006.01)
C02F103/04 (2006.01)
(30)優先權主張：2007/09/21　日本　2007-244964

(71)申請人：三洋電機股份有限公司 SANYO ELECTRIC CO., LTD.
日本
(72)發明人：澄田康光 SUMIDA, YASUTERU；笠原辰巳 KASAHARA, TATSUMI；茂木一利 MOTEGI, KAZUTOSHI；梅澤浩之 UMEZAWA, HIROYUKI；桑木康之 KUWAKI, YASUYUKI
(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有　申請專利範圍項數：12 項　圖式數：7　共 51 頁

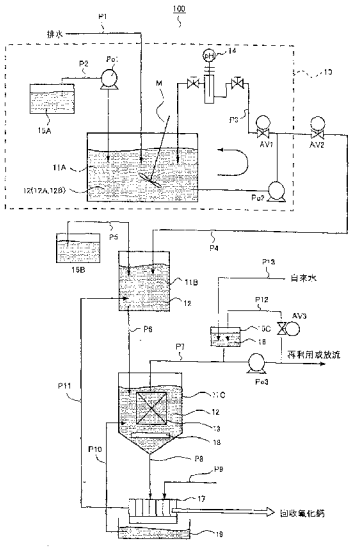
(54)名稱

氫氟酸處理裝置

APPARATUS FOR TREATING HYDROFLUORIC ACID

(57)摘要

本發明之課題係在對含有氫氟酸的排水加鈣而除去氟離子的氫氟酸處理裝置中，有需要調整被處理水的pH，但在含鈣與氟離子的反應槽內進行pH的調整，則處理效果會降低。又，若用於pH調整的pH計直接暴露於含有氟酸的排水，就會有pH計的感測器破損的問題。本發明之解決手段係在將氫氟酸投入於pH調整部的處理槽之際，也投入鹼藥劑，使處理槽內的第1被處理水的pH大於排水的pH。又，將第3路徑P3（循環路徑）連接於處理槽，使第1被處理水進行循環，調整pH直到生成具有所期望的範圍的pH值的第2被處理水為止。由於將進行調整成所期望的值的pH調整後的第2被處理水轉送到與鈣進行反應的反應槽，故可防止處理效率降低。又，pH計是設置在循環路徑中，不直接暴露於排水，而可保護其不受氫氟酸損害。



10：pH調整部
11A：處理槽
11B：反應槽
11C：分離槽
12：被處理水
12A：第1被處理水
12B：第2被處理水
13：過濾膜
14：pH計
15A：藥劑槽
15B：其他藥劑槽
15C：儲存槽
16：過濾水
17：壓濾器
18：散氣裝置

19：收容槽
100：氟酸處理裝置
AV1：第1閥
AV2：第2閥
AV3：第3閥
M：攪拌手段
P1：第1路徑
P2：第2路徑
P3：第3路徑
P4：第4路徑
P5：第5路徑
P6：第6路徑
P7：第7路徑
P8：第8路徑
P9：第9路徑
P10：第10路徑
P11：第11路徑
P12：第12路徑
P13：第13路徑
Po1：第1幫浦
Po2：第2幫浦
Po3：第3幫浦

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：200922883
(43)公開日：中華民國98(2009)年6月1日

(21)申請案號：097135572　(22)申請日：中華民國97(2008)年9月17日
(51)Int. Cl.：C02F1/66 (2006.01)　C02F1/58 (2006.01)
C02F9/00 (2006.01)　C02F101/14 (2006.01)
C02F103/04 (2006.01)
(30)優先權主張：2007/09/21　日本　2007-244964

(71)申請人：三洋電機股份有限公司 SANYO ELECTRIC CO., LTD.
日本
(72)發明人：澄田康光 SUMIDA, YASUTERU；笠原辰巳 KASAHARA, TATSUMI；茂木一利 MOTEGI, KAZUTOSHI；梅澤浩之 UMEZAWA, HIROYUKI；桑木康之 KUWAKI, YASUYUKI
(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有　申請專利範圍項數：12 項　圖式數：7　共 51 頁

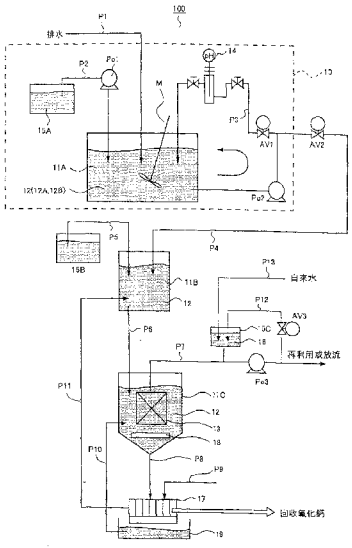
(54)名稱

氫氟酸處理裝置

APPARATUS FOR TREATING HYDROFLUORIC ACID

(57)摘要

本發明之課題係在對含有氫氟酸的排水加鈣而除去氟離子的氫氟酸處理裝置中，有需要調整被處理水的pH，但在含鈣與氟離子的反應槽內進行pH的調整，則處理效果會降低。又，若用於pH調整的pH計直接暴露於含有氟酸的排水，就會有pH計的感測器破損的問題。本發明之解決手段係在將氫氟酸投入於pH調整部的處理槽之際，也投入鹼藥劑，使處理槽內的第1被處理水的pH大於排水的pH。又，將第3路徑P3（循環路徑）連接於處理槽，使第1被處理水進行循環，調整pH直到生成具有所期望的範圍的pH值的第2被處理水為止。由於將進行調整成所期望的值的pH調整後的第2被處理水轉送到與鈣進行反應的反應槽，故可防止處理效率降低。又，pH計是設置在循環路徑中，不直接暴露於排水，而可保護其不受氫氟酸損害。



10：pH調整部
11A：處理槽
11B：反應槽
11C：分離槽
12：被處理水
12A：第1被處理水
12B：第2被處理水
13：過濾膜
14：pH計
15A：藥劑槽
15B：其他藥劑槽
15C：儲存槽
16：過濾水
17：壓濾器
18：散氣裝置

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種氫氟酸處理裝置，係從含有氫氟酸的排水分離氟化鈣的氫氟酸處理裝置，特別有關於可在無塵室內靠近半導體處理裝置配置的小型化之氫氟酸處理裝置。[氫氟酸，本文中有簡稱為氟酸的情形]

【先前技術】

現在，要減少產業廢棄物、或將產業廢棄物分類再利用，從生態學觀點而言是重要的課題，且是緊急的企業課題。此類產業廢棄物中，有含被除去物的種種流體。

這些流體被稱為污水、廢液、排水等各種名稱，以下將水或藥品等流體中含有被除去物(要除去的物質)的物質者稱為排水加以說明。

在製造半導體裝置的製程中會產生大量的排水。在半導體工廠使用的氟，其幾乎全量都當做難以再利用的排水而排出。

例如乾式（電漿）蝕刻裝置或電漿 CVD(Chemical Vapor Deposition)裝置，在晶片加工或清洗裝置（chamber）內時，使用四氟化碳（CF_4）、六氟乙烷（C_2F_6）、全氟環丁烷（C_4F_8）等，氟系氣體的情況為多。這些氣體的大部分會生成 CF_4 被排到裝置外，但由於它是具有促進地球溫暖化作用的物質（全氟化合物(Perfluorocompounds，PFCs)氣體），故需要做除害處理。在進行此除害處理時，氟被水吸收後，排出稀薄氫氟酸排水（廢液）。又在使用氟系材料

（例如氫氟酸）的濕式蝕刻（wet etching）裝置中，會排出晶片加工後產生的廢藥液的濃氫氟酸排水（廢液）、和純水沖洗產生的排水的稀薄氫氟酸排水（廢液）。以下將氫氟酸稱為氟酸加以說明。

若氟濃度高的排水流出至自然界，則已知會擾亂生態系平衡。因此要從排水除去氟，在產業上是極為重要的事。例如：含氟的排水的排放條件，基準值在水質污染防止法或地方政府的條例等中有規定。具體而言，排水中所含的氟濃度必須在 8 mg/L 以下。並且，也有規定排出的氟總量的可能性。

另一方面，從排水除去的氟，可經由轉化為氟酸等而如上述在半導體處理裝置中再利用。舉除去法之一例，經由使含有氟的排水（廢液）與鈣化合物反應生成氟化鈣，而可將氟從排水除去（沉澱法）。又同樣為獲得氟化鈣的方法，也已知有將含氟的排水與鈣劑同時導入，而在固體粒子上析出氟化鈣的方法（晶析法）（例如參照專利文獻 1）。

一般含有氟酸的排水的處理設備為大型，例如儲存於儲存槽等後，將該儲存槽搬至無塵室外的排水處理設備等進行排水處理。

也就是說，雖可藉由將排水處理成為氟酸而再次在半導體處理裝置中再利用，但在既有的無塵室內無法設置含有氟酸的排水處理設備，而現狀為無法在無塵室內完成排水處理。

[專利文獻 1] 日本特開 2005-21855 號公報

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

在處理含有氟酸的排水時，在上述的例是為了要以晶析法形成高純度的氟化鈣錠之目的，將含氟的排水（廢液）以 pH 調整劑中和後，一邊使氟酸與鈣反應，一邊測定反應槽內的處理水的 pH，而調整 pH 值至所期望的範圍。

因此，在與鈣反應之前必須提高 pH 值。要將氟酸（氫氟酸）與鈣反應生成氟化鈣，就必須使氟酸解離生成氟離子（F^-）。但氟酸與氟離子的比率是隨 pH 而定的。也就是說，在與鈣反應時，被處理水為酸性時，幾乎都成為氟酸，而有處理效率降低的問題。

另一方面，例如：若為了要測定混入含氟的排水與 pH 調整劑的中和槽的 pH 值，而考慮在中和槽內設置 pH 計時，則因為 pH 計一般使用玻璃電極，故有例如：在含氟的排水的濃度非常高時等時，玻璃會溶解，而成為感測器破損的原因的問題。

(解決課題的手段)

本發明是有鑑於這些課題所研創者，且是藉由一種氫氟酸處理裝置解決者，第 1，該裝置係在無塵室內配置於靠近使用氟系材料的半導體處理裝置的位置，將由前述半導體處理裝置所排出的混有氫氟酸的排水未從前述無塵室送出即進行處理的氫氟酸處理裝置，該裝置具備：

pH 調整部，此 pH 調整部包括：處理槽，連接於該處理槽之第 1 路徑及第 2 路徑，以及設置在該處理槽而進行

循環之第 3 路徑，而在將前述排水經由前述第 1 路徑投入於前述處理時，從前述第 2 路徑投入鹼藥劑而生成 pH 值大於前述排水的第 1 被處理水，然後使該第 1 被處理水在前述第 3 路徑循環而一邊循環一邊進行、pH 值之測定及調整，直到該第 1 被處理水變成具有所期望之範圍之 pH 值之第 2 被處理水；

第 4 路徑，用於輸送前述第 2 被處理水；

反應槽，用於將鈣成分添加於前述第 2 被處理水而生成氟化鈣；以及

分離槽，用於將前述氟化鈣從前述第 2 被處理水分離。

又，前述 pH 調整部係具備連接於前述第 3 路徑中的 pH 計，並依該 pH 計的測定值控制前述第 3 路徑的開關。

又，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值低於第 1 的 pH 值時，關閉前述第 3 路徑並在前述處理槽內的前述第 1 被處理水中投入前述鹼藥劑。

又，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值在第 1 的 pH 值以上且在第 2 的 pH 值以下時，保持前述第 3 路徑打開並在前述處理槽內的前述第 1 被處理水中投入前述鹼藥劑。

又，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值在第 2 的 pH 值以上且在第 3 的 pH 值以下時，關閉前述第 3 路徑並將前述第 2 被處理水儲存於前述處理槽。

又，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值大於第 3 的 pH 值時，保持前述第 3 路徑打開並在前述處理槽內的

前述第 1 的被處理水中投入前述酸性溶液。

又，前述 pH 調整部係在前述第 1 被處理水的循環開始後經過預定時間後，測定該第 1 被處理水的 pH 值。

又，前述 pH 調整部係在調整前述第 1 被處理水 pH 值的酸性溶液中使用前述排水。

前述第 4 路徑係將前述 pH 調整部內的前述第 2 被處理水的全量輸送至前述反應槽。

前述第 2 被處理水係在 pH8 以上 pH10 以下。

前述分離槽係經前述第 2 被處理水浸泡的過濾裝置為特徵。

並且，為藉由形成在前述過濾裝置的表面上的自身形成膜過濾前述第 2 被處理水。

【實施方式】

根據本實施形態的氟酸處理裝置，第 1，由於在半導體處理裝置排出的混有氟酸的排水的氟酸處理裝置中，可在將排水送往與鈣反應的反應槽之前的 pH 調整部，提高排水的 pH 值，而生成具有所期望的 pH 值的被處理水（第 2 被處理水），故可以提高處理效率。

如前述，為了要使氟酸與鈣反應而生成氟化鈣，就必須使氟酸解離成為氟離子（F^-），但由於氟酸與氟離子的比率是依 pH 而定，而在處理水是酸性時幾乎都成為氟酸，因此處理效率會降低。

根據本實施形態，由於在與鈣反應之前，調整排水的 pH 成為所期望的 pH 值（中性），所以可以增加解離之氟

離子，提高處理效率。

第 2，因在處理槽設置第 3 路徑，在第 3 路徑設置 pH 計，因此可防止 pH 計受氟酸的破壞。由於 pH 計一般使用玻璃電極，故若直接進行氟酸溶液的測定，則玻璃會溶解，而成為感測器破損的原因。

在本實施形態中，是在處理槽外部設置第 3 的路徑，在該第 3 路徑設置 pH 計。並且，由於在處理槽預先投入鹼藥劑後混入氟酸，而轉換成處理水的 pH 值提高到不會對 pH 計有不良影響的值（大於排水的 pH 值的值）的被處理水（第 1 被處理水）後，使其循環並測定 pH 值，故可避免 pH 計與氟酸溶液直接接觸，而可保護 pH 計。

第 3，由於在進行 pH 調整後，使被處理水（第 1 被處理水或第 2 被處理水）循環預定的時間後，測定該被處理水的 pH 值，所以可在 pH 值安定的狀態下進行調整。並且，尤其是因第 2 被處理水的 pH 安定，而可高效率進行下個製程中的處理（與鈣的反應）。

第 4，由於利用由半導體處理裝置所排出的含有氟酸的排水做為 pH 調整用的酸性溶液，不需要其他酸性溶液及酸性溶液槽，而可有助於減低成本及使氟酸處理裝置小型化。

具體而言，由於不需要酸性溶液槽，可使氟酸處理裝置小型化到能配置於無塵室內之程度，且可加裝在既有的無塵室內（尤其是排出排水的蝕刻裝置等的旁邊）。藉此可使從含有氟酸的排水除去氟的氟酸處理在無塵室內完成。

第 5，在藉由 pH 調整部生成具有適於與鈣反應的範圍的 pH 值的第 2 被處理水後，生成氟化鈣。因此可加入足以使被處理水中所含的氟離子固定的鈣質於第 2 被處理水中，而可提高氟化鈣的含有率。因此可使所得氟化鈣容易再利用。並且，可從被處理水充分除去氟離子。

第 6，使用過濾膜於氟化鈣的固液分離，但由於第 2 被處理水的 pH 已調整在過濾膜容許的 pH 範圍的 pH8 至 10，故可在不損傷過濾膜的狀態下進行分離。

【實施方式】

[實施例]

參照第 1 圖到第 7 圖，說明本發明實施形態之一的氫氟酸處理裝置，係處理含有氫氟酸（氟化氫（HF）的水溶液）的排水，以及使用該裝置處理氫氟酸的方法。又，以下稱氫氟酸為氟酸。

第 1 圖表示氟酸處理裝置 100 的構成，第 2 圖表示含有氟酸的排水的處理方法的流程圖。

參照第 1 圖，說明氟酸處理裝置 100 的構成。本實施形態的氟酸處理裝置 100 係具有：pH 調整部 10、第 4 路徑 P4、反應槽 11B、與分離槽 11C，在無塵室內配置於靠近使用氟系材料的半導體處理裝置，將由半導體處理裝置所排出的混有氫氟酸的排水未從無塵室內送出即進行處理者。

pH 調整部 10 係具有處理槽 11A、連接於處理槽 11A 的第 1 路徑 P1 及第 2 路徑 P2、與設置在處理槽 11A 內進

行循環的第 3 路徑 P3。又 pH 調整部在透過第 1 路徑 P1 將排水投入至處理槽 11A 之際，預先從藥劑槽 15A 將鹼藥劑投入，生成 pH 值大於排水的第 1 被處理水 12A 後，在第 3 路徑 P3 中循環，並進行 pH 值的測定及調整，直到第 1 被處理水 12A 成為具有所期望的範圍的 pH 值的第 2 被處理水 12B 為止。

反應槽 11B 係對第 2 被處理水 12B 中所含的氟成分添加鈣成分而生成氟化鈣。分離槽 11C 係將氟化鈣從第 2 處理水 12B 分離。藉由這樣構成的氟酸處理裝置 10，可從含有氟酸的排水除去氟離子，而得高純度的氟化鈣。

先說明被處理水 12。被處理水 12 是在本實施形態的氟酸處理裝置 100 中所處理的第 1 被處理水 12A 與第 2 被處理水 12B 的總稱。

第 1 被處理水 12A 是混有投入至氟酸處理裝置 100 中的排水與鹼藥劑的被處理水。第 2 被處理水 12B 是調整第 1 被處理水 12A 的 pH 值到所期望的 pH 值範圍內為止後的被處理水。具體而言，第 2 被處理水 12B 的 pH 值是在 8 以上 10 以下。第 1 被處理水 12A 是具有此以外的 pH 值的被處理水。

投入至氟酸處理裝置 100 中的排水，是半導體處理工廠所排出者，例如由半導體、玻璃、金屬等的蝕刻製程、CVD 膜的形成等的晶片加工製程、或清洗半導體處理裝置所排出。

例如在乾式（電漿）蝕刻裝置或電漿 CVD 裝置中，

使用 CF_4、C_2F_6、C_4F_8 等氟系氣體的情況為多。又，這些氣體在晶片加工後清洗裝置內之際，也會被使用。

這些氣體大多數會生成 CF_4 被排出至裝置外面，但由於是具有促進地球溫暖化作用的物質（全氟化合物（Perfluorocompounds，PFCs）氣體），故需要做除害處理。在進行此除害處理時，被燃燒、分解的氟被水吸收後，排出稀薄氫氟酸排水。又，在蝕刻裝置中，由於為了提高蝕刻之際的腐蝕性而使用氟酸，所以會排出晶片加工後產生的廢藥液的濃氫氟酸排水、和純水沖淨產生的稀薄氫氟酸排水。

構成本實施形態的氟酸處理裝置 100 的各要素，詳述如下。

第 1 路徑 P1 為管狀的水路，經由此路徑將含有氟酸的排水在未從無塵室送出的狀態下輸送到處理槽 11A。此處本實施形態的氟酸處理裝置 100 中，所謂在未送出的狀態下輸送排水，是指不從無塵室內送出而是幾乎直接從半導體處理裝置輸送，除了例如：如將儲存於儲存槽中的排水，從無塵室內輸送到其他設施進行處理時。

另一方面，只要能配置於無塵室內，氟酸處理裝置 100 也可不與半導體處理裝置直接連接。

氟酸處理裝置 100，是在半導體製造工廠的無塵室內，配置於靠近半導體處理裝置。例如將由半導體處理裝置所排出的不需除害處理的含有氟酸的排水直接輸送到第 1 路徑 P1。或者，對由半導體裝置所排出的 PFCs 氣體施

加預定的除害處理後，將含有氟酸的排水輸送到第 1 路徑 P1。此時，為了要調節輸送到氟酸處理裝置 100 的排水量，可在第 1 路徑 P1 的前段設置排水的儲存槽，也可在第 1 路徑 P1 中間裝設幫浦。

在由第 1 路徑 P1 所供給的排水（只有氟酸的排水時為 pH3 到 4 左右）中，含有氟離子（F^-）10,000 mg/L 左右。

第 2 路徑 P2 是將儲存在藥劑槽 15A 中的鹼藥劑供給至處理槽 11A。在這裏，鹼藥劑是採用例如含 NaOH 25 重量%的水溶液。在第 2 路徑 P2 中設置有第 1 幫浦 Po1。

第 3 路徑 P3 是以使處理槽 11A 內的被處理水 12 循環後再度流入於處理槽 11A 內的方式設置於處理槽 11A 的循環路徑。在第 3 路徑 P3 中間，設置 pH 計 14，以測量在第 3 路徑內循環的被處理水 12 的 pH。由於經由在第 3 路徑 P3 設置 pH 計 14，而測量 pH 值大於經由第 1 路徑流入的排水的被處理水 12（第 1 被處理水 12A、第 2 被處理水 12B），所以可避免對 pH 計 14 造成損害。又，在第 3 路徑中可設置第 2 幫浦 Po2。並且在第 3 路徑 P3 中可設置將該第 3 路徑 P3 開關的第 1 閥 AV1。

在本實施形態中，透過第 2 路徑 P2 預先將預定量的鹼藥劑供給至處理槽 11A，再透過第 1 路徑 P1 供給排水至其中而生成第 1 被處理水 12A。

在處理槽 11A 中，排水中的氟化氫（HF）99.9%以上會解離成為氫離子（H^+）及氟離子（F^-）（下列式 A）：

$$HF \rightarrow H^+ + F^- \qquad \text{（式 A）。}$$

又，在處理槽 11A 中，為了要促進這個解離，也可藉由攪拌葉等等攪拌手段 M 攪拌被處理水 12。

在 pH 調整部 10 係使處理槽 11A 內的第 1 被處理水 12A 在第 3 路徑 P3 中循環，並從第 1 路徑 P1 供給酸性溶液、或經第 2 路徑 P2 供給鹼藥劑，而調整第 1 被處理水 12A 成為具有期望的範圍 pH 值的第 2 被處理水 12B。本實施形態中，pH 調整用的酸性溶液是使用由第 1 路徑所供給的含有氟酸的排水。藉此不必另設其他酸性溶液的藥劑槽，即可實現成本降低及裝置的小型化。

具體而言，由於不需要用於調整 pH 的酸性溶液槽，故可將氟酸處理裝置 100 小型化到可配置於無塵室內之程度，且可加裝在既有的無塵室內(尤其是排出排水的蝕刻裝置或 CVD 裝置等的旁邊)。藉此可在無塵室內完成從含有氟酸的排水除去氟的氟酸處理。又，關於 pH 調整部 10 的詳細說明係後述。

在第 3 路徑 P3 中設置第 1 閥 AV1，若處理槽 11A 的水位超過預定的下限值以上，則打開設置於第 3 路徑 P3 中的第 1 閥 AV1，低於下限值時則關閉。

第 4 路徑 P4，是要將在處理槽 11A 中經調整 pH 的第 2 被處理水 12 輸送到用以固定氟離子的反應槽 11B 去的路徑。在第 4 路徑 P4 中可設置第 2 閥 AV2。經由將第 2 閥 AV2 打開，而將處理槽 11A 內的第 2 被處理水 12B 透過第 4 路徑 P4 輸送到反應槽 11B。

第 5 路徑 P5，是從其他藥劑槽 15B 將鈣成分供給至

反應槽 11B 的路徑。具體而言，將儲存在其他藥劑槽 15B 中的例如氯化鈣（$CaCl_2$）水溶液（例如 30 重量%），透過第 5 路徑 P5 供給至反應槽 11B。由於加入氯化鈣，如同上式 A 解離而第 2 被處理水 12B 中所含的氟離子會固定成 CaF_2（氟化鈣）（下列式 B）：

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2 \quad （式 B）。$$

由於氯化鈣的溶度積非常高，故可對被處理水 12 大量供給。例如對第 2 被處理水 12B 加入氯化鈣使鈣離子（Ca^{2+}）濃度達 200 mg/L 以上，即可使在第 2 被處理水中所含的氟離子（F^-）的濃度在 8 mg/L 以下。這個氟離子濃度滿足一般的排放基準。

並且，儲存於反應槽 11B 的氯化鈣，也可以導入至分離槽 11C。由於藉此在分離槽 11C 內部也可將氟離子固定，故可使過濾水中所含的氟離子更降低。

在反應槽 11B 中，除上述之氯化鈣外，另外可添加消石灰（$Ca(OH)_2$）。所添加的消石灰會產生做為用以固定氟離子的種劑之作用，故可促進氟離子的固定。

並且在反應槽 11B 中，由於使被處理水 12 熟成，可使氟化鈣粒子增大至例如 0.25 μm 以上。藉此，有容易分離氟化鈣的膜的優點。又，在反應槽 11B 中所處理的第 2 被處理水 12B 的 pH 保持在 8 與 10 之間。藉此，不會產生膠狀物質，而在以後的製程上不會阻塞過濾膜，而有容易過濾的優點。

本實施形態中的第 2 被處理水 12B，為了排水而必須

將 pH 控制在排水基準內（pH5.8 至 8.6）。在反應槽 11B 中使用氯化鈣產生氟化鈣時，會經由下列式 C 產生鹽酸：

$$2HF + CaCl_2 \rightarrow CaF_2 + 2HCl \quad （式 C）$$

因此，由於反應槽 11B 中的 pH 會降到 1 至 2，故考慮此而調整第 2 被處理水 12B 的 pH 在 8 與 10 之間。

第 6 路徑 P6，是將含有氟化鈣的第 2 被處理水 12B 從反應槽 11B 輸送到分離槽 11C 的路徑。

在分離槽 11C 中將氟化鈣從第 2 被處理水分離。在此，藉由經收納在分離槽 11C 內的第 2 被處理水浸泡的過濾膜 13 的過濾作用，而從第 2 被處理水分離氟化鈣。

過濾膜 13 是浸泡在收納於分離槽 11C 內的第 2 被處理水，而具有過濾第 2 被處理水的作用。所採用的過濾膜 13 可全面性的採用能在流體中進行過濾的過濾機構。在本實施形態中使用形成在過濾膜 13 表面上的自身形成膜進行過濾，而進行氟化鈣與第 2 被處理水 12 的固液分離。有關此自身形成膜的詳細說明係後述。

上述的自身形成膜也可以是由在第 2 被處理水 12B 中所生成的含有氟化鈣的被除去物所形成的自身形成膜。亦即，以在過濾膜 13 的過濾面上所吸附的被除去物，過濾第 2 被處理水 12B。又，要進行氟化鈣的回收之際，也將此自身形成膜從過濾膜 13 剝離而回收。

散氣裝置 18 具有從第 2 被處理水 12B 的下方供給氣泡至過濾膜 13 的作用。具體而言，散氣裝置 18 是由設在外部之沒有圖示的鼓浦等供給氣體而產生氣泡。由散氣裝

置 18 所產生的氣泡，會逐漸沿著過濾膜 13 的過濾面向上方移動。如此，由於從散氣裝置 18 產生氣泡，所以可控制過濾膜 13 表面上所形成的自身形成膜的厚度在一定以下。因此可抑制自身形成膜的阻塞，而確保某種程度的流量(flux)，並進行第 2 被處理水 12B 的過濾。

由散氣裝置 18 所產生的氣體，可以採用氦氣、氖氣、氬氣或氮氣等惰性氣體。將空氣從散氣裝置 18 供給第 2 被處理水 12B 時，空氣中所含之二氧化碳與第 2 被處理水中所含之氟離子會產生反應，而有氟化鈣的濃度會降低之慮。因採用惰性氣體做為由散氣裝置 18 所供給的氣體，所以可排除此慮。

第 7 路徑 P7 是由過濾膜 13 所過濾出的過濾水通過的路徑。在第 7 路徑 P7 中間所設置的儲存槽 15C 中，儲存有過濾水 16。通過第 7 路徑 P7 的大部分過濾水會被再利用或排放至河川等的自然界中。

儲存槽 15C 儲存由過濾膜 13 所過濾出的過濾水的一部分、或由第 13 路徑 P13 所供給的自來水。儲存槽 15C 的位置是設定在較儲存在分離槽 11C 中的第 2 被處理水 12B 的液面更高的位置。儲存在儲存槽 15C 中的過濾水或自來水，是使用在使形成在過濾膜 13 的表面上的自身形成膜剝離之際，在第 7 路徑 P7 逆流。

亦即，具有由第 7 路徑 P7 分枝而將過濾水供給儲存槽 15C 的第 12 路徑、及設置在第 12 路徑 P12 中間的第 3 閥 AV3，且在第 7 路徑 P7 中可設置第 3 幫浦 Po3。

在再利用或排放之際，將分離槽 11C 內的過濾水以第 3 幫浦 Po3 吸起後，關閉第 3 閥 AV3 並排出至外部。

另一方面，在發生逆流時，將分離槽 11C 內的過濾水以第 3 幫浦 Po3 吸起後打開第 3 閥 AV3，將過濾水儲存於儲存槽 15C 中。或在儲存槽 15C 內透過第 13 路徑 P13 儲存自來水。然後使儲存槽 15C 內的過濾水或自來水逆流至分離槽 11C 後，使自身形成膜從過濾膜剝離。

第 8 路徑 P8，是將含有經固形化的氟化鈣的被除去物從分離槽 11C 輸送到壓濾器(filter press)17 的路徑。具體而言，將在過濾膜 13 表面所堆積的被除去物、及在分離槽 11C 下部所沉澱的被除去物輸送到壓濾器 17。在所輸送的第 2 被處理水 12B 中含有高純度的氟化鈣。同時也含有經由 pH 調整部 10 的 pH 調整所形成的中和鹽。

在壓濾器 17 中，含有氟化鈣的被除去物經由第 8 路徑 P8 而供給至此後，經脫水處理而降低被除去物的含水率。經壓濾器 17 脫水處理的被除去物的含水率，是例如 50 重量%左右。並且，將被除去物乾燥，即可得純度為 85 重量%左右的氟化鈣塊。被除去物中所含的高純度的氟化鈣是做為氟源而再利用。

第 9 路徑 P9 是將水注入壓濾器 17 中，而洗淨收納在壓濾器 17 中的被除去物中所含的中和鹽的路徑。在經處理槽 11A 中調整 pH 的第 2 被處理水中的被除去物中，含有 15 重量%左右的中和鹽（NaCl）。藉由從第 9 路徑 P9 將水注入於壓濾器 17，使中和鹽的大部分從壓濾器 17 排出至

外部。又，大小比中和鹽大的氟化鈣則會留在壓濾器 17 內部。

亦即，將水注入壓濾器 17，即可提升收納在壓濾器 17 中的被除去物中所含的氟化鈣的純度。

在收容槽 19 中暫時儲存注入於壓濾器 17 中的水。儲存在收容槽 19 中的第 2 被處理水，會透過第 10 路徑送回到分離槽 11C，進行過濾處理。

第 11 路徑 P11 是將經壓濾器 17 脫水的被除去物輸送到生成氟化鈣的反應槽 11B 的路徑。在壓濾器 17 中收納有堆積在過濾膜 18 表面的被除去物，該被除去物含有高濃度的氟化鈣。因此經由將主要由氟化鈣組成的被除去物送回反應槽 11B，可促進反應槽 11B 中的化學反應，而將第 2 被處理水 12B 中所含的氟離子的幾乎全部固定成氟化鈣。

以上是本實施形態的氟酸處理裝置 100 的構成。在此處，也可將反應槽 11B 及分離槽 11C 合併成為同一個處理槽。藉此可將氟離子的固定及固液分離在同一槽內進行，能使設備全體更加小型化。

參照第 2 圖，說明使用上述氟酸處理裝置 100 的氟酸處理方法。本實施形態的氟酸處理方法，是由藉由氟酸排水與鹼藥劑生成第 1 被處理水後，調整第 1 被處理水的 pH 而生成第 2 被處理水的第 1 步驟（步驟 S1）、生成氟化鈣的第 2 步驟（步驟 S2）、氟化鈣的固液分離的第 3 步驟（步驟 S3）、從被除去物除去中和鹽的第 4 步驟（步驟 S4）、

回收氟化鈣的第 5 步驟（步驟 S5）組成。一併參照第 1 圖，詳細說明各步驟如下。

步驟 S1：儲存氟酸排水與鹼藥劑而生成第 1 被處理水後，將第 1 被處理水循環同時調整 pH，而生成第 2 被處理水。

先在處理槽 11A 中儲存預定量的鹼藥劑（NaOH）。又，將由半導體處理裝置（例如蝕刻裝置或 CVD 裝置等）所排出的混有氟酸的排水儲存於處理槽 11A 中。此處氟酸的 pH4 左右。經由混合鹼藥劑與排水而生成 pH 大於排水的第 1 被處理水 12A。

儲存於處理槽 11A 中的第 1 被處理水 12A 係透過第 3 路徑 P3 的循環路徑進行循環，並藉由設置於循環路徑中的 pH 計 14 測定 pH 值，進行循環同時調整 pH，直到第 1 被處理水 12A 成為 pH 為 8 至 10 的第 2 被處理水 12B 為止。

pH 調整用的鹼藥劑可使用如前述的 NaOH，此外也可採用 KOH。另一方面，pH 調整用的酸性溶液，則使用由第 1 路徑 P1 供給的含有氟酸的排水。

經由 pH 調整而生成具有所期望的範圍的 pH 值（pH8 至 10）的第 2 被處理水後，停止第 3 路徑 P3 的循環。之後透過第 4 路徑將處理槽 11A 內的第 2 被處理水 12B 轉送到反應槽 11B。有關步驟 S1（pH 調整部 10）的流程（pH 調整部 10 的處理）的詳細內容則容後說明。

步驟 S2：藉由在含有氟離子的第 2 被處理水 12B 中

加入鈣質而固定氟離子生成氟化鈣。

在第 2 被處理水 12B 中含有氟離子和中和鹽(NaCl)。所添加的鈣質（鈣成分）是例如氯化鈣（$CaCl_2$）、氫氧化鈣（$Ca(OH)_2$）等鈣鹽，在此處採用氯化鈣的水溶液（例如 30 重量%）。即使在第 2 被處理水 12B 中含有大量氟離子時，因氯化鈣的溶解度高，所以能對第 2 被處理水 12B 添加大量的氯化鈣，而可將所含的氟離子幾乎全部固定。將所含的氟離子固定成氟化鈣後所得的第 2 被處理水 12B 輸送到分離槽 11C。

步驟 S3：進行膜過濾，將含有氟化鈣的被除去物從第 2 被處理水 12B 分離。

進行過濾的機構，在本實施形態中是採用由堆積在過濾膜的表面上的被除去物所成的自身形成膜。經過濾膜 13 過濾的過濾水，被排出至外部再利用、或被排出至自然界。在使用自身形成膜的過濾方法，自身形成膜的流量會逐漸降低，所以要定期地自身形成膜剝離並再形成。

在剝離自身形成膜之際，是使過濾水從儲存槽 15C 逆流至過濾膜 13。亦即，以第 3 幫浦 Po3 將儲存槽 15C 的過濾水或自來水吸起後使其逆流至分離槽 11C，而使自身形成膜從過濾膜 13 剝離。藉此堆積在過濾膜 13 的表面上的過濾膜剝離，並沉澱至分離槽 11C 的下部。

又，在以過濾膜 13 過濾第 2 被處理水 12B 的過濾時，是藉由散氣裝置 18 使氣泡通過過濾膜 13 的表面。藉此可控制形成在過濾膜 13 的表面上的自身形成膜的膜厚，而保

持過濾能力。經此步驟濃縮的被除去物是被輸送到壓濾器17。

步驟S4：經由注入水至壓濾器17中，而將第2被處理水12B中所含的中和鹽（NaCl）洗淨並除去。

由於在經調整pH的第2被處理水12B中含有中和鹽，所以在從第2被處理水12B分離的被除去物中，除了氟化鈣之外亦含有中和鹽和其他鈣鹽（例如碳酸鈣）。又，在例如為來自濕式蝕刻裝置的排水時，也有含矽時。因注入水至壓濾器17，所以中和鹽會溶解於水而排出至外部。氟化鈣因粒徑大，故即使以水洗淨亦不會從壓濾器17排出到外部。由此步驟，被除去物中所含的氟化鈣濃度會提高。

步驟S5：回收氟化鈣。

具體而言，在藉由壓濾器17將被除去物脫水後，取出半固形化狀態的被除去物。這個狀態的被除去物的含水率達50重量%左右。接著將被除去物乾燥，而形成固形化而成的被除去物的方塊。在本形態中，可得含有氟化鈣85重量%的被除去物。

在本實施形態中，因不使用高分子凝聚劑等凝聚劑進行固液分離處理，可從含有氟離子的排水得到高純度的經固定之氟化鈣。所得氟化鈣可經由與強酸（例如硫酸）反應，製成氟酸而再利用於半導體製造過程。

並且，也可將在本申請案中所得的高純度的氟化鈣做為混入於鋼鐵中的助熔劑使用。在所得氟化鈣中添加鹽酸，也可得到氯化鈣。並且，由於為了要再利用氟化鈣而

添加的硫酸或鹽酸等，是在半導體工廠中常備的藥品，所以在工廠內不需要再追加新設備，即可進行氟化鈣的再利用。

並且在本實施形態中，是在使用 NaOH 等調整被處理水 12 的 pH 後，再以氯化鈣（$CaCl_2$）固定氟離子。因此，由於所添加的鈣質幾乎全部與被處理水中所含的氟離子反應，故可提高氟化鈣相對於被除去物的比率。

並且，因進行 pH 調整而生成的中和鹽，是經由洗淨處理而除去。這也有助於提高氟化鈣相對於被除去物的純度。

第 3 圖是表示在第 2 圖所示的步驟 S1 中所說明的在 pH 調整部 10 的處理的詳細內容的流程圖。

pH 調整部 10 的 pH 調整方法，是由在處理槽 11A 中投入鹼藥劑及排水，而生成 pH 值大於該排水的第 1 被處理水 12A 的步驟（步驟 S101 至 S104）、在處理槽 11A 與第 3 路徑 P3 中將第 1 被處理水 12A 循環同時測定 pH，並調整 pH 的步驟（步驟 S103 至 S108）、與在經由 pH 調整而生成具有所期望的範圍的 pH 值的第 2 被處理水 12B 後，停止第 2 被處理水 12B 的循環，並透過第 4 路徑 P4 將第 2 被處理水轉送到反應槽 11B 的步驟（步驟 S108 至 S112）所構成。

步驟 S101：判定處理槽 11A 的水位 Lc。

pH 調整部 10 處理開始後、或將 pH 調整後的第 2 被處理水 12B 全量轉送到下一階段的反應槽 11B 後，儲存在

處理槽 11A 內的被處理水係不存在或在預定水位 Lv 以下。在本實施形態中，由於在將含有氟酸的排水投入至處理槽 11A 以前，將鹼藥劑投入至處理槽 11A，所以先判定處理槽 11A 的水位 Lc，如在預定水位 Lv 以下時，則在下一步驟投入預定量的鹼藥劑。如超過預定水位 Lv 時，則進行步驟 S105 的處理。

步驟 S102：起動第 1 幫浦 Po1，並投入鹼藥劑。

起動第 1 幫浦 Po1 例如 5 分鐘。藉此將預定量的 NaOH 從藥劑槽 15A 透過第 2 路徑 P2 投入至處理槽 11A。NaOH 為 pH7.3，且是依在下個步驟 S103 中所投入的預定量的排水（pH4），預估使處理槽 11A 內的被處理水（第 1 被處理水）達 pH6 左右所需的量而投入。

在此，在下個步驟 S103 所投入的排水的 pH 不一定會是一定值（pH4）。又，排水的投入量也會因由半導體處理裝置所排出的時間而會有未達預定量時。因此這些留在後面的步驟進行調整，在此處決定投入量做為初期的預測值。

步驟 S103：投入含有氟酸的排水。

經第 1 路徑 P1，將由半導體處理裝置所排出的預定量的排水以未從無塵室搬出的狀態投入至處理槽 11A。預定量是例如以 10L/10min 間歇地投入。

排水係含有氟酸，且 pH 為 4 左右。在處理槽 11A 內預先投入有鹼藥劑（步驟 S102），生成 pH 值大於所投入的排水的第 1 被處理水 12A。

排水的 pH 不一定是一定值。又，因由半導體處理裝

置所排出的時間，而會有即使投入 10 分鐘投入量也不到 10L 時。

步驟 S104：判定處理槽 11A 的水位。

判定處理槽 11A 內的第 1 被處理水 12A 的水位 Lc 有沒有達預定的水位 Lv 後，未達時（排水的投入量少時），再度在步驟 S103 投入含有氟酸的排水。

第 1 被處理水 12A 的水位 Lc 達預定的水位 Lv 時，在下一步驟 S105 開始循環。

步驟 S105：開始被處理水 12 的循環。

打開循環路徑的第 3 路徑 P3 的第 1 閥 AV1，關閉第 4 路徑 P4 的第 2 閥 AV2，以第 2 幫浦 Po2 吸引，使處理槽 11A 內的第 1 被處理水 12A 循環。第 1 被處理水 12A 會通過第 3 路徑 P3 而再度流入處理槽 11A 中。

步驟 S106：測定被處理水 12 的 pH 值。

在循環預定時間（例如 15 秒）後，以設置在第 3 路徑 P3 的 pH 計 14，測定通過第 3 路徑 P3 的第 1 被處理水 12A 的 pH 值。pH 計 14 是持續接觸被處理水 12（第 1 被處理水 12A），但為了使第 1 被處理水 12A 的 pH 安定，在經過預定時間後測定 pH 值。

pH 值在 6 以上時，要再調整為所期望的 pH（鹼性），而要進行步驟 S108 的處理。另一方面，pH 值在 6 以下時，則進行停止循環的步驟 S107 的處理。

在本實施形態中，投入排水的步驟（步驟 S103）之後，在處理槽 11A 的水位 Lc 達預定的水位 Lv 時，亦即，判定

預定量的鹼藥劑(或比排水傾向鹼性的第 1 被處理水 12A)存在在處理槽 11A 內後，開始循環。因此，設置在循環路徑中的 pH 計 14 會經常測定 pH 大於排水的被處理水。也就是說，pH 計 14 不會直接接觸到氟酸，而可防止因 pH 計的玻璃的溶解引起的感測器的破損。

又，由於在投入排水及鹼藥劑後，使其循環 15 秒再測定 pH 值，故可使第 1 被處理水 12A 的 pH 安定。

步驟 S107：停止第 1 被處理水 12A 的循環後，起動第 1 幫浦 Po1 添加鹼藥劑。

pH 值小於 6 時（但 pH 大於排水本身），對 pH 計 14 而言是酸性強的狀態。於是停止連接在第 3 路徑 P3 的第 2 幫浦 Po2（第 1 閥 AV1 是打開），停止酸性傾向的第 1 被處理水 12A 的循環。

之後，將設置在第 2 路徑 P2 的第 1 幫浦 Po1 起動一定時間（例如 10 秒），將一定量的鹼藥劑投入至處理槽 11A。之後再度以步驟 S105 開始循環，以步驟 S106 測定在經過預定時間後的 pH 值。

本步驟的鹼藥劑每次投入預定量，重複進行步驟 S105 至步驟 S107 直到第 1 被處理水 12A 的 pH 達 6 以上為止。

要避免 pH 計 14 的玻璃的溶解等不良影響，以 pH6 左右為理想，但處理開始後的第 1 被處理水 12A，如同上述有 pH 未達 6 時。但 pH 未達 6 時，則由於以本步驟停止循環後，再添加鹼藥劑，而第 1 被處理水 12A 會逐漸轉變成鹼性，所以不會有問題。

步驟 S108：測定第 1 被處理水 12A 的 pH，判定是否是在預定的範圍內的 pH 值。

在步驟 S106 中，第 1 被處理水 12A 的 pH 值在 6 以上時，判定其 pH 值是否在所期望的範圍（pH8 至 pH10）後，pH 小於 8 時，則為了添加鹼藥劑而進行步驟 S109 的處理，pH 大於 10 時，則為了添加酸性溶液而進行步驟 S103 的處理。

步驟 S109：添加鹼藥劑。

第 1 被處理水 12A 的 pH 值在 6 以上且小於 8 時，為了生成第 2 被處理水 12B，而再添加鹼藥劑。保持第 1 被處理水 12A 的持續循環，起動第 2 路徑 P2 的第 1 幫浦 Po1，並添加鹼藥劑。

步驟 S110：測定第 1 被處理水 12A 的 pH 值。

在步驟 S109 添加鹼藥劑後，再以 pH 計 14 測定 pH 值，pH 更接近 8（譬如說是 7.5）時，則以步驟 S111 停止第 1 幫浦 Po1。pH 計 14 設置在循環路徑（第 3 路徑 P3）中間，在此處的 pH 測定，並不是測定在步驟 S109 中添加有鹼藥劑的處理槽 11A 內的被處理水 12（第 2 被處理水 12B）的 pH，而是測定在此以前留在循環路徑內的第 1 被處理水 12A 的值。

pH 未達 7.5 時，則保持第 1 幫浦 Po1 在起動狀態（保持鹼藥劑的繼續投入），以步驟 S108 測定 pH 值。

步驟 S111：停止第 1 幫浦 Po1。

藉由在步驟 S109 中所添加的鹼藥劑，第 3 路徑 P3 的

pH 上升到例如 7.5 時，即使不再添加鹼藥劑，循環預定時間（15 秒）後的第 1 被處理水 12A 亦有達所期望的 pH 值的範圍時。此時要停止第 1 幫浦 Po1(停止鹼藥劑的添加)，而在步驟 108 進行 pH 的測定。

步驟 S112：打開第 2 閥 AV2，使第 2 被處理水 12B 向反應槽 11B 排出。

處理槽 11A 內的被處理水 12 具有期望的範圍的 pH 值時，則視為有第 2 被處理水 12B 生成，打開第 4 路徑 P4 的第 2 閥 AV2，將第 2 被處理水 12B 的全量轉送到反應槽 11B。藉此處理槽 11A 的水位 Lc 降低，以下重複從步驟 S101 進行處理。在打開第 2 閥 AV2，向反應槽 11B 轉送第 2 被處理水 12B 時，亦不停止循環路徑。這是因為處理槽 11A 內的被處理水 12 的 pH 有變化時(例如在向反應槽 11B 轉送時供給排水時)，必須經常監視 pH。

此處第 2 被處理水 12B 在步驟 S106 循環預定的時間（15 秒）後，pH 會達 8 至 10。經過這個步驟（步驟 S106、步驟 S108）即可使供給至反應槽 11B 的第 2 被處理水 12B 的 pH 值安定。

本步驟以後的第 2 被處理水 12B，是以第 2 圖所示的步驟 S2 以後的步驟進行處理。

如此，在本實施形態中在 pH 調整部 10 生成 pH 調整為 pH8 至 pH10 而 pH 安定的第 2 被處理水 12B 後，可轉送至反應槽 11B 使其與鈣反應。

如前述所述，要使氟酸與鈣反應生成氟化鈣，必須使

氟酸（HF）解離成為氟離子（F^-），但由於氟酸與氟離子的比例是因 pH 而定，在酸性下幾乎全部成為氟酸，所以處理效果會降低。在本實施形態中，由於可在與鈣反應之前將含有氟酸的第 2 被處理水 12B 的 pH 調整在 pH8 至 10，故可提高處理效率。

其次，參照第 4 圖詳細說明可做為第 2 被處理水 12B 所浸泡的過濾膜 13 使用的過濾機構（過濾裝置 13'）。在下述的形態中，是說明使用自身形成膜的過濾機制，但本發明也可以使用其他形態的過濾裝置。

參照第 4 圖以下的各圖，做為本實施形態的過濾膜 13 的過濾機制，是將混有氟化鈣的被除去物的流體（第 2 被處理水 12B），以由從被除去物所形成的自身成膜所成的過濾膜除去者。

具體的說明如下：本實施形態的過濾裝置 13'是在有機高分子的第 1 濾膜 21 表面上，形成有從被除去物的氟化鈣所形成的自身形成膜的第 2 濾膜 22 者。使用此自身形成膜的第 2 濾膜 22 過濾含有被除去物的被處理水。

第 1 濾膜 21 只要能讓自身形成膜附著，則在原則上地考量，可採用有機高分子系與陶瓷系任一者。此處採用平均孔徑 0.25 μm、厚度 0.1mm 的聚烯烴系的高分子膜。將由此聚烯烴樹脂系所成的濾膜表面照片示於第 5 圖(B)。

又，第 1 濾膜 21 具有設置於框架 24 的兩面上的平膜構造，並以垂直流體的方式浸泡。框架 24 的中空部 25 以幫浦 26 吸引，即可將濾液 27 取出。

其次，第 2 濾膜 22 附著於第 1 濾膜的全表面上，是由吸引被除去物而成的凝聚粒子而固形化的自身形成膜。此自身形成膜可以是凝聚成凝膠狀或餅狀者。

說明關於形成上述的被除去物的自身形成膜的第 2 濾膜 22 後，除去被除去物的過濾。混有氟化鈣的流體（第 2 被處理水 12B）中的氟化鈣粒子，是以微粒子的狀態擴散在第 2 被處理水 12B 中。

參照第 5 圖（A），第 1 濾膜 21 具有大量的濾孔 21A，而層狀地形成於此濾孔 21A 的開口部及第 1 濾膜 21 表面上的被除去物的自身形成膜，就是第 2 濾膜 22。在第 1 濾膜 21 的表面上有由氟化鈣所成的被除去物凝聚粒子，此凝聚粒子由於受來自幫浦的吸引壓力透過第 1 濾膜 21 所吸引而流體的水分被吸取，故乾燥（脫水）並立刻固形化，而在第 1 濾膜 21 表面形成第 2 濾膜 22。

第 2 濾膜 22 由於是由被除去物的凝聚粒子所形成，故會立刻達預定的膜厚，利用此第 2 濾膜 22 開始過濾被除去物的凝聚粒子。因此若以幫浦 26（請參照第 4 圖）吸引並繼續過濾，則凝聚粒子的自身形成膜會積層在第 2 濾膜 22 的表面上而變厚，不久第 2 濾膜 22 會阻塞而無法繼續過濾。在此過程中，被除去物的氟化鈣被固形化並附著於第 2 濾膜 22 的表面上，而將被處理水通過第 1 濾膜 21 取出成為過濾水。

在第 5 圖（A）中，第 1 濾膜 21 的一面有混有被除去物的被處理水，第 1 濾膜 21 的另一面則有通過第 1 濾膜

21 後所得的過濾水生成。被處理水被吸引向箭頭的方向流動，因此吸引，第 2 被處理水 12B 中的凝聚粒子隨著接近第 1 濾膜 21 而逐漸固形化。並且，若干個凝聚粒子結合而成的自身形成膜吸付在第 1 濾膜 21 表面上而形成第 2 濾膜 22。因此第 2 濾膜 22 的作用，溶液中的除去物固形化，並同時進行被處理水的過濾。

如此透過第 2 濾膜 22 緩緩吸引溶液的被處理水，即可將被處理水中的水取出成為過濾水，而被除去物乾燥固形化並積層於第 2 濾膜 22 表面，被除去物的凝聚粒子做為自身形成膜被捕獲。

第 1 濾膜 21 垂直地浸泡在被處理水中，被處理水的被除去物呈現分散的狀態。若藉由幫浦 26 以微弱的吸引壓力透過第 1 濾膜 21 吸引被處理水，則被除去物的凝聚粒子會與第 1 濾膜 21 的表面互相結合，而被吸附在第 1 濾膜 21 的表面上。又，粒徑小於濾孔 21A 的凝聚粒子 S1 會通過第 1 濾膜 21，但在將第 2 濾膜 22 成膜的過程中，由於過濾水會再循環成被處理水而不會有問題。

在此成膜的過程中，由於受極微弱的吸引壓力所吸引，所以凝聚粒子 S1 會形成各種形狀的間隙並積層，而成為膨脹度極高且柔軟的自身形成膜的第 2 濾膜 22。被處理水中的水滲透此膨脹度高的自身形成膜並被吸引通過第 1 濾膜 21 取出成為過濾水，而達成過濾被處理水的最終結果。

又，藉由從被處理水的底面（第 1 圖中所示散氣裝置

18）送入空氣的氣泡 A，而沿著第 1 濾膜 21 的表面在被處理水中形成平行流。這是因第 2 濾膜 22 在第 1 濾膜 21 的全表面上均勻附著、以及因第 2 濾膜 22 中產生孔隙而柔軟附著之故。具體而言是設定為 1.8L/min 的空氣流量，但要視第 2 濾膜 22 的膜質而選擇。

其次在過濾過程中，由氟化鈣所成的凝聚粒子 S1 受微弱的吸引壓力吸附於這個第 2 濾膜 22 的表面上並緩緩積層。這時精製水會滲透第 2 濾膜 22 及再滲透所積層的凝聚粒子 S1 而從第 1 濾膜 21 取出成為過濾水。

但因若持續長時間過濾，則在第 2 濾膜 22 表面會附著厚的自身形成膜，故上述的間隙不久也發生阻塞，過濾水就無法取出來。因此，為了要使過濾能力再生，就有需要除去這個積層而成的自身形成膜。

說明使過濾能力再生的一例如下。

例如：由於因微弱的吸引壓力，第 1 濾膜 21 的中空部 25 與外側相比呈現負壓，所以第 1 濾膜 21 呈現向內側凹進去的形狀。因此吸附在其表面上的第 2 濾膜 22 也同樣呈現向內側凹進去的形狀。並且緩緩吸附在第 2 濾膜 22 的表面上的自身形成膜也是同樣。

在再生過程中，經由停止這個微弱的吸引壓力並恢復到接近大氣壓，第 1 濾膜 21 會恢復到原來的狀態。藉此第 2 濾膜 22 及吸附於其表面上的自身形成膜也同樣恢復。其結果，由於首先一直吸附自身形成膜的吸引壓力消失，自身形成膜會失去對過濾裝置 23 的吸附力，同時受到向外側

膨脹的力。藉此，所吸附的自身形成膜會因自身的重量而開始脫離。

並且，若在這個再生過程中使過濾水逆流至中空部25，則會幫助第1濾膜21恢復原來的狀態，且加上過濾水的靜水壓而更增加向外側膨脹的力。並且，從第1濾膜21的內側通過濾膜孔21A，過濾水會滲出至第1濾膜21與第2濾膜22的交界，而促進第2濾膜22的自身形成膜從第1濾膜21的表面脫離。上述的逆流，也可將暫時儲存於第1圖所示的儲存槽15C中的過濾水16，向過濾膜流入而進行。

若如上述使第2濾膜22再生並繼續過濾，則第2被處理水12B的被除去物的濃度會上升，不久第2被處理水12B的黏度也會增加。因此，第2被處理水12B的被除去物的濃度超過預定的濃度，就停止過濾作業並放置使被除去物沉澱。如此就會在分離槽11C的底部會有濃縮漿液堆積，將此餅狀的濃縮漿液加以回收。將所回收的濃縮漿液壓縮或熱乾燥除去其中所含的水分，更加壓縮其量。

這漿液可做為氟酸源再利用。亦即，使儲存在儲存槽15C中的過濾水16、或供給至儲存槽15C的自來水逆流並重複自身形成膜的形成、剝離、堆積，即可將做為氟酸原料的濃縮漿液的濃縮效率提高。

參照第6圖，說明使用第1圖所示的過濾膜13進行第2被處理水12B的過濾的實驗。第6圖表示在進行過濾處理之際的流量的經時變化的圖。在此圖中，橫軸表示連

續進行處理的時間，縱軸表示流量大小。

首先說明本實驗的條件。在本實驗中，對 $0.1m^2$ 面積的過濾膜，施於加 7kPa 的吸引壓後進行過濾。被處理水是在含有氟離子 1000 mg/L 的排水中加入氯化鈣，將氟離子固定為氟化鈣。氟化鈣的粒徑是 0.25 μm 左右。藉由定期測量所處理的被處理水之量與流量進行實驗。

由此實驗，平均流量為 0.4m/day，證明本形態的過濾膜 13 可充分耐實用。並且，由過濾膜所得的過濾水中所含的氟離子濃度為 3.5 mg/L，這個值滿足一般的排放基準。

具體說明實驗方法。首先經由將氟化鈣等被除去物循環而在過濾膜的表面形成自身形成膜，在能夠得到具有一定以上的透明度的過濾水時，開始過濾。

開始過濾時的流量為 0.7m/day 左右，若繼續過濾則流量會緩緩下降。其原因是自身形成膜的阻塞會隨過濾的時間的經過而進行的緣故。開始過濾後經過 130 分鐘時的流量為 0.2m/day 左右。在此時點將自身成形膜從過濾膜剝離，回收在被處理水中經濃縮的被除去物。

自身形成膜的剝離及被除去物的回收結束後，在過濾膜表面上形成新的自身形成膜，再度過濾被處理水。重複上述的步驟，即可將含有氟化鈣的被除去物從被處理水分離。

由上述實驗得知，證明由定期地進行自身形成膜的剝離及再生，即可確保充分的流量。

如上述，本實施形態使用過濾膜 13 進行氟化鈣的固

液分離。因此，由於如不進行排水中所含的氟酸的 pH 調整，而直接將排水送水到反應槽 11B，則因排水的 pH 為 3 至 4，故會成為過濾膜 13 的可容許 pH 範圍之外，而有過濾膜乃會破損的問題。

但在本實施形態中，由於是在送水到反應槽 11B 之前，生成將 pH 值調整為 8 至 10 的第 2 被處理水 12B，所以可防止過濾膜 13 的破損。

第 7 圖為本實施形態的氟酸處理裝置 100 的外觀圖，第 7 圖（A）為上面圖，第 7 圖（B）為前面圖，第 7 圖（C）為側面圖。

第 1 圖所示本實施形態的氟酸處理裝置 100 是收納在第 7 圖所示的外殼 101 內。具體而言，氟酸處理裝置是可裝在寬度 W×深度 D×高度 H 為例如 1140mm×1140mm×1800mm 左右的外殼 101 內的大小。

在外殼 101 的上部，設有在外殼 101 內部連接到第 1 路徑 P1 的排水接受口 102。又，在外殼 101 的上部設有連接到外殼 101 內的第 9 路徑 P9 或第 13 路徑 P13 的補給水接受口 103、和排出過濾水的過濾水口 104、排氣口 105 等（第 7 圖（A））。

在外殼 101 前面，設有表示處理中的各情報的顯示板 106（第 7 圖（B）），在外殼 101 側面的下方，設有回收做為氟酸原料的濃縮漿液的濃縮液抽取口 107 空氣供給口 108（第 7 圖（C））。

如此，本實施形態的氟酸處理裝置 100，由於是非常

的小型，故可配置於無塵室內，尤其是在既有的無塵室，也可加裝在排出排水的蝕刻裝置或CVD裝置等的旁邊。

藉此，可在無塵室內完成從含有氟酸的排水中除去氟的氟酸處理。

【圖式簡單說明】

第1圖係說明本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的概要圖。

第2圖係說明使用本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的處理方法的流程圖。

第3圖係說明使用本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的pH調整方法的流程圖。

第4圖係說明使用於本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的過濾裝置的圖式。

第5圖係使用於本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的過濾裝置的（A）說明操作原理的圖式、（B）第1濾膜的放大圖。

第6圖係用以說明本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的特性圖。

第7圖係用以說明本發明的實施形態中的氟酸處理裝置的（A）上面圖、（B）前面圖、（C）側面圖。

【主要元件符號說明】

10	pH調整部	11A	處理槽
11B	反應槽	11C	分離槽
12	被處理水	12A	第1被處理水

12B	第 2 被處理水	13	過濾膜
13'	過濾裝置	14	pH 計
15A	藥劑槽	15B	其他藥劑槽
15C	儲存槽	16	過濾水
17	壓濾器	18	散氣裝置
19	收容槽	21	第 1 濾膜
21A	濾孔	22	第 2 濾膜
23	過濾裝置	24	框架
25	中空部	26	幫浦
27	濾液	100	氟酸處理裝置
101	外殼	102	排水接受口
103	補給水接受口	104	過濾水口
105	排氣口	106	顯示板
107	濃縮液抽取口	108	空氣供給口
AV1	第 1 閥	AV2	第 2 閥
AV3	第 3 閥	D	深度
H	高度	M	攪拌手段
P1	第 1 路徑	P2	第 2 路徑
P3	第 3 路徑	P4	第 4 路徑
P5	第 5 路徑	P6	第 6 路徑
P7	第 7 路徑	P8	第 8 路徑
P9	第 9 路徑	P10	第 10 路徑
P11	第 11 路徑	P12	第 12 路徑
P13	第 13 路徑	Po1	第 1 幫浦

Po2	第 2 幫浦	Po3	第 3 幫浦
S1	凝聚粒子	W	寬度

200922883

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：97135572

※申請日：97.9.17　※IPC分類：C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 9/00 (2006.01)
C02F 101/14 (2006.01)
C02F 103/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

氫氟酸處理裝置

APPARATUS FOR TREATING HYDROFLUORIC ACID

二、中文發明摘要：

本發明之課題係在對含有氫氟酸的排水加鈣而除去氟離子的氫氟酸處理裝置中，有需要調整被處理水的pH，但在含鈣與氟離子的反應槽內進行pH的調整，則處理效果會降低。又，若用於pH調整的pH計直接暴露於含有氟酸的排水，就會有pH計的感測器破損的問題。

本發明之解決手段係在將氫氟酸投入於pH調整部的處理槽之際，也投入鹼藥劑，使處理槽內的第1被處理水的pH大於排水的pH。又，將第3路徑P3（循環路徑）連接於處理槽，使第1被處理水進行循環，調整pH直到生成具有所期望的範圍的pH值的第2被處理水為止。由於將進行調整成所期望的值的pH調整後的第2被處理水轉送到與鈣進行反應的反應槽，故可防止處理效率降低。又，pH計是設置在循環路徑中，不直接暴露於排水，而可保護其不受氫氟酸損害。

三、英文發明摘要：

In a known apparatus for treating hydrofluoric acid for removing fluoric ions by adding a calcium in a waste water containing hydrofluoric, there is a need of adjusting the pH of the water to be treated; however, the treating efficiency tends to become lower when the adjustment of pH is performed in a reaction tank containing calcium and the fluoric ions. Moreover, there is a problem that the sensor of the pH meter will be damaged when the pH meter for adjusting pH is directly exported to the waste water containing hydrofluoric acid. The present invention provides a solution to the above problem by enlarging the pH value of the waste water to become larger than that of the first treated water in the treating tank by adding an alkali agent when the hydrofluoric acid is introduced in the treating tank of a pH adjusting unit. Moreover, a third path P3 (a circulation path) is connected to the treating tank to perform a pH adjustment by circulating the first treated water until a second treated water having a pH value within the desired range is produced. The second treated water having a pH adjusted to the desired value is delivered to a reaction tank where the second treated water is reacted with calcium, thus the treating efficiency can be prevented from lowing. Furthermore, the pH meter cab be provided in the circulation path to avoid a direct exposure to the waste water and thus can be protected from hydrofluoric acid.

七、申請專利範圍：

1. 一種氫氧酸處理裝置，係靠近於在無塵室內使用氫氟酸系材料之半導體處理裝置而配置，而用以將從前述半導體裝置所排出之混入有氫氟酸之排水，以不從該無塵室移出之狀態加以處理之氫氟酸處理裝置，此氫氟酸處理裝置包括：

pH 調整部，此 pH 調整部包括：處理槽，連接於該處理槽之第 1 路徑及第 2 路徑，以及設置在該處理槽而進行循環之第 3 路徑，而在將前述排水經由前述第 1 路徑投入於前述處理時，從前述第 2 路徑投入鹼藥劑而生成 pH 值大於前述排水的第 1 被處理水，然後使該第 1 被處理水在前述第 3 路徑循環而一邊循環一邊進行、pH 值之測定及調整，直到該第 1 被處理水變成具有所期望之範圍之 pH 值之第 2 被處理水；

第 4 路徑，用於輸送前述第 2 被處理水；

反應槽，用於將鈣成分添加於前述第 2 被處理水而生成氟化鈣；以及

分離槽，用於將前述氟化鈣從前述第 2 被處理水分離。

2. 如申請專利範圍第 1 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係具備連接到前述第 3 路徑中的 pH 計，並依該 pH 計所測得的測定值控制第 3 路徑的開關。

3. 如申請專利範圍第 2 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值低於第 1 的 pH

值時，關閉前述第 3 路徑並在前述處理槽內的前述第 1 被處理水中投入前述鹼藥劑。

4. 如申請專利範圍第 2 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值在第 1 的 pH 值以上，且低於第 2 的 pH 值時，保持前述第 3 路徑打開並在前述處理槽的前述第 1 被處理水中投入前述鹼藥劑。

5. 如申請專利範圍第 2 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值在第 2 的 pH 值以上，且低於第 3 的 pH 值時，關閉前述第 3 路徑並將前述第 2 被處理水儲存於前述處理槽內。

6. 如申請專利範圍第 2 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在前述 pH 計的測定值大於第 3 的 pH 值時，保持前述第 3 路徑打開並在前述處理槽內的前述第 1 被處理水中投入酸性溶液。

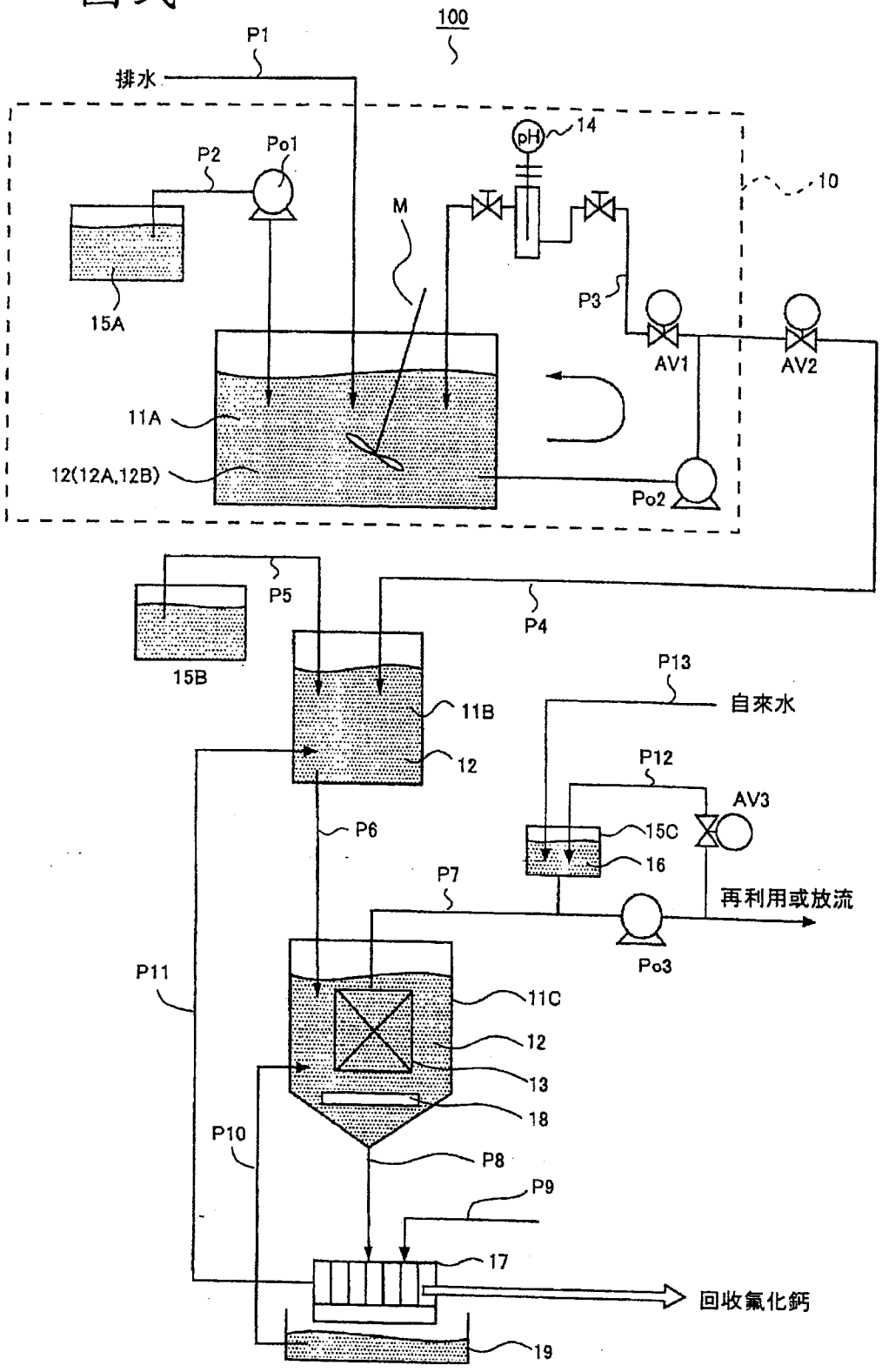
7. 如申請專利範圍第 1 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在前述第 1 被處理水的循環開始後經過預定的時間後，測定該第 1 被處理水的 pH 值。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 6 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述 pH 調整部係在調整前述第 1 被處理水的 pH 值的酸性溶液中使用前述排水。

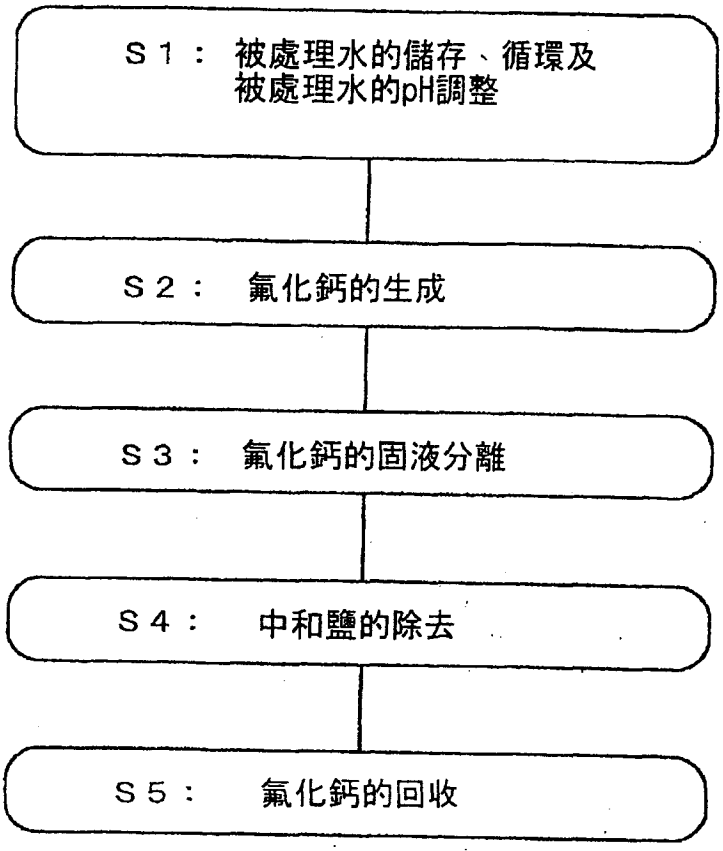
9. 如申請專利範圍第 1 項或第 5 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述第 4 路徑係將前述 pH 調整部內的前述第 2 被處理水的全量輸送至前述反應槽。

10. 如申請專利範圍第 1 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述第 2 被處理水係在 pH8 以上 pH10 以下。
11. 如申請專利範圍第 1 項的氫氟酸處理裝置，其中，前述分離槽係經前述第 2 被處理水浸泡的過濾裝置。
12. 如申請專利範圍第 11 項的氫氟酸處理裝置，其係藉由形成在前述過濾裝置的表面上的自身形成膜，過濾前述第 2 被處理水。

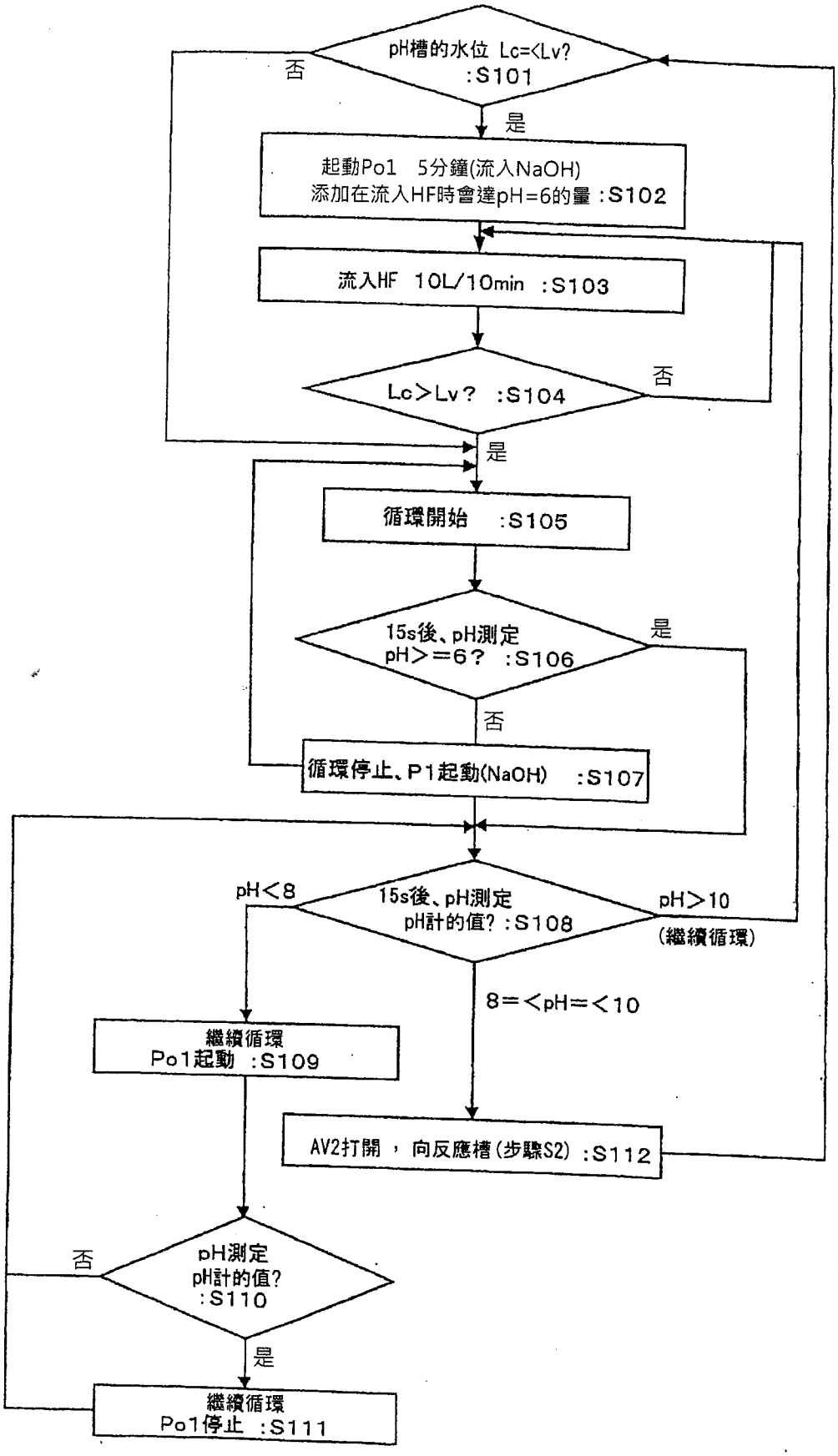
八、圖式：


100
P1
排水
pH
14
P2
Po1
10
M
15A
P3
AV1
AV2
11A
12(12A,12B)
Po2
P5
P4
15B
11B
12
P13
自來水
P12
AV3
P6
15C
16
P7
再利用或放流
Po3
P11
11C
12
13
18
P10
P8
P9
17
回收氣化鈣
19

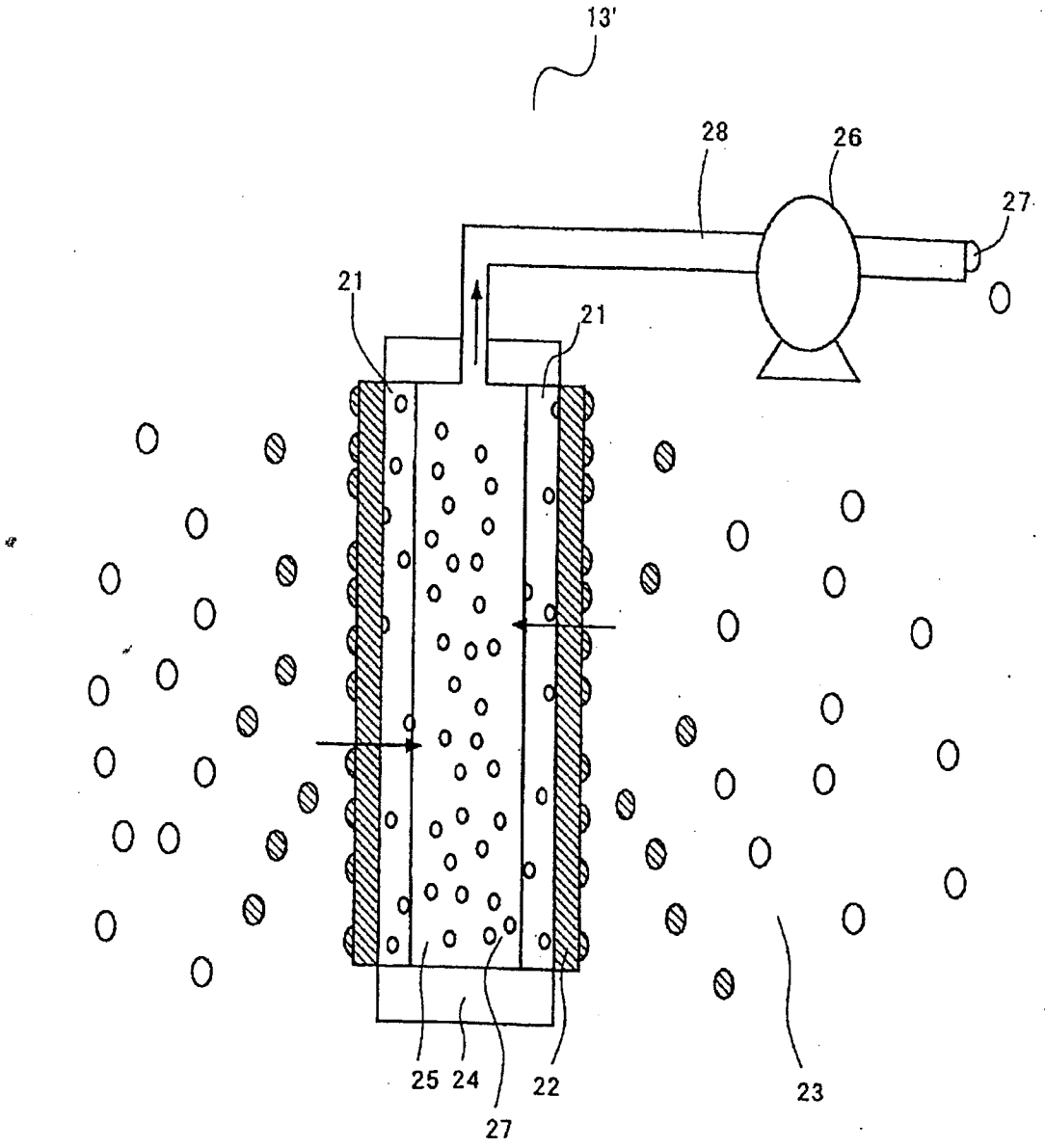
第1圖


S１：被處理水的儲存、循環及被處理水的pH調整
S２：氟化鈣的生成
S３：氟化鈣的固液分離
S４：中和鹽的除去
S５：氟化鈣的回收

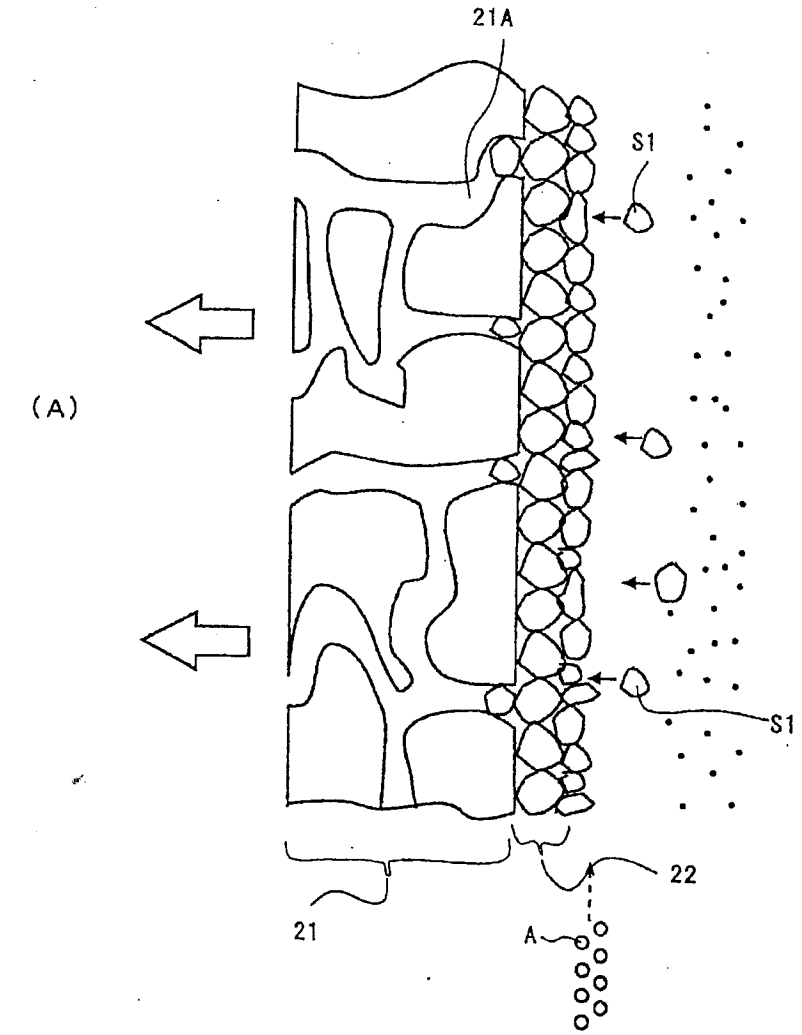
第2圖


pH槽的水位 Lc=<Lv?
:S101
否
是
起動Po1 5分鐘(流入NaOH)
添加在流入HF時會達pH=6的量 :S102
流入HF 10L/10min :S103
Lc>Lv? :S104
否
是
循環開始 :S105
15s後、pH測定
pH>=6? :S106
是
否
循環停止、P1起動(NaOH) :S107
pH<8
15s後、pH測定
pH計的值? :S108
pH>10
(繼續循環)
8=<pH=<10
繼續循環
Po1起動 :S109
AV2打開，向反應槽(步驟S2) :S112
pH測定
pH計的值?
:S110
否
是
繼續循環
Po1停止 :S111

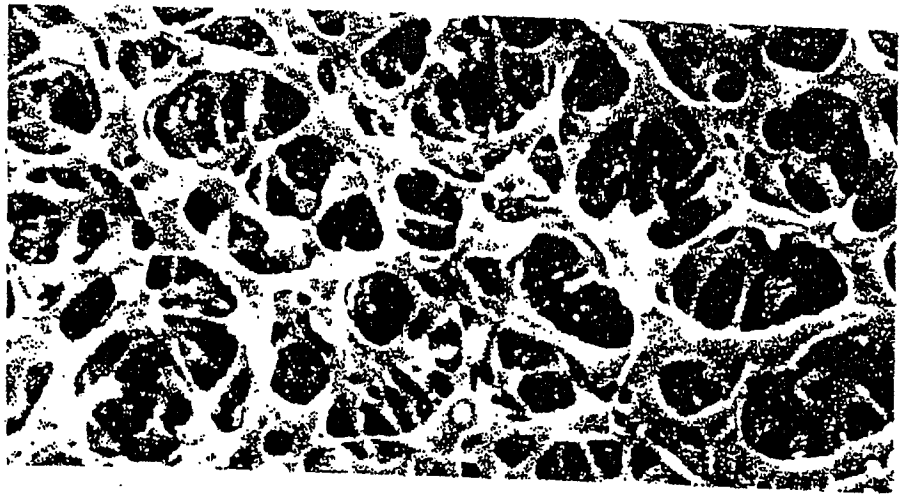
第3圖



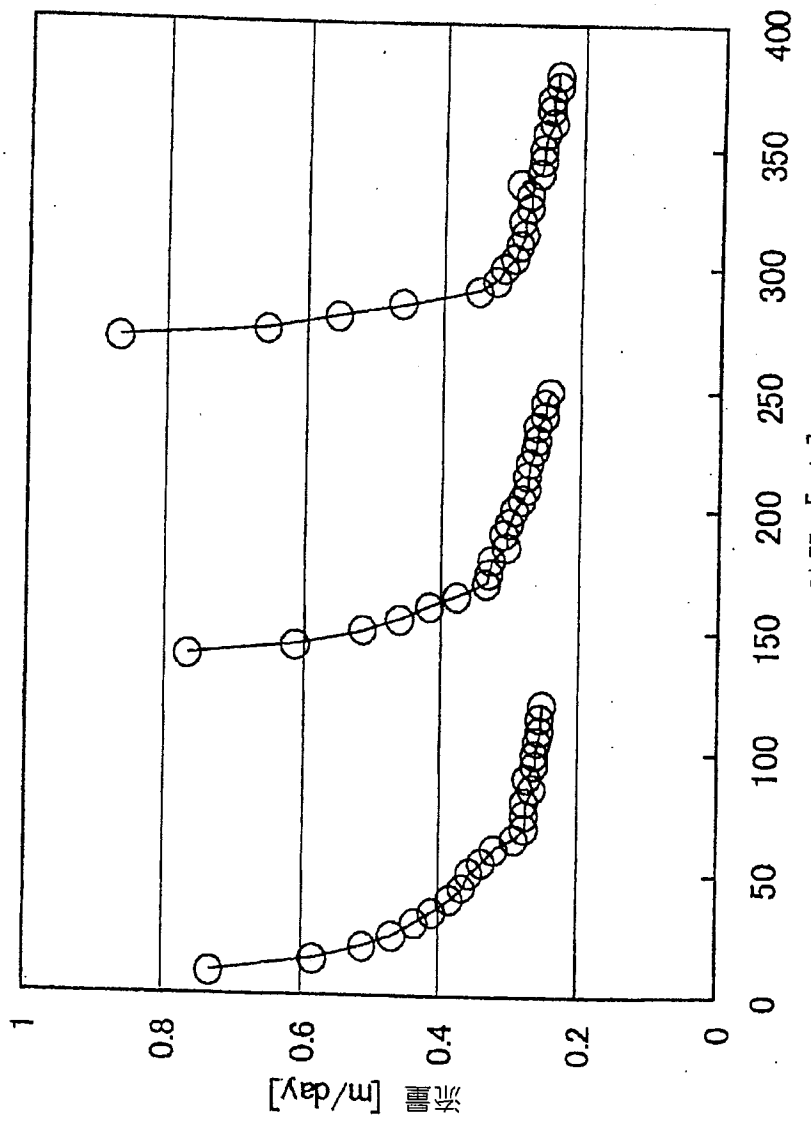
第4圖



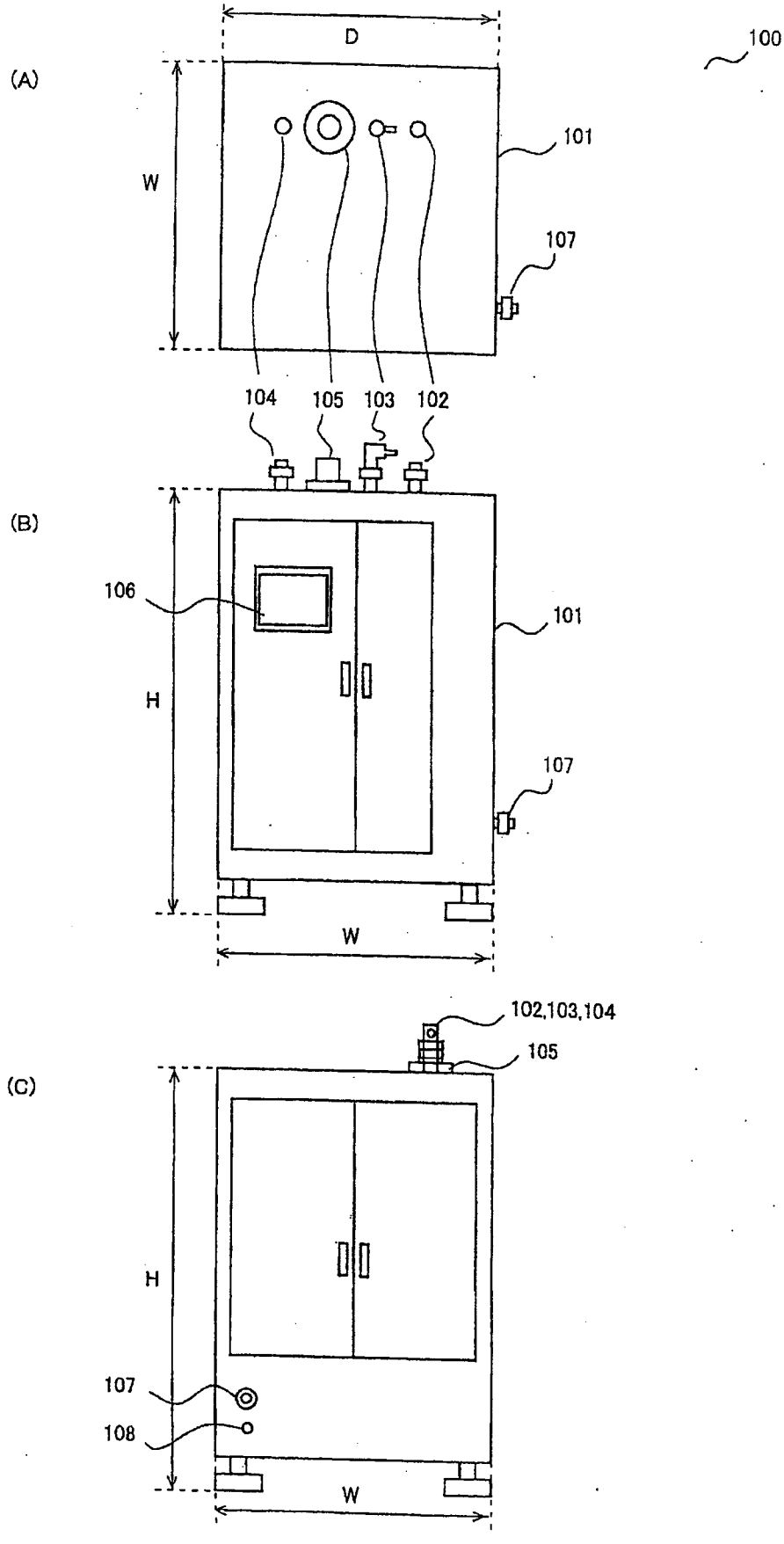
(B)



第5圖



第6圖


(A)
D
W
100
101
107
104
105
103
102
(B)
106
101
H
107
W
102,103,104
105
(C)
H
107
108
W

第7圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	pH 調整部	11A	處理槽
11B	反應槽	11C	分離槽
12	被處理水	12A	第 1 被處理水
12B	第 2 被處理水	13	過濾膜
14	pH 計	15A	藥劑槽
15B	其他藥劑槽	15C	儲存槽
16	過濾水	17	壓濾器
18	散氣裝置	19	收容槽
100	氟酸處理裝置	AV1	第 1 閥
AV2	第 2 閥	AV3	第 3 閥
M	攪拌手段	P1	第 1 路徑
P2	第 2 路徑	P3	第 3 路徑
P4	第 4 路徑	P5	第 5 路徑
P6	第 6 路徑	P7	第 7 路徑
P8	第 8 路徑	P9	第 9 路徑
P10	第 10 路徑	P11	第 11 路徑
P12	第 12 路徑	P13	第 13 路徑
Po1	第 1 幫浦	Po2	第 2 幫浦
Po3	第 3 幫浦		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。