

# Introduction for TMAH Waste Treatment & Recovery

三福化工  
黃誌銘

Aug. 2<sup>nd</sup>, 2013

# Agenda



- 三福化工簡介
- **TMAH**廢水處理方法簡介
- 三福回收再利用技術簡介
- 三福回收再利用實績

# 三福化工簡介

# San Fu Chemical Profile



- **Founded in 1952.**
- **Major Products: Gases and Chemicals**
- **Successful JV with Air Products since 1987.**
- **Spin-off in 2003.**



**Gas, Continue JV**

**Managed by APCI starting Oct. 2003**



**Chemicals, Re-focus**

**100% owned by local shareholders**

# San Fu's Products & Services



## ➤ Industrial Chemicals

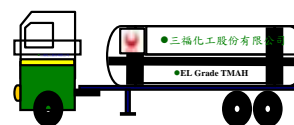
- Raw Materials for LCP
- Cyclohexylamine
- Food Additives



## ➤ Electronic Chemicals

## ➤ Equipment/ Services

## ➤ Glass Slimming Services



Materials

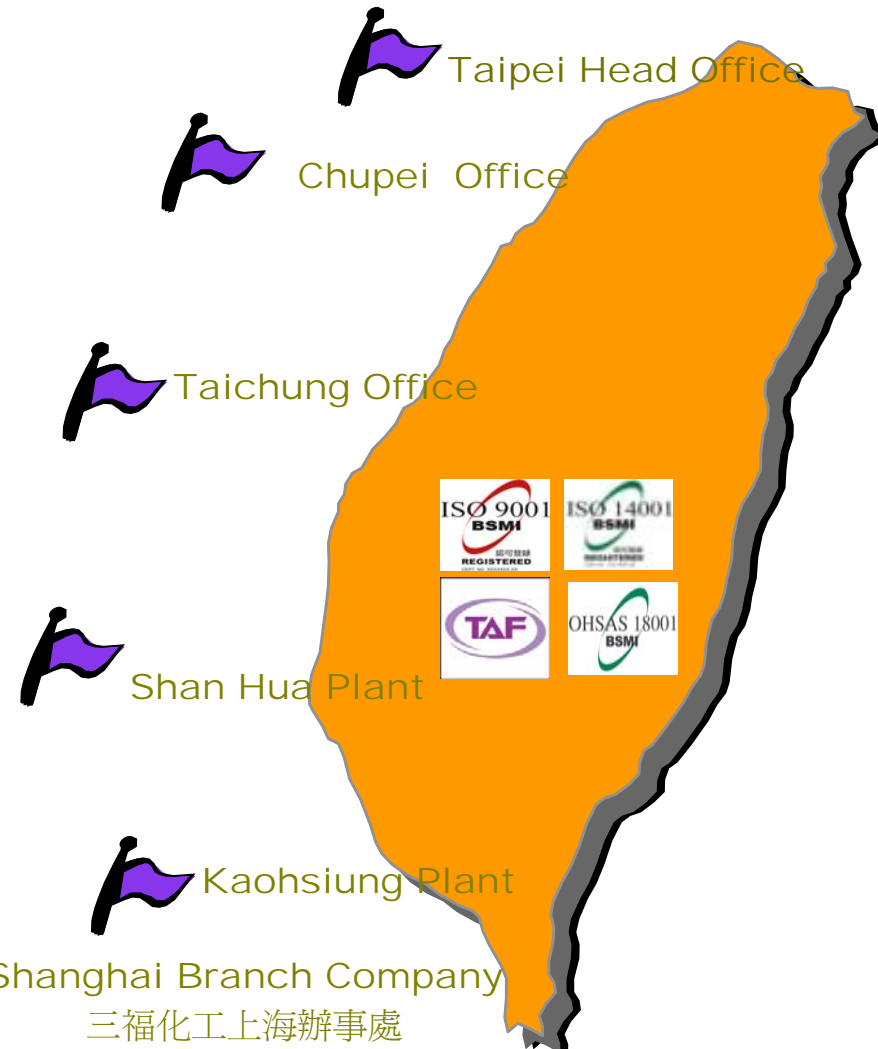
# San Fu Chemical in Taiwan and China



Hueizhou SanFu CO.,LTD 惠州市三福明  
電子材料有限公司

Shenzhen Fang Da Plant 深圳方大工廠

Shanghai Branch Company  
三福化工上海辦事處  
HANGZHOU GREEDA CHEMICAL CO.,LTD 杭州格林達化工 TMAH  
ZHEJIANG KAIHENG ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD 浙江凱恒電子 HF  
HUBEI SINOPHORUS ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD 湖北興福電子 H3PO4



# San Fu in LiuYing

- **Location: LiuYing, Tainan(44,000M<sup>2</sup>)**
- **1.Complete the Special chemical production line that has 36,000 ton/year capacity.**
- **2.Milestones**
  - (1)Establish SanFu chemical Co.Ltd, LiuYing Branch @ 2012 Q4**
  - (2)Complete the P1 of project and trial run @ 2013 Q2**
  - (3)Complete the P2 / P3 of project respectively @ 2013~2014**



## 1. Developer (顯影液)

- TMAH (氫氧化四甲基銨)
- KOH (氫氧化鉀)

## 2. Etchant (蝕刻液)

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (磷酸)
- HNO<sub>3</sub> (硝酸)
- HF (氫氟酸)
- HCL(鹽酸)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(硫酸)
- ITO (草酸)

### ➤ Others

- IPA(異丙醇)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(雙氧水)
- NH<sub>4</sub>OH (氨水)

## 3. Stripper (光阻剝離劑)

- DMSO (二甲基亞砷)
- BDG (二乙二醇單丁醚)
- MEA (DEA & TEA) (單乙醇胺)
- NMP (氮-甲基四氫吡咯酮)
- RGB REWORK
- iPad Stripper
- Cu Stripper

## 4. Thinner & EBR (光阻稀釋劑與洗邊劑)

- PGME (丙二醇單甲醚)
- PGMEA (丙二醇單甲醚醋酸酯)
- ANONE (環己酮)
- NBAC (醋酸正丁酯)

# TMAH廢水處理方法簡介

# TMAH Waste Property



- 1. High toxicity → LC<sub>50</sub>~460ppm, poisoned to environment**
- 2. Not be easily biodegraded in conventional activated sludge system**
- 3. High biological oxygen demand (BOD) for waste treatment**

# I. TMAH Waste Treatment

---

## 1. Pyrolysis & Catalytic Oxidation

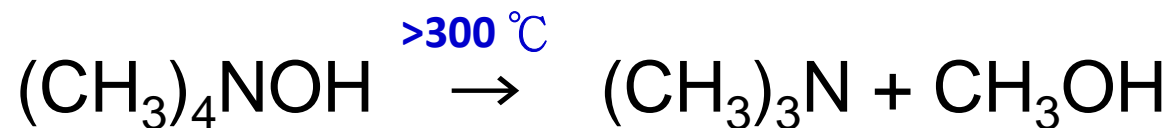
- ➡ Proposed by Keiji Hirano, etc. on 2001
- ➡ Decompose of TMAH by pyrolysis & catalytic oxidation

# TMAH Waste Treatment (I)

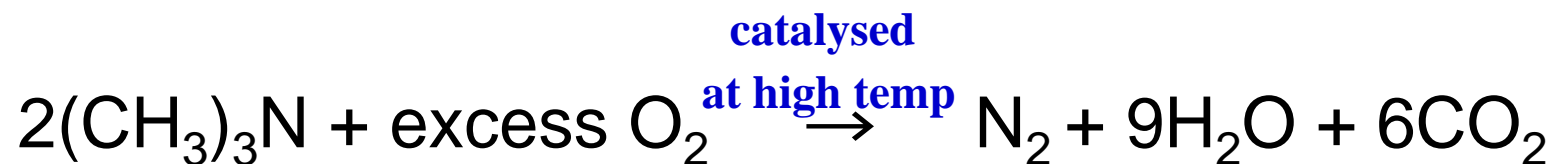
## Pyrolysis & Catalytic Oxidation



- Pyrolyzing TMAH to TMA

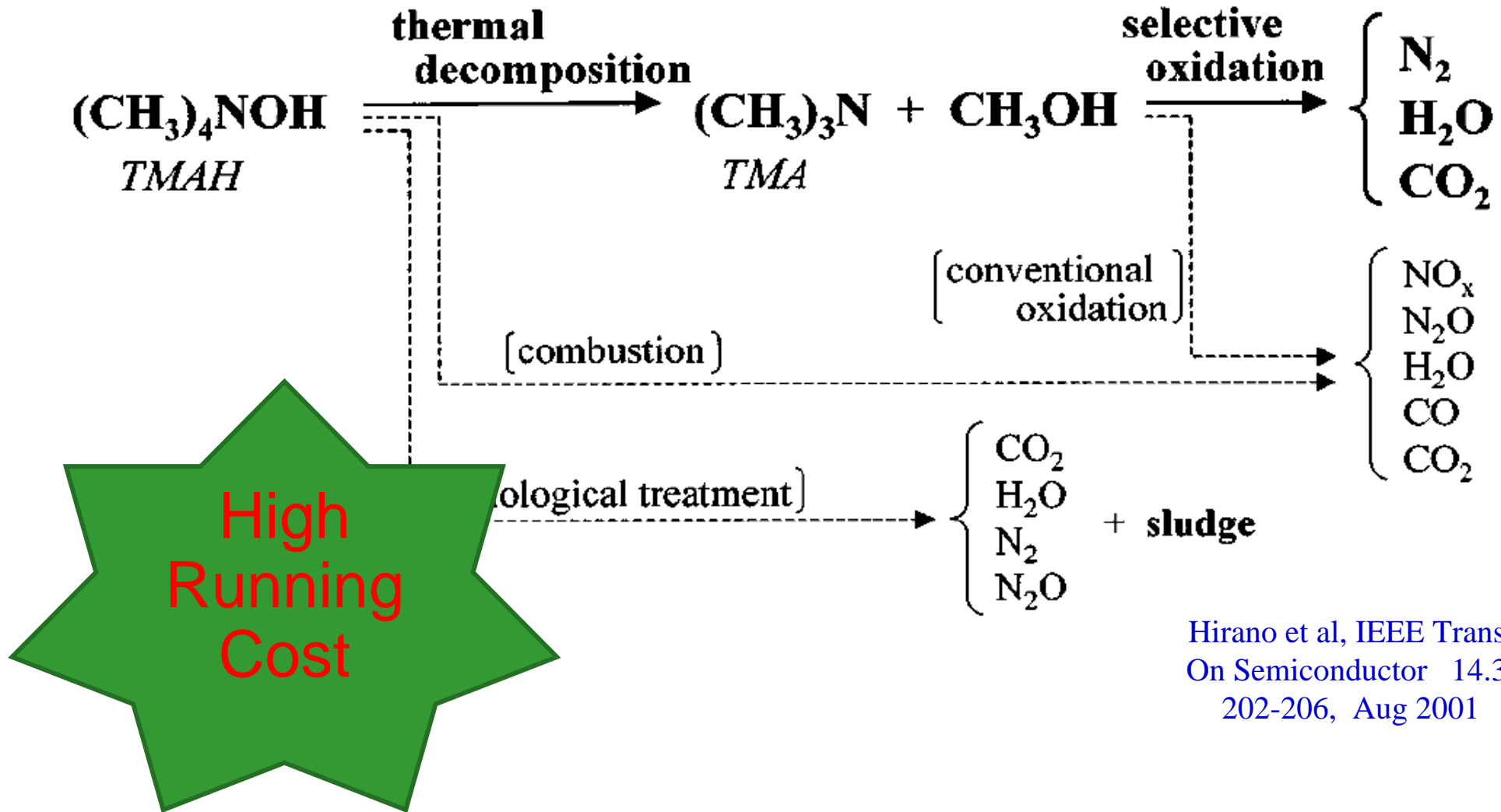


- decompose of TMA by catalytic oxidation



# TMAH Waste Treatment (I)

## Pyrolysis & Catalytic Oxidation



Hirano et al, IEEE Trans.  
On Semiconductor 14.3.  
202-206, Aug 2001

# II. TMAH Waste Treatment



## 2. Biological Treatment Process

### ▀ Aerobic TMAH degradation

➤ by activated sludge treatment

### ▀ Anaerobic TMAH degradation

➤ by methanogens

# TMAH Waste Treatment (II)

## Biological Degradation



### ➤ Methanogenesis ( Anaerobic)

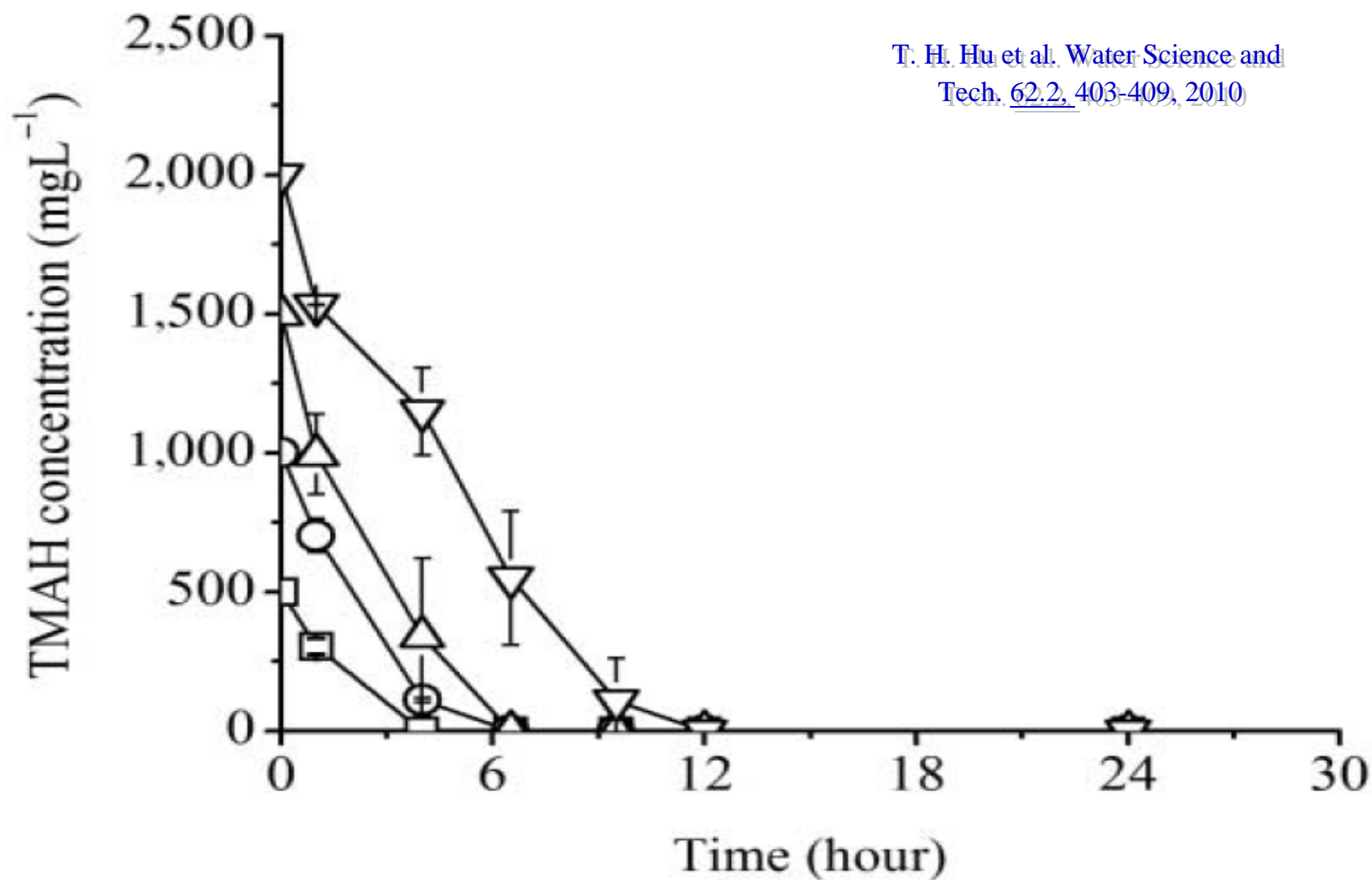
methanogens



### ➤ Nitrification/Denitrification

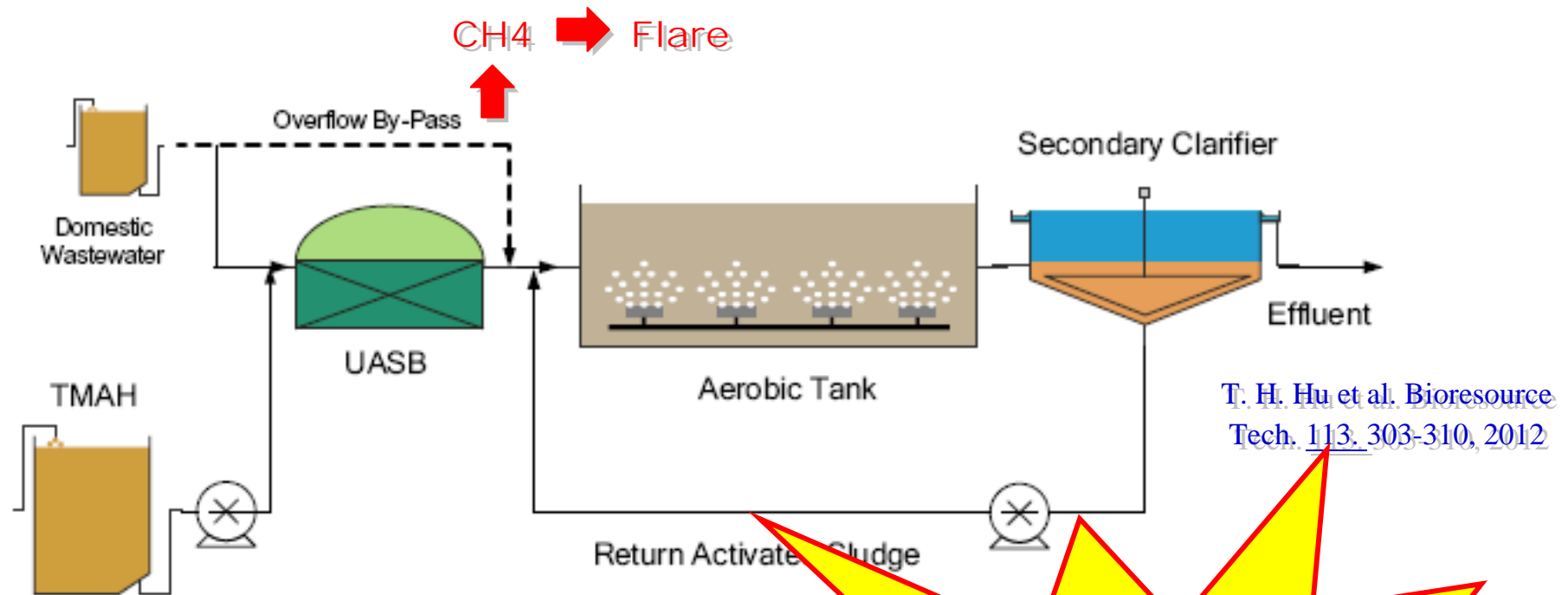


# Evaluation of methanogenic treatment of TMAH (tetra-methyl ammonium hydroxide) in a full-scale TFT-LCD wastewater treatment process



# TMAH Waste Treatment (II)

## Biological Process Flow



Large space  
need & high  
capital req.

# 三福回收再利用技術簡介

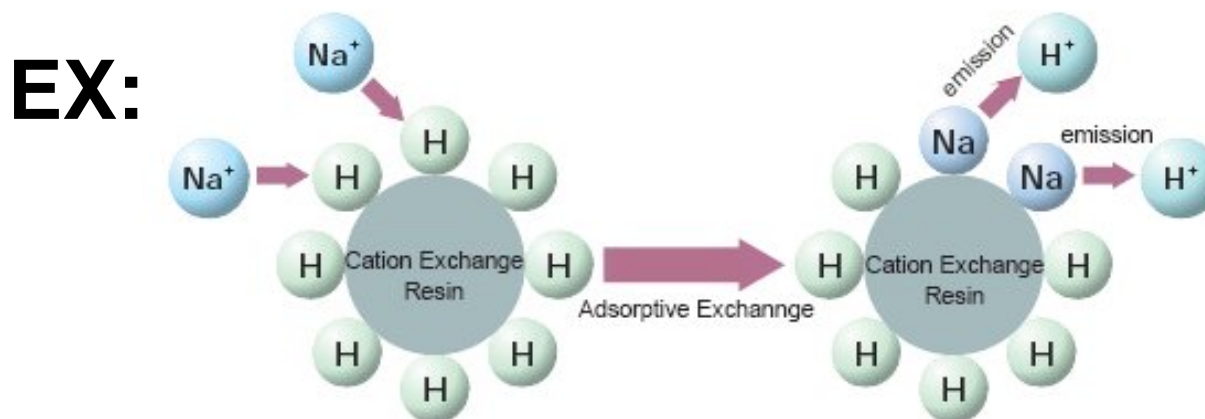
# San Fu's TMAH Recovery



- Research starting from 2007 for TFT-LCD waste treatment
- Chemical adsorptive method to remove TMAH from waste
  - [Regenerative](#)
  - [High recovery](#)
  - [Cost competitive](#)
- Recovered TMAH to 25% by electro dialysis
- Go green - all chemical recyclable → **reducing carbon footprint**

# Recovery Practice I

## ➤ Remove TMAH by Ion Exchange Resin

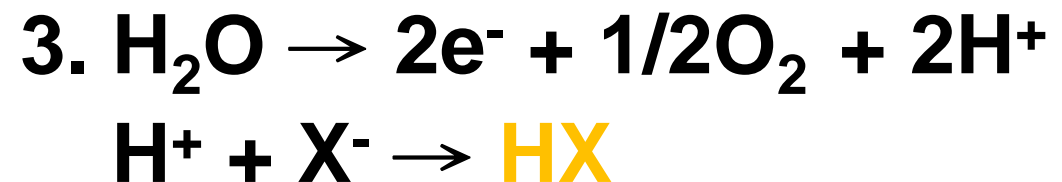
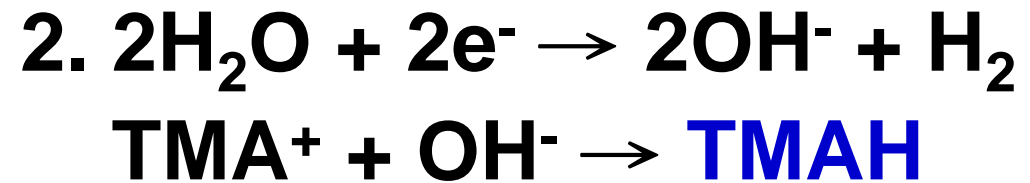
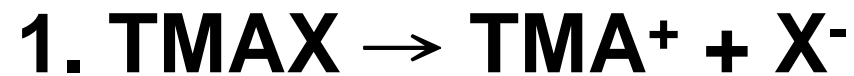
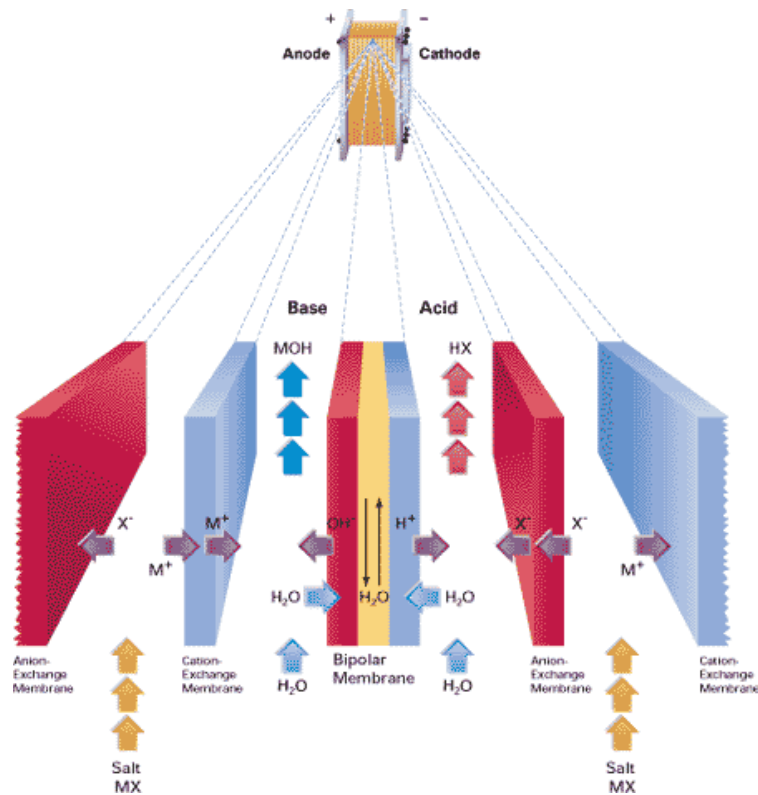


# Recovery Practice II

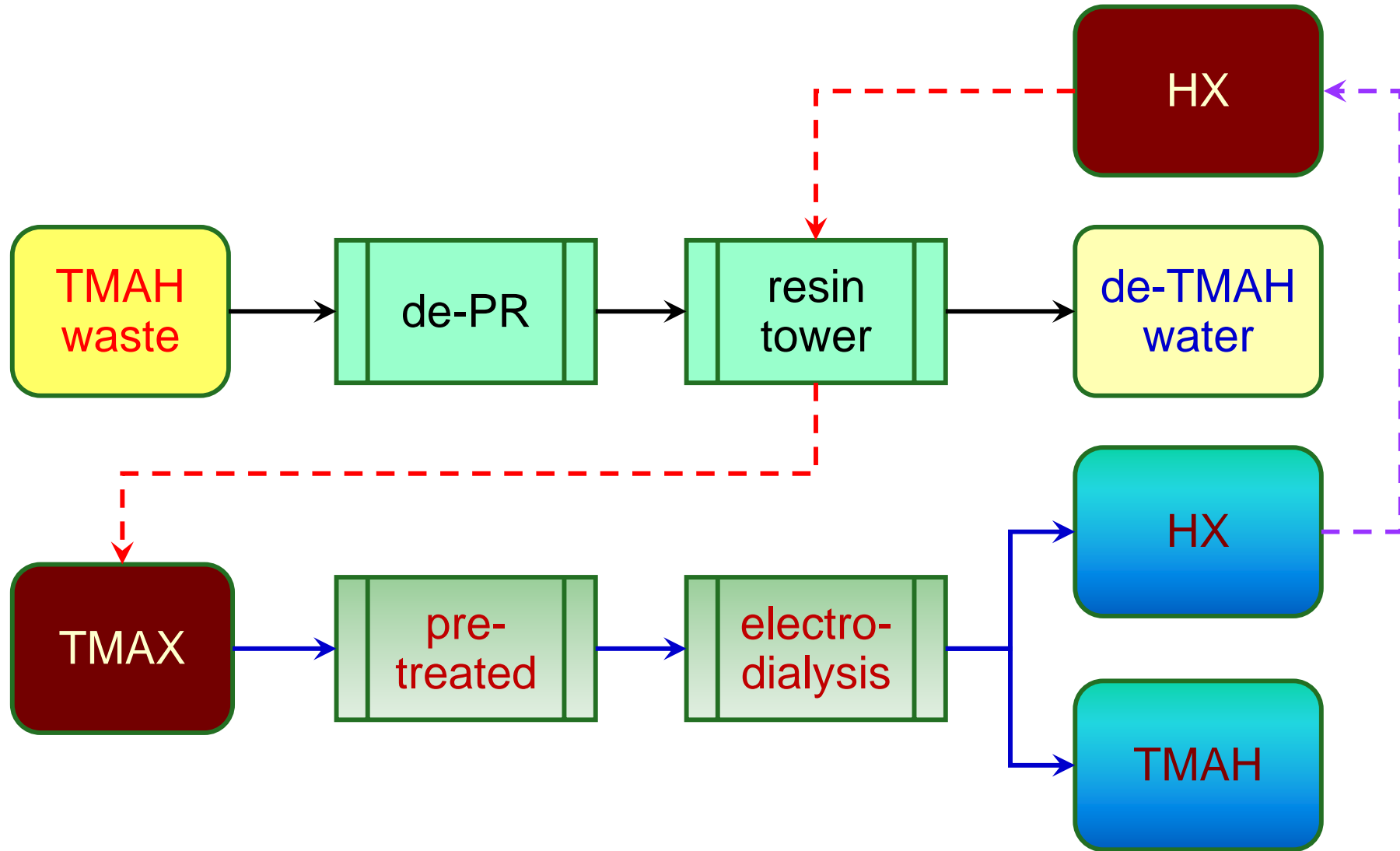


## ➤ Recover TMAH by Electrodialysis

EX:



# TMAH Rejuvenation Flow Diagram



# Equipment Introduction

---



- **Laboratory development**
- **Pilot scale-up**
- **Plant demo unit**
- **Commercial unit**

# Lab-70-ml Column System



# Lab-Auto ED System with on-line monitoring



# Pilot- 5L Resin Tower with de-PR Filtration System



# A de-PR DEMO Unit at the Waste Site-I



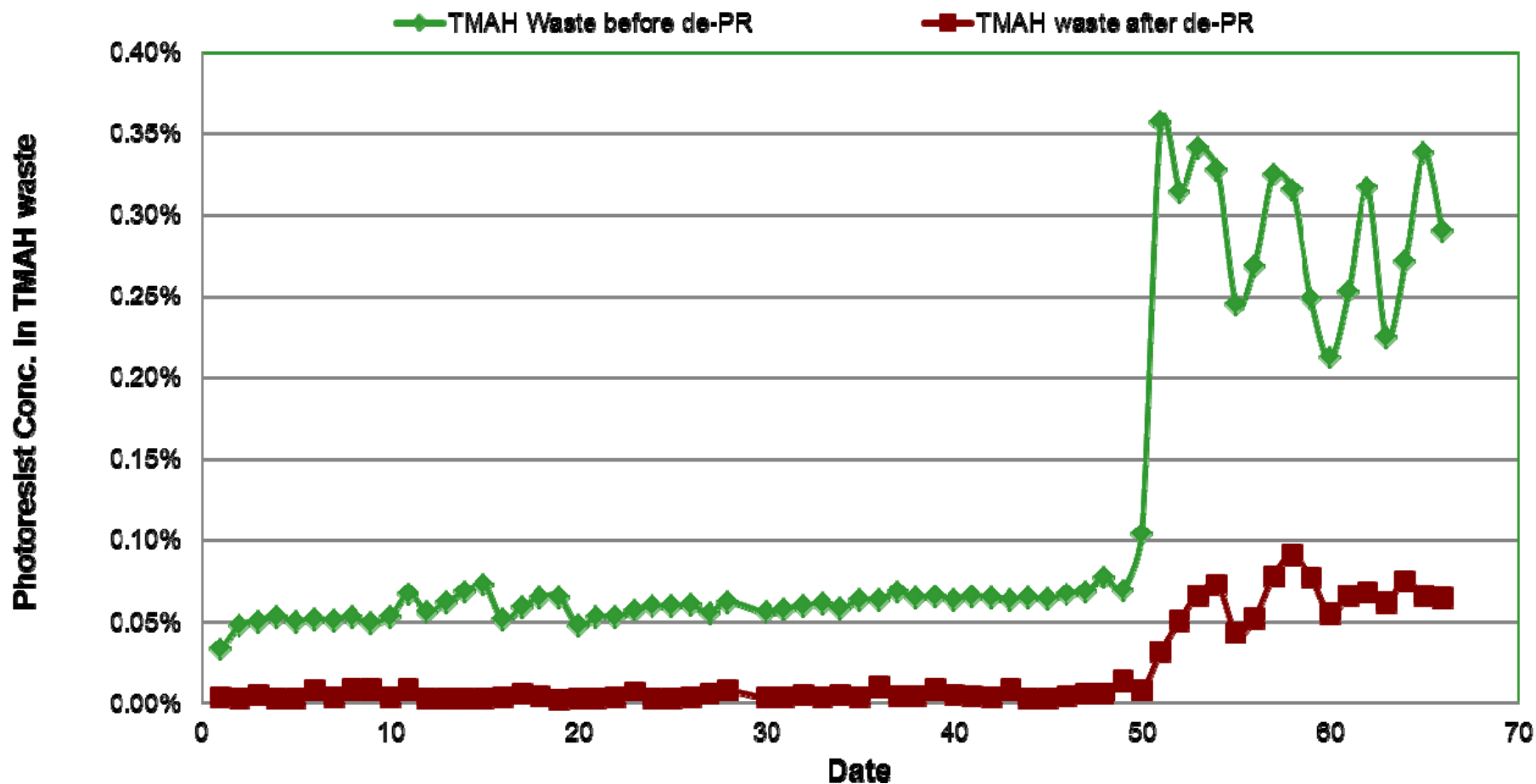
# A 200L Column DEMO Unit at the Waste Site-II



# The Effectiveness of PR Cleanup at the Waste Site



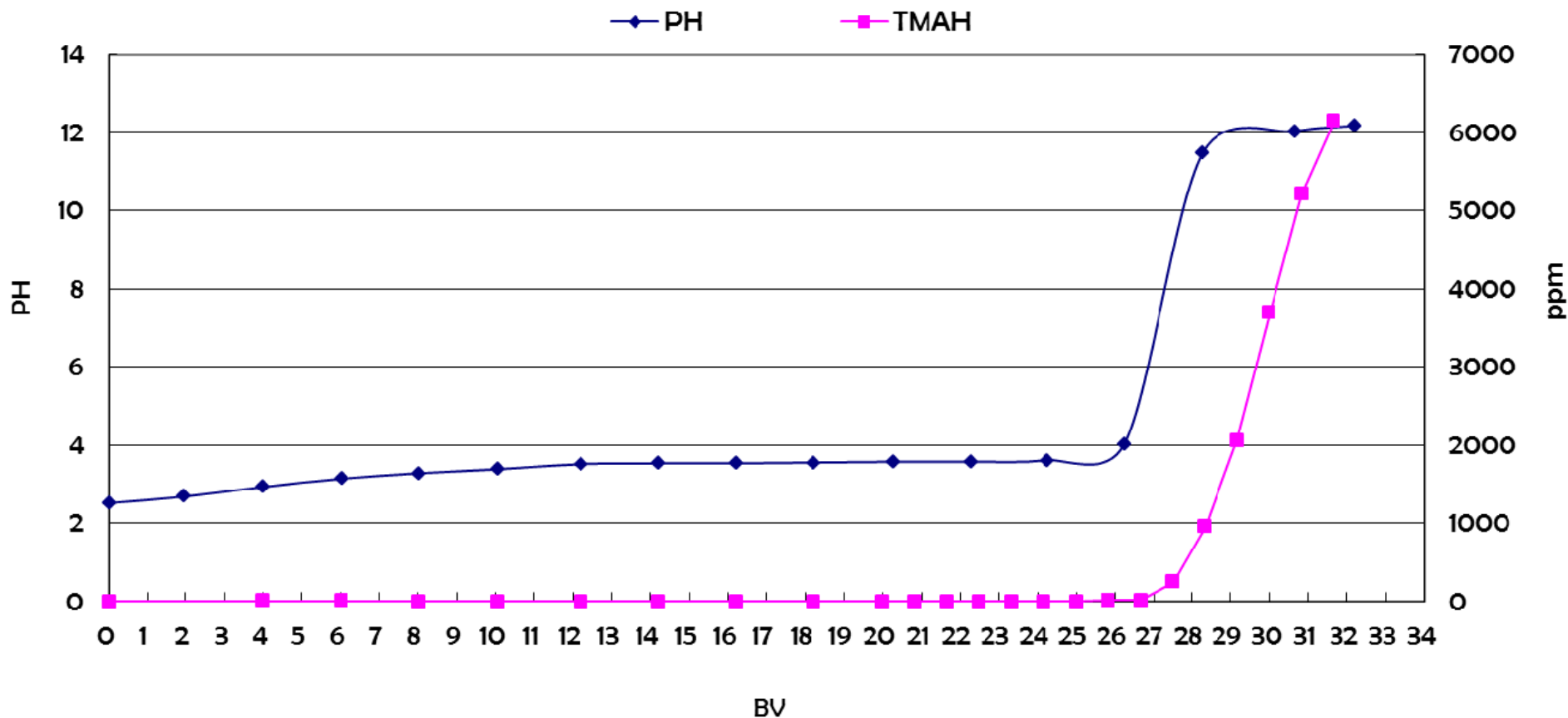
## de-PR Demo Unit Testing Results



# The Effectiveness of TMAH Cleanup at the Waste Site



## DEMO Unit Testing Adsorption Run Data 20090506

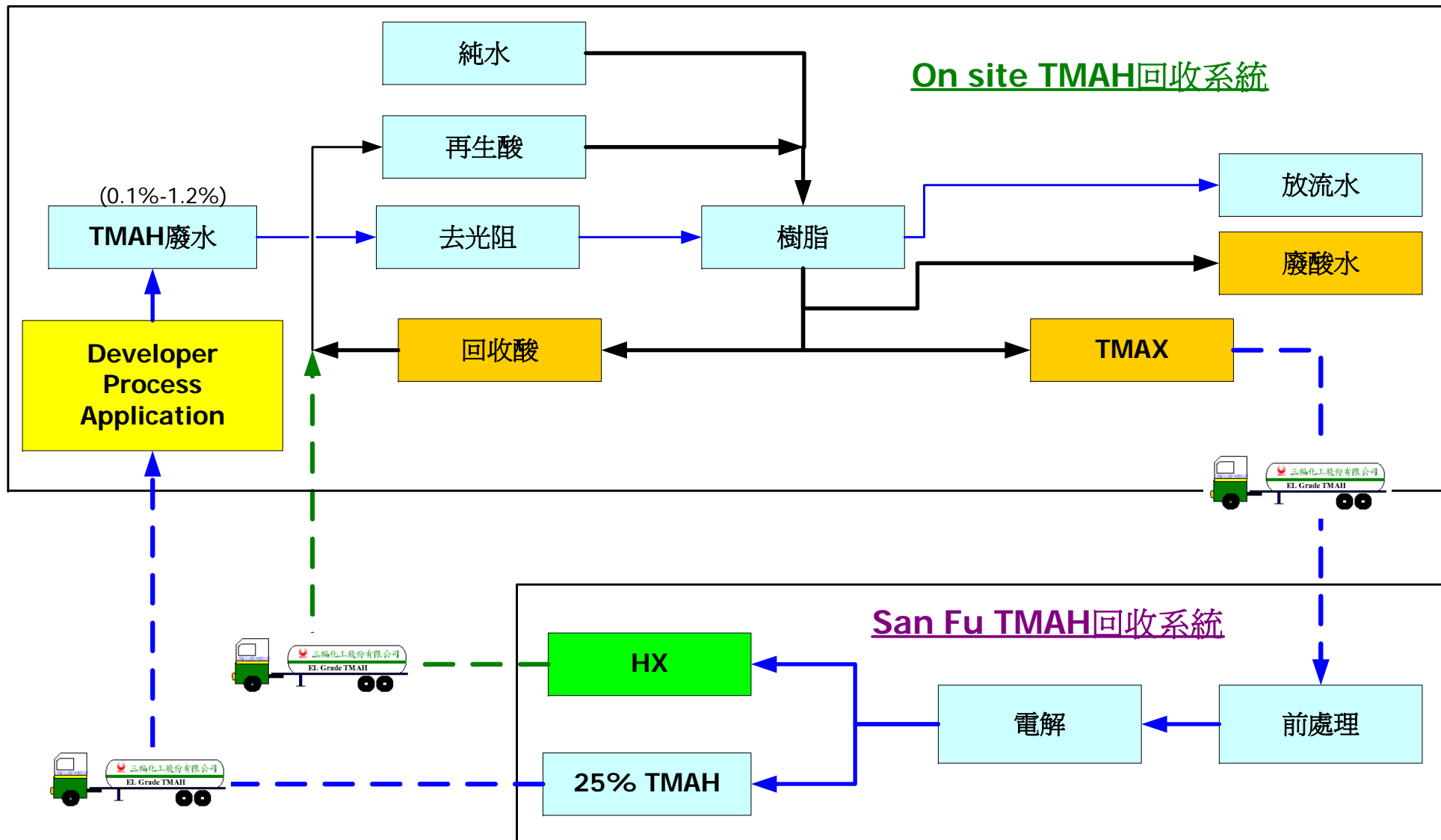


# The Quality of Resin Column Effluent



Date	TMA <sup>+</sup> (ppm)	Date	TMA <sup>+</sup> (ppm)	Date	TMA <sup>+</sup> (ppm)
2009/04/30	1.24	2010/03/24	5.63	2010/05/11	2.67
2009/11/30	1.91	2010/03/29	3.91	2010/05/17	3.26
2009/12/28	2.94	2010/04/01	7.08	2010/05/25	3.46
2009/12/29	2.66	2010/04/02	8.01	2010/05/28	<2
2010/03/03	3.61	2010/04/06	3.89	2010/06/03	4.38
2010/03/05	4.23	2010/04/07	3.55	2010/06/07	<2
2010/03/06	7.76	2010/04/08	8	2010/06/22	<2
2010/03/11	4.56	2010/04/09	3.36	2010/06/28	3.07
2010/03/16	<2	2010/04/14	3.87	2010/07/01	<2
2010/03/17	6.39	2010/04/21	2.02	2010/07/06	2.3
2010/03/19	5.11	2010/04/29	4.64	2010/07/09	<2
2010/03/23	<2	2010/05/01	4.97	2010/07/12	3.14

# TMAH Recovery Flow Practice



# Transfilling of TMA+ Storage Tank



# ED Plant (1500 tpm) Pretreatment



# ED Plant (1500 tpm) Storage Area



# ED Plant (1500 tpm) Process Area



# 三福回收再利用實績

# Application of Leading Product



經濟日報 Economic Daily News 中華民國99年2月9日 星期二

工商活動

A17

- 工業局主導性新產品開發計畫申請：
  - 計劃執行：97.7.1-98.6.31
  - 成果發表記者會：99.2.5

## 三福 廢水處理研發有成

【台北訊】面板廠製程中所產生的廢水處理，是提升台灣電子業競爭力的重要議題。

三福化工日前舉辦經濟部工業局主導性新產品開發計劃「四甲基氫氧化鉍(TMAH)在廢水中的回收再利用」成果發表會，吸引數十位學者專家與產業界代表參與研討。

該公司董事長巫信弘表示，三福化工過去六年積極投入研究開發，勇於突破現狀、持續創新，長期致力於化工產業綠色環保與永續發展的承諾，與客戶建立長久的信賴關係，並以專業執行力提供優質服務。

技術長張清雄表示，TMAH於園區半導體或光電等產業製程中作為顯影劑，為一強有機鹼、具腐蝕性，是在環保議題中急需處理的特用化學品。

TMAH原料目前主要依賴日本和歐美進口，少部分由國人自行生產。

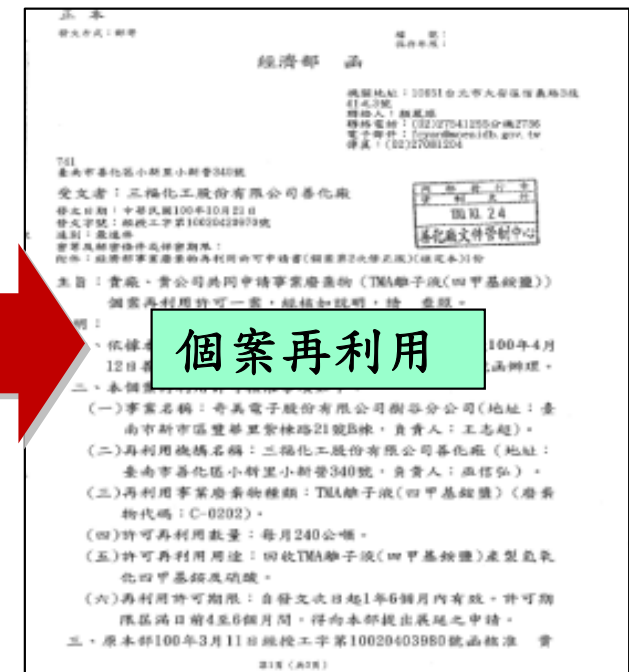
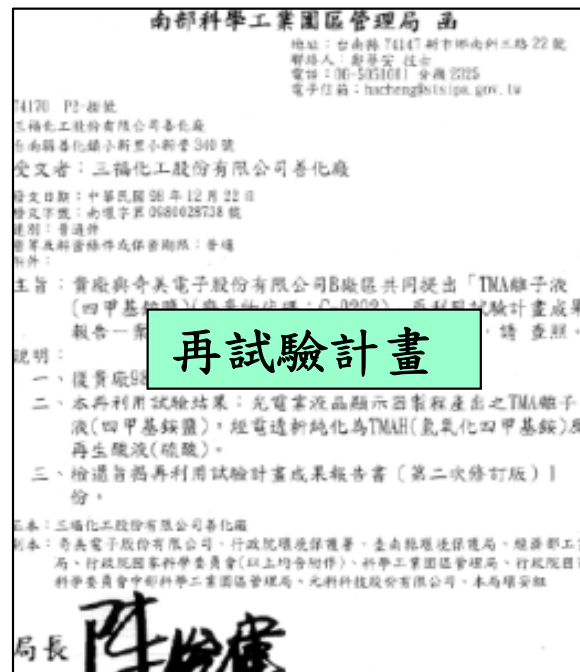
為提高台灣電子工業的競爭性，同時大量降低TMAH對台灣水質和環境的負面影響，在工業局的主導性專案鼓勵和台灣面板產業的協助下，成功發展這個廢水處理和再利用的製程，並經由國內主要的光電業者認證廢水處理的效益和回收溶液的可使用性。  
(吳德興)

# Application of Waste Recycling Permit

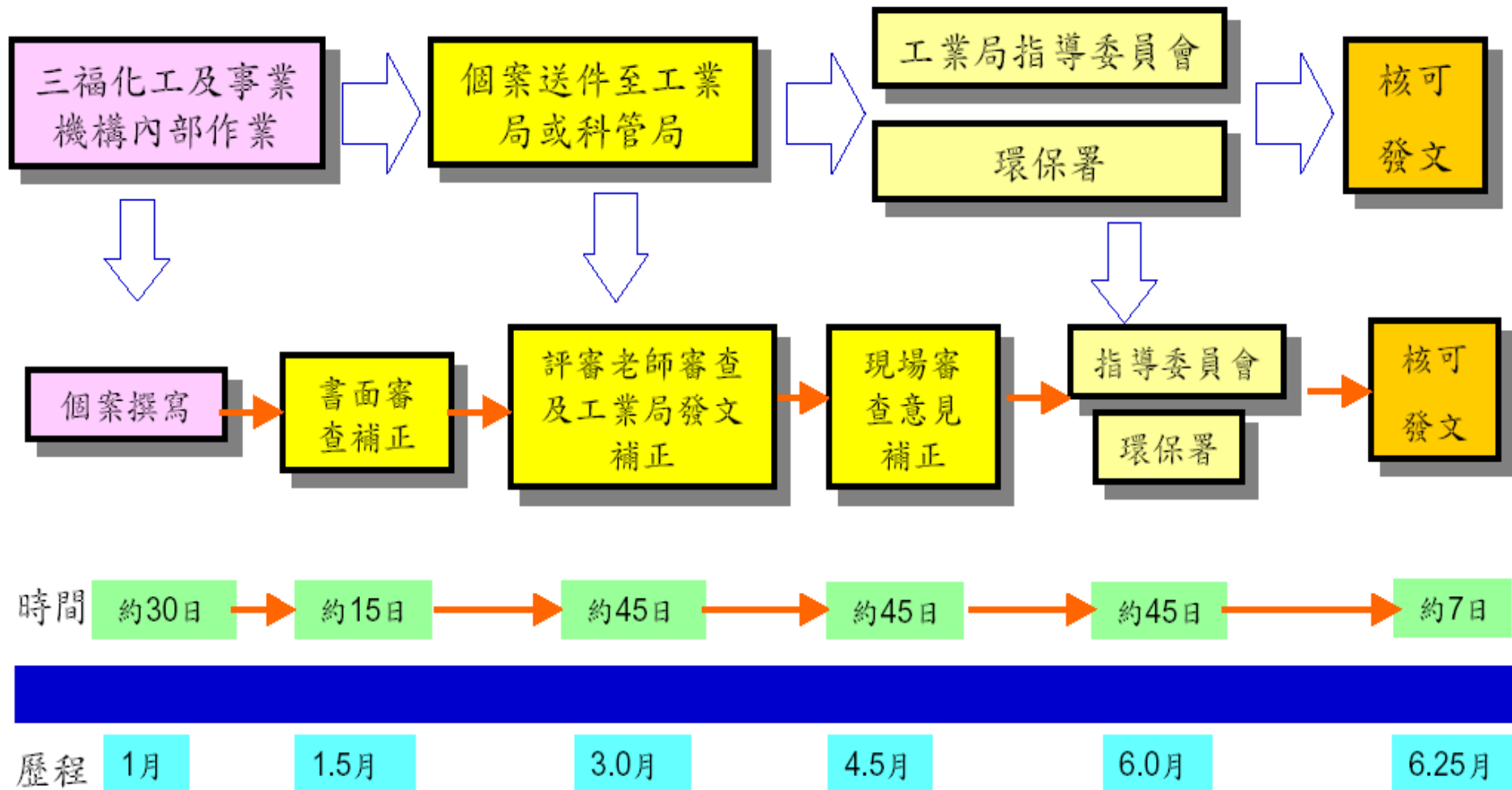


歷經6年的研發努力，為國內首家通過TMAH回收再利用試驗計畫，並於100年開始進入量產。

- 三福化工於97年即開始申請TMAH回收再利用試驗計畫。
- 於98年五月通過審核，於八月完成計畫執行。
- 於98年底通過南科管理局之審核，為國內第一家通過TMAH回收再利用試驗計畫實績。
- 於99年底於友廠完成第一套日處理量380噸TMAH廢水之回收廠。
- 於100年陸續通過4份個案再利用之申請案。



# Treatment Permit Application



# Patent Application



96年申請，於97年公開，101年6月取得專利。

【19】中華民國      【12】專利公報 (B)

【11】證書號數：I366076  
【45】公告日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 11 日  
【51】Int. Cl. :      G03F7/32 (2006.01)      C02F1/28 (2006.01)  
                         C02F1/469 (2006.01)      C02F103/40 (2006.01)

發明 全 4 頁

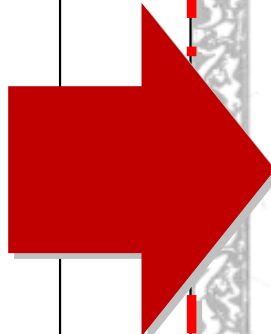
【54】名 稱：顯影廢液中回收氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之方法  
METHOD FOR RECYCLING TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDE (TMAH) FROM

【21】申請案號：096142565      97年 11 月 09 日  
【11】公開編號：200921298      99年 05 月 16 日  
【72】發明人：張清標 (TW) CHANG, YAO JUNG;  
                         蕭淑娟 (TW) SHAW, SHU-KUAN  
【71】申請人：三福化工股份有限公司, KUNG CHIN CO., LTD.  
                         臺北市中山區中山北路2段21號5樓  
【74】代理人：許慶祥  
【56】參考文獻：  
TW 374968      TW 432029  
US 2004/0067453A1  
審查人員：蘇建輝

【57】申請專利範圍

1. 一種顯影廢液中回收氫氧化四甲基銨(TMAH)之方法，至少包含以下步驟：進行一去離子步驟，其係利用固態吸附方式抽取一顯影廢液內之四甲基銨離子，而與內含金屬離子之顯影廢液分離；在該去離子步驟之後，進行一再生步驟，以使四甲基銨離子與固態吸附劑分離，其中所得之四甲基銨離子溶液係不包含內含金屬離子之顯影廢液；在該再生步驟之後，取未含顯影廢液之四甲基銨離子溶液進行一電解透析步驟，以使四甲基銨離子與硫酸根離子分離而轉化成氫氧化四甲基銨；以及在該電解透析步驟之後，進行一濃度調配步驟，以使氫氧化四甲基銨之濃度調配在 2 wt% 至 25 wt% 之間。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之顯影廢液中回收氫氧化四甲基銨之方法，其中上述去離子步驟係包含離子交換。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之顯影廢液中回收氫氧化四甲基銨之方法，其中上述去離子步驟係採用流體化床方式。

申請專利  
專利公告



中華民國專利證書

發明第 I 366076 號

發明名稱：顯影廢液中回收氫氧化四甲基銨 (TMAH) 之方法

專利權人：張清標

發明人：張清標

專利權期間：自 2012 年 6 月 11 日至 2027 年 11 月 8 日止

上開發明業經專利權人依專利法之規定取得專利權

經濟部智慧財產局 局長 王美花

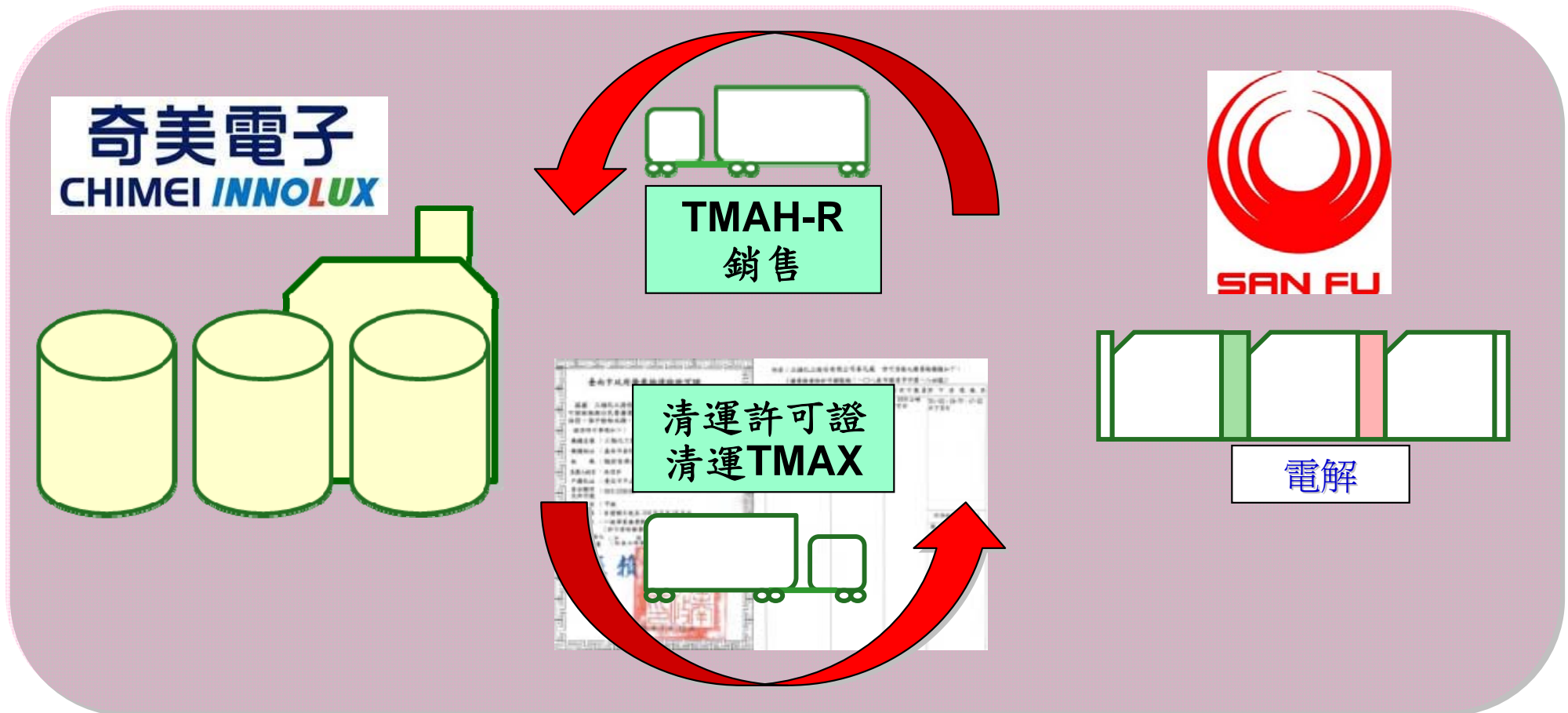
中華民國 101 年 6 月 11 日

專利證書

# Practice of TMAH Recycling



三福化工已於INX-6運轉TMAH回收系統逾兩年半，並完成TMAH回收品再回用於製程之驗證，現已穩定持續供應TMAH回收品給業主端，實現TMAH回收再利用之無限循環模式。

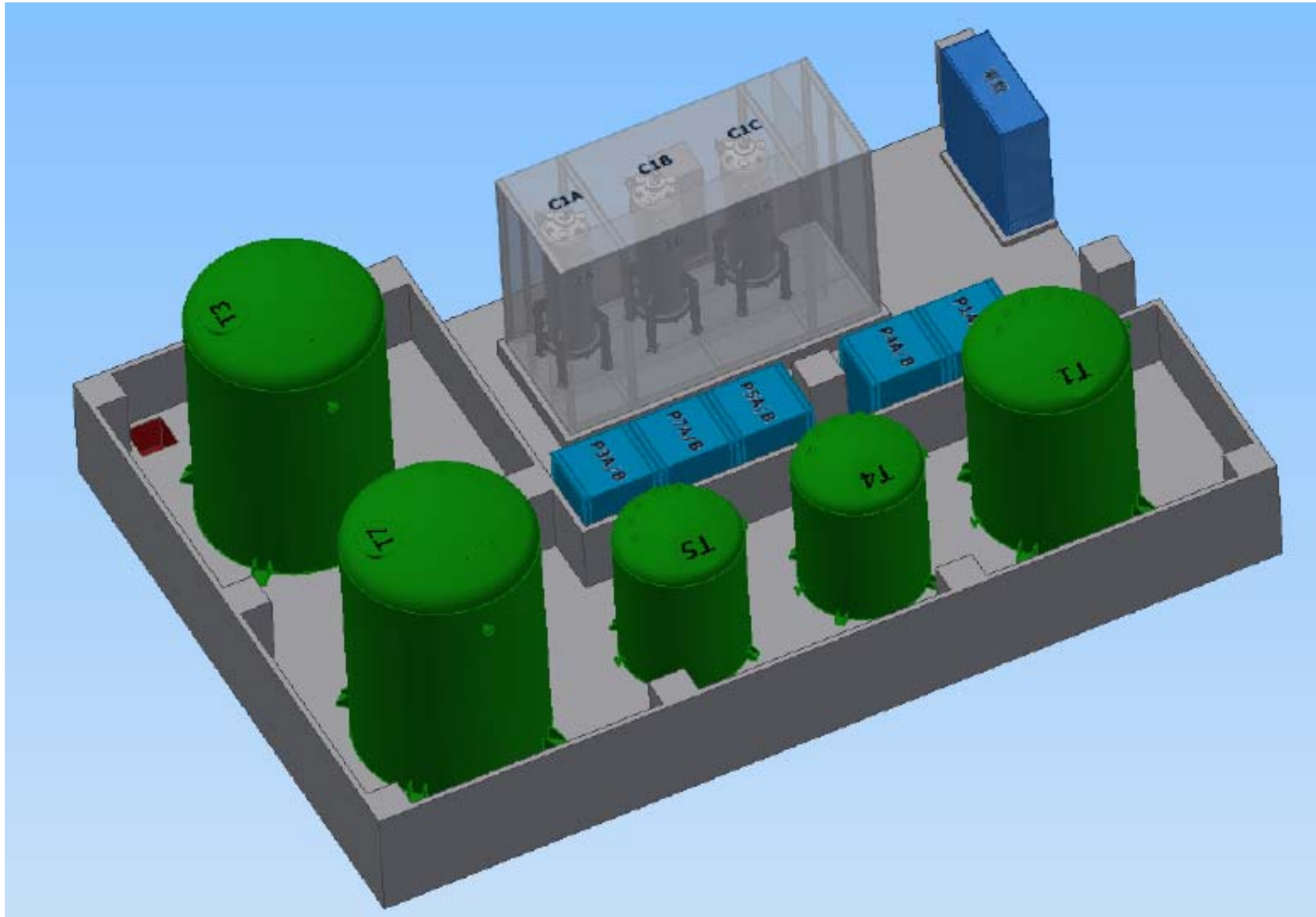


# San Fu's Service

- Design & construction of TMAH recovery system based on customer requirement
- Provide package unit for smaller scale of waste water treatment
- On-site operation service
- TAF qualified QC lab for analysis



# Package Unit for TMAH reclaim



# Thank You



- For More Information
  - Refer to our website  
<http://www.sfchem.com.tw>
  - or call San Fu at **(06) 583-7608 ext. 750**  
Cell phone **0972-245-779**
  - or E-mail: **cmhuang@sfchem.com.tw**