

## 微波電漿應用於分解半導體製程尾氣之研究

易逸波，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系副教授  
蘇城祺，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程研究所學生  
賴奕村，國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系專題生

### 摘要

溫室效應 (Greenhouse Effect) 是近年來全世界所關心的重要議題之一，地球之所以產生溫室效應，主要是因為人類大量使用石化燃料，在燃燒過程中排放出大量的二氧化碳，或是在工業製程中使用全氟化物 (Perfluorinated Compounds, PFCs) 等，這些氣體的共同特性是具有強烈的紅外線吸收能力，因而造成全球氣溫的上升，嚴重威脅全球的氣候以及人類的生存環境。

本研究以微波電漿反應器處理半導體廠中乾蝕刻與清洗化學氣相沉積製程的全氟化物，因為其反應效率有限，導致有過量的全氟化物由尾氣排放。本研究以  $CF_4$  為代表性氣體，並利用添加氧氣、氫氣及空氣，探討它們對分解去除效率 (Decomposition and Remocal Efficiency, DRE)、能量效益、以及產物分佈的影響。本研究旨在模擬半導體廠之排放氣體，故其特性以低濃度、高流量為主，因此實驗用之  $CF_4$  必須加入大量稀釋氣體，分別以氫氣和一般空氣作為稀釋氣體。

在最佳操作條件，若以氫氣為稀釋氣體，在微波功率 1,000 W、總進流量 5 slm、 $CF_4$  進流量為 10 sccm 時，同時添加 100 sccm 氧氣、150 sccm 氫氣可得到最高去除效率 (67.9%)，表示添加氧氣及氫氣有助於  $CF_4$  的分解去除效率之提升，在此條件下亦可得到最佳之去除量 (2.87 g/h) 及能量效益 (2.87 g/kWh)。

關鍵詞：溫室效應、微波電漿反應器、四氟化碳、添加氣體

### 一、前言

工業發展造就現代便利的生活，但是卻也帶給我們的環境不少危害，在一般工業製程中或多或少都產生一定量的廢棄物，當中廢氣排放更是帶給環境及人類許多影響，因為每種工業的製程並不相同，相對地產生的製程廢氣更為複雜，處理的方式也有異，對於特殊的廢氣更需要有效及方便的方法。

在電影“不願面對的真相”及“明天過後”中，相信大家都被全球氣候變化的嚴重程度所震驚，而近年來世界各地因天災所造成的巨大影響，造成生命財產的損失，更是深深的映證人類環境逐漸惡化的警訊，其中造成氣候暖化的因素，主要歸咎於溫室氣體的排放。溫室氣體依「氣候變化綱要公約議定書」的內

容，主要有二氧化碳、甲烷、六氟化硫、氧化亞氮、全氟化物、氫氟碳化物等六種管制氣體。

溫室效應是近年來全世界所關心的重要議題之一。地球之所以產生溫室效應，主要是因為人類大量使用石化燃料，在燃燒過程中排放出大量的二氧化碳，或是在工業製程中使用全氟化物 (Perfluorinated Compounds, PFCs)，以及其他能引起溫室效應的氣體所導致。這些氣體的共同特性是具有強烈的紅外線吸收能力，因而造成全球氣溫的上升。近年來科學家也不斷的警告世人，如果不限制溫室氣體的排放，將造成全球氣溫持續增高，接著北極冰山溶化，最後導致海平面上升，進而影響人類的居住環境。研究學者更是警告世人，如果再持續排放溫室氣體，在未來的 100 年間全球均溫將會上升 1.4~5.8°C。

在台灣，半導體業是近二十年來帶動國內經濟快速成長的最主要工業，然而半導體業中用於乾蝕刻及清洗 CVD (化學氣相沉積) 製程的全氟化物，雖然排放量不及其他溫室氣體，但是因為全氟化物在大氣中的存活時間和溫室效應暖化潛勢值較其他氣體大很多，如果長期排放而不加以管制處理，終將成為殘害地球環境的主要兇手。

近年來許多研究人員利用電漿技術來去除全氟化物，由於電漿技術的種類繁多，去除效果也有很大的差異，因此本研究嘗試以低溫微波電漿設備添加不同氣體來去除全氟化物，期待能開發合適之廢氣減廢製程，來為溫室氣體減量盡一份心力。

針對半導體製程中用來進行乾蝕刻及清洗化學氣相沉積製程的全氟化物，因為其反應效率有限，導致有過量的全氟化物由尾氣排放。有鑑於此，本研究以微波電漿反應器探討對於半導體場中全氟化物分解去除效率 (Decomposition and Remocal Efficiency, DRE) 的影響，利用添加氧氣、氫氣及空氣，探討它們對分解去除效率、能量效益、以及產物分析的影響。本研究中之排放氣體特性以低濃度、高流量為主，因此必須加入大量稀釋氣體，分別以氮氣和一般空氣作為稀釋氣體，實驗以四氟化碳作 (CF<sub>4</sub>) 為全氟化物之代表氣體。

## 二、文獻回顧

### 1. 全氟化物(PFC)的基本特性

絕大多數的 PFCs 為不具毒性且穩定性高之化學物質，但是由於氟原子和碳、氮、硫的分子鍵具高紅外線吸收能力及高熱穩定性 (Wofford *et al.*, 1999)，使 PFCs 之全球溫室效應潛勢 (Global Warming Potential, GWP) 及其在大氣中存活年限皆相當的高 (見表 1)，因此對於地球溫暖之影響值得重視；全氟化物一般指碳、氮、硫等中心原子之空位皆由氟原子佔據所形成之化合物，如 CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、

NF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub> 等；化學結構對稱性高，具有高安定性不易和其他物質反應，且在大氣中的濃度累積效應為不可逆的 (Hartz *et al.*, 1998)，全氟化物為半導體製程尾氣中常見的化學物質，但對於操作人員的安全及健康危害並不大。表 1 則表示各種溫室氣體的存活年限和 GWP 值，其中 GWP<sub>100</sub> 指的是某 PFC 在一百年時間基準下對其濃度及游離能力積分的結果，相對於 CO<sub>2</sub> 積分結果所得之比值。由表中可以看出各種溫室氣體對地球暖化產生顯著影響。

表 1 溫室氣體之 GWP<sub>100</sub>、存活年限比較 (Chang and Lee, 2004)

溫室氣體	存活年限	GWP <sub>100</sub>
CO <sub>2</sub>	50-200	1
PFCs	CF <sub>4</sub>	50,000
	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	10,000
	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	2,600-7,000
	CHF <sub>3</sub>	250-390
	NF <sub>3</sub>	50-740
	SF <sub>6</sub>	3,200

## 2. 全氟化物的排放源及處理技術

全氟化物的主要排放源有：半導體工業 (Semiconductor Industry)、製鋁工業 (Aluminum Industry)、電子工業 (Electric Industry) 等。表 2 列出全氟化物之主要排放源，半導體業和光電業依製程特性之差異而排放數種全氟化物氣體，鋁、鎂合金業與電力傳輸業則為 SF<sub>6</sub> 之另一排放源。國內目前並無大型鋁、鎂鑄造產業，因此全氟化物之主要排放源仍為半導體和光電等高科技產業。表 3 為半導體製程全氟化物的使用情形。

2004 年台灣半導體產業總共排放 1.50 MMTCE 於大氣環境中，由於半導體產業在製造積體電路時，所使用的 PFCs 氣體需要純度極高，加上製程中氣體利用率不佳，以 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 為例，在 CVD 腔體清洗時的利用率大約僅 20~33% (Beu, L. *et al.*, 1998)；若製程尾氣未設置合適之空氣污染防治設備加以處理，將造成大量的 PFCs 氣體直接排放至大氣中，對環境造成嚴重衝擊。

表 2 全氟化物排放源 (李灝銘等, 2006)

產業	用途	氣體種類
半導體業	CVD 腔體清洗	CF <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 、C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> 、C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 、CHF <sub>3</sub> 、NF <sub>3</sub> 、SF <sub>6</sub>
液晶顯示器製造業	乾蝕刻	
鎂合金業	鎔鑄保護氣體	SF <sub>6</sub>
鋁合金業		
電力傳輸業	開關絕緣氣體	

表 3 半導體製程使用之全氟化物種類及其流量(Seeley *et al.*, 2000)

製程	氣體種類	流量	
Etch	Metal	CF <sub>4</sub> 、CHF <sub>3</sub>	< 10 sccm
	Polysilicon	SF <sub>6</sub> 、NF <sub>3</sub>	< 50 sccm
	Oxide	CHF <sub>3</sub> 、NF <sub>3</sub> 、C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 、 CF <sub>4</sub> 、C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 、C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	< 100 sccm
CVD	Silicon	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 、CF <sub>4</sub>	UP to 2,500 sccm
	Silicon Oxide	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	
	Silicon Nitride	NF <sub>3</sub>	
	Tungsten	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 、NF <sub>3</sub>	UP to 2,000 sccm

目前全氟化物的處理技術大致可分為四類：

(1) 替代性化學物 (Alternative Chemistry)

以低溫室效應、高氣體利用率、大氣存活時間短，並兼顧安全的氣體來做為替代，然而全氟化物特殊的化學特性使得很難在半導體製程以其他氣體替換，例如以 CF<sub>3</sub>I 來替代蝕刻時 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 的使用 (Levy *et al.*,1998)，或是在 CVD 中以 NF<sub>3</sub> 替代 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>，其他替代物像是 ClF<sub>3</sub>、TFAA、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 等，但要注意的是替代性化學物在製程機台中的不穩定，是否會造成影響製程良率的問題產生。

(2) 製程最佳化 (Process Optimization)

採用本方法來調整程序變數，如反應腔體內的壓力、溫度、電漿電力、清潔氣體流量，和混合物內的氣體比率。腔體清潔程序最適化可減少 PFCs 氣體的消耗，且由於氣體用量的減少而使業者的成本降低。調整程序最適化可減少 10-56% 的 PFCs 排放，且是具有很程序生產效益及低成本之 PFCs 減量方法 (Fujimi, 2001)。

(3) 回收/再利用 (Recovery/Recycle)

將廢氣先經由薄膜過濾微粒，並收集處理後送回製程中做使用，Gilliland (1998) 及 Hashimoto (1998) 分別證明應用捕抓/再利用系統的可行性，對於全氟化物的回收率可達 99% 以上。但因傳統的回收系統費用仍過高，所得氣體的濃度尚無法滿足製程需求，需再予以濃縮，所以目前尚未被半導體業利用；因此必須在回收設備上更進一步的研究、開發，並且需克服廠商對回收製程氣體是否影響產品品質的疑慮。回收/再利用系統對於 PFCs 的排放減量並不是最經濟有效的方法，但是對於小型、單一的 PFCs 排放製程似乎較適當。

(4) 破壞削減 (Abatement)

破壞削減控制設備設置於蝕刻或化學氣相沉積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 腔體後端，使用後所排放出的尾氣成分較為複雜，增加了尾氣處理的困難度，但可適用於各種機台，故破壞削減控制是現今全氟化物控制技術裡最主要的方法。



破壞削減控制設備可分為兩種：一為裝設在機台與真空幫浦 (dry pump) 之間，位在低壓的環境下，由於每個機台銜接一部控制設備，因此屬於點對點之處理，稱為使用端線上處理 (point of use, POU)，線上處理系統針對處理高濃度、低流量廢氣具有較佳的處理效率，並可配合不同機台之特性調整控制設備的最佳化操作參數，但缺點是處理過後所產生的酸性氣體和微粒會對真空幫浦造成腐蝕或損壞 (Chang *et al.*, 2004)；另一種則是將各機台尾氣收集後統一處理，在常壓下作處理，稱為管末處理 (end of pipe, EOP)，特點為一部處理設備可以同時連接多部機台的尾氣，設置成本上較線上處理方式低。

### 3. 電漿的產生方式

於 1929 年美國物理學與化學家 Dr. Irving Langmuir 將離子化氣體定名為電漿 (plasma)。電漿一般是指電離氣體，它是電子、離子、原子、分子或自由基等粒子所組成的集合體，粒子的運動和行為以集體效應為主，整體上呈準電中性，保持電中性的強烈傾向是電漿的基本性質之一 (陳孝輝，2004)。電漿並不是一種特定的物質，而是對物質狀態的描述，可視為不同於固態、液態和氣態且能量較高的物質第四狀態。電漿的生成可藉由對目標物種提供不同形式的能量 (熱、電、光) 使電子脫離原本運行的軌道，然後藉由電場的作用，加速衝撞中性氣體原子或分子產生非彈性碰撞，以便將能量轉移給中性原子或分子，進而造成氣體的激發 (excitation)、解離 (dissociation) 或離子化 (ionization)，過程中會放出電磁波形成肉眼可見的電漿。

微波放電方式為當氣體通入反應室後，因氣體分子在低壓下分子間平均自由徑 (mean free path) 比常壓大，故電子可以有一較長之加速距離，導入微波對其施加電場，使其能量加大，此快速電子衝撞原子、分子，分斷原子軌道或分子軌道，使其解離為電子、離子、及自由基等在常態下不安定的活性物種，解離的電子再受電場加速，解離其他原子或分子，如此反覆循環，氣體急速成為高度電離狀態，其中含有大量帶電之離子、自由電子、激發狀態的原子或分子以及自由基等活性物種。整體而言，這些活性物種的總電量和為零，呈電中性，而激發狀態的原子或分子回到穩定狀態時會釋放出可見光，就是我們眼中所見到的電漿。

一般微波頻率約在 2.456GHz，當整個反應系統維持在低壓狀態時，微波電漿系統能產生較高電場，而電子在較高電場中加速較快，因此可增加其離子的游離率，而達到較高的電漿密度，使得微波電漿中被活化的分子及化學活化基的數量大幅增加，這對於 CF<sub>4</sub> 的處理量及破壞效率具有相當大的優勢。(徐位宏,2006)

### 三、實驗方法

## 1. 實驗架構

本實驗主要是控制輸出功率、目標氣體進流量和添加氣體等實驗參數以了解微波電漿反應器對半導體製程中所用的  $\text{CF}_4$  氣體的分解去除效率，本實驗選擇全氟化物中最為安定的  $\text{CF}_4$  氣體做為 PFC 代表物種，C-F 的鍵能比起 S-F、N-F 還要強，因而相對較其他全氟化物更穩定且較難以去除，所以如果能有效的去除  $\text{CF}_4$ ，則理論上其他全氟化物也應該可以有效地去除。

反應器整體架構包括：微波產生系統、電漿火炬反應腔體、真空抽氣設備、質量流量控制系統、中和裝置、產物分析儀器。整體架構圖如圖 1 所示。

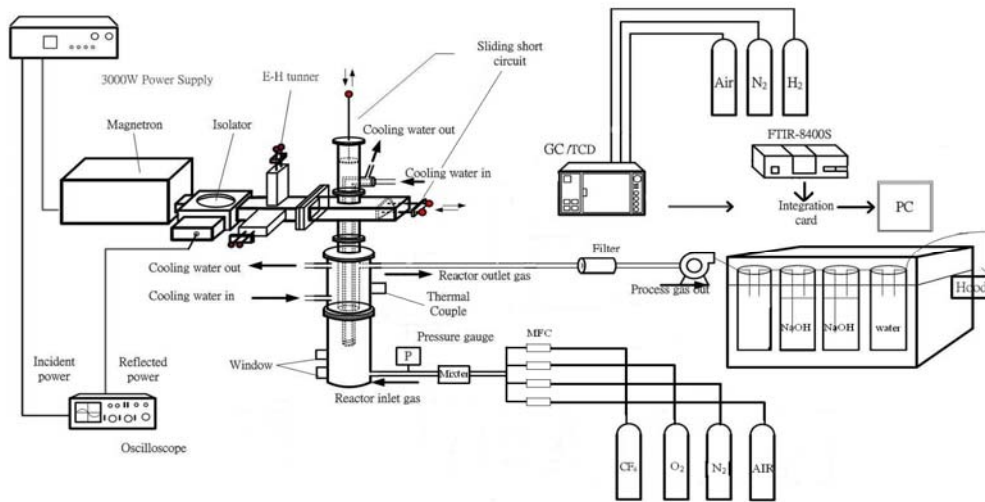


圖 1 微波電漿系統架構圖

## 2. 微波產生系統

實驗所使用的電源供應器，可產生頻率 200~1,000 Hz 的直流脈衝波，尖端輸出功率 3 kW、電壓值 4 kV，可控制脈衝頻率及工作週期。微波產生器中之微波則經由一磁控管 (Magnetron) 所產生，並經由一隔離器 (Isolator) 將微波之入射能量與反射能量分開，以避免損害磁控管。

### (1) 微波阻抗匹配調諧器 (E-H Turner)：

阻抗匹配調諧器材質以不鏽鋼製成，分為二部份-垂直(控制電場)與水平(控制磁場)，阻抗匹配調整拉桿，包含微調旋鈕，可用來改變微波相位和電抗性負載，由於在高頻率以及高功率操作下，電漿產生十分不穩定，容易造成電漿火焰跳動甚至造成回火現象，故使用此阻抗匹配調諧器，不但能更輕易的由示波器上，利用反射波型大小調整電漿的產生強度，更能以最強電漿火焰穩定而有效率地處理目標物。

### (2) 微波波形量測系統：

電漿開啟時藉由示波器 (oscilloscope) 的波形顯示, 可清楚看見電源功率變化與微波頻率變化時微波波形的改變情形, 藉此來校正功率旋鈕與頻率旋鈕的刻度值。而在實驗中, 可由反射波形的變化, 得知電漿自身效能的高低, 而波形的穩定度, 可用以判定電漿的狀態是否穩定並避免回火情形發生。

### 3. 微波電漿火炬反應器主體

新式反應器材質為不銹鋼, 可依其功能分為三部份, 其功能如下:

#### (1) 導波管 (含中心天線、圓形及 WR-340 方形導波管):

是微波能量傳送的主要區域, 方形導波管可將磁控管產生的微波能量, 經內部直徑 12mm 的中心天線導波管耦合傳至下方的電漿反應腔體, 進而誘導出電漿。圓形與方形導波管末端皆裝有可調式短路迴路, 可用來改變微波相位和電抗性負載, 以便能調整電漿的穩定度。

#### (2) 反應腔體:

為電漿產生區, 由上下兩段圓形不鏽鋼管組成, 外部均有冷卻水夾套。上段圓形不鏽鋼管內有導波天線, 能將微波能量傳導至下段圓形不鏽鋼管, 並產生微波電漿, 將反應物加以破壞分解。在反應區與導波管間, 以一石英圓盤進行封隔, 以達真空效果。

#### (3) 冷卻系統:

冷卻系統設計為單循環系統。從抽水馬達將不銹鋼儲水箱中的較低溫水送至磁控管進行冷卻, 最後較高溫水回到冷卻風扇進行散熱, 再儲存回儲水箱。在腔體與中心天線冷卻方面, 則是使用一循環冷凍恆溫裝置將水溫控制在 15 °C, 以便對前兩者進行冷卻, 此方法可使腔體溫度保持於可接受之範圍, 避免石英隔封及中心天線受電漿的高溫燒灼。

### 4. 真空抽氣系統

本實驗主要以乾式抽氣泵將腔體內壓力抽至趨近真空狀態, 在低壓下才有助於電漿之產生, 再將 CF<sub>4</sub> 氣體加入不同比例的稀釋氣體或反應用氣體帶入反應器中反應, 腔體內壓力由數位壓力計來量測。

### 5. 進氣系統

藉由質量流量控制系統 (Mass Flow Controller, MFC) 調整不同的氣體進流流量, 以達到實驗所設定之進流濃度及氣體進流比例, 氣體由氣體鋼瓶輸出後, 依序經由過濾器、MFC 控制器、氣動閥、逆止閥, 最後流經直徑 5 公分、長 30 公分之圓形混合器, 經混合器混合均勻後, 導入電漿反應腔體內。

## 6. 分析系統

### (1) 氣相層析儀：

反應前後的實驗產物分別以 GC8900 氣相層析儀以及 PCI 積分卡分析其濃度變化及組成，GC 之偵測器為熱傳導偵測器 (Thermal Conductivity Detector, TCD)，層析管柱型式為 Porapak-Q，長度為 2 公尺。GC 之設定參數為：管柱溫度 70 °C，注射溫度為 70 °C，FID 溫度為 70 °C，攜流氣體為氮氣，採樣方式以 GC 採樣針，在採樣口採取 1 ml 氣體注入 GC 注射孔。

### (2) 傅立葉轉換紅外光譜儀：

本實驗亦使用 FTIR-8400S 紅外光譜儀進行吸收光譜分析實驗，由吸收光譜波長之不同可以判定樣品的官能基，不過此方法須搭配完整之資料庫比對系統和每個產物的標準樣品方可得知詳細的產物組成，而本實驗由於無此一資料庫比對系統和標準樣品，故僅能取反應後產物的吸收光譜圖對可能產物進行大略判定。採樣方式以 10 ml 針筒在採樣口將氣體取滿，再打入氣體槽內分析。

## 7. 實驗操作流程與步驟

本研究中微波電漿反應器處理廢氣之流程如下：首先將反應腔體抽至可產生電漿之壓力約 20 torr，開啟電漿產生器待電漿產生後再通入定量 CF<sub>4</sub> 送入電漿火炬反應腔體中進行反應。反應過程中輔示波器以及微波阻抗匹配調諧器(E-H Turner)來調整電漿火炬強度及穩定度，以便達到最強且穩定之電漿火炬。實驗操作流程如表 4：

表 4 實驗流程

步驟	總進流量 (slm)		CF <sub>4</sub> 進流量 (sccm)	CF <sub>4</sub> 進流濃度 (ppm)	添加氣體流量 (sccm)	微波電漿功率 (W)
1	N <sub>2</sub>	5	2.5	500	-	1,000
			5	1,000		
			7.5	1,500		
			10	2,000		
2	N <sub>2</sub>	10	5	500	-	1,000
			10	1,000		
			15	1,500		
			20	2,000		
3	Air	5	2.5	500	-	600
			5	1,000		
			7.5	1,500		
			10	2,000		
4	Air	5	2.5	500		1,000
			5	1,000		



			7.5 10	1,500 2,000			
5	Air	10	5 10 15 20	500 1,000 1,500 2,000		600	
6	Air	10	5 10 15 20	500 1,000 1,500 2,000		1,000	
7	N <sub>2</sub>	1 2.5 5 7.5 10	固定 10	-	O <sub>2</sub>	0 10 50 100 200 400	1,000
8	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	固定 10	2,000	-		1,000
9	N <sub>2</sub>	5	固定 10	2,000	H <sub>2</sub>	1 2.5 5 10 50 100 150 200	1,000
10	N <sub>2</sub>	5	固定 10	2,000	O <sub>2</sub> 100 H <sub>2</sub> 150		1,000

#### 四、結果與討論

##### 1. 分解去除效率的計算

利用採樣針將氣體樣本經取樣口從反應腔體取出後送至 GC-TCD 做分析，電腦上的 SISC 積分卡可將偵測訊號轉換成產物圖譜。先將未經微波電漿處理的 CF<sub>4</sub> 注入 GC 中，紀錄 CF<sub>4</sub> 在 GC 中之滯留時間及其吸收峰，並計算其吸收峰之面積 (peak area) 值；再將經微波電漿處理後的 CF<sub>4</sub> 注入 GC 中，進行相同之計算。將兩數值帶入下列公式即可算出 DRE (分解去除效率) 值。

##### 2. 以氮氣為稀釋氣體量測 CF<sub>4</sub> 的電漿分解去除效率

實驗中吾人採用半導體廠較常使用之氮氣作為稀釋氣體，已便符合實際半導體廠之真實情況，將氮氣進流量分別設定為 5、10 slm，並將 CF<sub>4</sub> 的進流濃度控制在 500、1,000、1,500、2,000 ppm，觀察微波電漿功率設定在 1,000 W 時對 CF<sub>4</sub>

的分解去除效率。

圖 2 為在微波電漿功率 1,000 W 下，不同總進流量對於不同  $\text{CF}_4$  濃度的分解去除效率，我們發現低濃度的  $\text{CF}_4$  去除效率高於高濃度的  $\text{CF}_4$ ，因為除了  $\text{CF}_4$  本身的分解去除外，大量的氮氣當作稀釋氣體同時也扮演參與反應的角色，因此在固定功率與總進流量下，較高的  $\text{CF}_4$  進流濃度，相對的分散了氮氣所獲得的能量，進而影響到激發態的氮對於  $\text{CF}_4$  去除效率，以總進流量為 5 slm 為例， $\text{CF}_4$  進流濃度 500、2,000 ppm 時，其去除效率分別為 47.3% 及 33.5%，但總體來說差異不大；如果以總進流量來比較，高進流量代表能量被更大量的分散，同時高進流量也表示氣體在腔體內的滯留時間也將縮短，氣體分子尚未獲得足夠的能量來反應，就被抽出腔體外，在總進流量為 5 及 10 slm、 $\text{CF}_4$  進流濃度 500 ppm 時，其去除效率分別為 47.3% 及 35.2%，因此低總進流量的去除效率比高總進流量來的好，但兩者之間並沒有很大的差距。

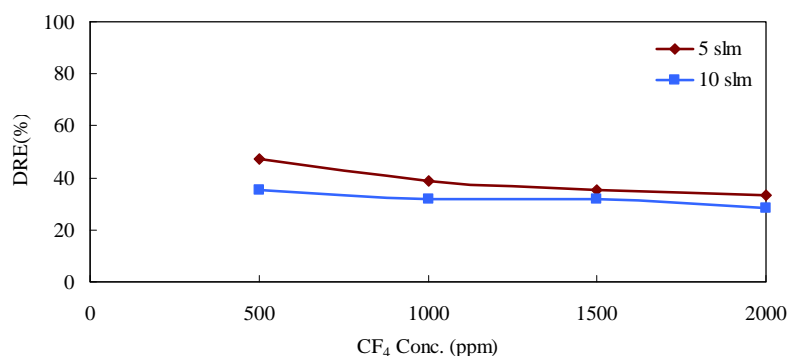


圖 2 以氮氣為稀釋氣體在不同總進流量下  $\text{CF}_4$  的分解去除效率

### 3. 以氮氣為稀釋氣體量測 $\text{CF}_4$ 的電漿分解去除效率

若將稀釋氣體以空氣代替氮氣，在微波電漿功率 1,000 W 下，不同總進流量來觀察去除效率。由圖 3 可知，低  $\text{CF}_4$  進流濃度的去除效率優於高  $\text{CF}_4$  進流濃度，總進流量低的去除效率優於高總進流量，其原因與氮氣為稀釋氣體相同。在總進流量 5 slm 的去除效率，由 2,000 ppm 的 51.8% 提升至 1,000 ppm 的 75%，而 500 ppm 的去除效率因超過分析儀器所能準確偵測的範圍，因此無法獲得正確之去除效率；在總流量 10 slm 時，由 2,000 ppm 的 37.1% 提升至 500 ppm 的 55.4%。

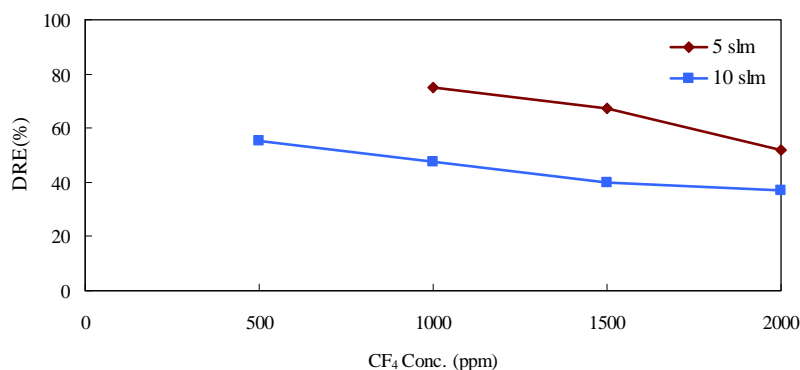


圖 3 微波功率 1,000 W 下，不同總進流量的 CF<sub>4</sub> 之分解去除效率

如果將兩種不同稀釋氣體來做 CF<sub>4</sub> 分解去除效率的比較，圖 4 為在總進流量分別為 5、10 slm，微波電漿功率皆為 1,000 W 時，比較兩種不同稀釋氣體對於 CF<sub>4</sub> 的分解去除效率之影響，吾人發現不論總進流量的高低，以一般空氣為稀釋氣體的 CF<sub>4</sub> 分解去除效率皆優於以氮氣為稀釋氣體的 DRE 值造成此結果的原因可能係一般空氣中含有約 20% 的氧氣，而在過去許多文獻也證明添加適量的氧氣是有助於 CF<sub>4</sub> 的分解 (Hong, 2003)，因此以一般空氣作為稀釋氣體可以幫助提升 CF<sub>4</sub> 的分解去除；在 CF<sub>4</sub> 濃度 500ppm，總進流量為 5 及 10 slm 時添加空氣的最佳效率分別為 75% 及 55.4%，較添加 N<sub>2</sub> 的 47.3% 及 35.2% 分別提高了 27.7% 及 20.2%。

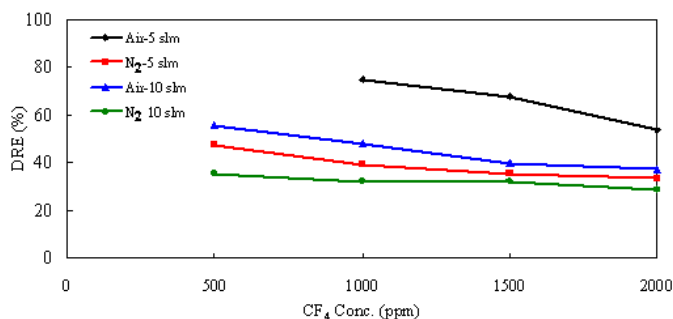


圖 4 微波功率 1,000 W 下，不同稀釋氣體的 CF<sub>4</sub> 之分解去除效率

#### 4. 添加不同比例氧氣量測 CF<sub>4</sub> 的電漿分解去除效率

由前一節實驗中吾人發現加入適量的氧氣有助於 CF<sub>4</sub> 分解去除效率的提升，因此吾人設計一組固定 CF<sub>4</sub> 的進流量、添加不同比例的氧氣以探討其對於 CF<sub>4</sub> 分解去除效率影響的實驗。圖 5 為微波電漿功率設定在 1,000 W、固定 CF<sub>4</sub> 進流量為 10 sccm，以不同流量氮氣為稀釋氣體（分別為 1、2.5、5、7.5、10 slm），添加不同比例氧氣（與 CF<sub>4</sub> 之比例分別為 1、10、20、40）的結果。由圖中整體

看來  $N_2$  進流量高 (10 slm) 的  $CF_4$  去除效率小於  $N_2$  進流量低 (1 slm) 的，大量氮氣使得  $CF_4$  無法有效的去除；而氧氣為強氧化劑，氧原子會和碳原子產生碳氧化物，因此可以幫助  $CF_4$  的分解去除，而以  $CF_4$  進流量 10 sccm 時，添加 100 sccm 的氧氣，也就是  $O_2/CF_4$  比例為 10:1 的時候去除效率最好，當比例小於 10:1 時，添加的氧氣量在去除效果上雖然優於沒有添加的氧氣的情況，但是氧氣量還是不夠來達到最好的  $CF_4$  去除效率；當  $O_2/CF_4$  比例大於 10:1 時，大量氧氣獲得能量後易與氮氣反應，產生大量  $NO_x$ ，能量被大量消耗後，反而對  $CF_4$  的分解去除造成影響。因此以實驗結果來看，當進流 10 sccm 的  $CF_4$ ，添加 100 sccm 的氧氣，在功率 1,000 W、總進流量 1 slm 時可以獲得最佳的分解去除效率為 80.5%，而此進流比例也是這個實驗的最佳操作參數。

而當  $N_2$  進流量為 1 slm 時，不論是何種進流比例，去除效率都十分接近，雖然效率還是以  $O_2/CF_4=10:1$  的進流比例最為高，但是由於總進流量較低，因此單位氣體分子的能量密度較大也較有足夠的能力將  $CF_4$  去除，因此在這個操作參數上，添加氧氣以及足夠的能量都是幫助  $CF_4$  去除效率提升的原因；但是在操作低總進流量時，吾人發現腔體內部的石英隔封有被電漿蝕刻的痕跡出現，這是吾人在操作高進流量時沒有出現的狀況，所以大量稀釋氣體有助於降低腔體內部由於能量過剩，以致於被電漿燒灼的情況發生，故在實廠操作時，吾人僅建議採用  $N_2$  為 2.5 slm 之進流量，此時之  $CF_4$  之 DRE 值最高約為 68.5%。

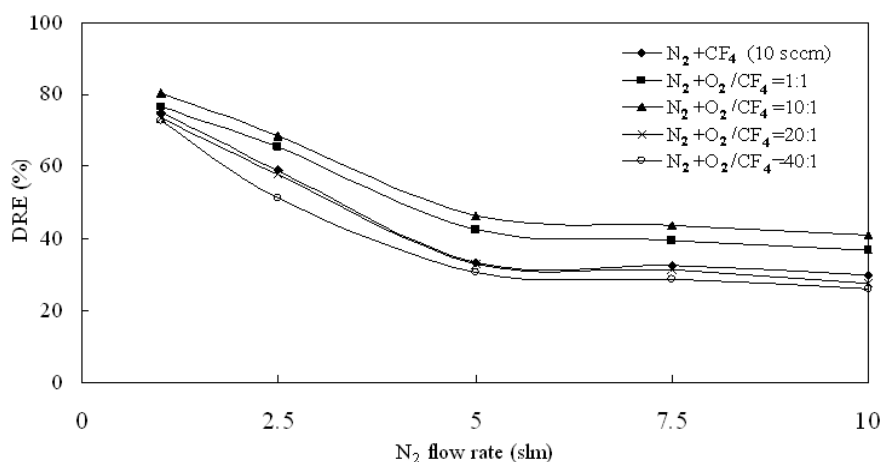


圖 5 添加不同比例氧氣對  $CF_4$  之分解去除效率

## 5. 添加不同比例人造空氣量測 $CF_4$ 的電漿分解去除效率

圖 6 為固定  $CF_4$  進流量為 10 sccm，搭配不同比例之氧氣和氮氣 (總進流量維持 5 slm)，在微波功率 1,000 W 時之  $CF_4$  去除效率，圖中顯示在人造空氣之氧氣接近空氣之比例時對於  $CF_4$  的去除效率較佳，去除效率為 50.2%，而當氧氣的

比例逐漸增加時，去除效率降低。研判其原因為氧氣量增加時，氧原子易和氮原子反應形成  $\text{NO}_x$ ，使得能量被大量消耗，因而降低了  $\text{CF}_4$  的去除效率。

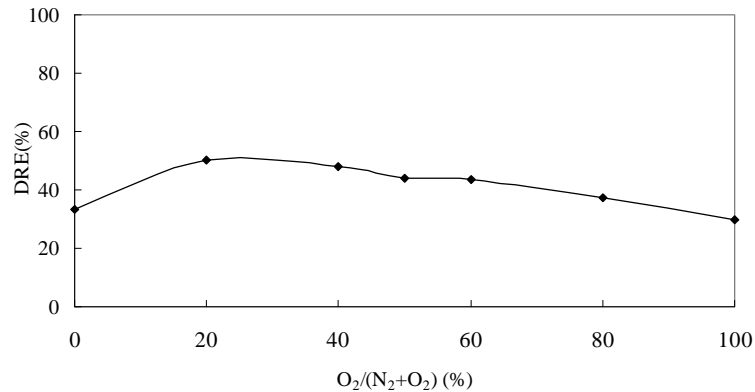


圖 6 添加不同比例人造空氣對  $\text{CF}_4$  之分解去除效率

## 6. 添加不同比例氫氣量測 $\text{CF}_4$ 的電漿分解去除效率

將添加氣體由氧氣換成氫氣觀察其  $\text{CF}_4$  去除效率之影響，在設定微波電漿功率 1,000 W 下、固定氮氣為稀釋氣體 (5 slm)， $\text{CF}_4$  進流量固定為 10 sccm 時，添加不同比例氫氣 (1、2.5、5、10、50、100、150、200 sccm) 對於  $\text{CF}_4$  的去除效率。圖 7 中可以看出隨著增加氫氣的添加量， $\text{CF}_4$  之去除效率跟隨上升，研判其氫原子易和  $\text{CF}_4$  中的氟原子結合成 HF，因此有助於  $\text{CF}_4$  的去除，當氫氣添加量為 150 sccm 時有最佳的 DRE 值 57.8%；而氫氣添加量再提高時，大量氫氣造成氣體分子所獲得的能量降低，進而影響  $\text{CF}_4$  之去除效率。

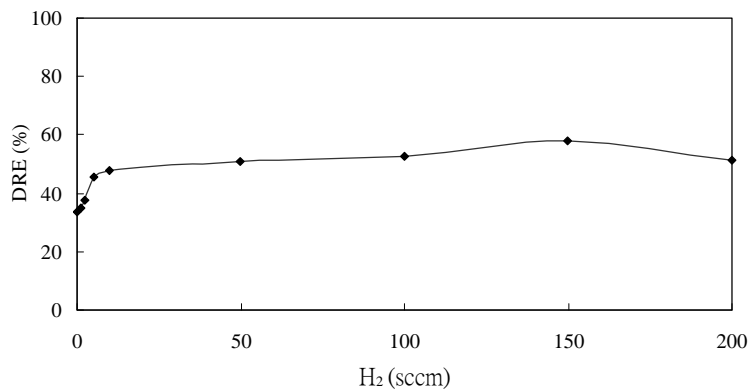


圖 7 添加不同比例氫氣對  $\text{CF}_4$  之分解去除效率

## 7. 不同添加氣體對 $\text{CF}_4$ 的分解去除效率比較

若將兩種不同添加氣體對於  $\text{CF}_4$  之去除效率做比較，固定總進流量 5 slm、 $\text{CF}_4$  進流量為 10 sccm、在電漿功率 1,000 W 下，個別添加氧氣及氫氣 (0、10、50、100、150、200 sccm) 對於  $\text{CF}_4$  去除效率的影響。圖 8 中可以看出添加氫氣



對於  $\text{CF}_4$  的去除效率優於氧氣；由於稀釋氣體為大量氮氣，隨著添加的氧氣量提高，造成部分的氧原子易和氮原子產生  $\text{NO}_x$ ，進而使得部份電漿能量被消耗，而影響氧原子對於  $\text{CF}_4$  的分解效率下降，反觀添加氫氣時，氫原子可與  $\text{CF}_4$  中的氟原子反應，增加  $\text{CF}_4$  的去除效率。

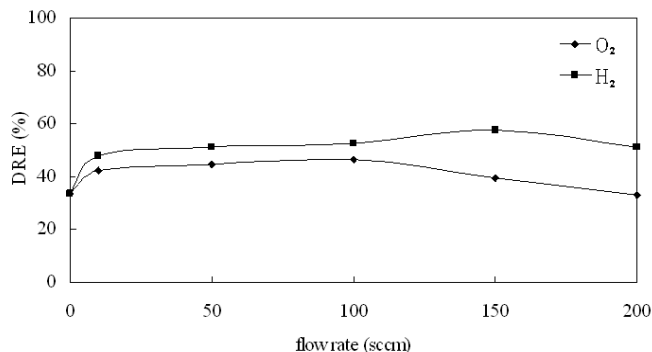


圖 8 不同添加氣體對  $\text{CF}_4$  之分解去除效率

延續添加氣體對於  $\text{CF}_4$  之去除效率影響，吾人將個別進流氧氣與氫氣的最佳添加量與同時進流兩種氣體的最佳添加量做比較（1：未添加氣體、2：進流 100 sccm 氧氣、3：進流 150 sccm 氫氣、4：進流 100 sccm 氧氣與 150 sccm 氫氣）。在微波電漿功率 1,000 W 下，固定總進流量為 5 slm、進流  $\text{CF}_4$  10sccm，圖 9 顯示同時添加兩種氣體的最佳進流量可以幫助  $\text{CF}_4$  去除效率提升， $\text{CF}_4$  之 DRE 值從 33.5%（未添加）提高至 67.9%。在氧原子與碳原子、氫原子與氟原子的結合下，兩種反應同時發生因而提高了  $\text{CF}_4$  的去除量。

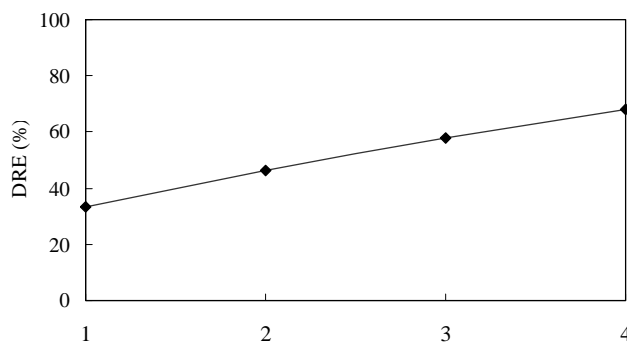


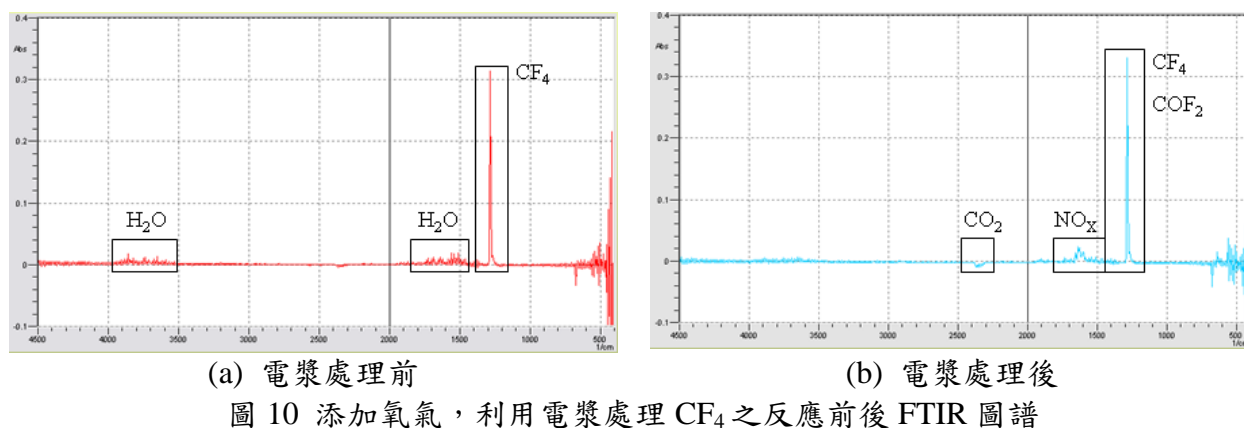
圖 9 最佳添加氣體量對  $\text{CF}_4$  之分解去除效率

## 8. 產物分析

### (1) 添加氧氣

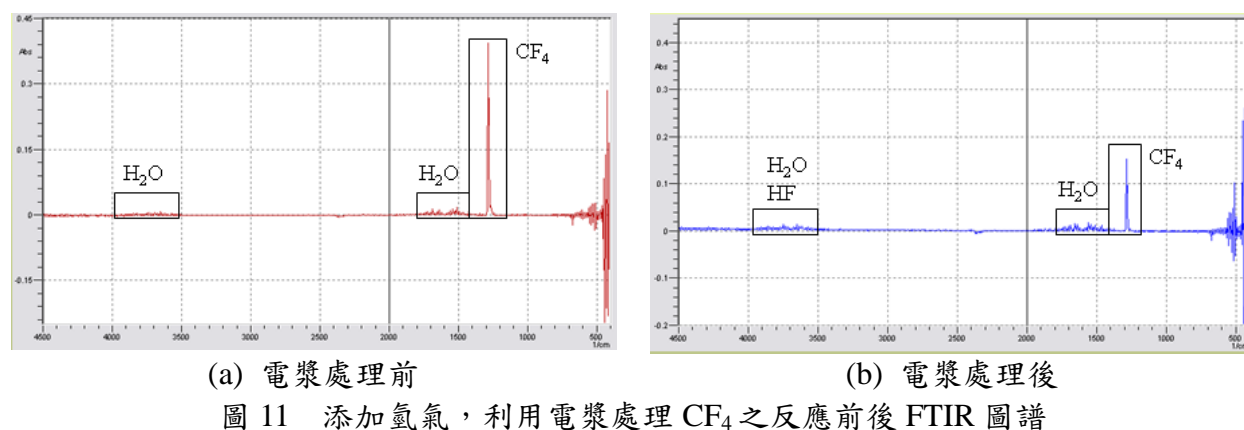
圖 10 為添加氧氣時經電漿處理前後之 FTIR 圖譜，圖十 (a) 為電漿反應前，除了有  $\text{CF}_4$  外，因為分析儀器並非在真空下操作，因此後外界之水氣干擾。圖十 (b) 為電漿反應後出現  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{COF}_2$  等產物，其中  $\text{COF}_2$  和  $\text{CF}_4$  有更同之吸

收波數，因此無法由圖中判斷  $\text{CF}_4$  的削減情形。



## (2) 添加氫氣

圖 11 為添加氫氣時經電漿處理前後之 FTIR 圖譜，圖十一 (a) 為電漿反應前，除了有  $\text{CF}_4$  外，因為分析儀器並非在真空下操作，因此後外界之水氣干擾。圖十一 (b) 為電漿反應後出現  $\text{HF}$ ，但是受水氣之干擾，無法判斷  $\text{HF}$  的產生情形，但是卻可以明顯看出  $\text{CF}_4$  的減少。



## 9. 能量效益之比較

表 5 為以總進流量 5 slm、 $\text{CF}_4$  進流量 10 sccm、微波電漿功率 1,000 W 為實驗操作基，找出各種實驗之最佳值作比較，選擇此操作參數之原因在於降低  $\text{CF}_4$  進流量（由 10 sccm 減少至 7.5、5、2.5 sccm）時，DRE 值是增加的，但是能量效率沒有來的較佳，且受限於量測儀器之偵測極限，縱使獲得高 DRE 值，也無法準確表示出；而增加  $\text{CF}_4$  進流量，依趨勢來看 DRE 值將會降低。而降低總進流量（由 5 slm 減少至 2.5、1 slm）時，雖然 DRE 值上升，但發現會對反應腔體造成傷害，因此為延續腔體之使用壽命，不以此為本實驗之操作方式；增加總進

流量則使 DRE 值下降。經由比較後，以同時添加氧氣及氫氣可得到較高之 DRE 值 (67.9 %)，並有較高之能量效益 (2.87 g/kWh)，為本實驗之最佳操作參數。

表 5 在總進流量為 5 slm、微波功率 1,000 W 時 CF<sub>4</sub> 能量效益比較表

總進流量 (slm)	CF <sub>4</sub> 流速 (sccm)	添加氣體流速 (sccm)	DRE (%)	去除量 (g/h)	能量效益 (g/kWh)
5 (N <sub>2</sub> )	10	-	33.5	1.42	1.42
5 (Air)	10	-	53.5	2.26	2.26
5 (N <sub>2</sub> )	10	100 (O <sub>2</sub> )	46.3	1.96	1.96
4 (N <sub>2</sub> ) 1 (O <sub>2</sub> )	10	-	50.2	2.12	2.12
5 (N <sub>2</sub> )	10	150 (H <sub>2</sub> )	57.8	2.44	2.44
5 (N <sub>2</sub> )	10	100 (O <sub>2</sub> ) 150 (H <sub>2</sub> )	67.9	2.87	2.87
1 (N <sub>2</sub> )	10	-	75.0	3.17	3.17
10 (N <sub>2</sub> )	10	-	31.7	1.34	1.34
5 (N <sub>2</sub> )	2.5	-	47.3	0.50	0.50
5 (N <sub>2</sub> )	> 10	-	< 33.5	-	-

## 10. 不同添加氣體之成本效益比較

表為不同操作條件之成本效益比較表，依照實驗所需用品分為固定成本與變動成本，其中固定成本可忽略不記，利用變動成本（扣除氣體鋼瓶費用）與總實驗時數，求出每小時實驗所需費用，再依照理想氣體方程式，算出每種添加氣體的氣體費用，兩者相加後可得到實驗費，最後去除量與實驗費相除，即可得到每種氣體的最高成本效益。

在成本的考量下，由表 6 上可以看出微波功率為 1,000 W、CF<sub>4</sub> 進流量為 10 sccm、總進流量為 5 slm 下，以空氣為稀釋氣體對微波電漿處理 CF<sub>4</sub> 有最好的成本效益 (0.023 g / 元)，因空氣來自於空壓機產生，不用花費氣體費用，只需負擔空壓機電費，所以成本效益較其他佳，但以空氣為稀釋氣體並非半導體之實際操作情況，因此以同時添加氧氣及氫氣有較佳之成本效益 (0.019 g / 元)。

表 6 成本效益比較表

總進流量 (slm)	CF <sub>4</sub> 流速 (sccm)	添加氣體流速 (slm)	去除量 (g/h)	實驗花費 (元/h)	成本效益 (g/元)
5 (N <sub>2</sub> )	10	-	1.42	142.75	0.010
5 (Air)	10	-	2.26	98.13	0.023
5 (N <sub>2</sub> )	10	0.1 (O <sub>2</sub> )	1.96	147.44	0.013
4 (N <sub>2</sub> ) 1 (O <sub>2</sub> )	10	4 (N <sub>2</sub> ) 1 (O <sub>2</sub> )	2.12	180.79	0.012
5 (N <sub>2</sub> )	10	0.15 (H <sub>2</sub> )	2.44	147.68	0.017

5 (N <sub>2</sub> )	10	0.1 (O <sub>2</sub> ) 0.15 (H <sub>2</sub> )	2.87	152.38	0.019
---------------------	----	---	------	--------	-------

## 11. 與文獻之比較

表 7 為不同電漿技術用在處理 CF<sub>4</sub> 的相關文獻整理，表中針對電漿種類、氣體組成、去除效率及能量效率作為比較。過去的研究以低總進流量及低 CF<sub>4</sub> 進流量之實驗設計，雖然在去除效率上較佳，但並不符合半導體實場之情形，而近年來才有針對接近半導體實場之研究，表中張 (2008) 所做之能量效率高於其他文獻許多，主要原因是實驗進流較大量的純 CF<sub>4</sub>，且無添加稀釋氣體，因此單位時間下可去除的 CF<sub>4</sub> 量較大。

表 7 不同電漿技術去除四氟化碳之研究文獻

電漿種類	總進流量(slm)	CF <sub>4</sub> 進流量	添加氣體量	DRE 值 (%)	能量效率 (g/kWh)	參考文獻
MW	0.375	15%	Ar=16% O <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> =29% N <sub>2</sub> =balance	92.2	13.2	Wofford <i>et al.</i> , 1999
DBD	0.1	1,000 ppm	-	51	1.81	Futamura <i>et al.</i> , 2001
PB-DBD	0.25	1,000 ppm	-	54	0.54	Futamura <i>et al.</i> , 2001
DBD	0.6	300 ppm	Ar=40% O <sub>2</sub> =20% N <sub>2</sub> =balance	48.6	0.28	Yu <i>et al.</i> , 2001
CPC	0.6	300 ppm	Ar=40% O <sub>2</sub> =20% N <sub>2</sub> =balance	65.9	0.64	Yu <i>et al.</i> , 2001
FCR	0.3	500 ppm	Ar=40% O <sub>2</sub> =20% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =2500 ppm N <sub>2</sub> =balance	66.6	0.25	呂, 2001
ICP	0.373	31%	Ar=20% O <sub>2</sub> =49%	100	20.8	Kuroki <i>et al.</i> , 2005
DBD	0.2	500 ppm	N <sub>2</sub> =balance	56	0.14	Kim <i>et al.</i> , 2005
MW	20	50 sccm	O <sub>2</sub> =50 sccm	76	-	鄭, 2006
MW	0.5	400 sccm	CH <sub>4</sub> =100 sccm	43.5	81.5	張, 2008
MW	5	10 sccm	O <sub>2</sub> =100 sccm H <sub>2</sub> =150 sccm	67.9	2.87	本研究

說明： MW：微波電漿、ICP：電感耦合電漿、DBD：介電質電漿、PBDBD：非球面顆粒堆積床介

電質、電漿 (nonspherical pellet packed-bed)、CPC：介電質電漿搭配銅-鋅觸媒、FCR：  
Ferroelectrically Coaxial Reactor

## 五、 結論與未來展望

### 1. 結論

在稀釋氣體方面，以空氣為稀釋氣體的  $CF_4$  去除效率較以氮氣為稀釋氣體為佳，在微波功率 1,000 W、空氣進流量 5 slm、 $CF_4$  進流量 2.5 sccm 時，有最佳分解去除效率為 86.7%。不論稀釋氣體為何，若將總進流量或進流濃度減少，可使  $CF_4$  去除效率提高。

在添加氣體方面，以氮氣為稀釋氣體，總進流量 5 slm、微波功率 1,000 W、 $CF_4$  進流量為 10 sccm 時，同時添加氧氣 100 sccm、氮氣 150 sccm 可得到最高去除效率 (67.9%)，其次為單獨添加氮氣 150 sccm (57.8%)，表示添加氧氣及氮氣皆有助於  $CF_4$  的分解去除效率之提升。

若同時考慮  $CF_4$  的去除量與能量效益時，在微波功率 1,000 W、總進流量 5 slm (氮氣)、 $CF_4$  進流量 10 sccm 為基本操作條件下，同時添加 100 sccm 氧氣、150 sccm 氮氣時除了有最佳去除效率外，在去除量 (2.87 g/h) 以及能量效益 (2.87 g/kWh) 也是最佳的。

在成本效益方面，在微波功率 1,000 W、以空氣為稀釋氣體 (總進流量 5 slm)、 $CF_4$  進流量 10 sccm 時，對於系統有最佳成本效益為 0.023 g/元，但此並不符合半導體廠之操作情況，因此僅供參考。

由上方結論可看出，微波電漿系統在功率 1,000 W、總進流量 5 slm (氮氣)、 $CF_4$  進流量 10 sccm 的操作條件下，添加氧氣 100 sccm、氮氣 150 sccm 時可獲得最佳的去除效率及能量效益且成本效益也可達到 0.019 g/元，因此在此操作條件下可視為本系統之最佳操作參數。

### 2. 未來展望

過去實驗在微波電漿以低進流量 (500 sccm) 進行操作時，長時間下造成石英隔封及 O-ring 的燒毀，而本實驗發現添加大量稀釋氣體可以延長石英隔封及 O-ring 之使用壽命，結至本實驗完成為止，兩者並無發現明顯的燒灼痕跡；但是中心天線尖端的可拆式不銹鋼尖頭卻會被明顯的燒灼，以至於必須定期更換，因此可以嘗試別種材質的尖頭，而以不影響微波電漿能量的傳遞為前提下，可以讓燒灼情形有所減緩。

目前所使用的傅立葉轉換紅外光譜儀來量測產物生成情形，但是因為缺乏資料庫比對，因此無法有效的判斷出所有可能生成的產物，建議往後可以將此光譜儀建置成可定量及定性的功能，即可有效的判斷出產物的物種及濃度，也可以了



解不同的操作條件下每種產物生成量的增減情形。

對於總進流量為 10 slm 的 CF<sub>4</sub> 去除效率的提升，本實驗嘗試以增加腔體的長度（增加 12 cm，腔體體積增加 27.9%）來增加進流空氣的滯留時間，幫助 CF<sub>4</sub> 去除效率之提升，但經實驗證明並無法有效提升其去除效率，建議可嘗試提升微波功率來達到增加 CF<sub>4</sub> 的去除效率。

受到微波電漿功率無法提升及量測儀器偵測極限之影響，導致無法有更佳之去除效率，倘若上述問題得以解決，本系統在未來應有把去除效率提升至 90% 以上的空間。

## 六、參考文獻

1. Hartz, C. L. et al., 1998, "Innovative Surface Wave Plasma Reactor Technique for PFC Abatement", Environ. Sci. Technol., vol. 32, 682-687.
2. Chang, M. B., Yu, S. J., 2004, "Abatement of Perfluorocarbons with Combined Plasma Catalysis in Atmospheric-Pressure Environment" Catalysis Today, 89, 109-115.
3. 李灝銘等，2006，"全氟化物溫室效應氣體減量技術評析"，2006 清潔生產暨永續發展研討會，台北，11 月 24 日。
4. Seeley A., Chandler P., Cottle S., and Mawle P., 2000, "Effective PFC Gas Abatement in a Production Environment" ,Semiconductor Fabtech-10<sup>th</sup> Edition.
5. Mohi Beu, L., Brown P. T., 1998, "Motorola's strategy for reducing PFC emissions" ,IEEE/CPMT Int. Electr. Manuf. Technol. Symp. 277.
6. Fujimi M., Suwa G. and Nagano K., 2001, "PFC emissions reductions in the semiconductor operations division at Deiko Epson Corporation", ISESH 8th Annual Conference, Kenting, Taiwan.
7. Gilliland, T., 1998, Texas instruments' evaluation of the Praxair perfluorocompound recovery/recycle unit. In A Partnership for PFC Emissions Reductions ; Semicon Southwest : Austin, TX.
8. 陳孝輝，2004，"半導體 PFC 廢棄處理技術-熱電漿破壞法"，電漿處理在環境工程之應用技術研習會，7 月 13、14 日。
9. 徐位宏，2006，"以微波電漿火炬系統進行 PFC 分解及產物分析之初探"，國立雲林科技大學，碩士論文。
10. Hong, Y. C., Kim, H. S., Uhm, H. S., 2003, "Reduction of Perfluorocompound Emissions by Microwave Plasma-Torch", Thin Solid Films, vol. 435, 329-334.
11. Futamura, S., Einaga, H., Zhang, A., 2001, "Comparison of reactor performance in the nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants", IEEE Trans. Ind. Appl., 37, 978.
12. Yu, S. J., Chang, M. B., 2001, "Oxidative Conversion of PFC via Plasma Processing with Dielectric Barrier Discharges", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 21(3), 311 -327.
13. Kuroki, T., Mine, J., Odahara, S., Okubo, M., Yamamoto, T., Saeki, N., 2005,

- “CF<sub>4</sub> decomposition of flue gas from semiconductor process using inductively coupled plasma”, IEEE Trans. Ind. Appl, 41, 221.
14. Kim, Y., Kim, K. T., Cha, M. S., Song, Y. H., Kim, S. J., 2005, “CF<sub>4</sub> decomposition using streamer- and glow-mode in dielectric barrier discharges” ,IEEE Trans. Plasma Sci., 33, 1041.
15. 呂榮峰, 2001, “BaTiO<sub>3</sub> 填充床電漿反應器破壞 CF<sub>4</sub> 之初步研究”, 國立中央大學, 博士論文。
16. 郭昭志, 2005, “微波電漿結合吸收劑轉化四氟化碳”, 國立高雄應用科技大學, 碩士論文。
17. 鄭立群, 2006, “以非熱電漿處理 CF<sub>4</sub> 及 SF<sub>6</sub> 之效率探討”, 國立中央大學, 碩士論文。
18. 易逸波、蘇城祺、張合佑, 2008, “不同添加物對微波電漿反應器分解全氟化物之影響分析”, 第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集, 11 月 7、8 日。